

医用 Ti-6Al-4V 合金表面氟硅烷超疏水涂层的制备及生物学性能

姜久仰¹, 刘宏宇¹, 徐吉林², 张鹏², 张铁娃¹

(1. 哈尔滨医科大学附属第一医院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(2. 南昌航空大学, 江西 南昌 330063)

摘要: 采用微弧氧化技术和氟硅烷修饰在医用 Ti-6Al-4V 合金表面构建超疏水涂层。考察微弧氧化电压对涂层表面形貌及粗糙度的影响, 分析微弧氧化涂层和超疏水涂层的相组成及元素化学状态, 以探讨超疏水表面的形成机制。初步研究了超疏水试样的细胞毒性和抗菌性能。结果表明, 随着微弧氧化电压的增加, 涂层的表面粗糙度增大, 而显微结构均匀性在 440 V 最佳。经疏水处理后, 试样的表面粗糙度较微弧氧化试样有所下降, 而接触角随着电压的增加而先增大后减小, 在 440 V 时获得最大值 154.9°。微弧氧化涂层主要由锐钛矿及少量金红石 TiO₂ 相组成, 并含有大量的 -OH 和一些磷的化合物, 而超疏水试样表面存在大量的 CF₃、CF₂ 和 Si-O 基团。全氟辛基三氯硅烷通过水解和脱水反应将氟硅烷嫁接于微弧氧化涂层上而形成超疏水表面。超疏水试样属于 1 级无毒材料, 其细胞增殖率与 Ti-6Al-4V 合金无显著差异。此外, 超疏水试样还具有一定的抗菌性, 相对微弧氧化试样, 其抗菌率可达 93.03%。

关键词: 医用 Ti-6Al-4V 合金; 微弧氧化; 超疏水涂层; 细胞毒性; 抗菌性

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)06-1884-08

超疏水表面因具有优异的自清洁、防水、防腐蚀、防雪、防冻、防污染、防生物附着、抗菌等功能, 在服装纺织、生物医学、日用品与包装、建筑、交通运输工具以及微量分析等领域均具有极其广泛的应用前景和应用价值^[1-3]。尤其是近些年将超疏水表面引入到医疗器械和人造血管等生物材料中以提高其抗凝血及血液相容性^[4-6]。

基于超疏水理论和仿生学, 目前金属材料表面的超疏水性主要是通过构建微-纳阶层结构外加低表面能物质修饰来实现^[1,7]。而微-纳阶层结构可通过刻蚀^[8]、模板^[9]、电沉积^[10]、溶胶-凝胶^[11]、热处理^[12]、阳极氧化^[4]和微弧氧化^[6,13]等技术来构建。低表面能物质主要包括氟碳树脂(聚四氟乙烯)、有机硅树脂(聚二甲硅氧烷)、氟硅树脂(氟硅烷)和长链聚合物(硬脂酸)等^[1,7]。

微弧氧化是在阳极氧化基础上发展起来的一种技术。将 Ti、Mg、Al 等阀金属或其合金置于电解质水溶液中, 利用电化学方法在该材料的表面微孔中产生火花放电斑点, 在热化学、等离子体化学和电化学的共同作用下, 原位生成陶瓷膜^[14,15]。陶瓷膜层具有高的结合强度, 可有效地提高基体的耐蚀性、耐磨性和生物相容性

等^[14,15]。此外, 陶瓷膜一般呈现出“火山口”状的粗糙多孔结构, 符合超疏水表面所需的微-纳阶层结构的要求, 可用于构建超疏水表面^[6,13]。为此, 本实验采用微弧氧化技术在医用 Ti-6Al-4V 合金表面构建微-纳阶层结构, 随后使用全氟辛基三氯硅烷(一种氟硅树脂, 已有用于抗凝血方面的报道^[4,6])进行浸泡疏水处理, 最终形成超疏水表面。考察微弧氧化电压对涂层表面形貌、粗糙度及表面润湿性的影响, 并探讨超疏水表面的形成机制。针对超疏水表面的生物医学应用, 还对超疏水涂层的细胞毒性及抗菌性能进行了初步研究。

1 实验

实验所用材料为 $\Phi 16$ mm 的轧制退火态医用 Ti-6Al-4V 合金棒材(购于西安赛特金属材料开发有限公司, 成分为 6.08% Al, 4.10% V, 0.10% Fe, 0.02% C, 0.02% N, 0.001% H, 0.15% O, 余量 Ti, 质量分数)。利用线切割加工成 $\Phi 16$ mm \times 3 mm 的圆片。分别采用 400#、800#和 1200#砂纸打磨, 然后进行抛光处理。随后分别在丙酮、乙醇和蒸馏水中超声清洗 10 min。干燥后放入电解液中进行微弧氧化处理。使用哈工大

收稿日期: 2018-09-25

基金项目: 国家自然科学基金(51101085); 江西省科技计划(20151BBG70039); 黑龙江省卫生计生委科研项目(2016-023)

作者简介: 姜久仰, 男, 1980 年生, 博士生, 副主任医师, 哈尔滨医科大学附属第一医院, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话: 0451-85555044, E-mail: yang801101@sohu.com

