

OTS 修饰活性钛表面及电化学沉积钙磷涂层的研究

谭帼馨¹, 王航¹, 宁成云², 谭英¹, 周蕾¹, 廖景文², 陈晓峰², 于鹏²

(1. 广东工业, 广东 广州 510006)

(2. 华南理工大学, 广东 广州 510641)

摘要: 通过 Piranha 溶液 (体积比 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=7:3$) 处理在医用钛表面形成纳米网状结构的氧化层。利用自组装技术在材料表面接枝十八烷基三氯硅烷 (OTS) 膜, 对 OTS 膜层进行紫外光照, 探讨材料亲疏水表面对电化学沉积钙磷涂层的影响。通过傅里叶变换红外谱仪 (FTIR)、接触角测定仪、X 射线衍射仪 (XRD)、场发射扫描电镜 (FE-SEM) 对 OTS 膜和钙磷涂层进行了表征和探讨。结果表明活性钛表面 OTS 的水接触角 (109.8 ± 2.1)° 经 UV 辐照后降低到 (63.4 ± 1.8)°, 其表面能由 $37.50\text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 增加到 $45.18\text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 。通过电化学方法使钙磷沉积在活性钛、不同的 Ti-OTS 亲疏水表面。研究结果表明经 UV 辐照 120 min 后的 Ti-OTS 表面钙磷涂层更均匀有序, 有望能提高植入材料的稳定性。

关键词: 钛; 十八烷基三氯硅烷 (OTS); 自组装; 紫外辐射; 电化学沉积

中图分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)06-1379-06

钙磷涂层由于其优异的骨整合性, 能在植入体植入后的早期阶段加速骨组织的生长和植入体表面的吸附, 并且其能增加钛基底的耐腐蚀性能和阻止基底的金属离子释放到体内生物环境中^[1]。在其制备方法中, 传统的等离子喷涂法制备的钙磷涂层需要很高的加工温度容易引起钙磷的相变和脆裂, 而电化学沉积法 (ECD) 具有工艺条件温和、可控性强、避免高温引起的钙磷的相变和脆裂等优点, 其制备的钙磷晶粒大小均匀, 有利于提高植入材料的稳定性^[2]。通过采用硅烷偶联剂自组装单层膜 (self-assembled monolayers, SAMs) 在分子水平上作为“分子桥”, 单层膜表面的功能基团使材料表面功能化^[3], 以促进钙磷涂层的有序均匀生长从而提高植入材料的成骨能力的研究越来越热^[4]。Liu^[5]等研究了 7-辛烯基三氯硅烷 (OETS) 自组装膜中由双键转化的不同亲水性的基团 $-\text{PO}_4\text{H}_2$ 和 $-\text{COOH}$, 证实含有该活性基团的表面在 1.5 倍模拟体液 (SBF) 中的矿化能力比疏水双键得到明显提高; Lai 等^[6]在 TiO_2 纳米管阵列上利用苯基三乙氧基硅烷 (PTES) 分子膜层构建图案化的超亲疏水膜层, 利用电化学方法使钙磷涂层在其表面选择性地超亲水区域上沉积。本实验采用硅烷偶联剂

OTS (十八烷基三氯硅烷) 作为“分子桥”, 在羟基化预处理的纳米网状活性钛表面接枝 OTS 自组装膜, 利用紫外 (UV) 辐照改变 OTS 接枝钛表面亲疏水性, 并初步探讨亲疏水性的自组装膜层对钙磷涂层沉积均匀性的影响, 从而有效改善骨基修复材料的生物相容性, 提高植入材料的稳定性, 为研究钛基骨修复材料上构建更好的有利环境提供新的思路。

1 实验

医用纯钛片 (99.9%, 宝鸡市启辰新材料科技有限公司) 的预处理参照文献^[7], 将预处理的钛片置于配制好的 Piranha 溶液 (体积比 H_2SO_4 (98%, AR): H_2O_2 (30%, AR)=7:3) 中于 60 °C 下反应 30 min 进行氧化处理构建富含羟基的氧化层 (命名为 Ti-OH), 去离子水超声清洗备用。硅烷偶联剂 OTS (98%, sigma) 和甲苯 (99%, AR) 配制成体积比 1% 的混合液, 制成硅烷化反应液, 23 °C 下将羟基化的钛片避光并浸没于反应液中反应 24 h, 无水丙酮超声清洗 10 min, 氮气吹干, 置于 120 °C 烘箱中反应 10 min, 制得表面富含疏水烷基的 OTS 改性钛 (命名为 Ti-OTS)。

