

纯镁表面负载中药提取物对复合涂层性能影响

王晶彦, 李慕勤, 张德秋, 彭书浩, 曾 群

(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: 在纯镁超声微弧氧化表面, 采用电泳沉积方法引入壳聚糖作为中间层, 并在壳聚糖表面浸渍中药提取物。研究中中药提取物对复合涂层的微观结构、磨损性能、耐蚀性和生物活性等的影响。结果表明: 负载中药提取物能对超声微弧氧化表面实现封孔处理, 负载中药提取物涂层具有适宜的表面状态, 从而改善耐蚀性; 负载中药提取物涂层为化学结合提高了涂层的结合力和抗磨损性能, 并具有优异的体外生物活性。

关键词: 超声微弧氧化; 中药提取物; 耐蚀性; 生物活性

中图分类号: TG174.45

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)07-2266-09

医用镁及镁合金材料作为骨科应用的可降解生物材料吸引了广大研究者的目光^[1-3]。可降解医用镁及镁合金具有与人骨接近的弹性模量, 其密度也与人骨接近^[4]。具有适当的强度、良好的生物相容性, 具有类似于天然骨的机械性能^[5]。这些特性使镁及其合金有可能成为理想的骨科内植入材料。但镁基生物医学材料在生理环境中降解太快, 会引起溶血、炎症等一系列生物学问题, 对组织生长和修复产生潜在危害, 阻碍了其更广泛的临床应用^[6-8]。现在学者主要关心的是控制这种合金在生理环境中的降解速率、抗炎、抗菌及促进骨的早期修复等问题^[9]。

针对这些要求表面处理是一个可行的方法, 因为它不仅能够改进材料的耐腐蚀性, 而且还能提供一个更好的适合骨结合和细胞生长的表面^[10]。在各种不同的表面改性方法中, 微弧氧化方法受到了很大的关注, 微弧氧化技术成为近年来研究的热点问题^[11-14]。本课题组研究的超声微弧氧化 (Ultrasonic micro-arc oxidation, UMAO) 处理技术, 可生长出内层更加致密的陶瓷膜层^[15]。使用超声微弧氧化处理可提高镁合金的耐蚀性, 但由于微弧氧化涂层固有的多孔结构及表面活性大等特点, 使其耐腐蚀性能仍不能完全满足实际应用的需求。因此, 为了进一步提高镁合金的耐腐蚀性, 采用封孔的后处理方法, 制备出具有耐腐蚀性的表面功能性涂层, 从而提高基体的耐腐蚀性。壳聚糖 (Chitosan, CS) 具有无毒性、抗菌性、可降解性和生物相容性, 近年来作为药物载体和抗腐蚀层的应用越来越广泛^[16-19]。另外, 手术的创伤和感染是早

期种植失败最重要的原因^[20]。众所周知, 中医药历史悠久, 因疗效显著、毒副作用轻微而备受关注。杜仲提取物绿原酸 (Chlorogenic acid, CA) 对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌均具有抑制作用; 对成骨细胞还具有促增殖作用^[21,22]。淫羊藿苷 (Icariin, IC) 对于大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、枯草芽孢杆菌具有很好的抑菌效果; 淫羊藿苷既有促进成骨细胞生长增殖的作用还能增强成骨细胞成骨活性; 淫羊藿总黄酮还能显著降低炎症渗出物^[23-25]。

本研究结合壳聚糖和中药提取物各自的优点, 通过纯镁超声微弧氧化后, 再进行电沉积壳聚糖, 采用浸渍法将中药提取物绿原酸和淫羊藿苷负载在纯镁 UMAO/CS 涂层表面上, 构建具有耐蚀性、抑菌抗炎, 又具有优异的体外生物活性的纯镁 UMAO/CS/CA 和纯镁 UMAO/CS/IC 骨内固定材料, 研究负载中药提取物复合涂层的耐蚀性和生物活性。为可降解纯镁作为骨内固定材料的临床应用提供理论依据, 可进一步推动其作为骨内固定材料在临床上的应用。

1 实 验

实验选用纯镁材料 (镁含量为 99.9%) 购于东莞宜安科技股份有限公司, 实验前将纯镁板材线切割为试验试样 (10 mm×10 mm×1 mm)。UMAO 试验设备为复合脉冲微弧氧化电源 (哈尔滨工业大学研制)。纯镁表面先经砂纸打磨后, 置于无水乙醇 (95%) 中用超声波清洗仪清洗试样 20 min, 蒸馏水冲净后自然晾干备用。电解液选用磷酸盐体系, 以 Na₂SiO₃·9H₂O、KOH

收稿日期: 2018-07-02

基金项目: 国家自然科学基金 (31370979); 省教育厅项目基本科研业务费基础研究项目 (2016-KYYWF-0564); 佳木斯大学研究生科技创新项目 (BC2016_004)

作者简介: 王晶彦, 女, 1977 年生, 博士生, 佳木斯大学, 黑龙江 佳木斯 154007, 电话: 0454-8618636, E-mail: jmsdxclwjy@163.com

和 KF 为主要成分。试验参数: 电压为 310 V, 脉冲宽度为 50 μs , 脉冲频率为 500 Hz, 辅助超声波频率为 60 kHz, 超声功率为 50 W, 微弧氧化时间为 10 min。纯镁试样作为阳极, 不锈钢镀槽为阴极。负载中药提取物复合涂层的制备是将纯镁微弧氧化试样置于 3 mol/L 的 NaOH 溶液中碱处理 1 h, 取出晾干。采用电泳沉积技术在纯镁 UMAO 表面上制备 CS 涂层。以碱处理后的纯镁 UMAO 试样作为阴极, 不锈钢镀槽作为阳极, 电泳液为 CS 溶液 (3 g/L), 沉积电压为 20 V, 沉积时间为 3 min, 获得纯镁 UMAO/CS 试样。最后将电泳沉积的试样浸渍中药提取物绿原酸 (0.4 g/L) 和淫羊藿苷 (0.4 g/L), 绿原酸、淫羊藿苷选取安全性溶剂分别为蒸馏水和无水乙醇, 进而得到负载中药提取物的纯镁 UMAO/CS/CA 和纯镁 UMAO/CS/IC 试样。