工艺技术研究院研制的 WHD-30 型 30 kW 双向脉冲微弧氧化电源。装置主要由高压脉冲电源、不锈钢电解槽、搅拌系统和循环水冷却系统组成。试样为阳极, 不锈钢内衬作为阴极。电解液为蒸馏水配制的 9 mL/L 磷酸水溶液。在微弧氧化处理过程中电解液温度始终控制在 35 °C 以下, 处理时间为 10 min。氧化过程采用恒压模式, 工作电压分别为 320、380、440 和 500 V, 工作频率为 1000 Hz, 占空比为 45%/45%。将氧化处理后的试样用自来水冲洗, 再用超声清洗机清洗 10 min 以去除膜层表面污染物, 后自然干燥。

将微弧氧化处理的 Ti-6Al-4V 合金试样置于 0.075% 的全氟辛基三氯硅烷(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl-trichlorosilane, C₈H₄F₁₃-Si≡Cl, Alfa Aesar)乙醇溶液中浸泡 5 h 进行疏水处理, 随后置于 120 °C 干燥箱烘烤 1 h。

采用扫描电镜(SEM, QUANTA250, FEI 公司)观察膜层的表面形貌。采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCE, Germany)分析试样的相组成。采用 Axis UltraDLD 型 X 光电子能谱分析仪(XPS, FEI 公司)分析膜层中各元素的化学结合状态。采用 Nano Measurer 1.2 软件对微弧氧化涂层的孔径进行统计分析。采用 JB-6C 型粗糙度仪分析试样的表面粗糙度。采用 DSA20 型接触角测量仪(Krüß GmbH, Germany)测量试样的静态接触角。

采用 CCK-8 法评价试样的细胞毒性, 选用的细胞为人骨肉瘤细胞 MG-63。使用蒸汽灭菌器(121 °C, 30 min)对各组材料进行灭菌消毒。将各组无菌材料置于 48 孔细胞培养板中。取 1 mL 细胞浓度为 10⁴ /mL 的细

胞悬液种植在各孔材料表面, 另设阴性对照组和空白对照组。将培养板置于 37 °C、5% CO₂ 细胞培养箱中分别培养 1、3 和 5 d。通过 Multiskan Spectrum 型酶标仪(Thermo Scientific) 450 nm 处测量各孔的 OD 值, 并通过以下公式计算各组细胞增值率:

$$\text{Cell viability} = \frac{(\text{OD}_{\text{sample}} - \text{OD}_{\text{blank}})}{(\text{OD}_{\text{control}} - \text{OD}_{\text{blank}})} \times 100\% \quad (1)$$

其中 OD_{sample} 是待测试样的 OD 值, OD_{blank} 是空白对照组的 OD 值, OD_{control} 是阴性对照组的 OD 值。采用 SPSS 10.0 分析软件对数据进行统计学分析, 组间的差异采用单因素方差分析 (one-way ANOVA), $p < 0.05$ 视为显著性差异, $p < 0.01$ 视为非常显著性差异。

采用琼脂平板法对试样的抗菌性进行评价。菌种选用最常见的大肠杆菌。将 10⁶ CFU/mL 的标准菌液分别与 Ti-6Al-4V 试样、微弧氧化试样和超疏水试样置于 37 °C 恒温培养箱中共同培养 24 h, 然后对上述样品作用的细菌液稀释到 10⁴ CFU/mL, 在相同的温度和湿度下用琼脂培养 24 h, 从平皿计算菌落数。通过统计菌落数可计算出材料的抗菌率, 计算公式如下^[16]:

$$R = (C - A) / C \times 100\% \quad (2)$$

其中 R 为待测样品的抗菌率, C 为对照样品的菌落数, A 为待测样品的菌落数。

2 结果与讨论

2.1 微弧氧化电压对显微结构的影响

图 1 给出了 Ti-6Al-4V 合金表面经不同电压微弧氧化处理所获得涂层的表面形貌。随着电压的增大,

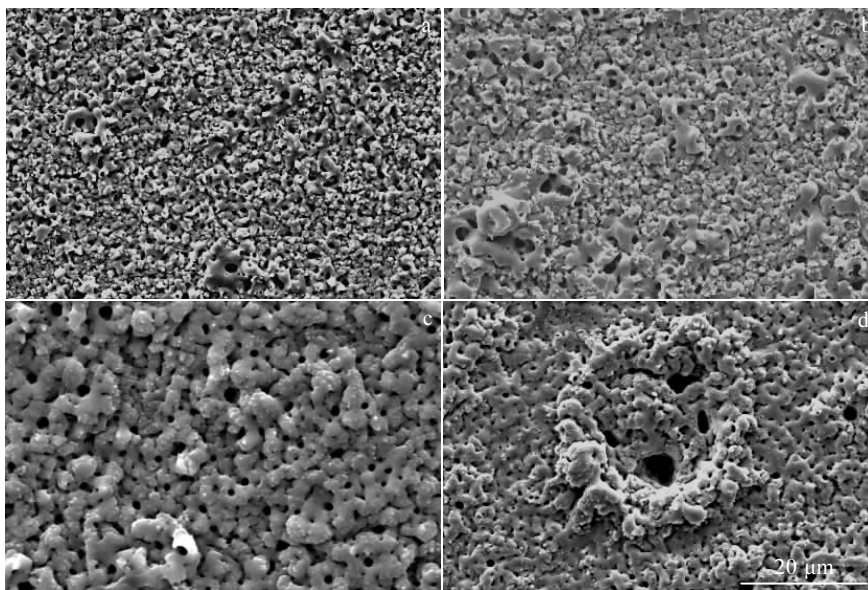


图 1 不同电压下所得微弧氧化涂层的表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of the MAO coatings prepared by different voltages: (a) 320 V, (b) 380 V, (c) 440 V, and (d) 500 V

