

表面功能化

镁合金表面可降解涂层的制备及其性能

洪柳, 梁雪, 魏玮, 李小杰, 刘晓亚

(江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: **目的** 研究生物医用镁合金表面可降解涂层的制备, 并对其制备条件、防腐蚀性能, 体外降解性、细胞毒性等进行表征。**方法** 首先合成功能单体 7-(2-甲基丙烯酰氧基乙氧基)-4-甲基香豆素 (MAC) 和 2-亚甲基-1,3-二氧杂环庚烷 (MDO), 选择乙酸乙烯酯 (VAc) 作为共聚单体, 通过自由基开环聚合合成可降解聚合物 P(MAC-VAc-MDO) (PMVO)。将 PMVO 溶于二氯甲烷中并利用浸涂法在 AZ31 镁合金表面制备可降解涂层, 探究不同制备条件 (不同浸涂次数、不同聚合物浓度和不同环境温度) 对涂层的膜厚、单位面积膜重以及水接触角的影响, 并选择最佳涂层制备条件。采用动电位极化曲线测试对涂层的防腐蚀性能进行表征, 可降解涂层的体外降解性和细胞毒性通过模拟体外降解实验和细胞实验进行表征。**结果** 当浸涂次数为 3 次、聚合物质量浓度为 30 mg/mL、环境温度为 40 °C 时, 浸涂法制备的涂层均匀致密, 此时该涂层具有良好的防腐蚀性能, 模拟体外降解实验证明涂层样品浸泡后的 pH 和镁离子浓度与裸镁相比均有所下降, 浸提液细胞毒性实验证明涂层的降解产物无毒。**结论** 通过自由基开环聚合成功制备聚合物 PMVO, 并通过浸涂法制备镁合金表面可降解涂层, 通过实验证明最佳条件下制备的涂层具有良好的防腐蚀性能、生物可降解性以及细胞毒性。

关键词: 镁合金; 生物可降解涂层; 2-亚甲基-1,3-二氧杂环庚烷; MDO; 自由基开环聚合; 浸涂法

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)11-0151-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.11.016

Preparation and Properties of Biodegradable Coating on Magnesium Alloy

HONG Liu, LIANG Xue, WEI Wei, LI Xiao-jie, LIU Xiao-ya

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT: The work aims to study the preparation of biodegradable coatings on biomedical magnesium alloys, and characterize their preparation conditions, corrosion resistance, in vitro degradation and cytotoxicity. Firstly, functional monomer 2-methylene-1,3-dioxane (MDO) and 7-(2-methacryloxyethoxy)-4-methyl coumarin (MAC) were synthesized and vinyl acetate (VAc) was selected as copolymers to synthesize degradable polymer P (MAC-VAc-MDO) (PMVO) through free radical ring-opening polymerization. Then, the PMVO polymer was dissolved in dichloromethane and the degradable coatings were

收稿日期: 2020-07-27; 修订日期: 2020-09-07

Received: 2020-07-27; Revised: 2020-09-07

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51573073)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51573073)

作者简介: 洪柳 (1994—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为镁合金表面功能涂层材料。

Biography: HONG Liu (1994—), Female, Master, Research focus: functional surface coating on magnesium alloy.

通讯作者: 刘晓亚 (1958—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为大分子自组装和功能涂层研究。邮箱: lxy@jiangnan.edu.cn

Corresponding author: LIU Xiao-ya (1958—), Female, Doctor, Professor, Research focus: macromolecular self-assembly and functional coating. E-mail: lxy@jiangnan.edu.cn.

引文格式: 洪柳, 梁雪, 魏玮, 等. 镁合金表面可降解涂层的制备及其性能[J]. 表面技术, 2020, 49(11): 151-160.

HONG Liu, LIANG Xue, WEI Wei, et al. Preparation and properties of biodegradable coating on magnesium alloy[J]. Surface technology, 2020, 49(11): 151-160.

prepared on AZ31 magnesium alloy surface via dip-coating. The effects of different preparation conditions (dipping times, concentration and temperature) on the thickness, mass and water contact angle of the coatings were investigated and the optimum preparation conditions were chosen. The polarization curves were utilized to characterize the corrosion resistance of the coatings. The in vitro degradation performance and cell cytotoxicity of the degradable coatings were characterized by simulated degradation experiments and cell experiments. When the dipping times were 3, the concentration of polymer solution was 30 mg/mL, and the temperature was 40 °C, the coating prepared by dipping method was uniform and compact, and had good corrosion resistance. The simulated in vitro degradation experiments showed that the pH and magnesium ion concentration of the coating sample after immersion decreased compared with the bare magnesium. Cytotoxicity experiment of the extract proved that the degradation products of the coating were non-toxic. The polymer PMVO can be synthesized by free radical ring-opening polymerization and the degradable coatings are prepared on magnesium alloys by dip-coating. The coatings prepared under the optimum conditions have good corrosion resistance, biodegradability and cell cytotoxicity.

KEY WORDS: magnesium alloys; biodegradable coating; 2-Methylene-1,3-dioxane; MDO; Radical ring-open polymerization; dip-coating

镁及镁合金具有出色的降解性能、与骨相当的力学性能和高的生物活性等优点,已经成为生物材料领域的研究前沿^[1-3]。然而,当镁合金用作体内植入物时,其主要缺点是在生理环境中的抗腐蚀性差。这种快速且不可控的腐蚀过程将会导致植入物的机械强度显著降低,从而导致植入失效。此外,腐蚀过程中氢气的产生和植入物/组织界面的微环境的 pH 升高,则会导致局部炎症等问题。表面涂层化处理为一种常用的减轻镁基材料腐蚀的办法,但是,涂层可能不会以预期的方式起到保护作用,尤其是对含有大量空间缺陷的无机化合物涂层。相比之下,生物可降解聚合物涂层在许多方面的保护性能都脱颖而出^[4-5]。

用于涂层材料的生物可降解聚合物可分为两类:第一类为天然大分子,如氨基酸(如 PGA)、壳聚糖(CS)、血清白蛋白、胶原(Col)等;第二类为合成大分子,如聚己内酯(PCL)、聚乳酸(PLA)、聚乙酰胺(PEI)、聚丙交酯-乙交酯(PLGA)等^[6-8]。天然大分子具有来源广泛、生物相容性好等优点,但是其过于亲水的特性易导致镁基植入物过快腐蚀,而造成生理环境的变化^[9]。相比之下,合成大分子相对疏水,功能易通过结构调控,但常用的可降解合成大分子一般需通过较为复杂的离子开环聚合完成,且可供选择的共聚单体十分有限,这限制了聚合物及涂层的功能多样性^[10]。

7-(2-甲基丙烯酰氧基乙氧基)-4-甲基香豆素(MAC)是一类香豆素衍生物,其香豆素基元在特定紫外波长激发条件下可进行光二聚反应,而侧基上的双键则可以参与自由基聚合反应。根据课题组之前的研究成果^[11],将香豆素基元引入聚合物作为涂层材料,紫外光照后由于香豆素的特征光二聚反应,涂层材料表面发生光交联现象,光交联后的涂层材料的基本性能、机械性能以及防腐蚀性能等均有所提高。