采用 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察涂层的表面形貌; 采用德国 Bruker Corporation 制造的 D8-ADVANCE 型 X 射线衍射 (XRD) 仪分析涂层的相组成; 采用 VECTOR33 型傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪分析涂层官能团结构; 采用 JC2000C1 型接触角测量仪测定去离子水在试样表面的接触角; 采用兰州中科凯化科技开发有限公司研制的 WS-2005 型涂层附着力自动划痕仪测定涂层结合强度; 采用北京时代佳亨科技有限公司制造的 RT230 型表面粗糙度仪测定涂层粗糙度; 采用兰州中科凯化科技开发有限

公司研制的销-盘式摩擦磨损试验机研究涂层滑动摩擦行为; 采用 VersaSTAT 3 电化学工作站对不同涂层进行电化学交流阻抗 (EIS) 和 Tafel 曲线测试; 采用三电极体系: 参比电极为饱和甘汞电极、对电极为铂电极、工作电极为样品, 测试介质为模拟体液 (Simulated body fluid, SBF), 采用 ZsimpWin 软件对 EIS 测试结果进行等效电路拟合; 体外生物活性分析采用模拟体液浸泡, 浸泡时间为 21 d, 对模拟体液浸泡后的试样进行相关分析。

2 结果与讨论

2.1 复合涂层表面及断面形貌

纯镁 UMAO 及载中药提取物涂层的表面及断面形貌如图 1 所示。UMAO 涂层厚约为 7 μm , CS 涂层厚约为 4 μm , 载中药提取物复合涂层厚度约为 10 μm 。纯镁 UMAO 涂层 (图 1a) 的表面呈现该工艺典型的蜂窝状多孔结构, 这些多孔结构是体液浸蚀的通道, 进而会引起纯 Mg 基体的腐蚀。经电沉积 CS 处理后 UMAO/CS 涂层 (图 1b) 表面无蜂窝和空洞, 壳聚糖涂层起到了很好的封孔作用。纯镁 UMAO/CS/CA 和纯镁 UMAO/CS/IC 涂层 (图 1c 和图 1d) 对 UMAO 涂层也完全封孔, 而且负载中药的涂层具有特征性的粗糙表面, 这更利于骨细胞的粘附和生长。

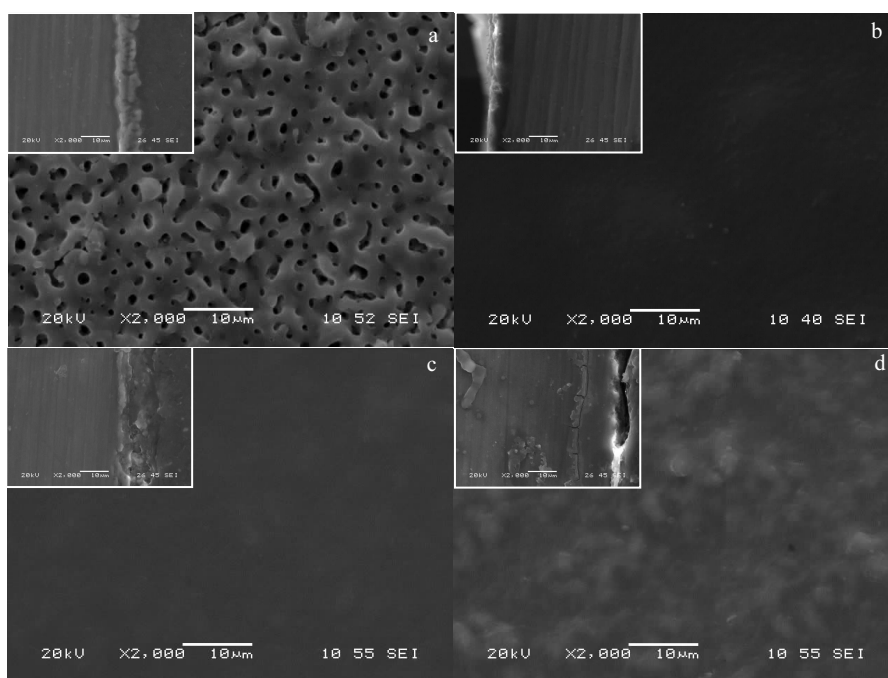


图 1 纯镁 UMAO 及载中药提取物涂层 SEM 形貌

Fig.1 SEM images of UMAO and coatings with Chinese herbal extract on pure magnesium: (a) UMAO, (b) UMAO/CS, (c) UMAO/CS/CA, and (d) UMAO/CS/IC

2.2 复合涂层相成分及红外光谱

纯镁 UMAO 及载中药提取物涂层的 XRD 图谱如图 2 所示。UMAO 涂层主要由 MgO、Mg₂SiO₄ 组成。由于生成的涂层厚度较薄约为 10 μm 左右，所以涂层表面还有较弱的 Mg 基体相的衍射峰。UMAO/CS、UMAO/CS/CA 和 UMAO/CS/IC 涂层均由 Mg、MgO、Mg₂SiO₄ 和 CS 组成，可见中药的载入并未影响到涂层的主体相结构。