接枝 OTS 的钛片在紫外光灯 (360 nm, 飞利浦

收稿日期: 2014-06-20

基金项目: 国家重点基础研究发展计划“973”计划 (2012CB619100, 2011CB606204); 国家自然科学基金项目 (51372087, 51072057, 51172073, 51072055)

作者简介: 谭帼馨, 女, 1971 年生, 博士, 副教授, 广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510006, E-mail: tanguoxin@126.com

HPA400S 型)下光照 120 min(命名为 Ti-OTS-UV), 以未接枝 OTS 膜层的羟基化钛片作为对试样, 电解液 CaCl₂ 溶液浓度为 4.2×10⁻⁴ mol/L, NaH₂PO₄ 溶液浓度为 2.5×10⁻⁴ mol/L, NaCl 溶液浓度为 0.15 mol/L。电流密度设定为 2.5 mA/cm², 石墨电极作为阳极, 用 0.05 mol/L NaOH 溶液调节电解液的 pH 为 6.0, 80 °C 下开始恒流沉积 45 min。置于干燥器中干燥备用。

用傅里叶变换红外谱仪(Vector 33, 德国 Bruker 公司)对 OTS 及接枝了 OTS 膜层的钛表面进行红外表征。采用场发射扫描电镜(Nova NanoSEM430, FEI, Netherlands)对羟基化钛表面的微观形貌及电化学沉积后材料表面钙磷涂层形貌进行表征, 并进行能谱(EDS)面扫描分析光照前后钛表面的钙磷元素分布均匀情况。采用 X 射线衍射仪(XRD)(D8 Advance, 德国 Bruker 公司)来分析钙磷涂层的结晶峰强度, 用接触角测试仪(OCA15, 德国 Dataphysics 公司)测定接枝 OTS 膜层后紫外光照对 OTS-SAMs 钛表面的接触角影响情况, 分析去离子水和二碘甲烷在材料表面的接触角, 利用 Owens-Wendt-Kaable's 公式(式 1)对材料表面的亲水性及表面自由能进行分析(n=5)。

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_L^p} \quad (1)$$

式中, θ 代表接触角, γ_L 为液-气界面的自由能, γ_s^d 和 γ_L^d 为固体和液体表面自由能的色散分量, γ_s^p 和 γ_L^p 为固体和液体表面自由能的极性分量。

2 结果与讨论

2.1 活性钛表面 OTS 成膜前后的傅里叶红外表征

利用红外光谱表征 OTS 单分子膜层是否成功地接枝在羟基化的钛表面。图 1 为活性钛表面接枝 OTS 前后的红外图谱。图 1 中 a 是纯 OTS 的红外谱线, 结合图 1 中 d 的 OTS 结构式, 可看出在 476, 560 及 590 cm⁻¹ 左右出现了明显的 Si-Cl 伸缩振动吸收峰, 692 cm⁻¹ 左右有较强的 Si-C 伸缩振动峰, 对比图 1 中 b 和 c, 接枝 OTS 后的 Ti-OTS (曲线 b) 和 Ti-OTS-UV (曲线 c) 均仅在 470 cm⁻¹ 处出现了 Si-Cl 伸缩振动峰, 但是其比图 1 中 a 分别在 1056 和 1095 cm⁻¹ 处多了 Si-O 伸缩振动吸收峰^[8], 说明 OTS 单分子膜已经成功地在羟基化的钛表面上接枝, 其 Si-Cl 键逐渐转变为 Si-O 键, 使其牢固地接枝在活性钛表面上。图 1 中 b 和 c 在 3000~3600 cm⁻¹ 范围内表现为宽强峰, 说明在接枝了 OTS 后的活性钛表面上富含丰富的羟基基团, 有利于 OTS 单分子