2-亚甲基-1,3-二氧杂环庚烷(MDO)是一类可与多种乙烯基类单体进行自由基开环聚合的环状缩醛,

其开环聚合后在聚合物中的链段重复单元具有与 PCL 类似的聚酯结构,在生物体内可以通过酯键的裂解降解为小分子链段^[12-13]。自由基开环聚合条件相对温和易控制^[14],适用范围广泛,乙烯基单体的多样性可为大分子共聚物引入不同的功能特性。MDO 作为一种可提供降解单元又可通过自由基开环聚合引入聚合物链段的单体,已经应用于纳米药物可控释放、生物粘合剂等生物学领域。根据文献报道^[15],MDO 易与乙烯基类单体发生自由基开环聚合反应,但 MDO 与不同的乙烯基类单体存在竞聚率上的选择性差异,研究者们通过探究总结 MDO 各种乙烯基类单体的聚合反应得出:与 MDO 的聚合活性较为匹配的乙烯基类单体为乙酸乙烯酯(VAc)。研究表明^[16],MDO 与 VAc 进行自由基开环聚合反应时, $r_{MDO}=0.93$, $r_{VAc}=1.71$,竞聚率较为接近,形成的共聚物链段比例适当。同时,乙酸乙烯酯也是一类易水解的小分子单体,较常应用于生物医用领域。因此,笔者设想能否将 MDO 作为一个可降解的链段单元引入聚合物,并将其作为镁合金表面涂层材料,以解决镁合金降解过快等问题。

本文中,首先合成功能单体 MDO 和香豆素类衍生物 MAC,乙酸乙烯酯(VAc)作为共聚单体,通过自由基开环聚合合成可降解聚合物 P(MAC-VAc-MDO),以聚合物溶液为原料,使用浸涂法在 AZ31 镁合金表面制备可降解涂层,并探究浸涂法工艺、涂层的体外降解性、防腐蚀性能和细胞毒性。

1 实验

1.1 涂层制备

1.1.1 聚合物 PMVO 的制备

MAC 参照文献[17]中的方法,通过 Pechmann 缩合反应和酯化反应制备合成,MDO 参照文献[18]中的方法合成。将单体 MDO、VAc、MAC 以 2 : 17 : 1

的质量比投料, 加入 1% (质量分数) 的偶氮二异丁腈 (AIBN), 溶于一定量 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF), 60 °C 反应 24 h, 反应结束后, 在冷乙醚中沉淀 3 次, 真空干燥过夜, 得到微黄色固体。

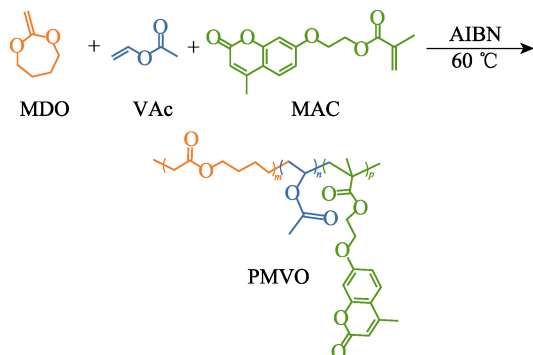


图 1 聚合物 PMVO 制备示意图
Fig.1 Preparation diagram of polymer PMVO

1.1.2 涂层的制备

基材的预处理: 先后分别使用粒度为 1000 目和 2000 目的砂纸, 将镁合金片打磨光亮至无发黄氧化层, 然后使用丙酮脱脂, 再使用无水乙醇清洗, 重复 3 次, 最后将基材取出自然晾干。

将聚合物溶于二氯甲烷 (DCM) 中配成一定浓度的溶液, 将镁片浸入溶液约 30 s, 匀速提起, 计为 1 次, 重复一定次数后放入烘箱中烘干残留溶剂, 而后置于紫外光固化烘箱 (365 nm, 1000 W) 中光固化 6 min。

1.2 聚合物结构表征以及涂层性能测试

1.2.1 聚合物结构表征

¹H-NMR 表征: 使用氘代二甲亚砜溶解聚合物, 在常温和 400 MHz 条件下测定聚合物的核磁图谱。

1.2.2 涂层基本性能测试

采用膜厚仪测定涂层的平均厚度 (取 5 个样品点)。采用划格法 (GB/T 9286—1998) 测定涂层的附着力。采用视频光学接触角仪 (OCA15EC, 德国德菲仪器股份有限公司) 测定涂层的水接触角。采用铅笔硬度法 (GB/T 6739—2006) 测定涂层的铅笔硬度。采用超景深显微镜 (VHX-1000C, 香港基恩士有限公司) 测定涂层的表面形貌。采用全反射傅里叶变换红外光谱仪 (Nicolet iS50) 测定裸镁合金以及光照前后 PMVO 聚合物涂层的各组分。采用电化学工作站 (CS350, 武汉科斯特仪器有限公司) 测定涂层的防腐蚀性能。

1.2.3 涂层防腐性能测试

1) 电化学实验。采用三电极测试方法, 以不同条件制备的涂层样品为工作电极, 铂丝电极为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极。工作液为 37 °C 标准 SBF 溶液, 通过动电位极化曲线测试来测定涂层的腐

蚀性能, 扫描范围为 -0.5~0.5 V, 扫描速度为 1 mV/s。

2) 浸泡实验。分别设置对照组与实验组 (每组 3 个平行样品), 对照组为裸镁合金, 实验组为最佳条件下制备的涂层样品, 对照组与实验组样品分别浸泡在 20 mL 的 SBF 溶液中, 在固定时间点取样 (每次 1 mL), 同时补加 1 mL SBF 溶液, 通过 pH 计测定浸提液样品在浸泡周期内 pH 的改变, 并通过失重法测定涂层在浸泡周期内的质量损失来表征材料的降解性能。

1.2.4 涂层细胞毒性表征

1) 间接法。使用 MTT 法测定涂层样品的细胞毒性, 将培养至 3~6 代的 L929 细胞用于实验, 10% 或 30% 的浸提液 (浸泡实验取样) 为实验组样品, 每个样品设 6 个平行组, 在细胞培养箱中孵育 4 h 后, 通过 MTT 与活细胞线粒体反应产生的甲臍经 DMSO 溶解后的吸光度测定样品的细胞活力, 并计算细胞相对增殖度 (RGR)。

$$RGR = \frac{\text{实验组 OD 值}}{\text{阴性对照组 OD 值}} \times 100\% \quad (1)$$

2) 直接法。将裸镁合金、涂层样品放于超净工作台紫外灯下, 各面分别消毒灭菌 15 min, 放入 12 孔板并加入细胞悬液在培养箱中培养 24 h 或 48 h, 通过 MTT 法测定涂层样品表面所粘附细胞的相对增殖度。