涂层的典型微弧氧化多孔形貌越来越明显，孔径和孔形态逐渐均匀，但当电压达到 500 V 时，涂层的均匀性被严重破坏，出现了明显的“烧蚀”形貌。当电压为 320 V 时，微弧氧化放电火花为多而细小的白色火花，击穿能量密度较小，导致涂层中的孔隙数量多而孔径细小；电压增加至 380 V 时，试样表面的放电火花为白色和桔黄色共存，导致涂层表面形成了大孔径和小孔径共存的形貌。进一步增加电压至 440 V，试样表面的放电火花转变为单一的桔黄色，涂层也呈现出较为典型而均匀的“火山口”状形貌，微孔孔径为 $0.75 \pm 0.28 \mu\text{m}$ 。当电压进一步增加至 500 V 时，试样表面的放电火花为大而少的明亮桔红色火花，且单火花的放电时间也明显变长，呈现出较为明显的“过烧”现象，在涂层表面形貌中呈现出少量局部大的放电微孔(见图 1d)，这将严重影响涂层的均匀性和表面粗糙度。

Ti-6Al-4V 合金表面经不同电压处理所获得微弧氧化涂层及疏水处理试样的表面粗糙度如图 2 所示。从图中可以看出，经微弧氧化处理后，Ti-6Al-4V 合金表面的粗糙度明显增大，且随着处理电压的增加而增大。此外，微弧氧化涂层经疏水处理后，其表面粗糙度有不同程度的降低。打磨抛光后的 Ti-6Al-4V 合金的表面粗糙度 R_a 值仅为 $0.085 \pm 0.014 \mu\text{m}$ ，经疏水处理后其表面粗糙度几乎无影响；而经 320 V 微弧氧化处理后，粗糙度增加到 $0.17 \pm 0.016 \mu\text{m}$ ，再经疏水处理后粗糙度下降至 $0.15 \pm 0.017 \mu\text{m}$ ；进一步增加电压，微弧氧化涂层的粗糙度几乎呈现线性增加，440 V 时，涂层的粗糙度增大到 $0.52 \pm 0.020 \mu\text{m}$ ，而再经疏水处理后粗糙度下降至 $0.45 \pm 0.026 \mu\text{m}$ 。涂层表面粗糙度随电压的增加而增大，与涂层的表面形貌随电压变化的结果是一致的。随着电压的增加，涂层中从放电通道喷射出来的物质增加，孔径也有所增大，这必然导致涂层的

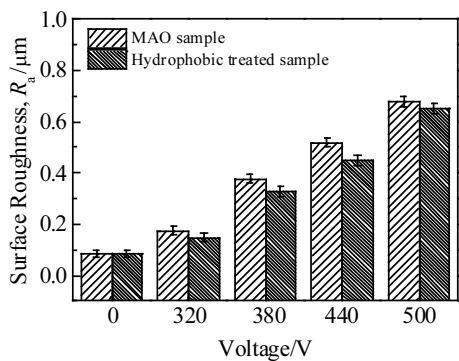


图 2 微弧氧化电压对涂层表面粗糙度的影响

Fig.2 Influence of MAO voltages on the surface roughness of the coatings

粗糙度增大，此结果与其他材料的微弧氧化处理结果也是一致的^[17]。疏水处理试样的表面粗糙度较微弧氧化涂层有所降低，说明在疏水处理过程中微弧氧化涂层表面有新物质生成。

2.2 微弧氧化电压对疏水处理试样接触角的影响

图 3 为不同微弧氧化电压处理试样经疏水处理后的接触角。试样的接触角随着电压的增加先增大后减小，在 440 V 时获得最大值为 $154.9 \pm 1.5^\circ$ 。Ti-6Al-4V 合金基体的接触角为 $95.7 \pm 1.1^\circ$ (图中未给出)，呈现出较弱的疏水性；320 V 微弧氧化试样经疏水处理后，其接触角增大至 $100 \pm 3.5^\circ$ ，继续增加微弧氧化电压，接触角逐渐增大，当微弧氧化电压为 440 V 时，接触角达到最大值。进一步增加电压至 500 V 时，试样的接触角迅速地减小至 $93.9 \pm 4.5^\circ$ ，甚至低于基体的接触角。

