

多级结构超疏水钛合金表面制备及性能

任永祝^{1,2}, 叶 玮², 刘爱辉², 张临财², 董广壮², 柏 伟², 凌 祥¹

(1. 南京工业大学, 江苏 南京 211800)

(2. 淮阴工学院 江苏省介入医疗器械研究重点实验室, 江苏 淮安 223003)

摘 要: 以 Ti6Al4V 钛合金为基材, 利用微弧氧化和水热法在钛合金表面形成微纳复合多级粗糙结构, 进一步通过氟化处理得到具有多级结构的超疏水钛合金表面。利用傅里叶变换红外光谱、能谱仪和场发射扫描电子显微镜等对材料表面结构和组成进行了系统的表征。利用水接触角对材料表面润湿性能进行了分析。因此, 通过表面多级粗糙结构的构建以及低表面能处理, 能够实现超疏水表面的构建。血小板黏附和溶血率测试结果表明材料表面具有较好的血液相容性。材料表面修饰前后耐腐蚀性能测试表明, 超疏水结构能有效地降低材料表面与血液和腐蚀液的接触面积, 进而降低材料表面与血细胞的相互作用, 同时可以有效提高材料表面的耐腐蚀性能。

关键词: 钛合金; 超疏水; 多级结构; 血液相容性; 抗腐蚀性

中图分类号: TG139⁺.7; TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)12-3748-06

医用材料的不断发展和应用, 使得医学诊断治疗对医用材料的要求逐步提高。钛合金由于其密度小, 弹性模量低, 无毒性等优势, 已成为生物医用金属材料的优先选择之一^[1]。以钛及钛合金为主的医用金属材料已经应用在人体硬组织的外科植入及人体软组织上, 如钛合金人工关节、牙种植体、血管支架和心脏瓣膜等代表性的医疗器械产品, 极大提高了人们的生活质量。其中, Ti6Al4V(TC4)是国际上产销量最大、应用最广泛的植入物金属材料。然而, 随着临床应用及研究发现 TC4 作为人体植入物时存在着诸多的不足, 如 TC4 表面在与血液直接接触时, 会引起血浆蛋白吸附、血小板激活和黏附而导致发生凝血和红细胞膜破裂而引发溶血问题^[2-5]。

生物材料植入人体后, 其表面与人体生物环境直接接触并发生作用, 因此材料表面结构和性能在材料与生物环境的相互作用中起着极其重要的作用。从材料的血液相容性到生物相容性, 再到需要医用材料在应对体内体外应用时所面临细菌感染的问题^[6-9]。而其归根结底都是材料表面与血液、组织以及细菌的相互作用, 因此对材料表面的加工改性显得尤为重要^[10,11]。材料表面改性的优势在于, 该方法在实现材料的表面性能要求的同时, 对材料内部或者整体的机械和力学性能不产生影响。材料表面结构和化学组成对表面抗

蛋白吸附和抗血小板黏附性能都有很大的影响^[12]。通过构建材料表面结构, 可以调节血小板在材料表面的黏附行为, 进而影响材料表面的抗凝血性能^[13,14]。经过表面改性后的材料表现出更好的生物相容性^[15-17]、抗菌性能^[18]、耐腐蚀性^[19]。近年来的研究表明^[20], 材料表面超疏水化可以有效地改善表面抗蛋白质吸附及抗血小板粘附性能, 从而能避免表面凝血发生, 极大地提高材料表面的血液相容性。Sun 等人^[12]将氟化的聚氨酯浸涂到碳纳米管阵列构成的薄膜上, 制备出具有超疏水性质的氟化聚碳酸酯(FPCU)。血小板粘附实验结果表明, 光滑的 FPCU (CA: 109.1°±1.5°) 表面有大量的血小板粘附和激活, 血小板伸展的丝状和板状伪足清晰可见。而超疏水表面(CA: 163°±1.1°) 几乎观察不到血小板的粘附。利用抗体分别标记 GP II b/IIIa 和 P 选择素(CD62P 抗原)并以此验证血小板的激活状态。实验结果表明超疏水表面不仅仅极大地降低了血小板的粘附数量, 同时抑制了血小板的激活。