2 结果与讨论

2.1 聚合物 PMVO 表征

采用自由基开环聚合反应制备合成了可降解聚合物 PMVO, 图 2 为聚合物 PMVO 的核磁谱图, 可知化学位移 $\delta=6.0$ 、6.5~7.4 归属于香豆素苯并吡喃环和苯环上的 H_n 、 H_m 、 H_l 的氢质子峰; 化学位移 $\delta=0.7$ ~1.3 归属于香豆素基元上 H_i 及大分子链骨架上 $H_{c,d,e}$ 、 H_f 、 H_o 的氢质子峰; 化学位移 $\delta=2.3$ 归属于乙酸乙烯酯链段单元 H_h 的氢质子峰; 化学位移 $\delta=2.9$ 归

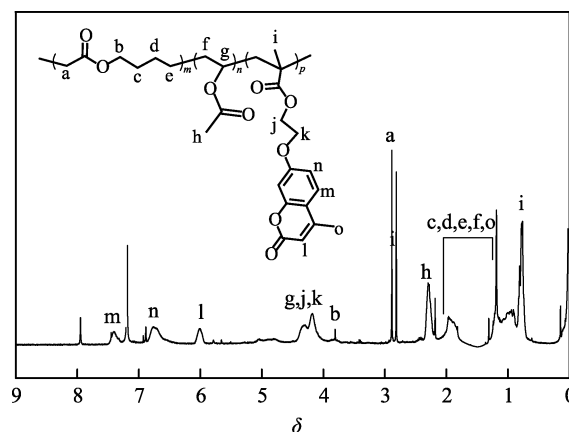


图 2 可降解聚合物 P(MAC-VAc-MDO) 的核磁氢谱
Fig.2 ¹H NMR spectrum of degradable polymer P(MAC-VAc-MDO)

于 MDO 基元上 H_a 的氢质子峰; 化学位移 $\delta=3.85$ 、4~4.5 归属于 MDO 上亚甲基 H_b 、乙酸乙烯酯上亚甲基 H_g 和香豆素侧链上亚甲基 $H_{j,k}$ 的氢质子峰。初步证明聚合物合成成功。通过 H_b 、 H_h 、 H_i 的峰积分面积比, 得出聚合物链段中各基元比 MDO : VAc : MAC=5 : 27 : 18。

2.2 浸涂法工艺探究

使用所制备的聚合物 PMVO 溶液为原料, 通过浸涂法制备镁合金表面可降解涂层。除了一定的可降解性外, 镁合金表面涂层还应具有一定的硬度、膜厚和附着力, 膜厚过小, 会减弱涂层对基材的保护能力, 膜厚过大则会使涂层机械性能降低; 附着力则是防止涂层剥落最重要的参数。适当的疏水性可以防止人体液进入涂层导致基材过快的腐蚀。同时, 也要保证涂层表面均匀平整, 防止因涂层表面的流痕、凹槽等缺陷对其性能造成影响。

因此本文对浸涂法工艺进行了详细的探讨, 对影

响涂层性能的浸涂次数、聚合物浓度和环境温度进行了详细表征, 以寻求浸涂法制备镁合金可降解涂层的最佳工艺条件。

2.2.1 浸涂次数对涂层性能的影响

图 3a 为不同浸涂次数制备的涂层与涂层厚度, 图 3b 为单位面积膜重的关系。由图 3a 所示, 当浸涂次数增加时, 涂层厚度与单位面积膜重呈现一定的线性关系 $l=11.843 \times m-9.195$ (l 表示涂层厚度, m 表示浸涂次数)。因此, 通过浸涂次数的改变可以控制涂层的厚度。图 3c 为不同浸涂次数所制备涂层的水接触角变化, 通过图 3c 可以看出, 与裸镁相比, 涂层样品的接触角均大于 90° , 表现为疏水性, 当浸涂次数大于等于 2 次时, 疏水性趋于平稳。通过表 1 可以看出, 随着浸涂次数的增加, 涂层的硬度和附着力表现为逐渐下降的趋势, 这是因为随着浸涂次数的增加, 涂层的厚度逐渐增加, 对硬度和附着力均产生了影响。

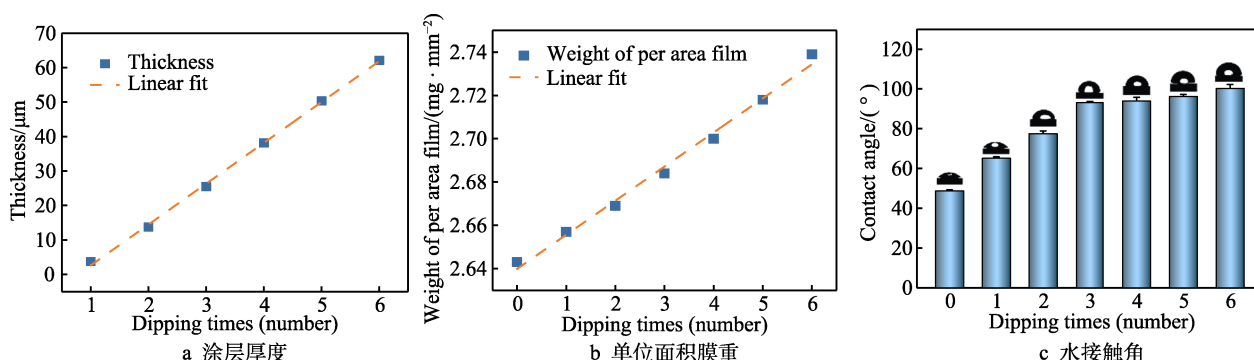


图 3 浸涂次数与涂层厚度、单位面积膜重、水接触角的关系

Fig.3 Relation between temperature and thickness (a), weight of per area film (b), contact angle (c)

表 1 不同浸涂次数的铅笔硬度与附着力

Tab.1 The adhesion and hardness of coating prepared by different dipping times

Dipping times	Thickness/μm	Hardness	Adhesion
1	3.72	H	1
2	13.72	H	1
3	25.48	H	1
4	38.16	HB	2
5	50.35	B	2
6	62.11	B	3

图 4 为不同浸涂次数制得涂层的超景深显微镜图片, 从图中可以看出, 裸镁基材的表面存在砂纸打磨过程中造成的划痕, 随着涂层涂覆次数的增加, 基材表面的划痕逐渐被覆盖, 从三维高度拟合图片中可以看出, 随着浸涂次数的增加, 涂层的平整度变好; 但当浸涂次数高于 3 次时, 涂层过厚导致表面不平整。