纯镁 UMAO 及载中药提取物涂层的红外光谱如图 3 所示。UMAO 红外光谱曲线中红外特征吸收波数 400~420 cm⁻¹ 位置处有多个峰为微弧氧化涂层的 Mg-O 吸收峰。UMAO/CS 红外光谱曲线中 1655 cm⁻¹ 处有较强的 CS 的酰胺 I 吸收峰，而 1599 cm⁻¹ 处则为 CS 的酰胺 II 谱带的弯曲振动吸收峰，对比 UMAO/CS/CA 和 UMAO/CS/IC 曲线同样有明显的 CS 吸收峰。UMAO/CS/CA 红外光谱曲线中 3398 cm⁻¹ 处吸收峰是绿原酸中 O-H 键的伸缩振动，1633 cm⁻¹ 处吸收峰是绿原酸中芳香烃键的伸缩振动峰，1522 cm⁻¹ 处为绿原酸 C=O 键的非伸缩振动峰，1051 cm⁻¹ 处吸收峰是绿原酸中苯环的吸收峰。可知，绿原酸负载在 UMAO/CS 表面上。UMAO/CS/IC 红外光谱曲线中 3380 cm⁻¹ 处吸收峰为淫羊藿苷分子中酚羟基的伸缩振动，1654 cm⁻¹ 处为淫羊藿苷分子中 C=C 的伸缩振动峰，1260 cm⁻¹ 是淫羊藿苷分子中 C-O 的伸缩振动峰，1072 cm⁻¹ 是芳烃 C-O-C 伸缩振动。可见，试样表面成功负载淫羊藿苷。

2.3 复合涂层接触角

纯镁 UMAO 及载中药提取物涂层的接触角如图 4 所示，UMAO 涂层的接触角最小为 28.49°，因 UMAO 涂层有较高的孔隙率，此时涂层接触角最小与微弧氧化技术制备涂层的表面特点相符合。UMAO/CS、

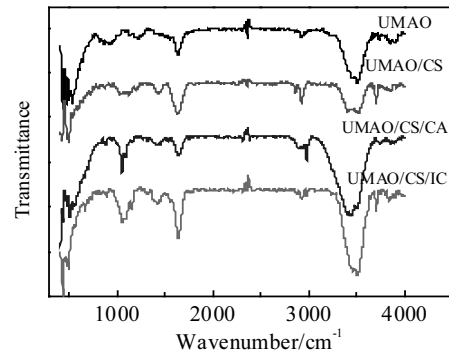


图 3 纯镁 UMAO 及载中药提取物涂层红外光谱
Fig.3 Infrared spectra of UMAO and coatings with Chinese herbal extract on pure magnesium

UMAO/CS/CA 和 UMAO/CS/IC 涂层的接触角依次为 101.88°、74.45°、78.58°。可见，当 UMAO 涂层电沉积 CS 以及负载中药提取物处理后，涂层表面的接触角显著增大，其中 UMAO/CS 涂层已经具有疏水性。另外，2 组载中药提取物涂层的接触角均远大于 UMAO 涂层。可见，载药涂层材料具有较高接触角能限制腐蚀介质的传递起到耐蚀作用，但同时还是亲水表面不影响骨细胞粘附。

2.4 复合涂层粗糙度及摩擦性能

纯镁 UMAO 及载中药提取物涂层的粗糙度如图 5 所示：UMAO/CS、UMAO/CS/CA 和 UMAO/CS/IC 3 种涂层的粗糙度均大于 UMAO 涂层。其中 UMAO/CS/CA 涂层的平均粗糙度为 (1.82 ± 0.01) μm，UMAO/CS/IC 涂层的平均粗糙度为 (3.27 ± 0.19) μm，2 种涂层均为粗糙表面。有研究表明：材料表面性质对于和生物体之间的反应起重要作用，而材料具有粗糙的表面有利于成骨细胞的黏附、增殖、分化和细胞外基质蛋白的表达^[26]。可见，负载中药提取物涂层具有适宜的表面状态。

纯镁 UMAO 及载中药提取物涂层的摩擦系数曲线如图 6 所示，各组涂层在摩擦时的摩擦系数逐渐增加，直到涂层被磨穿。其中，UMAO/CS/CA 涂层在 12 min 后被磨穿，为最迟被磨穿的涂层，抗磨损性能好。其他 UMAO、UMAO/CS 和 UMAO/CS/IC 涂层的磨穿时间分别为 2、4 和 5 min。负载中药提取物的 2 种涂层磨损破坏时导致的摩擦系数升高都很明显，UMAO/CS/CA 涂层摩擦系数最后稳定在 0.41~0.50 之间，UMAO/CS/IC 涂层的摩擦系数最后稳定在 0.50~0.52 之间。

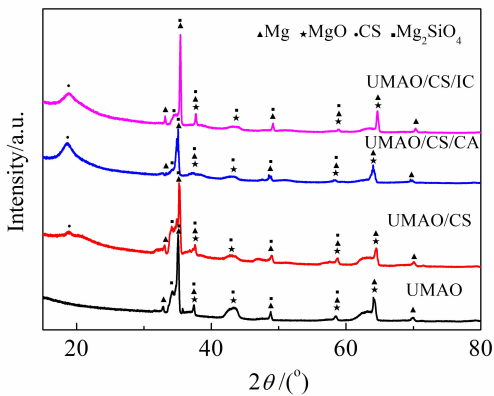


图 2 纯镁 UMAO 及载中药提取物涂层的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of UMAO and coatings with Chinese herbal extract on pure magnesium

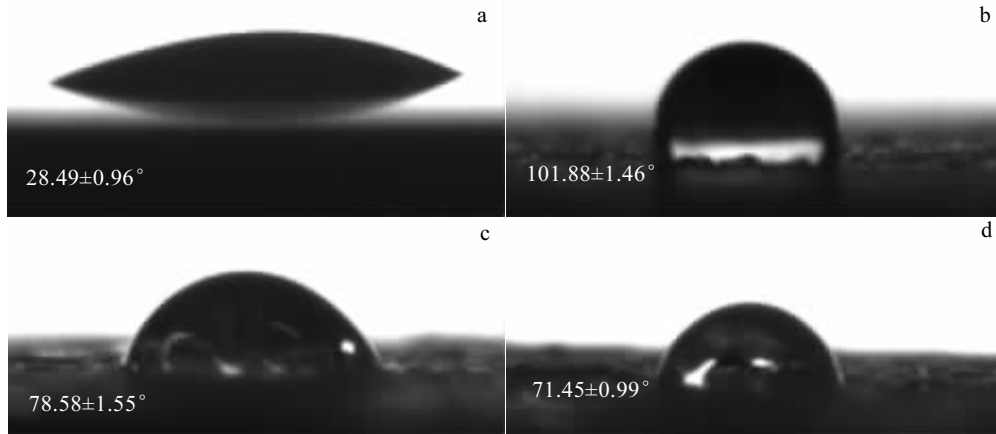


图 4 纯镁 UMAO 及载中药提取物涂层接触角

Fig.4 Contact angles of UMAO and coatings with Chinese herbal extract on pure magnesium: (a) UMAO, (b) UMAO/CS, (c) UMAO/CS/CA, and (d) UMAO/CS/IC