本研究以 TC4 为基材, 通过微弧氧化构建表面微米级粗糙结构, 进一步结合水热法在表面形成纳米粒子层, 构成多级粗糙结构, 随后利用氟化处理得到具有多级结构的超疏水 TC4 表面。在此基础上, 本工作研究了材料表面结构和组分对材料血液相容性及耐腐蚀性能的影响。

收稿日期: 2018-04-27

基金项目: 国家自然科学基金(51503073, 31500778); 江苏省自然科学基金(BK20151291); 江苏省“333 工程”科研资助项目(BRA2015377); 淮安市科技计划重点项目(HAG201601); 淮安市国际合作项目(HAC2015026)

作者简介: 任永祝, 男, 1991 年生, 硕士生, 南京工业大学机械与动力工程学院, 江苏 南京 211800, 电话: 025-83600956, E-mail: yong_zhuren@163.com

1 实验

使用直径为 15.00 mm 厚度为 3.0 mm 的 TC4 合金圆片, 依次用 800#, 1200#, 2000# SiC 砂纸打磨基体样品, 去离子水及丙酮超声波清洗后烘干备用。

采用哈尔滨工业大学自行研制的 WHD-30 型 30 kW 双极性脉冲微弧氧化设备, 以试样为阳极、以直径为 15 cm 的不锈钢容器为阴极, 磷酸溶液为电解液, 微弧氧化过程中持续搅拌电解液以保证其温度恒定。处理时间为 12 min, 恒定正电压为 380 V, 恒定负压为 76 V, 脉冲频率为 800 Hz, 占空比为 45%。微弧氧化后样品用去离子水清洗室温干燥备用, 样品记为 TC4-MAO。

将微弧氧化样品浸泡在浓度为 2.96% (质量分数) 的植酸溶液中室温下振荡 10 min, 然后用去离子水清洗、室温干燥备用。将 3 mmol 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.06 mmol 的 PVP 溶于 35 mL 去离子水中以获得浓度为 8.6×10^{-2} mol/L 的 Fe^{3+} 溶液。将植酸修饰后的 TC4 样品加入到 Fe^{3+} 溶液中, 置于 50 mL 的反应釜中, 150 °C 反应 4~16 h。水热处理的样品经过去离子水与无水乙醇清洗后, 干燥备用, 样品标记为 TC4-HA。以异丙醇为溶剂, 配制质量浓度为 20% 的异丙醇/1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基三甲氧基硅烷 (十七氟) 溶液, 常温下浸泡 6 h。氟化完成后的样品用异丙醇清洗, 真空干燥备用, 氟化处理的样品记为 TC4-F。

使用水接触角测量仪 (WCA, DSA20, 德国 KRUSS) 测试样品表面水接触角, 室温下将 2 μL 去离子水滴加到样品表面, 每个样品上测 3~5 次, 结果取平均值; 使用场发射扫描电子显微镜 (SEM, quanta 250, 美国 FEI) 来观察样品表面微观形貌, 利用 X 射线能量色谱 (EDS) 和傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 研究样品表面化学元素组成。

新鲜抗凝血液 1000 r/min 离心 15 min, 取出上层富血小板血浆, 每种样品表面滴加 50 μL 的富浆于 37 °C 下孵化 1 h, 然后用 PBS 清洗以去除未黏附的富浆。接着用 2.5% (质量分数) 的戊二醛溶液固定 8 h 左右, 利用乙醇溶液 (30%, 70%, 90%, 100%) 梯度脱水 15 min。干燥后, 进行喷金处理通过扫描电镜观察样品表面血小板黏附情况。

采集新鲜兔血于含有柠檬酸钠为抗凝剂的采血管中, 1000 r/min 离心 15 min 提取下层红细胞层, 并用生理盐水将其稀释成 50% 的悬浮红细胞溶液 (悬红溶液) 待用。将样品放置于 12 孔板中。取 1.5 mL 悬红分别加入到每个样品上, 并在 37 °C 烘箱中孵化 2 h。同样处理条件下, 以加入生理盐水的悬红溶液为阴性