综合上述, 浸涂次数过少会影响涂层对基材的保

护能力, 浸涂次数过多则会影响涂层的硬度和附着力, 并且表面存在一定缺陷, 因此选择 3 次为后续研究中的浸涂次数。

2.2.2 聚合物浓度对涂层性能的影响

图 5 为不同 PMVO 浓度与涂层厚度、单位面积膜重的关系。如图 5a 所示, 当 PMVO 浓度逐渐增加时, 制备所得涂层的厚度与单位面积膜重呈线性关系 $l=1.152 \times C_{PMVO}-6.883$ (l 表示涂层厚度, C_{PMVO} 表示聚合物 PMVO 的浓度)。因此, 通过改变聚合物的浓度可以控制涂层的厚度。图 5c 为不同 PMVO 浓度制得涂层的视频光学水接触角变化, 可看出与裸镁相比, 涂覆涂层后, 样品的水接触角接近于 90° 或大于 90° , 呈现一定的疏水性, 有利于提高涂层的防腐蚀能力。表 2 为不同 PMVO 浓度制得涂层的各性能, 随着 PMVO 浓度的增加, 涂层的铅笔硬度有一个等级的下降, 这是因为在其他条件都不改变的情况下, 随着溶质含量的增加, 较浓溶液制得涂层的厚度会增加, 硬度则会减小。

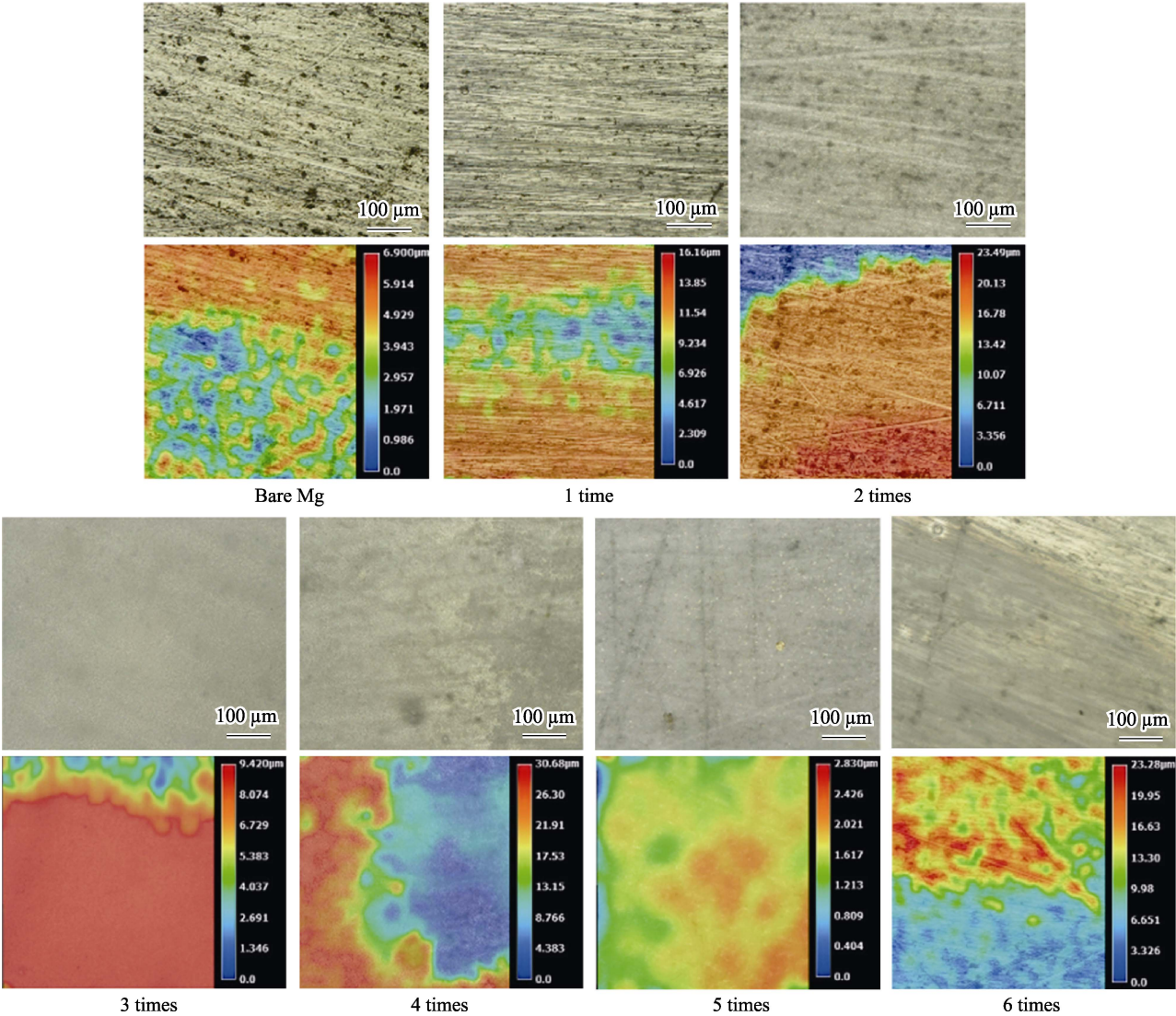


图 4 不同浸涂次数制得涂层的超景深显微镜图片
Fig.4 Ultra-depth microscope images of coatings prepared by different dipping times

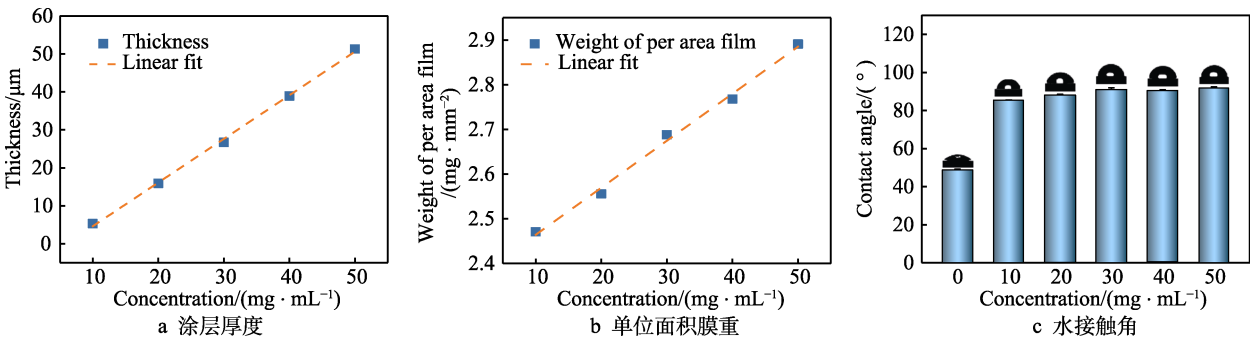


图 5 聚合物浓度与涂层厚度、单位面积膜重、水接触角的关系
Fig.5 Relation between temperature and thickness (a), weight of per area film (b), contact angle (c)

表 2 不同聚合物浓度制得涂层的铅笔硬度与附着力
Tab.2 The adhesion and hardness of coating prepared by different concentration

