

doi: 10.11835/j.issn.1000-582X.2013.07.013

纯镁表面硬脂酸自组装膜处理工艺及其性能

乔丽英, 高家诚, 王 勇, 谢奉好, 胡 德

(重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘 要:为改善镁金属在生理环境中的腐蚀行为与生物活性,采用硬脂酸对纯镁表面进行有机自组装膜改性研究。有机改性前,先对试样进行 3 种不同的前处理:酸碱处理、热处理和碱热处理;通过正交试验优选最佳的预处理方法、硬脂酸溶液浓度和处理时间。对不同预处理和硬脂酸改性后的试样进行电化学行为分析,并对最佳工艺改性前后的试样进行了静态水接触角的测量及仿生溶液(SBF)浸泡试验分析,跟踪测试 SBF 溶液的 pH 值及镁离子浓度变化,利用扫描电子显微镜(SEM-EDS)观察 SBF 中浸泡后的试样表面形貌,并分析其表面成分。试验结果表明:以热处理为前预理方式,在 0.5 mol/L 硬脂酸乙醇溶液中浸泡 1.5 h 的试样耐蚀性最优,该膜层改变了材料表面的润湿性,使其与水的接触角增大,并明显降低了材料的腐蚀速度及提高了其生物活性。

关键词:纯镁;硬脂酸;自组装;腐蚀性能;生物活性

中图分类号:TG146; TG178 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-582X(2013)07-074-05

Technology and performance of stearic acid SAMs on pure magnesium

QIAO Liying, GAO Jiacheng, WANG Yong, XIE Fengyu, HU De

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The surface-treatment of self-assembled monolayer(SAMs)of stearic acid on pure magnesium is studied to improve the bioactivity and corrosion resistance of pure Mg. Three pre-treatment methods(HCl-NaOH treatment, alkali-heat treatment and heat treatment)are used before SAMs treatment is carried out in stearic acid. The orthogonal test is performed to select the best pre-treatment method, concentration of solution and soaking time. The electrochemical properties of samples with different pre-treatment are tested. The water contact angles of samples with and without SAMs treatment are studied. Samples are also immersed in simulated body fluid(SBF), the pH varieties of the solution and the concentration of Mg ion in SBF is tested to evaluate the corrosion resistance of SAMs, and surface morphology and composition analysis of samples are characterized by the scanning electron microscope with energy dispersive spectrometer(SEM-EDS). The results show that the sample with heat pre-treatment soaked into 0.5 mol/L stearic acid/ethanol solution for 1.5 hours has the best corrosion resistance. SAMs change the hydrophilic nature of samples and the contact angle with water significantly increases. Also SAMs decrease the corrosion rate of magnesium and samples with SAMs show better bioactivity than untreated magnesium.

Key words: self-assembled monolayer; magnesium; stearic acid; technology; corrosion; bioactivity

镁及镁合金在生物医用材料领域的潜在应用前景近年来引起了研究者的兴趣^[1-3]。主要缘于镁及镁合金与常用金属生物材料相比,与人体骨组织有更为相近的力学性能和优良的生物相容性;且镁与人体健康密切相关,能够加强骨骼强度^[4]。另外,利用镁及合金的易腐蚀性,将其发展成为可降解金属植入材料,可免除金属惰性生物材料长期存留体内所导致炎症和二次手术的烦恼,使镁基生物材料具有诱人的发展前景。

由于镁基材料腐蚀速率过快,而新骨长成速度慢,康复期较长,即降解速度需要控制,另外镁基材料的生物活性也不理想尚需改善^[5-6]。有机物质形成的自组装单分子膜改性技术(SAMs)是近年来发展的材料表面生化改性的新方法;SAMs成膜分子的头基与基材表面通过化学键链接,形成紧密而有序的二维单分子膜层,末端基团如 $-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{PO}_4\text{H}_2$, $-\text{COOH}$ 等,能使膜层具有特殊的物理化学性质和功能^[7-9]。笔者利用硬脂酸对纯镁表面进行有机自组装单分子膜改性处理,探讨改性的工艺以及改性层对材料腐蚀行为和生物活性的影响,为改善镁金属在生理环境中的腐蚀行为和生物活性提供借鉴。