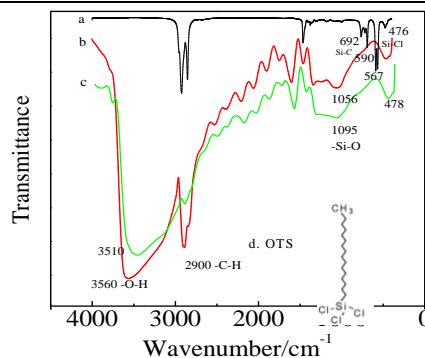


图 1 活性钛表面接枝 OTS 前后的 FTIR 图谱

Fig.1 FTIR spectra of OTS monolayer before and after grafted on titanium surfaces: (a) pure OTS, (b) Ti-OTS, (c) Ti-OTS-UV, and (d) OTS structural formula

膜层的接枝聚合; 而图 1 中 c 在 2900 cm⁻¹ 附近的 C-H 伸缩振动吸收峰相比图 1 中 b 已经没有明显的峰出现, 烷基峰的消失说明经过 UV 光照后的 Ti-OTS 表面的有机分子烷基链断裂, 长链烷基基团逐渐减少, 在 UV 影响下其烷基转化的活性-OH 逐渐增多^[9], 更有利于使钙磷涂层有序均匀地沉积在 Ti-OTS 表面上。

2.2 UV 光照前后 Ti-OTS 亲疏水性及其表面能分析

材料表面的亲疏水性能及表面自由能对生物体内的蛋白吸附和细胞粘附及增殖有着重要影响, 表面自由能越高, 其生物基质的吸附性能越好, 骨组织有效成分钙磷在亲水性的表面越容易沉积^[6]。钛表面接枝 OTS 膜层后经紫外光照射后, 会使 OTS 的具有疏水性质的烷基链破坏, 其疏水性能下降, 随着光照时间的增长有机分子链逐渐断裂, 长链 -CH₂-基团数目减少, 由于光照的影响, 其表面基团转化为亲水官能团-OH, 使膜层的疏水性随紫外辐照时间的增长而逐渐减弱并向亲水性转变, 并且 UV 辐照 120 min 后接触角几乎不变^[8]。

图 2 是羟基化钛及其接枝 OTS 改性后的扫描电镜和水接触角图, 由图 2a₂ 和图 2b₂ 可见羟基化钛表面形貌为纳米网状结构, OTS 接枝反应后, OTS 膜层覆盖在活性钛氧化层表面, 且网状结构消失; Ti-OH 表面亲水性能最好, 水接触角为(18.2±1.1)°; 图 2b 和图 2c 为 Ti-OTS 表面光照前后的水接触角变化情况, 接枝 OTS 后的钛表面水接触角为(109.8±2.1)°, 呈疏水状态, 而 UV 光照后其水接触角降低至(63.4±1.8)°, 亲水性能提高。由表 1 不同钛表面的表面能可知活性钛表面的表面能 γ_s 最大, 其

亲水性能也最好;而 OTS 接枝后,其光照后的表面能比光照前的表面能大,进一步说明 UV 辐照能提高其亲水效果,有利于提高材料表面钙磷涂层的沉积效果,提高其生物活性。

2.3 钛表面沉积钙磷涂层的 SEM 及 EDS 面扫描

图 3 是 3 种不同钛表面沉积钙磷涂层的扫描电镜图,研究结果表明, Ti-OH(图 3a)表面沉积的钙磷涂层呈松散状态,且沉积不均匀,其原因可能是钙磷涂层的二次成核易在某一成核点聚簇无规则堆砌,而其它位置却少有涂层,无自组装膜层表面沉积的纳米晶花不够明显;图 3b 和 3c 分别为接枝 OTS 钛后 UV 辐照 OTS 膜层的钙磷沉积情况,结果接枝 OTS 膜层后其表面的钙磷涂层均呈针尖聚集的纳米花状结晶;进一步对比图 3b 和 3c,发现经 UV 辐照后的 Ti-OTS 膜层上沉积的钙磷涂层更有序均匀,且晶粒大小一致,纳米晶花比较明显。说明 OTS 作