Concentration /(mg·mL ⁻¹)	Thickness/μm	Hardness	Adhesion	Concentration /(mg·mL ⁻¹)	Thickness/μm	Hardness	Adhesion
10	5.33	H	1	40	38.94	HB	1
20	15.91	H	1	50	51.34	HB	1
30	26.78	HB	1				

图 6 为不同聚合物浓度制得涂层的超景深显微镜照片。可知随着 PMVO 浓度的增加, 镁片表面逐渐被涂层所覆盖, 但因为浸涂法制备涂层时, 在拉提镁片的过程中, 由于溶液存在流动性和黏度的区别, 涂层表面会存在流痕、不平整等情况。当聚合物浓度较低时, 制备的涂层厚度太薄, 难以达到对基体的保护效果; 但随着涂层浓度的增加, 基材被较均匀地覆盖, 平整性增加; 当聚合物质量浓度过高 (50 mg/mL) 时, 聚合物溶液较粘, 反复浸涂可能会造成涂层的平整性下降, 涂层的厚度不一致, 尤其在浸涂提拉时,

样品下边缘易出现肥厚积存, 降低涂层质量。

综合上述, 当选择聚合物 PMVO 的浓度较低时, 涂层的厚度以及对基材的保护能力难以满足使用要求; 当选择聚合物 PMVO 的浓度较高时, 溶液过于黏稠, 流动性差, 影响整体涂覆效果。因此, 选择 30 mg/mL 为后续研究中聚合物的质量浓度。

2.2.3 环境温度对涂层性能的影响

图 7 为不同环境温度与制备所得涂层的涂层厚度、单位面积膜重的关系。由图 7 可以看出, 环境温

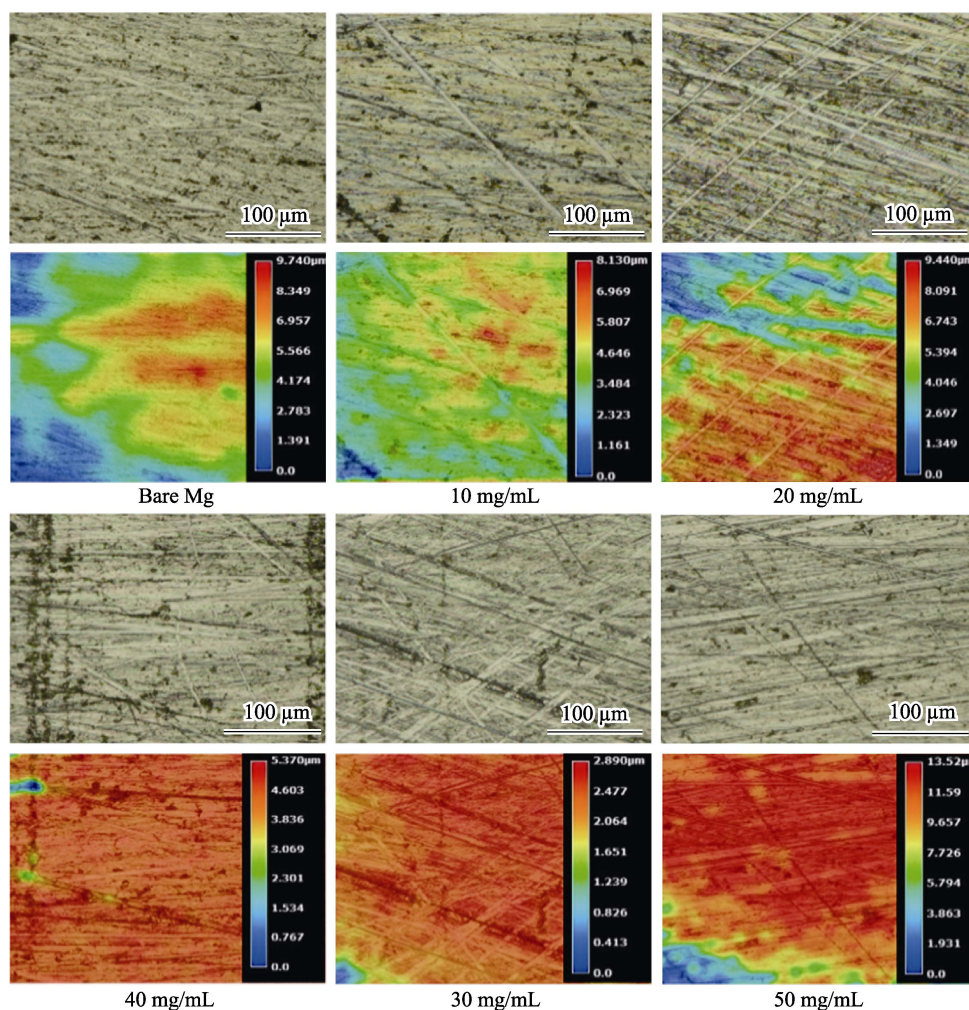


图 6 不同聚合物浓度制得涂层的超景深显微镜图片

Fig.6 Ultra-depth microscope images of coatings prepared by different concentration

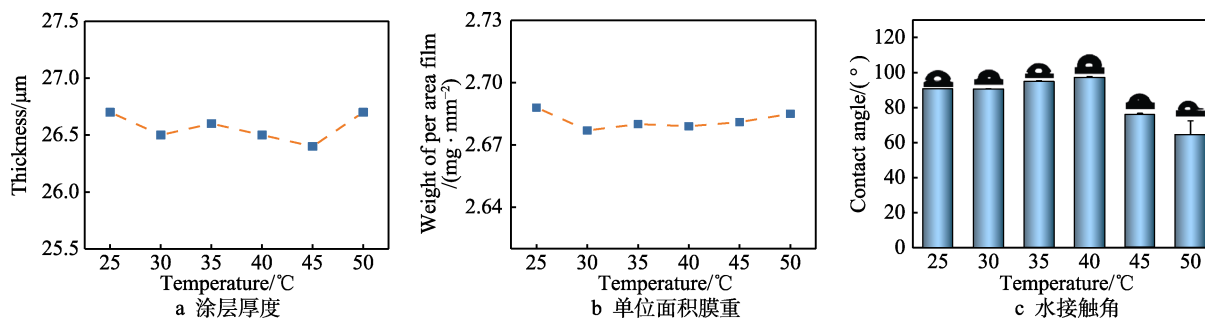


图 7 环境温度与涂层厚度、单位面积膜重、水接触角的关系

Fig.7 Relation between temperature and thickness (a), weight of per area film (b), contact angle (c)

度的变化对涂层的厚度及单位面积膜重基本无影响，这是因为环境温度影响溶剂蒸发的速度，而对厚度、膜重等影响较小。因此从图 7c 中可以看出，当环境温度高于溶剂二氯甲烷的沸点（约 40 ℃）时，涂层的水接触角逐渐变小，当高于二氯甲烷沸点时，溶剂剧烈蒸发，在涂层表面会留下气孔、凹痕等缺陷，导致涂层的水接触角减小，且温度越高，此现象越明显。从表 3 也可看出，当环境温度高于 40 ℃时，涂层的硬度与附着力因涂层的缺陷均有所下降。