微弧氧化是多因素控制技术，如电压、频率、时间、电解液成分和浓度等对涂层的显微结构均能产生影响，其中在特定的电解液体系中，电压对涂层的显微结构影响是最显著的^[14,15]，因此仅研究了电压对涂层显微结构和接触角的影响。通过上述电压对涂层表面形貌和粗糙度的影响可知，当微弧氧化电压为 440 V 时，涂层中的显微结构最为均匀，其孔径为 $0.75 \pm 0.28 \mu\text{m}$ ，粗糙度为 $0.52 \pm 0.02 \mu\text{m}$ ，较为有利于作为超疏水表面的微-纳阶层结构。经疏水处理后，440 V 微弧氧化试样的接触角达到 $154.9 \pm 1.5^\circ$ ，确实超过了 150° ，实现超疏水性。而低于或者高于 440 V 时，微弧氧化涂层易出现表面粗糙度不适中或者表面显微结构的均匀性不佳等，疏水处理后，试样的接触角均小于 150° ，难于形成超疏水表面。

2.3 涂层的表面成分分析

图 4 为 440 V 微弧氧化处理试样及其疏水处理试样的 XRD 图谱。从图中可知，疏水处理后，微弧氧

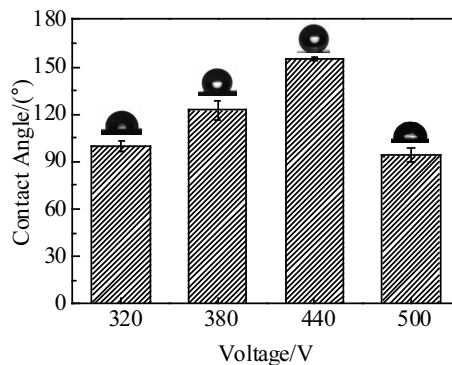


图 3 微弧氧化电压对超疏水处理试样接触角的影响

Fig.3 Influence of MAO voltages on the contact angles of the hydrophobic treated samples

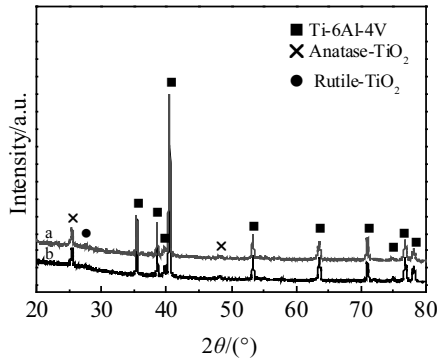


图 4 440 V 微弧氧化处理及其疏水处理试样的 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of the 440 V MAO sample (a) and its superhydrophobic sample (b)

化试样的 XRD 图谱未发生明显变化，除了 Ti-6Al-4V 基体的衍射峰外，在 $2\theta=25.4^\circ$ 和 $2\theta=27.4^\circ$ 处出现了 2 个新的衍射峰，其分别对应于锐钛矿 TiO_2 相和金红石 TiO_2 相的最强峰，且前者强度远大于后者强度，说明微弧氧化处理后，Ti-6Al-4V 合金表面形成的涂层主要是由大量锐钛矿 TiO_2 相和少量金红石 TiO_2 相组成。

为了进一步研究涂层的元素成分及其存在形式，对 440 V 微弧氧化处理试样及其疏水处理试样进行 XPS 分析，其全谱和元素精扫图谱如图 5 和图 6 所示。

从图 5 全谱中可知，微弧氧化涂层主要由 O、Ti、P 和 C 元素组成，其中 C 是大气污染物；P 是来源于微弧氧化电解液(电解液成分也参与成膜)；Ti 和 O 是主要成膜元素，微弧氧化过程中原位形成 TiO_2 。XRD 结果中只有 TiO_2 相，而无 P 的氧化物和化合物，说明 P 是以非晶态形式存在，或者是含量低于检测精度。通过对 Ti 2p、O 1s 和 P 2p 进行 XPS 精扫分析元素的存在形式。Ti 2p 图谱在 459.6 和 465.5 eV 存在 2 个峰值，分别对应于 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Ti } 2p_{1/2}$ ，均是 TiO_2 的结合能，这就说明涂层中的 Ti 是以 Ti^{4+} 形式存在^[18]。O1s 图谱可分解为 3 个峰，分别在 530.9、531.8 和 533.3 eV，结合能位置对应于 O^{2-} 、-OH 和 H_2O ^[19]，其中 H_2O 主要是表面吸附的水；-OH 的峰强度最大，说明涂层中的 O 是大部分以 -OH 形式存在，这与文献中所述锐钛矿 TiO_2 中存在大量羟基的结果是一致的^[20]； O^{2-} 主要是以氧化物或化合物形式存在。P2p 图谱可分解成 2 个峰，分别在 133.9 和 134.8 eV，结合能分别对应于孤立 P-O 四面体和焦磷酸盐或多磷酸盐^[21]。综合 XRD 和 XPS 结果可知，微弧氧化涂层主要是由 TiO_2 、-OH 和磷的复杂化合物组成。

从图 6 的全谱中可知，440 V 微弧氧化试样疏水处理后主要由 O、Ti、P、C、Si、F 元素组成，其中大量的 Si、F 是来源于全氟辛基三氯硅烷。通过对各个元素进行 XPS 精扫分析发现，Ti 2p、O 1s 和 P 2p