对照, 加入去离子水的完全溶血的悬红溶液为阳性对照。孵化后的溶液在 3000 r/min 下离心 3 min, 取上清液加入 96 孔板中, 测试其在 540 nm 处的吸光度值 (TECAN GENIOS, Austria)。溶血率用以下公式计算:

$$\text{HR} = \frac{\text{OD}_{\text{test}} - \text{OD}_{\text{neg}}}{\text{OD}_{\text{pos}} - \text{OD}_{\text{neg}}} \times 100\% \quad (1)$$

其中, OD_{test} 是指样品的吸光度值, OD_{pos} 以及 OD_{neg} 分别指阳性对照 (去离子水) 和阴性对照 (生理盐水) 的吸光度值。

使用 CHI660E 电化学分析仪测试样品在 Hank's 溶液中的抗腐蚀性能。本测试采用常规的三电极体系, 以 Ag/AgCl 电极为参比电极, 铂电极为辅助电极, 用导电胶覆盖样品留下一切面作为工作电极, 扫描速度为 0.01 V/s。

2 结果与讨论

2.1 超疏水钛合金表面构建

如图 1 所示, 超疏水钛合金表面的构建方法如下: 首先将 TC4 表面通过微弧氧化处理, 产生微米级的一级粗糙结构。随后, 通过植酸对表面处理, 利用植酸与金属材料表面的螯合作用固定植酸。进一步利用植酸含有的带负电的磷酸根基团, 通过正负电荷相互作用诱导铁离子进入材料表面, 通过水热法在表面形成纳米 Fe_2O_3 粒子构成纳米级二级粗糙结构。最后通过硅烷偶联实现表面氟化, 即低表面能处理, 得到超疏水 TC4 表面。

2.2 水热处理对材料表面形貌影响

图 2 是 TC4 钛合金在不同水热处理时间下的膜层表面微观形貌图。微弧氧化后, 材料表面出现微米级的粗糙结构, 表面空洞为 1~3 μm 。当水热处理时间为 4 h 时, 样品表面出现少量 200 nm 棒状颗粒物, 颗粒物分布在微弧氧化微孔周围且分布不均匀; 当水热处理时间为 8 h 时, 样品表面棒状纳米颗粒变为不规则的类似于球状的纳米级颗粒, 颗粒数量增加但分布依然不太均匀; 当水热处理时间为 12 h 时, 样品表面出