为有机分子膜层,能为生物基质提供一个良好的沉积平台,并且进而促进材料的骨整合能力,提高植入材料的稳定性。

由上述 SEM 表征的结果可知,其表面形貌能初步观察出纳米晶花的分布均匀情况,钙磷元素作为涂层的有效成分,可采用 EDS 面扫描对 Ti-OTS 光照前后的钙磷元素进行表征说明,观察 Ti-OTS 经过紫外辐照后的钙磷涂层沉积均匀情况。图 4a、c 和图 4b、d 分别是 UV 光照 Ti-OTS 膜层前后 Ca、P 元素的分布图,图 4c 比图 4a 的钙元素显影部分多且明显,说明经过 UV 处理的亲水性表面的钙元素分布比未处理的疏水表面更密集,比较图 4b 和图 4d,同样,亲水性表面的磷元素分布比疏水表面更密集,且亲水性表面分布得更为均匀。接枝 OTS 膜层沉积后的钙磷比 (Ca/P) 分别为 1.19 和 1.35,进一步证实了 Ti-OTS 亲水性的提高有利于钙磷盐的沉积。

2.4 电化学沉积钙磷涂层的 XRD 表征

图 5 是不同钛表面电化学沉积钙磷膜层的 XRD 谱图,图 5a 作为对试样,羟基磷灰石 (HA) 晶体在 25.9° 没有特征衍射峰,说明其晶体在钛电极表面并没有发生择优优向排列,但是其在 31.8° 附近的 (211) 晶面衍射峰明显,说明活性钛表面沉积的 HA 晶体沿着 a 轴方向生长较好^[10],比较钙磷涂层在 Ti-OTS(图 5b)和 Ti-OTS-UV (图 5c) 中形成的沉积,图 5b 的 (002) 晶面衍射峰 (25.9°) 不明显,且其 (211) 晶面的衍射峰 (31.8°) 消失,可能是接枝 OTS

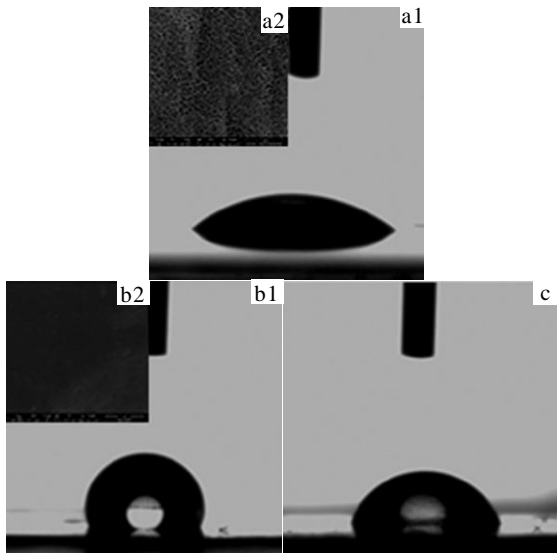


图 2 不同钛表面水接触角和 SEM 照片

Fig.2 Water contact angles and SEM images of Ti-OH (a), Ti-OTS (b), and Ti-OTS-UV (c)

表 1 不同钛表面的表面能

Table 1 Surface energies on different surfaces of titanium (a Ti-OH, b Ti-OTS, c Ti-OTS-UV)

Samples	Contact angle/(°)		Surface energy/mJ·m ⁻²		
	Water	Diiodo-methane	γ_s^d	γ_s^p	γ_s
a	18.2±1.1	20.6±4.9	32.60	38.52	71.12
b	109.8±2.1	57.1±2.9	32.62	4.88	37.50
c	63.4±1.8	41.0±3.2	31.35	13.83	45.18

Note: γ_s^d denotes color dispersion component of solid surface free energy, γ_s^p denotes polarity component of solid surface free energy and γ_s denotes solid surface free energy