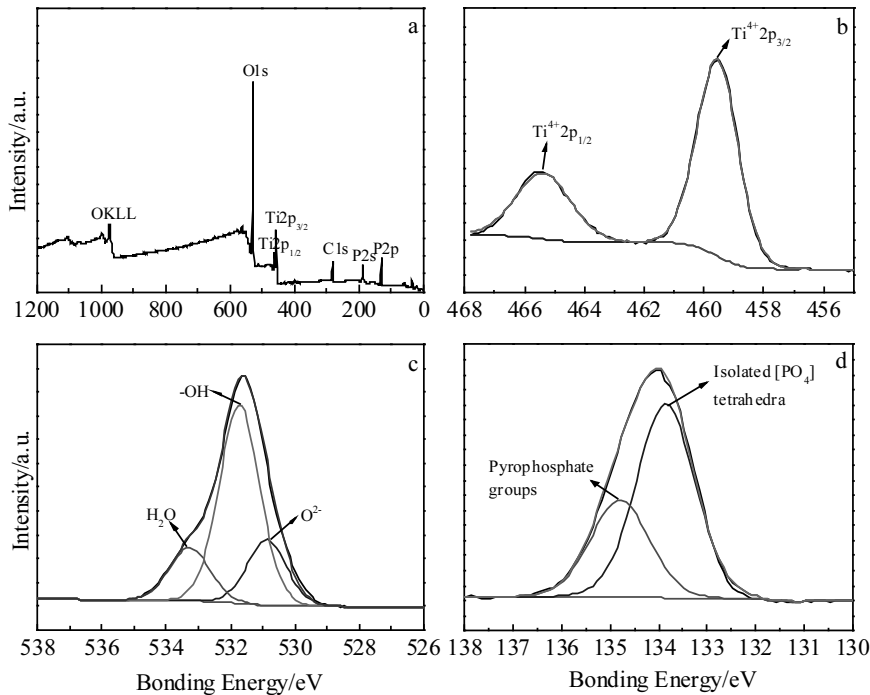


图 5 440 V 微弧氧化处理试样 XPS 全谱、Ti 2p、O 1s 和 P 2p 图谱

Fig.5 XPS spectra of MAO sample prepared at 440 V: (a) survey spectra, (b) Ti 2p, (c) O 1s, and (d) P 2p

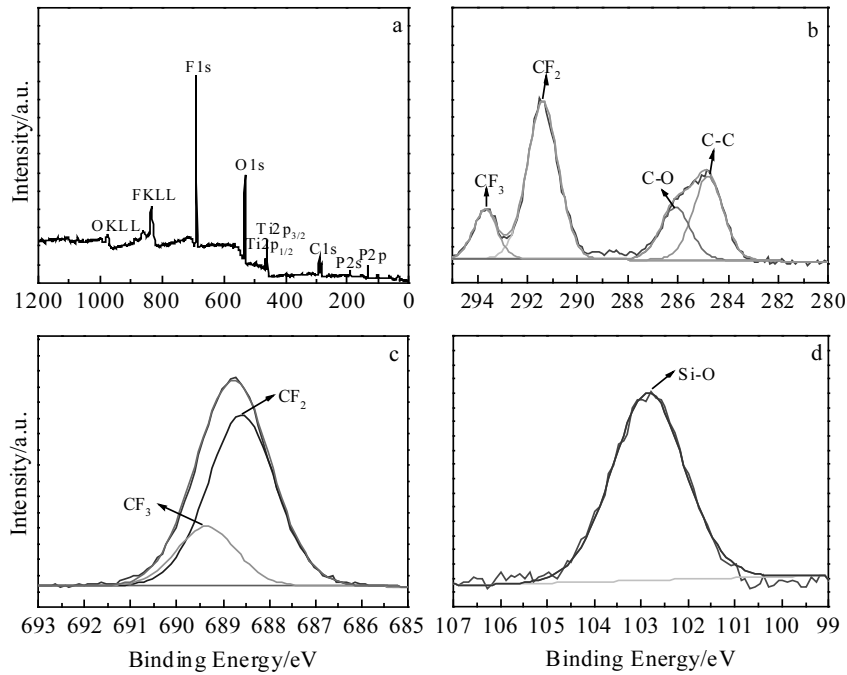


图 6 疏水处理试样的 XPS 全谱、C 1s、F 1s 和 Si 2p 图谱

Fig.6 XPS spectra of hydrophobic treated sample: (a) survey spectra, (b) C 1s, (c) F 1s, and (d) Si 2p

的精扫图谱与微弧氧化涂层的完全一致(未给出)。而 C 1s 图谱在 284.8、286.1、291.4 和 293.7 eV 存在 4 个峰,其值分别对应 C-C、C-O、CF₂ 和 CF₃ 的结合能^[22,23],其中 C-C 和 C-O 在所有 C 1s 精扫图谱中均存在,说明疏水处理后试样表面中也存在大量的 C,主要以 CF₂ 和 CF₃ 存在。F 1s 图谱可分解为 2 个峰,分别在 688.6 和 689.3 eV,结合能的位置分别对应于 CF₃ 和 CF₂^[22,23],进一步说明了 CF₃ 和 CF₂ 官能团的存在。Si 2p 图谱中只有 1 个峰值为 102.9 eV,对应于 Si-O 的结合能^[22,23]。由此可见,疏水处理试样表面存在着 Si-O、CF₃ 和 CF₂ 官能团,这应该是浸泡过程中全氟辛基硅烷(Si-C₈H₄F₁₃) 嫁接到了微弧氧化试样表面。