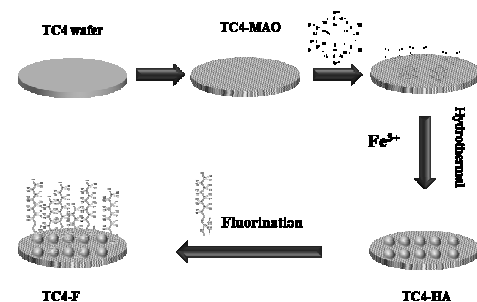


图 1 超疏水钛合金表面制备路线示意图

Fig.1 Schematic of preparing superhydrophobic TC4 surface

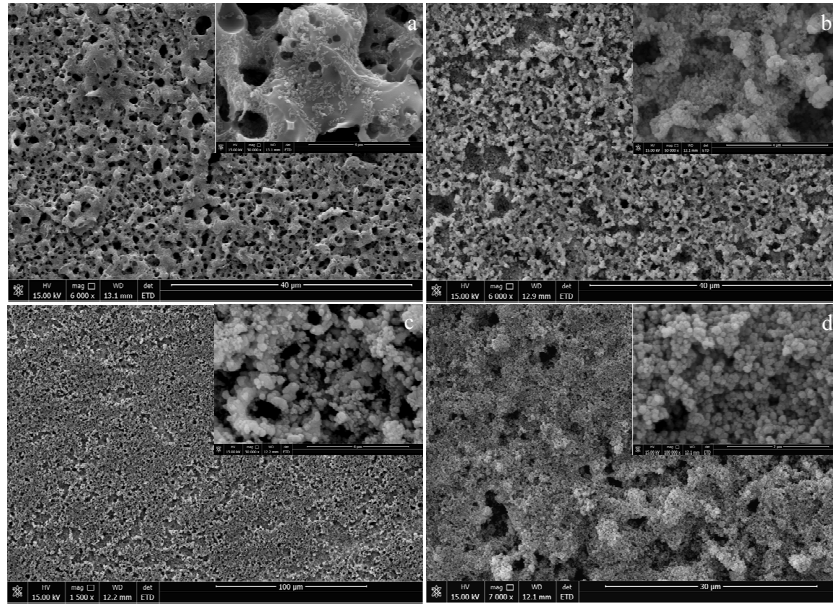


图 2 不同水热处理时间 TC4 材料表面形貌

Fig.2 SEM images of TC4 surface morphology after different hydrothermal treatment time: (a) 4 h, (b) 8 h, (c) 12 h, and (d) 16 h

现大小不均匀的球状纳米颗粒，颗粒数量进一步增加，颗粒层进一步趋于均匀；当水热处理时间为 16 h 时，样品表面球状颗粒数量进一步增加且大小相对均匀直径约为 200 nm，颗粒层分布最均匀。随着水热时间的增加，微纳米颗粒数量上逐渐增多，且颗粒层趋于均匀。

2.3 材料表面结构分析

通过 FTIR 对改性样品表面化学结构与组成的变化进行了分析。从图 3 中可以看出，与未改性的 TC4 表面相比，MAO 处理后的表面在 1250 cm^{-1} 处出现新的特征吸收峰，归属于 P-O 和 P=O 基团振动^[21]。水热反应后的样品表面在 650 cm^{-1} 处出现新的峰，归属于 Fe-O 伸缩振动峰^[22]。进一步氟化以后，在 1200 cm^{-1} 处出现很强的 C-F 振动吸收峰，证明了表面氟化的成功^[23]。

进一步利用 SEM 结合 EDS 对样品材料表面元素

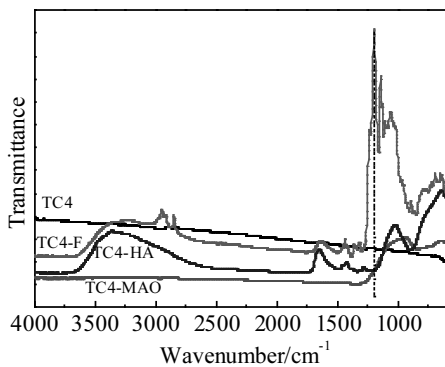


图 3 不同 TC4 样品表面红外图谱

Fig.3 FTIR spectra of different TC4 samples

组成进行分析。具体材料表面元素组成如表 1 所列，经微弧氧化处理的表面出现新的 P 元素峰，其含量为 9.71%。水热反应之后由于表面形成氧化铁纳米粒子层，表面出现新的 Fe 元素的峰。进一步氟化反应之后，由于表面被十七氟覆盖，表面出现新的 F 元素的峰，其含量为 12.18%。氟化后表面元素分布图如图 4 所示。EDS 分析结果进一步验证了材料表面纳米粒子层的形成和氟化反应的成功。结合 SEM 和 EDS 表面，TC4 表面形成了具有多级粗糙结构的低表面能表面。

2.4 材料表面浸润性分析

由图 5 水接触角测试表明，原样 TC4 钛合金表面水接触角约为 70° 。微弧氧化表面处理后，由于 TC4 表面形成粗糙多孔的含磷氧化膜层，与原样相比，MAO 处理后的样表面相对亲水，其接触角降低到 55° 左右；而经过水热处理后，由于多级结构的存在，以及相对亲水层被纳米 Fe_2O_3 层覆盖，其表面水接触角上升到 110° 左右；最后经过氟化处理后，样品表面的多级粗糙结构被低表面能的十七氟覆盖，其表面水接