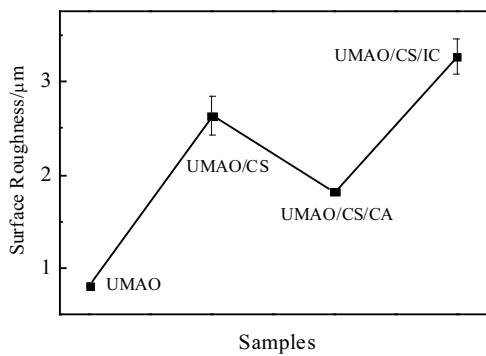


图 5 纯镁 UMAO 及载中药提取物涂层平均粗糙度值

Fig.5 Average roughness values of UMAO and coatings with Chinese herbal extract on pure magnesium

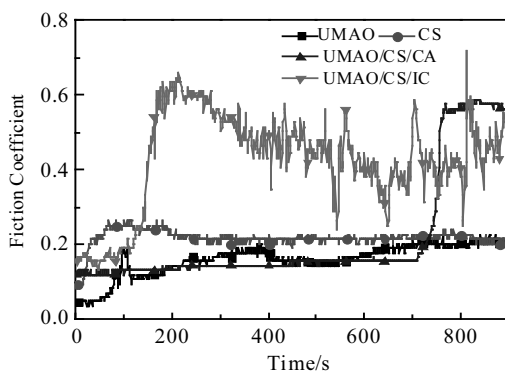


图 6 纯镁 UMAO 及载中药提取物涂层摩擦系数

Fig.6 Friction coefficient of UMAO and coatings with Chinese herbal extract on pure magnesium

2.5 复合涂层结合力

划痕法测定涂层与基体之间的结合力时随着加载载荷的增大，涂层会经历微裂纹、破裂、从基体剥离、犁沟等过程，此时声发射信号峰就会突然增强。结合纯镁 UMAO 及载中药提取物涂层的载荷-摩擦力曲线图 7 和划痕声发射图谱图 8 所示，UMAO 涂层的临界载荷为 5.05 N、UMAO/CS、UMAO/CS/CA 和 UMAO/CS/IC 涂层的临界载荷分别为 9.5、9.85 和 6.3 N。可见，超声微弧氧化后电沉积壳聚糖及负载中药提取物的涂层均能提高涂层与基体的结合效果。分析结合机理：壳聚糖在溶于乙酸水溶液中会变成阳离子电解质，电泳沉积过程中带正电荷的壳聚糖在电场力作用下会向阴极运动，在阴极发生正负电荷的中和，所以镁表面超声微弧氧化涂层与壳聚糖的结合方式是化学结合，能形成均匀的壳聚糖涂层，这样电沉积壳聚糖后复合涂层结合力增大。而负载中药提取物后由于绿原酸和淫羊藿苷的溶解度及表面物理状态的不同导致 2 种中药涂层的结合效果不同，但结合效果均优于单纯的 UMAO 涂层。

2.6 复合涂层耐蚀性

纯镁 UMAO 及载中药提取物涂层 Tafel 曲线如图 9，相应分析结果如表 1 所示。与纯 Mg 材料相比，UMAO、UMAO/CS、UMAO/CS/CA 和 UMAO/CS/IC 涂层的腐蚀电流 i_{corr} 值减小，腐蚀速率 CR 也相应减小。可见，UMAO、UMAO/CS、UMAO/CS/CA 和 UMAO/CS/IC 这 4 种涂层材料均能提高基体的耐蚀性，其中 UMAO/CS/CA 和 UMAO/CS/IC 涂层材料的耐蚀性要优于 UMAO、UMAO/CS 涂层，与纯镁材料相比腐蚀速率明显降低。究其原因是载药时试样浸渍在淫羊藿苷

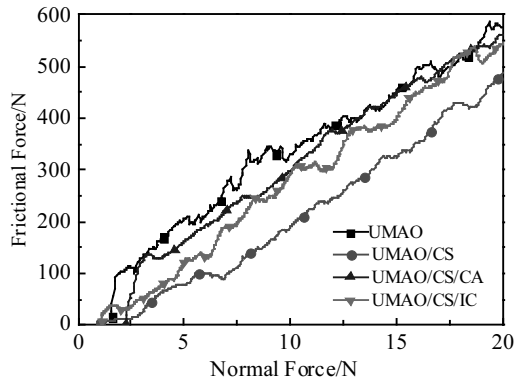


图 7 纯镁 UMAO 及载中药提取物涂层载荷-摩擦力曲线

Fig.7 Frictional force vs normal force curves of UMAO and coatings with Chinese herbal extract on pure magnesium

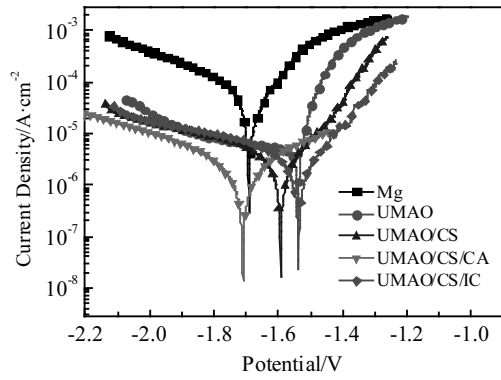


图 9 纯镁 UMAO 及载中药提取物涂层极化曲线

Fig.9 Potentiodynamic polarization curves of UMAO and coatings with Chinese herbal extract on pure magnesium