2.4 超疏水表面的形成机制

众所周知,形成超疏水表面需具备微-纳阶层结构和低表面能物质修饰。经微弧氧化处理后,在 Ti-6Al-4V 合金表面形成了显微结构较为均匀的微-纳阶层结构(粗糙多孔的“火山口”状结构),在其表面嫁接低表面能物质是形成超疏水的另一关键环节。本研究使用的低表面能物质是全氟辛基三氯硅烷(C₈H₄F₁₃-Si≡Cl),属于氟硅树脂,常用作疏水处理剂。将具有微-纳阶层结构的试样在其乙醇溶液中浸泡即可获得超疏水表面^[1,4,6,7,24]。因为 C₈H₄F₁₃-Si≡Cl 中的 Si-Cl 键在乙醇溶液中易发生水解反应而形成 Si-OH 键^[6,24],即 C₈H₄F₁₃-Si≡Cl 转变成 C₈H₄F₁₃-Si≡OH。XPS 结果中未发现 Cl 元素和

Si-Cl 官能团的存在,说明 Si-Cl 已完全水解。微弧氧化试样在全氟辛基三氯硅烷的乙醇溶液浸泡过程中, Si-OH 中的-OH 与微弧氧化涂层表面的-OH 可发生自组装反应,脱去 3 个 H₂O,而将-C₈H₄F₁₃ 低表面能氟化物通过 Ti-O-Si 键嫁接于涂层表面,实现低表面能物质修饰而形成超疏水表面。Ti-6Al-4V 合金超疏水表面形成示意图如图 7 所示。低表面能氟化物通过自组装脱水方式嫁接在微弧氧化涂层表面,这种化学键结合的界面结合可有效地提高氟化物与涂层的结合强度,并进一步提高超疏水表面的稳定性^[24]。根据上述分析,如氟硅树脂中的全氟癸基三乙氧基硅烷(FAS)也完全可以通过水解和脱水的应用嫁接于试样表面形成超疏水表面。事实证明,FAS 确实是一种非常好的超疏水处理剂,有大量的文献使用它进行表面修饰而获得超疏水性能^[1,7,11,12,25]。

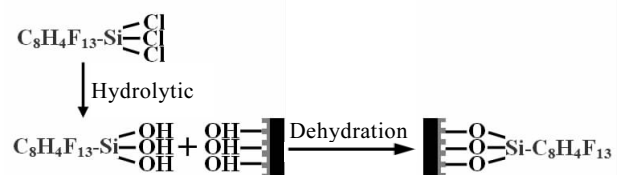


图 7 超疏水表面形成示意图

Fig.7 Schematic diagram of the formation of superhydrophobic surface

2.5 超疏水表面的细胞毒性

图 8 为 MG-63 细胞分别在 Ti-6Al-4V 基体、440 V 微弧氧化处理试样及其疏水处理试样表面培养 1、3、5 d 的细胞 OD 值和细胞增殖率。从图 8a 中可以看出，随着培养时间的延长，3 种试样表面细胞的 OD 值均非常显著的增大($P < 0.01$)，即随着时间的延长，试样表面的细胞数量非常显著地增加，其中微弧氧化处理试样在各个时间段的 OD 值均又非常显著地大于 Ti-6Al-4V 基体试样和超疏水试样($P < 0.01$)，而基体试样的 OD 值与超疏水试样的 OD 值在 3 个时间段内均无显著差异($P > 0.05$)，说明微弧氧化处理试样是最有利于细胞的增殖。另一方面，从图 7b 中也能看出，微弧氧化处理试样的细胞增殖率达到 92%，非常显著地大于 Ti-6Al-4V 基体和超疏水试样($P < 0.01$)，而基体和超疏水试样的细胞增殖率无显著差异($P > 0.05$)。此外，3 种试样的细胞增殖率均大于 75%，其细胞毒性属于 1 级无毒材料^[26]。

微弧氧化处理试样表面形成了粗糙多孔的 TiO₂ 涂层，较光滑的 Ti-6Al-4V 基体，更有利于细胞的附

着、铺展和增殖，因此微弧氧化试样的 OD 值和细胞增殖率均大于 Ti-6Al-4V 基体，这与文献结果是一致的^[27]。超疏水试样因具有超疏水性，不利于蛋白的吸附而不利于细胞的增殖，导致 OD 值和细胞增殖率显著低于微弧氧化试样，但是与 Ti-6Al-4V 基体无显著差异，且细胞增殖率大于 75%，属于 1 级无毒材料。所以经疏水处理的微弧氧化 Ti-6Al-4V 合金超疏水表面作为生物医用材料是可行的。