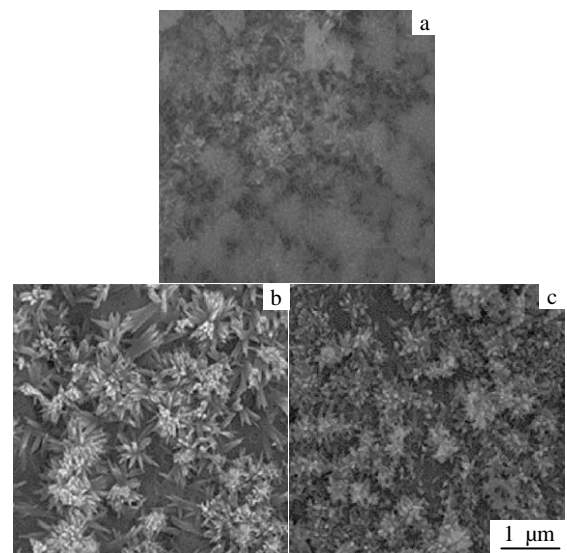


图 3 不同钛表面电化学沉积钙磷涂层的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of calcium phosphate coatings obtained on different titanium surface by electrochemical deposition: (a) Ti-OH, (b) Ti-OTS, and (c) Ti-OTS-UV

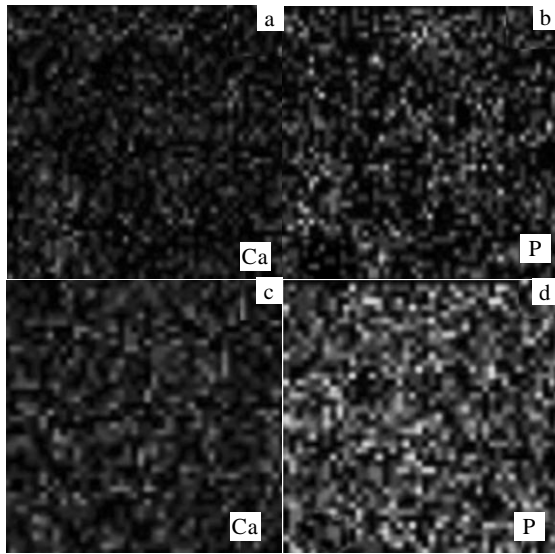


图 4 OTS 接枝钛表面 UV 光照前后沉积钙磷涂层的钙磷元素 EDS 面分布图

Fig.4 Elemental mapping images of the calcium phosphate coatings on Ti-OHS (a,b) and Ti-OHS-UV (c,d)

后其表面的疏水性能的影响，其电沉积钙磷涂层太薄，晶型生长难以达到要求；由图 5c 可见，经 UV 辐照 Ti-OHS 表面改性后，在 25.9° 有强度不大的衍射峰，在 31.8° 有很明显的特征衍射峰，并且其在 45.3°、46.7° 和 49.5° 开始出现 HA 的(203)、(222)和(213)晶面特征衍射峰，说明经过紫外辐照后的 OTS 表面电化学沉积的 HA 晶粒是沿 c 轴方向垂直于电极表面择优生长，并且在 a 轴方向也能有序生长^[10]，结合 SEM 图可知，UV 辐照接枝 OTS 膜层电化学沉积形成的 HA 晶粒生长更为有序。

2.5 活性钛表面 OTS-SAMs 和钙磷涂层构建

OTS 单分子膜在活性钛表面的自组装及电化学沉积构建钙磷涂层的示意图如图 6 所示。经 Piranha 溶液处理后的纯钛表面产生活化亲水 -OH 基团，OTS 的活性基团是 -SiCl₃，该基团与溶剂中微量的水作用发生水解形成带有 -Si-OH 键的硅烷醇，脱去氯化氢，从而使 OTS 分子膜层键合在活性钛表面；当硅烷醇上的醇基与钛表面羟基脱水形成化学键时，Ti-OHS 的界面会出现在双层膜中与醇基交叉聚合，钛表面的羟基基团足够多时，其聚合程度逐渐增高，在新构建的单分子层边缘硅烷醇继续聚合导致其 OTS 膜层的聚集形成。OTS 接枝前钛表面的活化亲水基团越多，表面自由能越高，对 OTS 单分子膜在钛表面的成膜效果越好，化学吸附随之也越稳

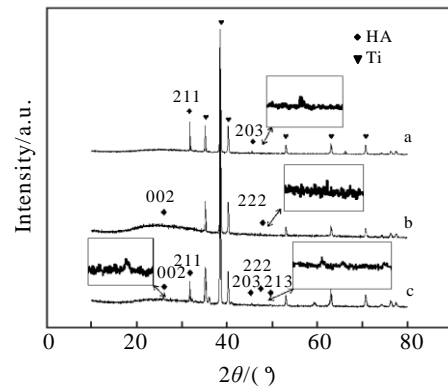
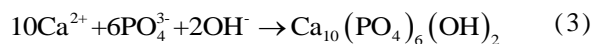