表 1 TC4 材料表面元素组成 (EDS)

Table 1 EDS results of elements C, O, N, and S on varied TC4 surfaces ($\omega/\%$)

| Sample | C | O | Al | Ti | V | P | Fe | F |
|---------|------|-------|------|-------|------|------|------|-------|
| TC4 | 1.98 | 7.36 | 4.88 | 79.03 | 3.38 | - | - | - |
| TC4-MAO | 3.42 | 36.98 | 2.08 | 41.05 | 1.88 | 9.71 | - | - |
| TC4-HA | 3.87 | 24.32 | 2.42 | 62.38 | 2.65 | 1.30 | 0.90 | - |
| TC4-F | 6.18 | 24.66 | 1.60 | 46.79 | 1.93 | 1.00 | 1.47 | 12.18 |

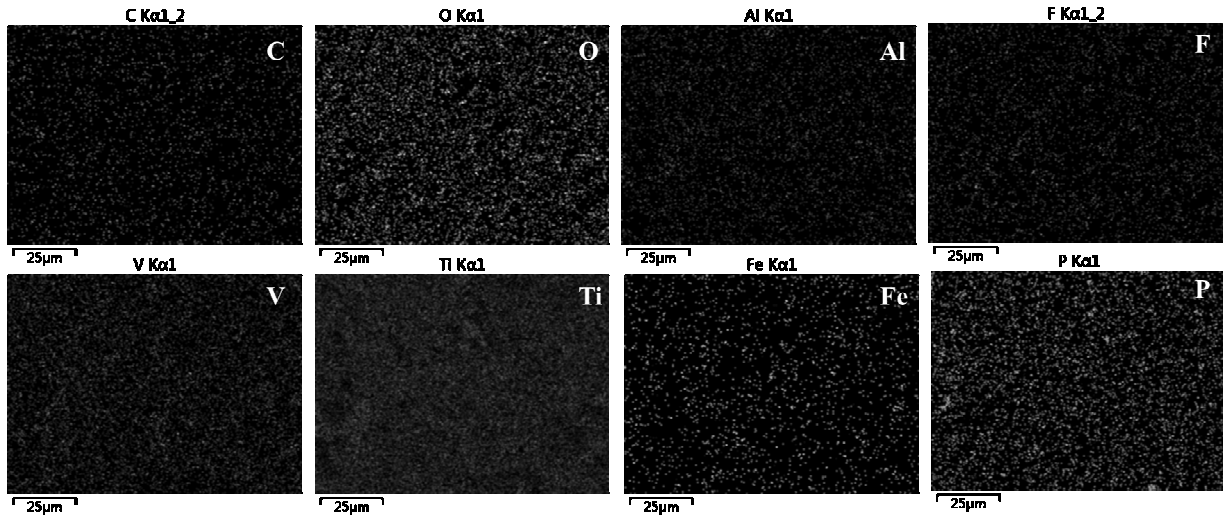


图 4 氟化处理后的 TC4-F 表面元素分布图

Fig.4 Surface element distribution of the surface of TC4-F after fluorination (EDS)