图 8 为不同环境温度制得涂层的超景深显微镜照片，可知当环境温度较低时，溶剂蒸发不够完全，涂层存在不平整的现象；当环境温度较高时，溶剂剧

烈蒸发，涂层表面出现气孔、凹痕等宏观缺陷。综合上述，选择 40 ℃作为后续研究中的环境温度。

表 3 不同环境温度制得涂层的铅笔硬度与附着力
Tab.3 The adhesion and hardness of coating prepared by different temperature

Temperature/℃	Thickness/μm	Hardness	Adhension
25	26.71	H	1
30	26.55	H	1
35	26.6	HB	1
40	26.59	HB	1
45	26.48	B	2
50	26.7	B	2

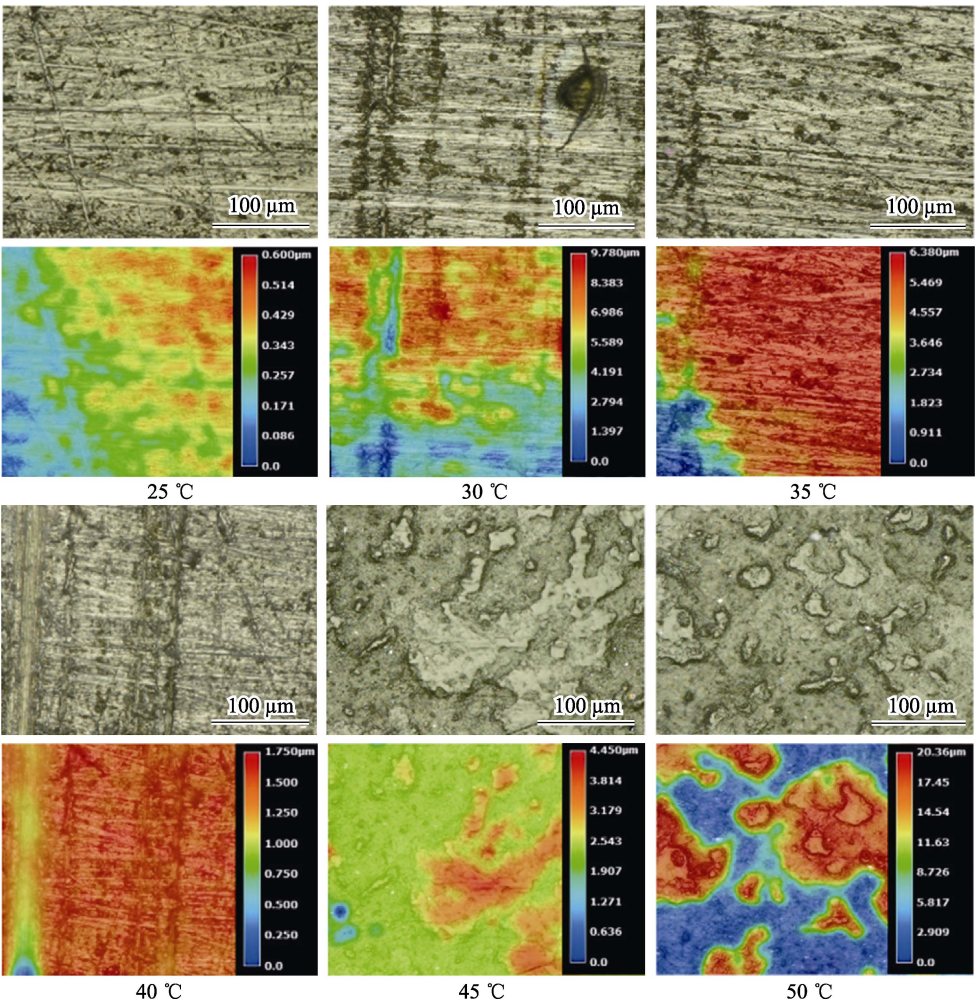


图 8 不同环境温度制得涂层的超景深显微镜图片
Fig.8 Ultra-depth microscope images of coatings prepared by different temperature

2.3 涂层组分测定及分析

图 9 为裸镁合金及 PMVO 涂层光照前后的红外谱图，可以看出，裸镁合金由于表面无特征官能团，红外谱图呈现一条直线；PMVO 涂层光照前后呈现的特征吸收峰基本一致，在 2926 cm⁻¹ 处出现强吸收峰，其归属于聚合物碳链上—CH₃、—CH₂—的伸缩振动峰，1700 cm⁻¹ 左右处出现的吸收峰归属于羰基

—C=O 的伸缩振动峰，1584 cm⁻¹ 以及 1350 cm⁻¹ 处出现的吸收峰归属于香豆素苯并呋喃环上的 C=C 双键和香豆素芳香族醚键 Ar—O。而对比光照前后 C=C 双键吸收峰，可看出光照后香豆素苯并呋喃环上的 C=C 双键峰强度明显减弱，这证明涂层经过紫外光照射后发生的光二聚反应消耗了一部分 C=C 双键，涂层发生了光交联反应，涂层制备成功。

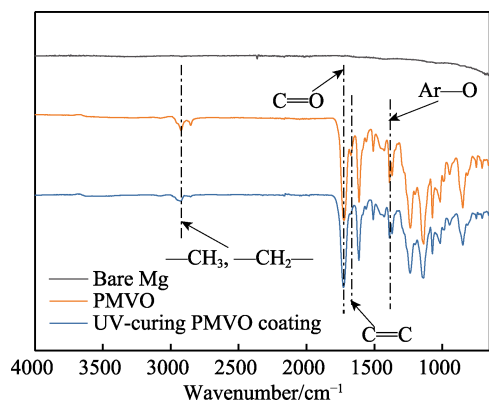


图9 裸镁与涂层光照前后的全反射红外谱图

Fig.9 FTIR spectrum of bare magnesium and coatings before and after UV curing

2.4 涂层防腐性能表征

由于镁活泼的化学性质,其在液体环境下会迅速地与水发生反应。当镁合金作为生物植入材料时,过快且不可控的降解则成为限制其应用的首要问题。因此,在镁合金表面制备功能涂层材料时,防腐性能显得尤为重要。涂层初期的防腐性能通常采用动电位极化曲线测试进行表征^[19],经Tafel拟合后,自腐蚀电流密度(J_{corr})越低,自腐蚀电压(E_{corr})越高,则涂层有较好的防腐性能。图10为裸镁与最佳条件下制备的PMVO涂层光照前后的极化曲线图,图10所对应裸镁与涂层样品的 E_{corr} 和 J_{corr} 的数值见表4。如图10所示,PMVO涂层样品与裸镁相比较,