1 试验材料及方法

1.1 试样前处理

将纯度为 99.99% 的铸态纯镁(4N-Mg)切割成 20 mm×10 mm×5mm 的长方体,以水砂纸打磨至 800#,试样分别于乙醇和蒸馏水中超声清洗,将试样分成 3 组,分别进行 3 种预处理:①酸蚀碱液预处理(HCL-NaOH),即在 3% 的盐酸中清洗 10s 后放入 1mol/L 的 NaOH 水溶液中浸泡 1h,取出后用蒸馏水清洗。②碱热预处理(Alkali-heat)^[10],即试样浸泡于过饱和 NaHCO₃-MgCO₃ 混合溶液中 24h,干燥后在 773K 保温 10h。③热预处理(Heat),即试样放在 773K 保温 10h,然后用蒸馏水清洗干燥。

1.2 正交试验

以预处理方式,硬脂酸乙醇溶液浓度和试样浸泡时间为因素进行 L₉(3³)正交试验。硬脂酸溶液浓度分别为 0.01,0.10,0.50mol/L;浸泡时间分别为 1,1.5,2 h。

将 SAMs 处理后的试样在 SBF 溶液中浸泡 3d,根据溶液的 pH 值变化进行评分,优选工艺方案。SBF 溶液中离子的种类和浓度见表 1。

表 1 仿生体液中离子的种类和浓度 mmol/L

种类	浓度
Na ⁺	142.0
K ⁺	5.0
Mg ²⁺	1.5
Ca ²⁺	2.5
Cl ⁻	147.8
HCO ₃ ⁻	4.2
HPO ₄ ⁻	1.0
SO ₄ ²⁻	0.5

1.3 改性材料性能分析

1) 动电位扫描测试。对试样进行动电位扫描以评价硬脂酸改性试样的腐蚀抗力。设备为 LKII98B (Tianjin Lanlike chemical and electron high technology Co., LTD) 电化学测试工作站。测试是在 SBF 溶液中由传统的三电极系统进行,辅助电极和参比电极分别为铂电极和饱和甘汞(SCE)。

2) 静态水接触角的测量。用滴液测量 SAM 处理前后试样表面的水接触角(Future Digital Sicitific Ascias Inc)。滴液法为 30 s 内测定的表面膜层液滴接触角,反映了 SAM 膜层-空气界面的亲水性。试验用精度为 0.1 μL 的微量注射器吸取 5μL 蒸馏水滴于试样表面,在显微镜(10×)下读数并拍照观察液滴轮廓。每个样品表面重复 5 次测试并计算平均值。

3) 仿生溶液浸泡试验。根据正交试验优选出的工艺进行改性处理,并将改性前后的试样放入 SBF 中浸泡,以 10 mm²/mL 的试样表面积和溶液体积比进行,测量 SBF 溶液 pH 值的变化,每隔 2 d 换液。用原子吸收光谱分析浸泡未处理和热有机处理试样 SBF 溶液中 7 d 后的镁离子浓度(此 2 组未换溶液)。采用扫描电子显微镜 SEM-EDS(Amray-X2000, 20 kV; XL30-TMP, 20 kV)对 SBF 溶液浸泡试样的表面形貌和元素组成进行观察分析。

2 试验结果与分析

2.1 正交试验结果和分析

以 pH 值变化为标准,对正交实验组进行分析。pH 变化越小评分越低,其抗腐蚀性能越好。图 1 为各因素水平值对因数水平性能的影响。从 3 种预处

理的效果来看,经过热处理的最佳,HCl-NaOH 处理的最差;硬脂酸溶液的浓度越高,试样的抗腐蚀性就越好,表明浓度越高越有利于吸附成膜,膜层形成的时间 1.5h 最优,不同处理时间结果差别较小。各影响因素的极差分析表明,影响因素的重要性排序