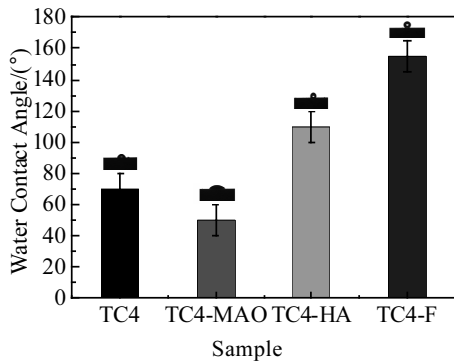


图 5 不同样品表面水接触角

Fig.5 Water contact angle (WCA) of the different samples

触角上升到 160°左右。这也表明经多级粗糙结构的制备及氟化处理,实现了超疏水 TC4 钛合金表面的构建。

2.5 材料表面血液相容性

正常状态下,血小板以非活化的形式存在于血液循环中,但是在出现伤口或者形成血栓病变过程中,血小板都起着主导作用。因此评价血液接触类材料血液相容性非常重要的一项就是材料表面抗血小板黏附能力。图 6 为不同 TC4 样品静态吸附血小板后的 SEM 形貌。从图中我们可以看到未改性的 TC4 表面有大量黏附并激活的血小板,丝状伪足,微弧氧化样品表面只有少量的血小板黏附。而水热处理后,尤其是氟化处理后的超疏水表面,几乎观察不到血小板的黏附,显示出优异的抗血小板黏附能力。这是由于一方面 TC4 原样与微弧氧化样品表面会在血小板黏附的同时,吸附一定的纤维蛋白原而进一步诱发血小板表面受体与之结合。另一方面,超疏水 TC4 表面在与血小板接触时由于其表面的

超强的疏水性,会减小血小板与膜表面的接触面积,进一步降低了血小板黏附到表面的可能。

评价材料血液相容性,不仅要考虑凝血问题,同时还需要考虑材料表面在与血液接触时是否会对红细胞膜产生破坏进而产生溶血的问题。从图 7 中,我们可以看出,未改性的 TC4 表面溶血率较高为 2.3%,MAO 处理后的表面其溶血率有所降低,为 1.5%,而表面经氟化达到到超疏水表面后,其溶血率显著降低为 0.4%,与未改性的 TC4 表面相比相比其溶血率降低了 6 倍左右。结果表明,由于超疏水化的表面可以有效地减小材料表面与血液直接接触的面积,因此可以有效降低钛合金与血液接触时所导致的溶血的风险。

2.6 材料表面抗腐蚀性

本实验通过采用电化学实验方法,借助动电位极化曲线来研究 TC4 原样及不同表面处理后 TC4 样在 SBF 模拟体液中电化学行为,以此分析不同膜层对 TC4 钛合金抗腐蚀性能的影响,结果如图 8 所示。对比表 2 可知,与 TC4 原样相比,微弧氧化样品腐蚀电位有很小降低,而腐蚀电流密度降低明显下降了 1 个数量级达到 $6.607 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$,耐腐蚀性能有所提高;而水热样品腐蚀电位有一定程度的降低,腐蚀电流密度变化不大,这表明微弧氧化样品经过水热处理后耐腐蚀性能受到一定的影响;而氟化过后,样品的腐蚀电位出现很大程度上的降低,同时腐蚀电流密度降低 2 个数量级,为 $3.215 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$,这表明经氟化处理,样品耐腐蚀性能得到了增强。这是由于腐蚀液与超疏水材料表面相接触时,由于超疏水效应,腐蚀液中的腐蚀介质不容易接触到钛合金表面,因此氟化处理 TC4 钛合金表面达到了超疏水状态,其耐腐蚀性能得到了极大提升。