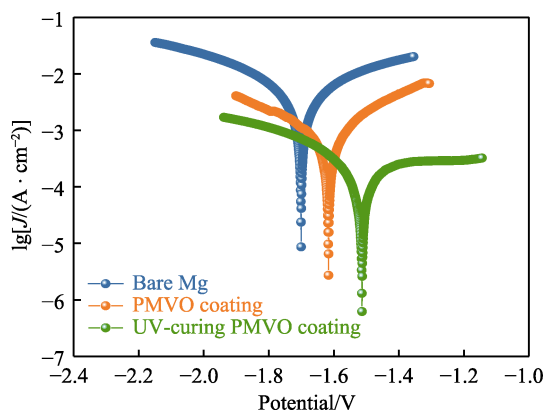


图10 裸镁与涂层样品光照前后的极化曲线

Fig.10 Polarization curve of bare magnesium and PMVO coating before and after UV curing

表4 图10所对应裸镁与涂层样品的 E_{corr} 和 J_{corr} 的数值
Tab.4 E_{corr} and J_{corr} of bare magnesium and PMVO coating shown in Fig.10

Sample	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\times 10^{-3} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2})$
Bare Mg alloy	-1.71	6.98
Coatingbefore UV irradiation	-1.66	3.28
Coatingafter UV irradiation	-1.51	0.877

E_{corr} 更大, J_{corr} 更小,说明功能涂层的制备有效增强了镁合金的防腐能力;涂层光照后与光照前相比,涂层的防腐能力有所提高,这是由于PMVO聚合物链段中存在一定量的光敏性香豆素单元,因此通过香豆素的特征光二聚反应,使得涂层防护性能进一步提高,加强了对基材的保护能力。

2.5 镁基材的降解性能表征

图11为浸泡前后裸镁合金与涂层样品的质量损失率以及浸泡30d过程中不同时间点提取浸提液的pH变化,以表征镁基材的降解性能^[20-21]。如图11a所示,与涂层样品相对比,裸镁合金的质量减少较多,证明腐蚀和降解较为严重;而涂层样品质量虽有所变化,但变化较小,这是由于涂层降解产生裂缝与孔隙,浸泡溶液进入涂层与基材之间并发生反应,随着浸泡时间的增加,涂层与基材共同降解导致一部分涂层样品缺失。如图11b所示,在浸泡周期内,涂层样品的pH均低于裸镁合金,在浸泡过程中,随着镁合金的降解,腐蚀产物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的产生会使液体的酸碱度环境发生变化,导致pH增高,而聚合物PMVO结构中含有酯单元,其降解产物显酸性,会中和一部分因镁合金降解产生的 OH^- ,因此涂层样品的pH低于裸

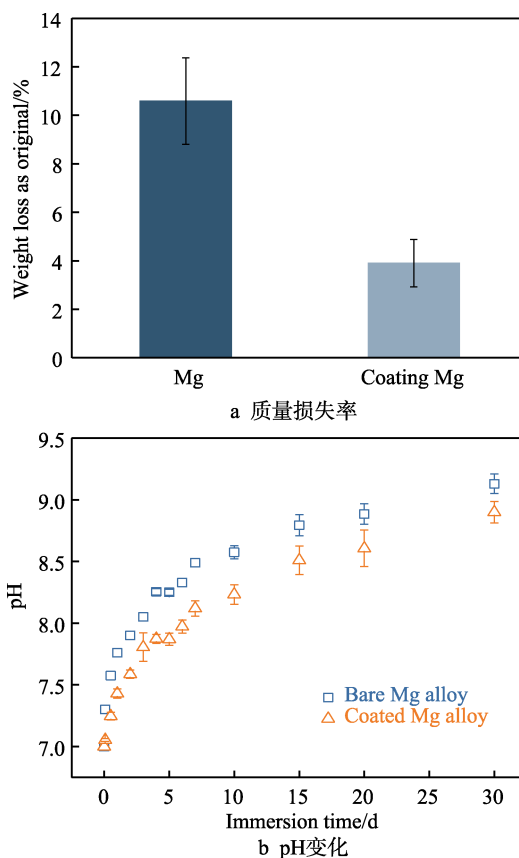


图11 浸泡前后裸镁合金与PMVO涂层样品的质量损失率与pH随浸泡时间的变化曲线

Fig.11 Weight loss percent (a) of bare magnesium and coating sample and pH value (b) of extract in different immersion time

镁样品, 也说明 PMVO 涂层在适当降解的同时对基材又有一定的保护能力。

2.6 涂层的细胞毒性表征

图 12 为裸镁和涂层样品在不同浓度的浸提液中培养 L929 的细胞活性。如图 12 所示, 涂层样品的细胞活力均高于裸镁合金, 这说明涂层样品的细胞毒性均小于裸镁合金。随着浸泡时间的增加, 浸提液中 Mg^{2+} 浓度增加, 一定浓度的 Mg^{2+} 有利于细胞的增殖, 但是过高的 Mg^{2+} 会影响细胞的渗透压, OH^- 的增加也会导致浸提液的酸碱环境发生变化, 进而影响细胞的新陈代谢, 导致细胞活力下降甚至死亡。涂层样品在 10%、30% 的浸提液中培养的细胞活力直至 30 d 均不低于 90%, 证明涂层样品的细胞毒性较小, 在一定时间内有利于细胞增殖分化。

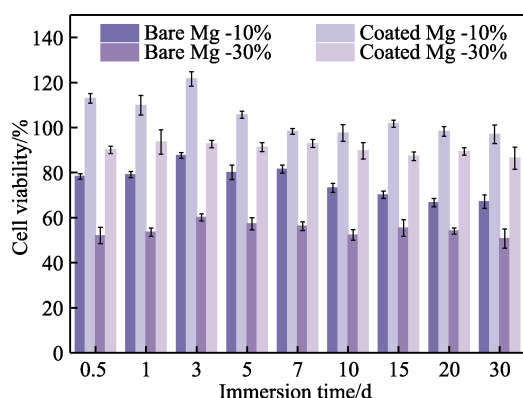


图 12 各样品在不同浓度的浸提液中培养 L929 细胞的细胞活性

Fig.12 L929 cell viability cultured in extract with different concentration of samples

图 13 为细胞在裸镁合金、PMVO 涂层样品上培养 24 h 与 48 h 的 OD 值。可以看出, 培养 24 h 与 48 h 裸镁合金的 OD 值均低于 PMVO 涂层样品。裸镁合金由于不利于细胞的粘附生长, 培养时间延长至 48 h

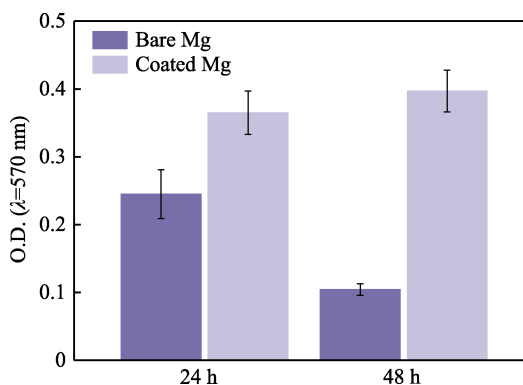


图 13 裸镁合金、涂层样品表面培养 L929 细胞 24 h 和 48 h 的 OD 值

Fig.13 OD values of surface cultured L929 cells for 24 h and 48 h on magnesium alloy and coating samples