2.6 超疏水表面的抗菌性

Ti-6Al-4V 合金基体、440 V 微弧氧化处理试样和超疏水试样对大肠杆菌的杀菌效果如图 9 所示。从图中可以看出，与 Ti-6Al-4V 合金基体作用 24 h 后的菌液在培养箱中培养 24 h 后，培养基上长出了大量的细菌菌落(见图 9a)，统计其菌落数为 1025 ± 35 个。然而与微弧氧化处理试样作用的菌液在培养基上长出了更多的细菌菌落，数值高达 3835 ± 65 个。这主要与微弧氧化试样的表面形貌有关，微弧氧化试样表面为粗糙多孔的显微结构，非常适合细菌的生长，导致了细菌菌落数的激增。相反，与超疏水试样作用的菌液，在

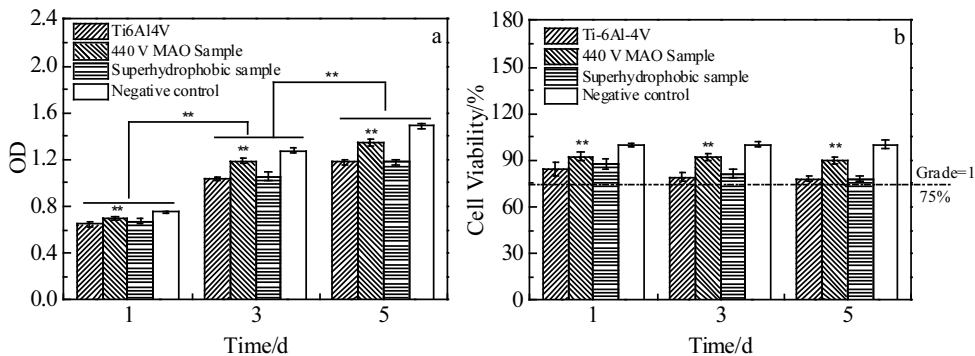


图 8 MG-63 细胞在不同处理试样表面培养 1、3、5 d 的 OD 值和细胞增殖率

Fig.8 OD values (a) and viabilities (b) of MG-63 cells cultured with different samples after 1, 3 and 5 d (** $p < 0.01$)

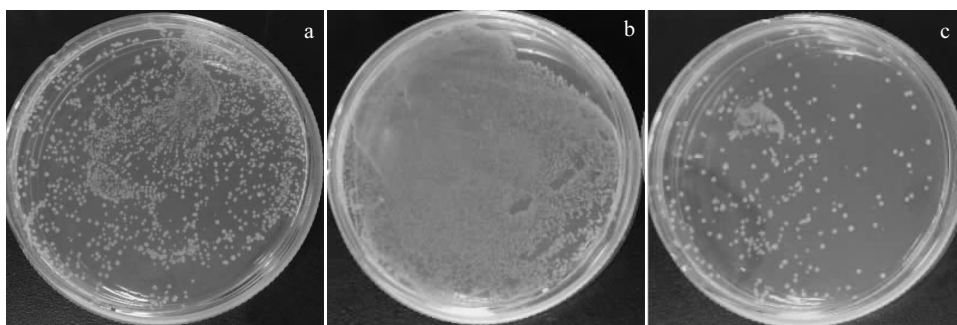


图 9 不同试样对大肠杆菌抗菌效果图

Fig.9 Photos of antibacterial performance on petridishes cultured with the different samples: (a) Ti-6Al-4V, (b) 440 V MAO sample, and (c) superhydrophobic sample

培养基上长出的细菌菌落数急剧下降, 只有 267 ± 21 个。这主要是超疏水表面的润湿性差, 不利于细菌在其表面繁殖生长, 从而起到抗菌的作用^[28]。通过计算可知, 相对 Ti-6Al-4V 基体, 超疏水试样对大肠杆菌的抗菌率为 73.95%, 而相对微弧氧化试样的抗菌率可达到 93.03%, 说明超疏水试样具有较高的抗菌性能, 是一种非常有潜力的生物医用材料。

3 结 论

1) 采用微弧氧化技术可在医用 Ti-6Al-4V 合金表面构建粗糙多孔的微-纳阶层结构, 再经全氟辛基三氯硅烷乙醇溶液浸泡可获得超疏水表面。

2) 随着微弧氧化电压的增加, 涂层表面粗糙度增大, 疏水处理后的接触角先增大后减小, 在 440 V 获得最大值。

3) 超疏水试样的微弧氧化涂层主要由锐钛矿 TiO_2 及少量金红石 TiO_2 相组成, 并含有大量的 -OH 和一些 P 的化合物。低表面能的氟硅烷通过水解和脱水反应嫁接于微弧氧化涂层表面而形成超疏水层。