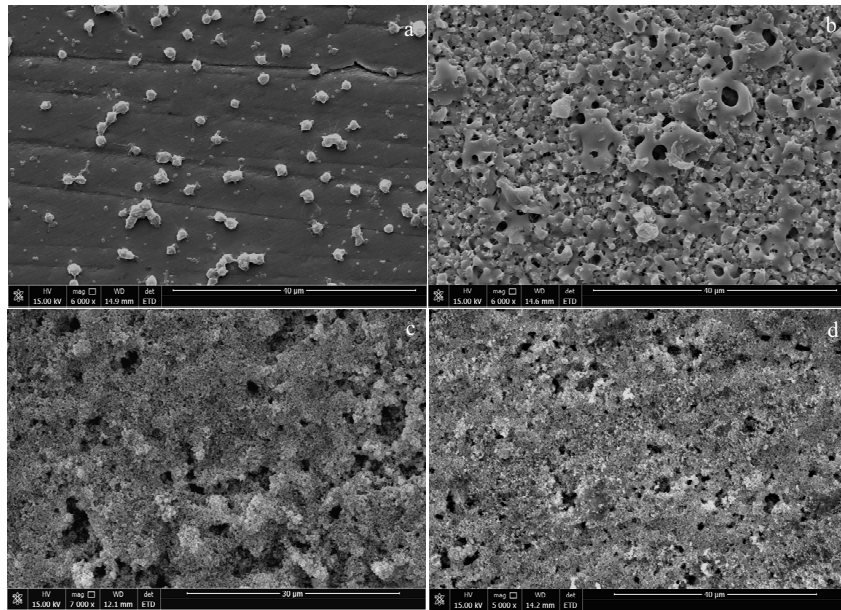


图 6 不同 TC4 样品血小板黏附 SEM 形貌

Fig.6 SEM images of platelet adhesion on different TC4 samples: (a) TC4, (b) TC4-MAO, (c) TC4-HA, and (d) TC4-F

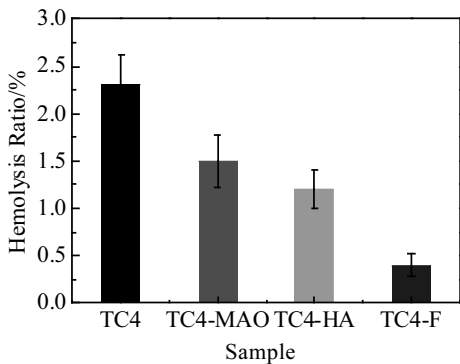


图 7 不同 TC4 材料表面溶血率

Fig.7 Hemolysis ratio of different TC4 samples

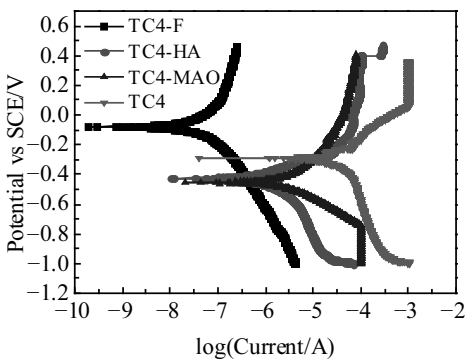


图 8 不同 TC4 样品的电位极化曲线

Fig.8 Potentiodynamic polarization curves of different TC4 samples

表 2 不同 TC4 样品极化曲线计算结果

Table 2 Calculation results of polarization curves for different TC4 samples

| Parameter | TC4 | TC4-MAO | TC4-HA | TC4-F |
|--|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Potential/V | -0.604 | -0.427 | -0.456 | -0.277 |
| Corrosion current density/A·cm ⁻² | 2.301×10 ⁻⁶ | 6.607×10 ⁻⁷ | 2.526×10 ⁻⁶ | 3.215×10 ⁻⁸ |

3 结 论

1) 结合微弧氧化和水热法在 TC4 表面构建了具有多级结构的超疏水表面结构，氟化后的表面水接触角可达 160°左右。

2) TC4 原样表面出现大量黏附和激活的血小板，而超疏水化 TC4 表面几乎观察不到血小板的黏附，且与未经表面修饰样品相比其材料表面的溶血大大降低，有效地降低了材料表面与血液接触时导致的凝血和溶血的风险。

3) 超疏水 TC4 钛合金表面可以有效降低材料表面与腐蚀液的接触面积，使其表面的耐腐蚀性能得到有效的提升。

参考文献 References

[1] Zhou Guanghong(周广宏), Ding Hongyan(丁红燕), Yin Feng (印 凤) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(9): 2297