后, 表面细胞相继死亡, OD 值有所降低; PMVO 涂层样品的 OD 值均随培养时间的延长有所增长, 证明了细胞在样品表面的增殖, 说明涂层具有良好的细胞相容性, 为细胞的粘附和生长提供了良好的界面。

3 结论

1) 制备镁合金表面可降解涂层存在最佳条件, 当聚合物质量浓度为 30 mg/mL、浸涂次数为 3 次、环境温度为 40 °C 时, 浸涂法制备的涂层均匀致密, 性能较好。

2) 浸涂法制备的 PMVO 涂层经表征, 自腐蚀电压和自腐蚀电流均小于裸镁合金, 具备一定的防腐蚀性能, 经过模拟体外降解实验, 涂层样品对基材有一定的保护能力, 在人体环境中表现出适当的降解能力, 并且细胞毒性较小, 具有一定的细胞相容性。

3) 通过适用性广泛的自由基开环聚合以及引入单体 MDO, 制备了一种镁合金表面具有良好耐腐蚀性、生物相容性的功能性涂层材料, 提出了一种构筑功能性生物表面可降解涂层的新途径。

参考文献:

- [1] 林锐, 刘朝辉, 王飞, 等. 镁合金表面改性技术现状研究[J]. 表面技术, 2016, 45(4): 124-131.
LIN Rui, LIU Zhao-hui, WANG Fei, et al. Development of corrosion surface modification technology for magnesium alloys[J]. Surface technology, 2016, 45(4): 124-131.
- [2] CONCEICAO T F, SCHARNAGL N, DIETZL W, et al. Corrosion protection of magnesium AZ31 alloy using poly (ether imide) [PEI] coatings prepared by the dip coating method: Influence of solvent and substrate pretreatment[J]. Corrosion science, 2011, 53: 338-346.
- [3] 郭兴伍, 郭嘉成, 章志铨, 等. 镁合金材料表面处理技术研究新动态[J]. 表面技术, 2017, 46(3): 53-65.
GUO Xing-wu, GUO Jia-cheng, ZHANG Zhi-cheng, et al. New development trend of surface treatment technology for magnesium alloys[J]. Surface technology, 2017, 46(3): 53-65.
- [4] AGARWAL S, CURTIN J, DUFFY B, et al. Biodegradable magnesium alloys for orthopaedic applications: A review on corrosion, biocompatibility and surface modifications[J]. Materials science and engineering: C, 2016, 68: 948-963.
- [5] SONG M S, ZENG R C, DING Y F, et al. Recent advances in biodegradation controls over Mg alloys for bone fracture management: a review[J]. Journal of materials science & technology, 2019, 35(4): 535-544.
- [6] 史永娟, 裴佳, 袁广银. 医用镁及镁合金表面可生物降

- 解有机高分子涂层的应用[J]. 表面技术, 2017, 46(3): 72-78.
- SHI Yong-juan, PEI Jia, YUAN Guang-yin. Biomedical application of biodegradable organic polymer coatings on magnesium and magnesium alloys[J]. Surface technology, 2017, 46(3): 72-78.
- [7] WONG H M, YEUNG K W K, LAM K O, et al. A biodegradable polymer-based coating to control the performance of magnesium alloy orthopaedic implants[J]. Biomaterials, 2010, 31(8): 2084-2096.
- [8] HANAS T, KUMAR T S S, PERUMAL G, et al. Tailoring degradation of AZ31 alloy by surface pre-treatment and electrospun PCL fibrous coating[J]. Materials science and engineering: C, 2016, 65: 43-50.
- [9] 刘宣勇, 彭峰. 医用可降解镁合金表面改性研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(10): 1421-1431.
- LIU Xuan-yong, PENG Feng. Progress in surface modification of biodegradable magnesium alloys for biomedical application[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2017, 45(10): 1421-1431.
- [10] LI L Y, CUI L Y, ZENG R C, et al. Advances in functionalized polymer coatings on biodegradable magnesium alloys—A review[J]. Acta biomaterialia, 2018, 79: 23-36.
- [11] SUN J, LIU X, MENG L, et al. One-step electrodeposition of self-assembled colloidal particles: A novel strategy for biomedical coating[J]. Langmuir, 2014, 30(37): 11002-10.
- [12] AGARWAL S. Chemistry, chances and limitations of the radical ring-opening polymerization of cyclic ketene acetals for the synthesis of degradable polyesters[J]. Polymer chemistry, 2010, 1(7): 953-964.
- [13] ASOH T A, NAKAJIMA T, MATSUYAMA T, et al. Surface-functionalized biodegradable nanoparticles consisting of amphiphilic graft polymers prepared by radical copolymerization of 2-methylene-1, 3-dioxepane and macromonomers[J]. Langmuir, 2015, 31(24): 6879-6885.
- [14] TARDY A, NICOLAS J, GIGMES D, et al. Radical ring-opening polymerization: Scope, limitations, and application to (bio) degradable materials[J]. Chemical reviews, 2017, 117(3): 1319-1406.
- [15] TARDY A, NICOLAS J, GIGMES D, et al. Radical ring-opening polymerization: Scope, limitations, and application to (bio)degradable materials[J]. Chem rev, 2017, 117(3): 1319-406.
- [16] UNDIN J, ILLANES T, FINNE-WISTRAND A, et al. Random introduction of degradable linkages into functional vinyl polymers by radical ring-opening polymerization, tailored for soft tissue engineering [J]. Polymer chemistry, 2012, 3(5): 1260-6.
- [17] JIANG J, Qi B, LEPAGE M, et al. Polymer micelles stabilization on demand through reversible photo-cross-linking[J]. Macromolecules, 2007, 40(4): 790-792.
- [18] BAILEY W J, NI Z, WU S R. Synthesis of poly- ϵ -caprolactone via a free radical mechanism free radical ring-opening polymerization of 2-methylene-1, 3-dioxepane [J]. Journal of polymer science: Polymer chemistry edition, 1982, 20(11): 3021-3030.
- [19] STERN M, GEARY A L. Electrochemical polarization I: A theoretical analysis of the shape of polarization curves [J]. J electrochem society, 1957, 104: 56-63.
- [20] OSTROWAKI N J, LEE B, ROY A, et al. Biodegradable poly (lactide-co-glycolide) coatings on magnesium alloys for orthopedic applications[J]. Journal of materials science: Materials in medicine, 2013, 24(1): 85-96.
- [21] ZHANG M, CAI S, SHEN S, et al. In-situ defect repairing in hydroxyapatite/phytic acid hybrid coatings on AZ31 magnesium alloy by hydrothermal treatment[J]. Journal of alloys and compounds, 2016, 658: 649-656.