为:硬脂酸的浓度 > 预处理方法 > 硬脂酸溶液中浸泡时间。根据以上分析,可以得出本实验的最优处理工艺是:以热处理为预处理方式、在 0.5 mol/L 硬脂酸溶液中浸泡 1.5 h。

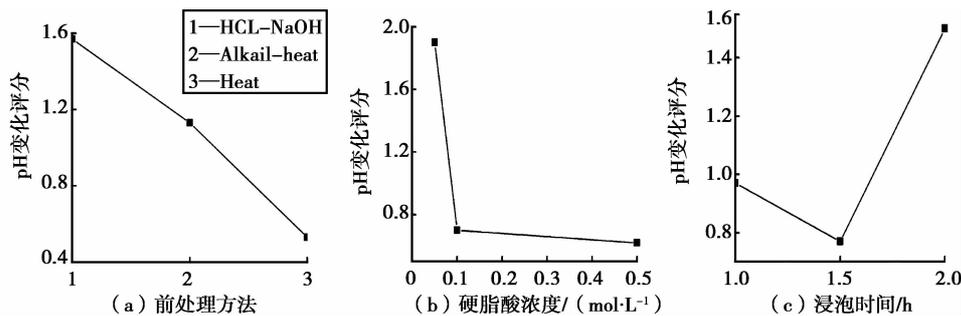


图 1 各因素水平对抗腐蚀性能的影响

就不同的前处理方法而言,在热处理和碱热处理后,试样表面均由 MgO 组成^[10],但热处理后的试样表面较光滑;在 HCl-NaOH 处理后试样表面是光亮而整洁的 Mg。根据已有的报道^[11],脂肪酸和金属组装时可以由金属离子与 -COO⁻ 之间形成离子键合,由此,硬脂酸能够由 Mg²⁺ 和 -COO⁻ 之间的离子键合而结合在基体表面,而羧酸电离产生的 H⁺ 则可能与镁表面的 O 或 -OH 结合;而 HCl-NaOH-SAM 与基底弱的键连接导致了较弱的腐蚀抗力。

2.2 动电位扫描结果

由动电位极化方法测得的试样在 SBF 溶液中腐蚀电流密度见表 2。结果表明,SAMs 处理明显提高了试样在 SBF 中的腐蚀抗力。其中,腐蚀电流密度最大的是未经处理的纯镁(0.12 mA/cm²),而腐蚀电流密度最低的是热-有机处理试样(0.026 mA/cm²),约为纯镁的 1/5;HCl-NaOH-SAM 处理的试样在自组装处理组中最高,表明对于硬脂酸自组装膜,HCl-NaOH 前处理对于形成耐蚀性的有机膜层效果不佳。

为了衡量该自组装膜的缓蚀效果,通过式(1)来计算有机改性处理的缓蚀效率 η ^[12]:

$$\eta = (I_{\text{corr}}^0 - I_{\text{corr}}) / I_{\text{corr}}^0, \quad (1)$$

式中: I_{corr}^0 、 I_{corr} 分别为未处理和组装了 SAMs 的试样的腐蚀电流密度。

经过热自组装改性的试样缓蚀效率可达 78.3%。

表 2 试样电化学腐蚀速率表 mA/cm²

试样	电流密度
Untreated	0.12
Alkali-heat	0.062
Heat	0.059
HCl-NaOH-SAM	0.089
Alkali-heat-SAM	0.053
Heat-SAM	0.026

2.3 接触角测量结果

接触角的测量结果如图 2 和表 3 所示,从表中数据可以看出,热处理后试样表面接触角略有减小,在热-有机处理后试样的接触角增大明显,说明此硬脂酸膜明显改变了材料的表面状态,使其具有疏水性能。