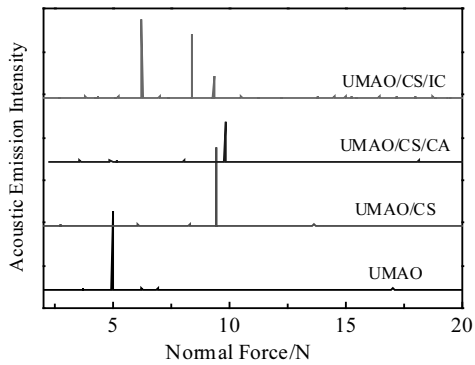


图 8 纯镁 UMAO 及载中药提取物涂层划痕声发射图谱

Fig.8 Acoustic emission spectra of UMAO and coatings with Chinese herbal extract on pure magnesium

表 1 纯镁 UMAO 及载药涂层极化曲线结果

Table 1 Results of potentiodynamic polarization curves of UMAO and coatings with Chinese herbal extract on pure magnesium

Samples	$i_{corr}/\times 10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$	E_{corr}/V	$\text{CR}/\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$
Mg	17.569	-1.691	0.401
UMAO	5.298	-1.538	0.121
UMAO/CS	4.226	-1.592	0.096
UMAO/CS/CA	3.758	-1.710	0.086
UMAO/CS/IC	3.816	-1.537	0.087

CR: Corrosion rate

和绿原酸真溶液中，具有良好水溶性的中药提取物浸润入 CS 中间层会与壳聚糖上的羟基发生化学连接，形成更加致密结合性更好的表面涂层，其中一些胶态的中药单质颗粒也通过物理作用吸附在壳聚糖表面，使涂层更致密起到耐蚀作用，这样纯镁超声微弧氧化表面形成的载药涂层浸泡在模拟体液中，能更好地阻碍 Cl⁻ 等一些侵蚀离子的浸入。

纯镁 UMAO 及载中药提取物涂层 Nyquist 图及拟合情况如图 10 所示，图中符号是实验数据点，实线是拟合数据。对 Nyquist 图根据相应的等效电路进行拟合后的结果见表 2。由图 10 可知，纯镁基体腐蚀后的 Nyquist 图是由 2 个容抗弧和 1 个感抗弧构成，高频区的容抗弧表示腐蚀介质穿过纯镁表面的腐蚀产物层的电阻 (R_{cpl}) 和电容，中频区的容抗表示待测电阻 (R_{ct}) 和界面双电层电容，低频区的感抗弧表明纯镁表面的腐蚀产物的吸附或脱落。纯镁 UMAO 涂层是由 1 个加宽的容抗弧和 1 个感抗弧构成，高频区的容抗弧表示腐蚀介质通过 UMAO 涂层微孔的电阻 (R_{umao}) 和电容，低频区的感抗弧表明涂层的破坏或吸附物的释放。UMAO/CS 涂层是由 2 个容抗弧和 1 个感抗弧构成，高频区容抗表示穿过 CS 层的电阻 (R_{coat}) 和电容，中频区的容抗表示穿过 UMAO 层的电阻和电容，低频区的感抗弧表明涂层的破坏或吸附物的释放。UMAO 和 UMAO/CS 涂层在低频都出现了感抗弧，说明这 2 种涂层的防护能力较差。而负载中药提取物的 UMAO/CS/CA 和 UMAO/CS/IC 涂层都是由高中频的 2 个容抗弧构成。2 种涂层高频区的容抗弧对应穿过 CS/CA 和 CS/IC 层的电阻和电容，中频区的容抗表示穿过 UMAO 层的电阻和电容，模拟体液浸泡中载药涂层未被破坏能起到保护基体的作用。由表 2 可以看出，UMAO/CS、UMAO/CS/CA 和 UMAO/CS/IC 涂层的 R_{coat} 值均远大于纯镁基体的 R_{cpl} 值和 UMAO 涂层的 R_{umao} 值，这说明与 UMAO 涂层相比 UMAO/CS、UMAO/CS/CA 和 UMAO/CS/IC 涂层能更好地保护纯镁基体。UMAO/CS/CA 和 UMAO/CS/IC 涂层和 UMAO/CS 涂层相比 R_{coat} 值也有所增加。可见，负载中药提取物后可提高涂层对基体的保护作用。

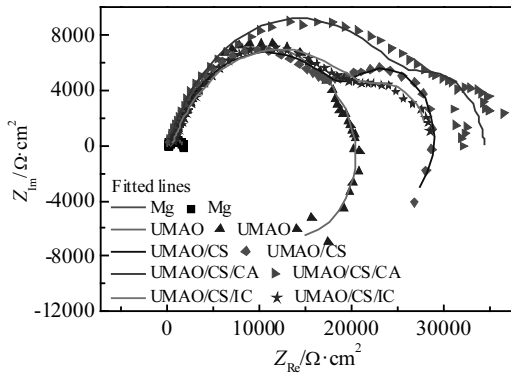


图10 纯镁UMA0及载中药提取物涂层Nyquist图

Fig.10 Nyquist plots of UMAO and coatings with Chinese herbal extract on pure magnesium