图 5 不同钛表面电化学沉积钙磷涂层的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of calcium phosphate coatings obtained on different titanium surface by electrochemical deposition: (a) Ti-OHS, (b) Ti-OHS, and (c) Ti-OHS-UV

定。而 Ti-OHS 膜层经紫外 (UV) 光辐照能够使 OTS 分子结构发生裂解，使其 OTS 分子膜层上的疏水基团 -CH₃ 逐渐减少，随着光照时间的增长，-CH₃ 基团裂解程度越大，OTS 单分子膜层的疏水性能逐渐减弱，部分烷基在光作用下也会转化为亲水性的羟基^[9,11]。

自组装形成的 OTS 单分子膜层作为“分子桥”，在其表面可利用电化学沉积 (ECD) 的方法构建钙磷涂层，本实验中采用的阴极电化学沉积钙磷涂层是一个 2 步反应的过程：



首先是由电流作用在阴极钛附近析氢引起阴极界面产生的 OH⁻ 离子浓度升高，OH⁻ 与电解液中的 Ca²⁺、PO₄³⁻ 反应，由内向外成核生长，直接生成了羟基磷灰石的钙磷沉积层，并保证了涂层延续性和一定的致密性^[12]。对照样 Ti-OHS 亲水性能最好，由表 1 可知，其较高的表面能 (71.12 mJ·m⁻²) 使钙磷晶粒易于二次成核，纳米晶花不规则堆砌；在自组装 OTS 膜层疏水表面进行电化学沉积后的钙磷涂层由于受到疏水表面的影响，较低的表面能 (37.50 mJ·m⁻²) 使钙磷晶粒较少沉积，且纳米晶花呈现无序非均匀性的分布；而在亲水性的自组装 OTS-UV 膜层表面，适中的表面能 (45.18 mJ·m⁻²) 沉积的 HA 纳米晶花分布均匀有序，晶粒大小均匀，晶型结构比较完美。