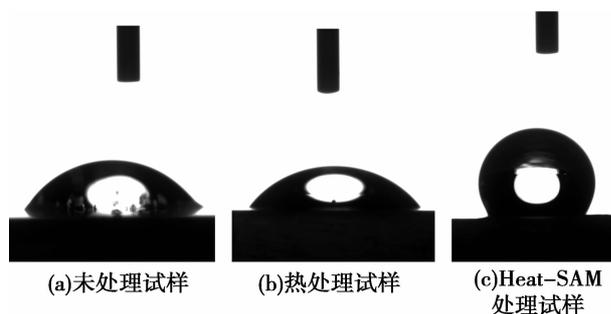


图 2 材料的静态水接触角

表 3 试样的静态水接触角 (°)

试样	1	2	3	4	5	平均
Heat-SAM	101.4	114.7	112.3	122	115	113.1
Heat	54.9	71.7	63	58.8	59	61.5
Untreated	62.9	74.4	62.1	60.6	67.9	65.6

由前述分析,硬脂酸通过 Mg^{2+} 和 $-COO^-$ 的离子键合在基体表面结合,那么 SAM 的尾基即为疏水的烷链,它改变了试样表面的润湿性,形成了疏水的表面状态,从而提高了材料的耐腐蚀性。

2.4 仿生溶液浸泡结果和分析

2.4.1 浸泡试样的 SBF 溶液 pH 变化

浸泡试样的 SBF 溶液 pH 变化如图 3 所示,在浸泡的最初 2d, SAMs 处理的试样所在的 SBF 溶液 pH 变化较未经有机处理组的试样变化缓慢,显示出较好耐蚀性; SBF 换液以后各组试样的腐蚀速率相比前 2d 均变缓慢,这可能是由于试样表面腐蚀物的沉积和阻隔作用,各组差异减小。

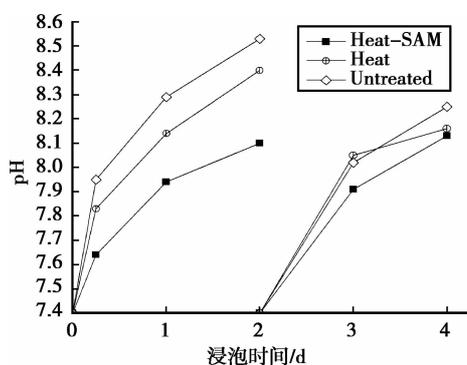


图 3 SBF 溶液 pH 值随时间的变化

2.4.2 SBF 溶液的离子浓度

原子吸收光谱方法测得的 SBF 溶液中 Mg^{2+} 浓度如表 4 所示,经过热有机改性试样的 SBF 溶液 Mg^{2+} 浓度最低,仅为 66 mg/L,而未经处理的 SBF 溶液 Mg^{2+} 浓度达到 92 mg/L,这与前面 pH 变化和电化学腐蚀速率结果一致,显示出 SAMs 有利于材料耐蚀性提高。

对于相对均匀的腐蚀形式,可以根据镁离子浓度变化采用腐蚀的深度指标来计算腐蚀速度。将金属失重腐蚀速度换算为腐蚀深度的公式,每年的腐蚀深度 (CR , mm/y) 就可按下式计算^[13]:

$$CR = 8.76 \times 10^4 W / StD, \quad (2)$$

$$W = (K_n - K_{n-1})V \times 10^{-3}, \quad (3)$$

式中: W 为腐蚀失重, g; S 为试样原始表面积, cm^2 ; t 为两次测量镁离子浓度间隔时间, h; D 为试样密度, $1.738 g/cm^3$; V 为 SBF 体积, L; K 为溶液中镁离子