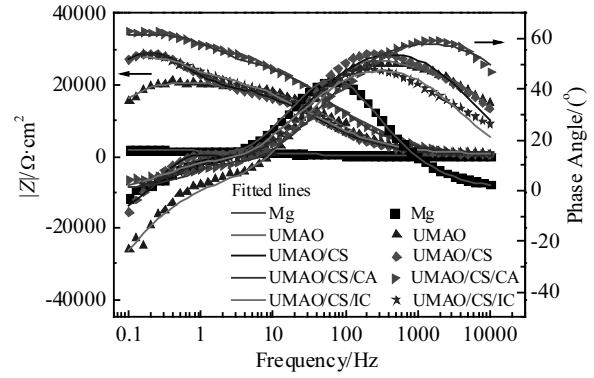


图 11 纯镁 UMAO 及载中药提取物涂层 Bode 图

Fig.11 Bode plots of UMAO and coatings with Chinese herbal extract on pure magnesium

表 2 纯镁 UMAO 及载药涂层等效电路拟合结果

Table 2 Fitting results of Nyquist plots of UMAO and coatings with Chinese herbal extract on pure magnesium

Samples	$R_s/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_{cpl}/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_{coat}/\Omega \cdot \text{cm}^2 \times 10^4$	$R_{umao}/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_{ct}/\Omega \cdot \text{cm}^2$
Mg	147.1	1.813×10^{-5}	-	-	5038
UMA0	372.7	-	-	7223	1.332×10^4
UMA0/CS	334	-	2.076	8353	-
UMA0/CS/CA	180.3	-	2.823	6082	-
UMA0/CS/IC	601.5	-	2.31	5020	-

图 11 为纯镁 UMAO 及载中药提取物涂层的 Bode 及拟合图。纯镁基体腐蚀后的 Bode 图中有 2 个时间常数，高频时间常数是腐蚀介质穿过纯镁表面腐蚀产物层的响应，低频时间常数是纯镁表面电化学过程的响应。UMA0 涂层 Bode 图中有 2 个时间常数，分别位于高频和低频，高频时间常数是 UMAO 涂层的响应，低频出现的时间常数是纯镁表面电化学过程的响应。UMA0/CS 涂层 Bode 图中有 3 个时间常数，它们分别对应于 CS 涂层、UMA0 层和纯镁表面电化学过程的响应。UMA0/CS/CA 和 UMA0/CS/IC 涂层具有相似的 BODE 图，2 种涂层材料都有 2 个时间常数分别分布在低频($10^{-1} \sim 10$ Hz)和高频($10 \sim 10^4$ Hz)。低频时间常数是 UMAO 涂层的响应，高频出现的时间常数是 CS/CA 层和 CS/IC 层的响应。负载中药提取物的涂层均没有出现纯镁表面电化学过程的响应，即模拟体液没有侵蚀到基体，而且其阻抗模值也远高于纯镁基体。可见，负载中药提取物涂层对基体起到很好的保护作用。

图 12 为用于拟合纯镁 UMAO 及载中药提取物涂层阻抗模值的等效电路。恒相位角元件 CPE 用来拟合电

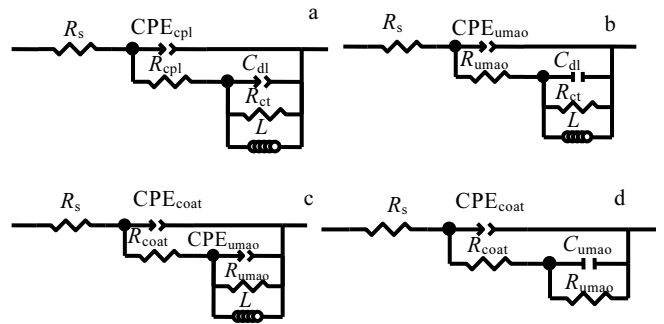


图12 纯镁UMA0及载中药提取物涂层等效电路模型

Fig.12 Equivalent circuit model of UMAO and coatings with Chinese herbal extract on pure magnesium: (a) Mg; (b) UMAO; (c) UMAO/CS; (d) UMAO/CS/CA and UMAO/CS/IC

容性能。纯镁的电化学阻抗谱用图 12a 所示的等效电路拟合，电路中的 R_s 是溶液电阻， CPE_{cpl} 和 R_{cpl} 是腐蚀介质穿过纯镁表面腐蚀产物层的电容和电阻， C_{dl} 是双电层电容， R_{ct} 是电荷转移电阻。UMA0 涂层的电化学阻抗谱用图 12b 所示的等效电路拟合， CPE_{umao} 和 R_{umao} 是超声微弧氧化层的电容和电阻。图 12c 的等效电路模型用于拟合 UMAO/CS 涂层的电化学阻抗谱。 CPE_{coat} 和 R_{coat} 代表 CS 层的电容和电阻。UMA0/CS/CA 和 UMA0/CS/IC 涂层的电化学阻抗谱用图 12d 所示的等效电路拟合， CPE_{coat} 和 R_{coat} 代表 CS/CA 层和 CS/IC 层的电容和电阻。

2.7 复合涂层体外生物活性

图 13 是纯镁 UMAO 及载中药提取物涂层在 SBF 中浸泡 21 d 后的 XRD 谱图。UMA0/CS、UMA0/CS/CA 和 UMA0/CS/IC 涂层在 SBF 中浸泡 21 d 后主要成分

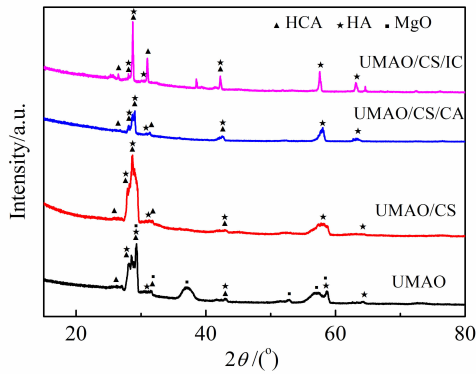


图 13 纯镁 UMAO 及载中药提取物涂层在 SBF 中浸泡 21 d 的 XRD 图谱

Fig.13 XRD patterns of UMAO and coatings with Chinese herbal extract on pure magnesium immersed in SBF for 21 d