4) 超疏水试样具有良好的细胞相容性, 并对大肠杆菌具有一定的抗菌性, 是一种非常有潜力的生物医用材料。

参考文献 References

- [1] Liu Kesong, Tian Ye, Jiang Lei. *Prog Mater Sci*[J], 2013, 58(4): 503
- [2] Ma Guojia(马国佳), Liu Xing(刘 星), Zhang Wei(张 伟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(6): 1866
- [3] Mohamed A M A, Abdullah A M, Younan N A. *Arab J Chem* [J], 2015, 8(6): 749
- [4] Yang Y, Lai Y, Zhang Q *et al. Colloid Surface B*[J], 2010, 79: 309
- [5] Sun T, Tan H, Han D *et al. Small*[J], 2005, 1(10): 959
- [6] Jiang J Y, Xu J L, Liu Z H *et al. Appl Surf Sci*[J], 2015, 347: 591
- [7] Xue C H, Jia S T, Zhang J *et al. Sci Technol Adv Mater*[J], 2010, 11: 33 002
- [8] 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
- [9] Qu M, Zhao G, Wang Q *et al. Nanotechnology*[J], 2008, 19: 55 707
- [10] Zhang X, Shi F, Yu X *et al. J Am Chem Soc* [J], 2004, 126: 3064
- [11] Chen Puqi, Yu Bin, Pang Yan *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2016, 45(S1): 299
- [12] Xu B, Cai Z. *Appl Surf Sci*[J], 2008, 254: 5899
- [13] Gnedkov S V, Egorin V S, Sinebryukhov S L *et al. Surf Coat Technol*[J], 2013, 232: 240
- [14] Yerokhin A L, Nie X, Leyland A *et al. Surf Coat Technol*[J], 1999, 122(2-3): 73
- [15] Wang Y, Yu H, Chen C *et al. Mater Design*[J], 2015, 85: 640
- [16] Wang Shuai(王 帅), Yang Chunguang(杨春光), Xu Dake(徐大可) *et al. Acta Metall Sin*(金属学报)[J], 2014, 50(12): 1453
- [17] Xu Jilin, Liu Fu, Luo Junming *et al. J Mater Sci Technol*[J], 2013, 29(1): 22
- [18] Leitao E, Barbosa M A, Groot K. *J Mater Sci-Mater M*[J], 1997, 8(7): 423
- [19] Li S J., Yanga R, Niinomi M *et al. Biomaterials*[J], 2004, 25(13): 2525
- [20] Han Y, Chen D, Sun J *et al. Acta Biomater*[J], 2008, 4(5): 1518
- [21] Schreckenbach J P, Marx G, Schlottig F *et al. J Mater Sci-Mater M*[J], 1999, 10(8): 453
- [22] Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E *et al. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*[M]. Eden prairie, Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, 1992
- [23] Beamson G, Briggs D. *High Resolution XPS of Organic Polymer-the Scienta ESCA300 Database*[M]. Chichester: Wiley, 1992
- [24] Ou J, Liu M, Li W *et al. Appl Surf Sci*[J], 2012, 258(10): 4724
- [25] Saengkaew J, Le D, Samart C *et al. Appl Surf Sci*[J], 2018, 462: 164
- [26] Liu R, Memarzadeh K, Chang B *et al. Sci Rep*[J], 2016, 6: 29 985
- [27] Wang L, Shi L, Chen J *et al. Mater Lett*[J], 2014, 116: 35
- [28] Jin C, Jiang Y, Niu T *et al. J Mater Chem*[J], 2012, 22: 12 562

Preparation and Biological Properties of the Fluoroalkyl Silane Superhydrophobic Coatings on Biomedical Ti-6Al-4V Alloy

Jiang Jiuyang¹, Liu Hongyu¹, Xu Jilin², Zhang Peng², Zhang Tiewa¹

(1. The First Affiliated Hospital of Harbin Medical University, Harbin 150001, China)

(2. Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: The superhydrophobic coatings were prepared on the surface of biomedical Ti-6Al-V alloy by micro-arc oxidation (MAO) and surface modification of fluoroalkyl silane. The effect of voltages on surface morphologies and roughness of the coatings was investigated, and the phase composition and element chemical state of the MAO and hydrophobic treated samples were analyzed to discuss the formation mechanism of the superhydrophobic coating. At the same time, the cytotoxicity and antibacterial property of the superhydrophobic samples were also preliminarily evaluated. The results show that the surface roughness of the coatings increases with increasing the voltages, and the microstructure uniformity of the coatings is optimum at 440 V. After superhydrophobic treatment, the surface roughness of samples decreases slightly compared to that of the MAO samples, and the contact angles of the samples increase first, and then decrease with increasing the voltages, reaching the maximum value of 154.9° at 440 V. The MAO coating is mainly composed of anatase TiO₂ phase and a little rutile TiO₂ phase with a large number of -OH and some phosphorus compounds. While the surface of the superhydrophobic coating contains a large number of CF₃, CF₂ and Si-O groups. The fluoroalkyl silane is grafted onto the MAO coating through the hydrolytic reaction and dehydration reaction to form the superhydrophobic surface. The superhydrophobic sample belongs to Class 1 non-toxic material, and the cell viability of the superhydrophobic sample has no significant difference from that of Ti-6Al-4V alloy. Moreover, the superhydrophobic sample also has certain antibacterial property, and the antibacterial rate can be up to 93.03% compared to that of the MAO treated sample.

Key words: biomedical Ti-6Al-4V alloy; micro-arc oxidation; superhydrophobic coating; cytotoxicity; antibacterial property

Corresponding author: Liu Hongyu, Ph. D., Professor, The First Affiliated Hospital of Harbin Medical University, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-85555817, E-mail: hylu1963@163.com