浓度, mg/L。

根据离子浓度变化,由公式(4)可计算单位面积每天镁的腐蚀质量 M ($mg/(cm^2 \cdot d)$)。

$$M = (K_n - K_{n-1})V / St, \quad (4)$$

式中: t 为两次测量镁离子浓度间隔时间, d。

从表 4 可以看出, 4N-Mg 的耐腐蚀性能已经在较高的水平上,热有机处理后可使其腐蚀速度明显降低,腐蚀深度由 0.17 mm/y 降至 0.09 mm/y。

表 4 SBF 溶液中的镁离子浓度变化及腐蚀速率

试样	Blank	Untreated	Heat-SAM
$Mg^{2+}/(mg \cdot L^{-1})$	36	92	66
腐蚀深度 $CR/(mm \cdot y^{-1})$	—	0.17	0.09
腐蚀质量 $M/(mg \cdot cm^{-2} \cdot d^{-1})$	—	0.08	0.04

2.4.3 SBF 浸泡后试样表面的形貌和成分分析

将未处理纯镁浸泡于 SBF 中,立刻有少量气泡析出,在扫描电镜下观察到 7d 时表面已形成大小不等的腐蚀坑,也有不均匀的白色粒状物分布(见图 4(a)),在放大的形貌照片(见图 4(b))下还可以看到深浅不同的网状分布的裂纹。与未处理的纯镁不同,由于自组装膜提高了试样的抗腐蚀性,试样显示了较慢的腐蚀速度,Heat-SAM 试样浸泡初期只有极少气泡慢慢产生,吸附在试样表面。在扫描电镜下观察到 7d 时试样显示出较为均匀的腐蚀形貌,表面有微小的点蚀痕迹和白色半球状物,以及由于 Heat-SAM 处理后形成的网状裂纹(见图 4(b))。总体来说,4N-Mg 显示了相对较均匀的腐蚀过程,表明其具有较高的抗腐蚀能力,而 SAMs 处理进一步提高了材料的腐蚀抗力。

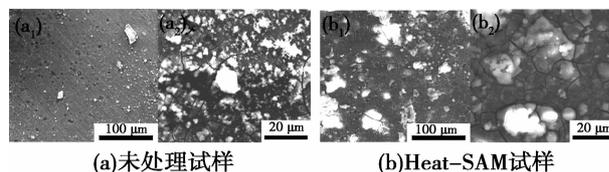


图 4 试样在 SBF 浸泡 7d 后的 SEM 表面形貌

试样在 SBF 溶液中浸泡 7d 后表面成分的 EDS 分析结果如表 5 所示。由于通过区域分析各区间成分差别不大,因此将区域分析的表面成分结果平均后列于表 5。可以看出,试样改性处理前后的表面成分均主要由 C、O、Mg、P、Ca 组成,改性试样上还有少量的 Na 和 Cl 元素;但各元素所占的百分比差别明显,尤其是 P、Ca 元素的含量, SAMs 改性试样表面 P、Ca 元素含量更高,质量百分比分别约为 10% 和 12%,而未改性试样基体上还未达到 3%。

从 EDS 分析结果来看, SAMs 处理试样在 SBF 浸泡过程中 Ca、P 元素增加速度比未改性纯镁明显更高, 显示出更好的生物活性。

表 5 在 SBF 中浸泡 7d 的试样表面成分 %

试样	C	O	Na	Mg	P	Cl	Ca
Untreated	6.23	13.43	—	76.17	2.21	—	1.96
Heat-SAM	6.26	43.20	0.72	28.19	9.87	0.42	11.88

自组装膜对试样的生物活性的影响, 目前已有报道—COOH, —PO₄H₂ 等官能团能诱导钙磷盐的形成, 但—CH₃ 对生物活性影响不明显^[14-15]。根据前述分析, 本方法获得的自组装膜尾基应为—CH₃, 试验结果所显示的促进碳酸盐或磷酸盐的沉积作用, 考虑可能是由于 SAMs 提高了材料的腐蚀抗力, 从而降低了环境中的 Mg²⁺ 浓度。根据 Mg²⁺ 对钙磷盐沉积影响的报道^[16-17], 认为过高浓度的镁会阻碍或者延迟 Ca—P 相的形核和长大, 即 SAMs 抑制了镁离子的析出, 从而有利于碳酸盐或磷酸钙盐的沉积, 具体还需要更进一步的研究。