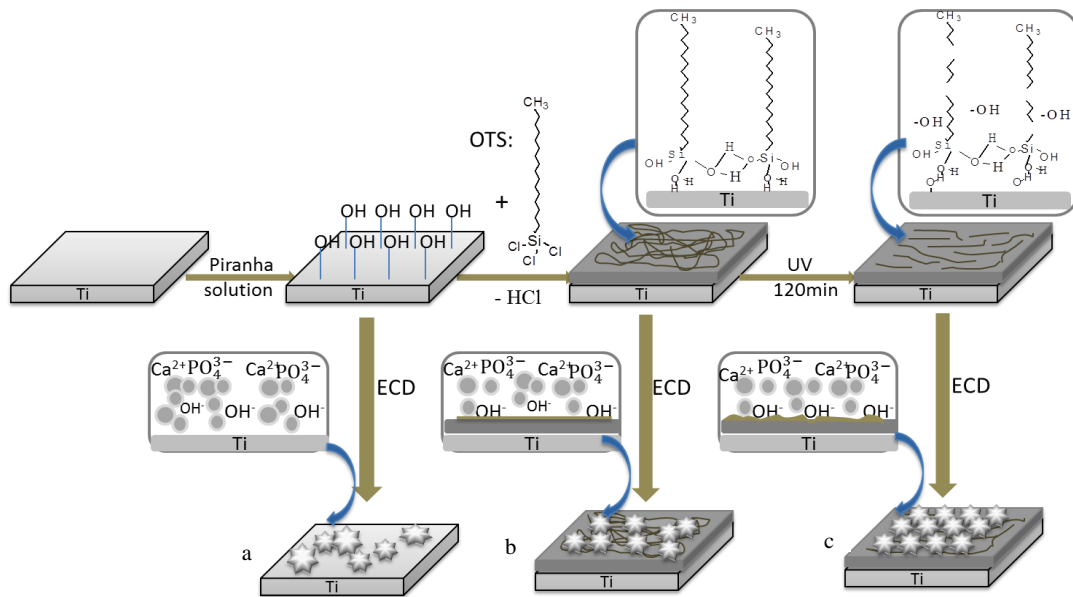


图 6 OTS 膜层自组装及钙磷涂层在钛表面的形成示意图

Fig.6 Schematic diagram of OTS-SAMs and Ca/P coating on the surface of titanium

3 结 论

1) 通过羟基化预处理在钛表面构建了纳米网状结构的氧化层, 氧化层上丰富的羟基基团能与硅烷偶联剂 OTS 结合, 形成具有疏水性的 Ti-OTS 表面。

2) 通过 UV 光照改变 OTS-SAMs 表面的亲疏水性, 使材料表面由疏水性转为亲水性, 增加了表面的自由能。

3) 钙磷涂层通过电化学方法在 OTS 接枝改性的钛表面上沉积, 最亲水的无自组装膜层活性钛表面钙磷涂层容易不规则堆砌, Ti-OTS 亲水性的表面相比其疏水性的表面钙磷涂层沉积更均匀, 从而可以在有机分子水平上改善钛基材的生物惰性, 提高材料的生物相容性和稳定性, 有望促进骨整合能力。

参考文献 References

- [1] Wang Jian, Chao Yonglie, Wan Qianbing *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2009, 5(5): 1798
- [2] Noam Eliaz, Sharon Shmueli, Irena Shur *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2009, 5: 3178
- [3] Zhang Lin(张林), Tan Guoxin(谭帼馨), Ning Chengyun(宁成云) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀

有金属材料与工程)[J], 2012, 41(11): 1985

- [4] Elnaz Ajami, Kondo Francois Aguey-Zinsou. *J Mater Sci: Mater Med*[J], 2011, 22: 1813
- [5] Liu Qing, Ding Jiang, Francis K Mante *et al. Biomaterials*[J], 2002, 23: 3103
- [6] Lai Yuekun, Huang Yongxia, Wang Hui *et al. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* [J], 2010, 76: 117
- [7] Tan Guoxin, Zhang Lin, Ning Chengyun *et al. Thin Solid Film*[J], 2011, 15(519): 4997
- [8] Yao Chao(姚超), Gao Guosheng(高国生), Lin Xiping(林西平) *et al. Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报) [J], 2006, 21(2): 315
- [9] Tan Guoqiang(谈国强), Song Yayu(宋亚玉) *et al. Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2010, 38(2): 215
- [10] Wang Hui, Lin Changjian, Hu Ren. *Applied Surface Science* [J], 2009, 255: 4074
- [11] Ning Chengyun(宁成云), Liu Xujian(刘绪建), Zheng Huade(郑华德) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(9): 2017
- [12] Hu Haobing(胡皓冰), Lin Changjian(林昌健) *et al. Electrochemistry*(电化学)[J], 2002, 8(3): 288

Modification of Titanium Surface with Octadecyl-Trichlorosilane and Its Effects on Electrochemical Deposition of Calcium Phosphate

Tan Guoxin¹, Wang Hang¹, Ning Chengyun², Tan Ying¹, Zhou Lei¹, Liao Jingwen², Chen Xiaofeng², Yu Peng²

(1. Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

(2. South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: Titanium plates were grafted with octadecyl-trichlorosilane (OTS) after activated by piranha solution ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=7:3$ in volume ratio) and then the Ti-OTS was irradiated by UV light. The influence of UV irradiation on the calcium phosphate coating on different titanium samples obtained by electrochemical deposition was discussed. The OTS self-assembled monolayer and calcium phosphate coatings on titanium were characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), contact angle tester, X-ray diffractometer (XRD) and field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). The results show that the water contact angle of Ti-OTS is decreased from $109.8 \pm 2.1^\circ$ to $63.4 \pm 1.8^\circ$ after UV irradiation, and the surface free energy increases from 37.50 mJ m^{-2} to 45.18 mJ m^{-2} . Highly homogeneous and ordered flower-like hydroxyapatite crystals are distributed on Ti-OTS-UV, which could be expected to improve the stability of the implant material.

Key words: titanium; octadecyl-trichlorosilane (OTS); self-assembly; ultraviolet radiation; electrochemical deposition

Corresponding author: Tan Guoxin, Ph. D., Associate Professor, Faculty of Light and Chemical, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, P. R. China, E-mail: tanguoxin@126.com