[2] Huang Tao, Liu Hongwei, Liu Peiming *et al. Journal of*

- Materials Chemistry B*[J], 2017, 5(27): 5380
- [3] Li Qi, Tang Fei, Wang Chunze *et al. Journal of Sol-Gel Science and Technology*[J], 2016, 80(2): 318
- [4] Song Jian, Liao Zhenhua, Shi Hongyu *et al. Polymers*[J], 2017, 9(11): 589
- [5] Zhao Dan, Lu Yuhui, Zeng Xing *et al. Surface Engineering*[J], 2017, 33(10): 796
- [6] Chen Hong, Yuan Lin, Song Wei *et al. Progress in Polymer Science*[J], 2008, 33(11): 1059
- [7] Wei Yinghui(卫英慧), Wang Haiyang(王海洋), Liang Miaomiao(梁苗苗) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(12): 4006
- [8] Xu F J, Neoh K G, Kang E T. *Progress in Polymer Science*[J], 2009, 34(8): 719
- [9] Cheng Chong, Nie Shengqiang, Li Shuang *et al. Journal of Materials Chemistry B*[J], 2013, 1(3): 265
- [10] Pan Changjiang, Hou Yanhua, Zhang Binbin *et al. Journal of Materials Chemistry B*[J], 2014, 2(7): 892
- [11] Zhao Jie, Song Lingjie, Shi Qiang *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2013, 5(11): 5260
- [12] Sun Taolei, Tan Hong, Han Dong *et al. Small*[J], 2005, 1(10): 959
- [13] Ye W, Shi Q, Wong S C *et al. Macromolecular Bioscience*[J], 2013, 13(6): 676
- [14] Ye W, Shi Q, Wong S C *et al. Biomaterials Science*[J], 2014, 2(9): 1186
- [15] Lin Zhengjie(林正捷), Zhao Ying(赵颖), Zhang Zhixiong(张志雄) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(1): 403
- [16] Wang Zhenxia(王振霞). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(5): 1364
- [17] Cheng Haoyan(程浩艳), Zeng Yan(曾艳), Liao Huijun(廖慧君) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(3): 703
- [18] Neoh K G, Li M, Kang E T *et al. Journal of Materials Chemistry B*[J], 2017, 5(11): 2045
- [19] Cho E C, Changjian C W, Chen H C *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2017, 314: 347
- [20] Jiang J Y, Xu J L, Liu Z H *et al. Applied Surface Science*[J], 2015, 347: 591
- [21] Cali E, Qi J H, Preedy O *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2018, 6(7): 3063
- [22] Khalil A T, Ovais M, Ullah I *et al. Green Chemistry Letters and Reviews*[J], 2017, 10(4): 186
- [23] Zhuang A Y, Liao R J, Dixon S C *et al. RSC Advances*[J], 2017, 7(47): 29 275

Preparation and Properties of Superhydrophobic Titanium Alloy with Hierarchical Structure

Ren Yongzhu^{1,2}, Ye Wei², Liu Aihui², Zhang Lincai², Dong Guangzhuang², Bo Wei², Ling Xiang¹

(1. Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China)

(2. Jiangsu Provincial Key Lab for Interventional Medical Devices, Huaiyin Institute of Technology, Huaian 223003, China)

Abstract: A hydrophobic Ti6Al4V (TC4) titanium alloy with multilevel roughness surface was fabricated with micro-arc oxidation and hydrothermal reaction, combined with fluorination treatment. Fourier transform infrared spectroscopy, energy dispersive spectroscopy, and field emission scanning electron microscopy (FESEM) were used to characterize the surface structures and compositions of the materials. Water contact angle measurement was used to measure the surface wetting property of the modified TC4 as well. Therefore, the construction of a superhydrophobic surface was successfully achieved by multilevel roughness structures and low surface energy treatment. Furthermore, the platelets adhesion and hemolysis assay results show that the TC4 surface after modification has superior hemocompatibility. Corrosion resistance tests before and after surface modification of the material indicate that the superhydrophobic structures on the TC4 surface could effectively reduce the contacting space between the interface of materials and the corrosive fluid and blood components, thereby weaken the interaction between material surface and the blood cells, such as platelets and red blood cells, and meanwhile could greatly improve the corrosion resistance of TC4.

Key words: TC4; surface modification; superhydrophobic surface; hemocompatibility; corrosion resistance

Corresponding author: Ye Wei, Ph. D., Associate Professor, Faculty of Mechanical and Materials Engineering, Huaiyin Institute of Technology, Huaian 223003, P. R. China, Tel: 0086-431-86231117, E-mail: weiye_ciac@126.com