3 结 论

1) 正交试验表明, 本实验条件下最佳处理工艺为: 以热处理为预处理方式, 在 0.5 mol/L 硬脂酸溶液中浸泡 1.5h。影响性能的主要因素为硬脂酸的浓度和预处理方法, 在镁表面形成光滑的 MgO 层有利于硬脂酸自组装膜的形成。

2) 硬脂酸自组装膜对试样的抗腐蚀行为有较大的影响, 尤其是热-有机处理试样显示了较好的抗腐蚀行为, 其电流密度最低 (26 μA/cm²), 缓蚀效率可达 78.3%, 腐蚀速度由 0.17 mm/y 降为 0.09 mm/y。

3) 经硬脂酸自组装改性处理的试样呈现了更为均匀的腐蚀, 并且较快地使 P、Ca 元素沉积在试样表面, 显示出改性处理有利于材料生物活性的改善。

参考文献:

[1] Staigera M P, Pietak A M, Huadmai J, et al. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review[J]. *Biomaterials*, 2006, 27(9): 1728-1734.

[2] Witte F. The history of biodegradable magnesium implants: a review[J]. *Acta Biomaterialia*, 2010(6): 1680-1692.

[3] Xin Y, Hu T, Chu P K. In vitro studies of biomedical magnesium alloys in a simulated physiological environment: a review[J]. *Acta Biomaterialia*, 2011, 7(4): 1452-1459.

[4] Okuma T. Magnesium and bone strength [J]. *Nutrition*, 2001, 17:679-680.

[5] Kirkland N T, Lespagnol J, Birbilis N, et al. A survey of bio-corrosion rates of magnesium alloys [J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(2): 287-291.

[6] Liu G Y, Hu J, Ding Z K, et al. Bioactive calcium phosphate coating formed on micro-arc oxidized magnesium by chemical deposition [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(6): 2051-2057.

[7] Abraham U. Formation and structure of self-assembled monolayer [J]. *Chemical Reviews*, 1996, 96 (4): 1533-1554.

[8] Majewski P J, Allidi G. Synthesis of hydroxyapatite on titanium coated with organic self-assembled monolayers [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2006, 420 (1/2): 13-20.

[9] Ferretti S, Paynter S, Russell D A, et al. Self-assembled monolayers: a versatile tool for the formulation of bio-surfaces [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2000, 19(9):530-540.

[10] Li L C, Gao J C, Wang Y. Evaluation of cyto-toxicity and corrosion behavior of alkali-heat-treated magnesium in simulated body fluid [J]. *Surface and Coating Technology*, 2004, 185(1):92-98.

[11] Oberg K, Persson P, Shchukarey A, et al. Comparison of monolayer films of stearic acid and methyl stearate on an Al₂O₃ surface [J]. *Thin Solid Films*, 2001, 397(1/2):102-108.

[12] Vracar L M, Drazi D M. Adsorption and corrosion inhibitive properties of some organic molecules on iron electrode in sulfuric acid [J]. *Corrosion Science*, 2002, 44(8): 1669-1680.

[13] 李长青, 杜翠薇. 腐蚀试验方法及监测技术 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2007.

[14] Ma C L, Lu H B, Wang R Z, et al. Comparison of controlled crystallization of calcium phosphates under three kinds of monolayers [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1997, 173(1/2):141-149.

[15] Tanahashi M, Matsuda T. Surface functional group dependence on apatite formation on self-assembled monolayers in a simulated body fluid [J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1997, 34(3):305-315.

[16] Kibalczyk W, Christoffersen J, Christoffersen M R, et al. The effect of magnesium ions on the precipitation of calcium phosphates [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1990, 106(2/3): 355-366.

[17] TenHuisen K S, Brown P W. Effects of magnesium on the formation of calcium-deficient hydroxyapatite from CaHPO₄ · 2H₂O and Ca₄(PO₄)₂O [J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1997, 36(3): 306-314.