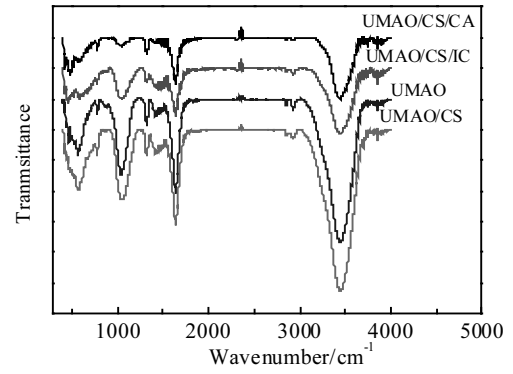


图 14 纯镁 UMAO 及载中药提取物涂层在 SBF 中浸泡 21 d 的红外光谱

Fig.14 Infrared spectra of UMAO and coatings with Chinese herbal extract on pure magnesium immersed in SBF for 21 d

是羟基磷灰石 ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HA) 和 CO_3^{2-} -HA ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2$, HCA) 的混合物。UMAO 涂层中除了存在 HA 和 HCA, 还有 MgO 相, 说明 UMAO 涂层在浸泡 21 d 后还没有被生成物完全覆盖。纯镁 UMAO 及载中药提取物涂层在 SBF 中浸泡 21 d 后的红外光谱如图 14 所示。在 476、569 和 1049 cm^{-1} 处出现 PO_4^{3-} 的特征吸收峰。在 1643 cm^{-1} 处为涂层材料或 KBr 中含有的水的特征吸收峰。在 3452 cm^{-1} 处出现的宽吸收带属于 O-H 基团。由此可见, 在浸泡模拟体

液后涂层材料的红外光谱中出现了 HA 的特征吸收峰。在 1423 cm^{-1} 处出现了 CO_3^{2-} 的特征吸收峰。说明在涂层材料的表面, 有碳酸基团取代的 CO_3^{2-} -HA 形成。

纯镁 UMAO 及载中药提取物涂层在 SBF 中浸泡 21 d 后的 SEM 形貌如图 15 所示。UMAO 涂层沉积物整体形貌呈片状, 还有很多区域未被覆盖, 与其他 3 组涂层为球形形貌, 载药涂层基本被 HA 和 HCA 的混合物所覆盖。

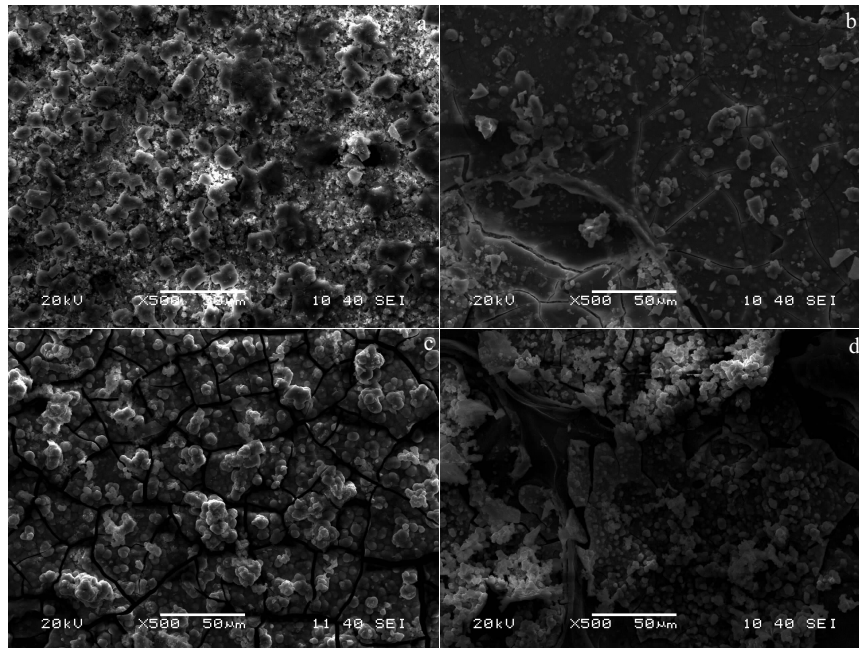
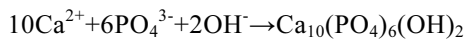
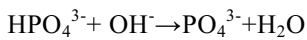
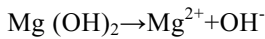
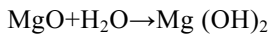


图 15 纯镁 UMAO 及载中药提取物涂层在 SBF 中浸泡 21 d 的 SEM 形貌

Fig.15 SEM morphologies of UMAO and coatings with Chinese herbal extract on pure magnesium immersed in SBF for 21 d: (a) UMAO, (b) UMAO/CS, (c) UMAO/CS/CA, and (d) UMAO/CS/IC

载中药提取物涂层具有优异的生物活性, 分析其生物活性行为: 其一, 中药提取物绿原酸、淫羊藿苷和 CS 部分发生溶解, 使涂层材料表面变得更粗糙, 其表面积增大为离子吸附提供界面, 在粗糙表面处可达到较高的 Ca^{2+} 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 离子局域浓度, 并较快达到 HA 成核的阈值, 随后由于静电作用和离子交换吸附又吸引了更多的 Ca^{2+} 、 PO_4^{3-} 到涂层材料表面, 当达到形成类骨磷灰石的溶度积时, 在表面形成新相核心。其二, 各组涂层材料在 SBF 中随浸泡时间的延长纯镁超声微弧氧化层会被腐蚀, pH 值会增加, 此时 SBF 呈过饱和状态, 因此也会促进磷酸盐的成核并生长在涂层上。另外, 当涂层在 SBF 中浸泡时, 中药提取物绿原酸、淫羊藿苷提供的 OH^- 自由端会首先吸附 Ca^{2+} , 然后会吸附 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} , 这样可得到碳酸基磷酸盐, 也就是说 PO_4^{3-} 或 OH^- 会被 CO_3^{2-} 取代, 这样沉积在涂层表面的是 HA 和 HCA 的混合物。可能发生的反应如下:



3 结论

1) 负载中药提取物能对超声微弧氧化表面实现封孔处理, 具有适宜的粗糙度和表面润湿状态, 从而改善耐蚀性。

2) 负载中药提取物后形成化学性结合的涂层, 提高涂层结合力; 负载中药提取物涂层延迟了涂层磨穿时间, 最长可达 12 min, 抗磨损性能好。

3) 涂层表面通过化学连接负载中药提取物, 胶态的中药单质颗粒也通过物理作用吸附在壳聚糖表面, 致密的表面涂层是提高耐蚀性的主要原因。

4) 载中药提取物涂层在 SBF 中浸泡 21 d 后基本被 HA 和 HCA 的混合物所覆盖, 中药提取物涂层具有优异的体外生物活性。

参考文献 References

- [1] Tan Lili, Yu Xiaoming, Wan Peng *et al.* *Journal of Materials Science and Technology*[J], 2013, 29(6): 503
- [2] Jafari S, Harandi S E, Singh R S. *JOM*[J], 2015, 67(5): 1143
- [3] Witte F. *Acta Biomaterialia*[J], 2010(6): 1680
- [4] Staiger M P, Pietak A M, Huadmai J *et al.* *Biomaterials*[J], 2006, 27(9): 1728
- [5] Razavi M, Fathi M, Savabi O *et al.* *Materials Science and Engineering C*[J], 2015, 48: 21
- [6] Chu P K. *IEEE Transactions on Plasma Science*[J], 2013, 41(4): 725
- [7] Sealy M P, Guo Y B, Caslaru R C *et al.* *International Journal of Fatigue*[J], 2016, 82(3): 428
- [8] Razavi M, Fathi M, Savabi O *et al.* *Materials Letters*[J], 2015, 155: 97
- [9] Pompa L, Rahman Z U, Munoz E *et al.* *Materials Science and Engineering C*[J], 2015, 49: 761
- [10] Narayanan T S, Park I S, Lee M H. *Progress in Materials Science*[J], 2014, 60: 1
- [11] Jo J H, Hong J Y, Shin K S *et al.* *Journal of Biomaterials Applications*[J], 2012, 27(4): 469
- [12] Dong Hairong(董海荣), Ma Ying(马颖), Guo Huixia(郭惠霞) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(6): 1656
- [13] Lin Xiao, Tan Lili, Zhang Qiang *et al.* *Acta Biomaterialia*[J], 2013, 9(10): 8631
- [14] Chen Hong(陈宏), Huang Jie(黄杰), Chen Yongnan(陈永楠) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(10): 3098
- [15] Miao Bo(苗波), Lv Yan(吕岩), Liu Miao(刘苗) *et al.* *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2013, 26(3): 45
- [16] Chen Liangjian, Zhao Jun, Yu Kun *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2015, 44(8): 1862
- [17] Zhao Jun, Chen Liangjian, Yu Kun *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2015, 25(3): 824
- [18] Risbud M V, Hardikar A A, Bhat S V *et al.* *Journal of Controlled Release*[J], 2000, 68(1): 23
- [19] Wu Yan(吴雁), Wang Tiewei(王铁威), Li Mingjun(李明军) *et al.* *Journal of Clinical Rehabilitative Tissue Engineering Research*(中国组织工程研究与临床康复)[J], 2009, 13(34): 6685
- [20] Sakka S, Baroudi K, Nassani M Z *et al.* *Journal of Investigative and Clinical Dentistry*[J], 2012, 3(4): 258
- [21] Wu Wanjin(吴婉瑾), Zhou Liping(周丽萍), Ying Qingyi(应庆怡) *et al.* *Guizhou Agricultural Sciences*(贵州农业科学)[J], 2015, 43(12): 86
- [22] Zhang Lichao(张立超), Li Shichun(李士春), Yun Cai(云才) *et al.* *Chinese Traditional Patent Medicine*(中成药)[J], 2014, 36(4): 693
- [23] Song Lina(宋丽娜). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2009
- [24] Zhang Yifan(张逸凡), Yu Qinghai(于庆海). *Journal of Shenyang Pharmaceutical University*(沈阳药科大学学报)[J],

1999, 16(2): 122

Traumatology(中医正骨)[J], 2006(6): 17

[25] Yu Bo(于波), Yang Jiushan(杨久山), Liu Yan(刘岩) *et al.*
The Journal of Traditional Chinese Orthopedics and

[26] Wu Y, Zitelli J P, TenHuisen K S *et al.* *Biomaterials*[J], 2011,
32(4): 951

Effect of Chinese Herbal Extract on Properties of Composite Coatings on Pure Magnesium

Wang Jingyan, Li Muqin, Zhang Deqiu, Peng Shuhao, Zeng Qun

(Key Biomedical Materials Laboratory of Colleges and Universities in Heilongjiang Province,

Jiamusi University, Jiamusi 154007, China)

Abstract: The chitosan interlayer was formed on ultrasonic micro-arc oxidation (UMAO) coating of pure magnesium by electrophoretic deposition technique, on which we employed an immersion method to make coatings carry Chinese herbal extract. Influence of Chinese herbal extract on microstructure, tribological properties, corrosion resistance and biological activity of the composite coatings was investigated. The results show that UMAO coating is sealed by coatings with Chinese herbal extract. The corrosion resistance of the coatings with Chinese herbal extract is improved with appropriate surface condition. The binding force and tribological properties of the coating with Chinese herbal extract are improved under chemical binding. The coatings with Chinese herbal extract also show better biological activity in vitro.

Key words: ultrasonic micro-arc oxidation; Chinese herbal extract; corrosion resistance; biological activity

Corresponding author: Li Muqin, Ph. D., Professor, Key Biomedical Materials Laboratory of Colleges and Universities in Heilongjiang Province, Jiamusi University, Jiamusi 154007, P. R. China, Tel: 0086-454-8618636, E-mail: jmsdxlimuqin@163.com