

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.11.005

镁合金表面 $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74}@$ 壳聚糖涂层的制备及性能

纪茜, 刘伟*, 肖天铸, 李耀辉

(河南工业大学 机电工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 采用水热法合成了 Mg-MOF-74 粉末, 通过化学转化法及浸涂法在 AZ31B 镁合金表面制备了 $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74}@$ 壳聚糖复合涂层。采用 X 射线衍射和扫描电镜分析了 Mg-MOF-74 粉末及复合涂层的微观结构和表面形貌; 通过电化学实验以及析氢实验等方法探究了复合涂层的耐腐蚀性; 通过抗菌实验测试了复合涂层的抗菌性能。实验结果表明: 相比于 MgF_2 /壳聚糖涂层镁合金, 由于 Mg-MOF-74 粉末的掺杂, $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74}@$ 壳聚糖复合涂层镁合金的两个容抗弧曲率半径均明显增大, 腐蚀电流降低了 1 个数量级, 腐蚀电位增加了 0.131 V, 在模拟体液中浸泡 7 d 后的析氢量也相对减少约一半, 改善了镁合金的耐腐蚀性能; $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74}@$ 壳聚糖涂层镁合金相比 MgF_2 /壳聚糖涂层镁合金, 抗菌率从 78% 提高到 94%, 说明 Mg-MOF-74 粉末能进一步提高镁合金的抗菌性能。

关键词: 医用镁合金; 金属有机骨架材料; 壳聚糖; 耐腐蚀性; 抗菌性

中图分类号: TG174.46

文献标识码: A

Preparation and properties of $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74}@$ chitosan composite coatings on magnesium alloy

Ji Qian, Liu Wei*, Xiao Tianzhu, Li Yaohui

(School of Mechanical and Electrical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Mg-MOF-74 powder was synthesized by hydrothermal method, and $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74}@$ chitosan composite coating was prepared on the surface of AZ31B magnesium alloy by chemical conversion and dipping method. The microstructure and surface morphology of Mg-MOF-74 powder and composite coating were analyzed by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The corrosion resistance of composite coatings was explored by electrochemical experiments and hydrogen evolution experiments. The antibacterial properties of the composite coating were tested by antimicrobial experiments. The experimental results show that compared with MgF_2 /chitosan-coated magnesium alloy, due to the doping of Mg-MOF-74 powder, the two capacitive arc radii of $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74}@$ chitosan composite coated magnesium alloy are significantly increased, the corrosion current is reduced by 1 order of magnitude, the corrosion potential is increased by 0.131 V, and the amount of hydrogen evolution after immersion in the simulated body fluid for 7 d is relatively reduced by about 50%, which has a better effect on the corrosion resistance of the magnesium alloy. Compared with MgF_2 /chitosan-coated magnesium alloy, the antibacterial rate of $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74}@$ chitosan-coated

收稿日期: 2023-01-21

修回日期: 2023-02-18

作者简介: 纪茜(1998—), 女, 硕士研究生, email: 924190781@qq.com

*通信作者: 刘伟, email: weiluww@163.com

基金项目: 国家自然科学基金(U1504504); 河南工业大学自科创新基金(2020ZKCJ28)

magnesium alloy increased from 78% to 94%, indicating that the addition of Mg-MOF-74 powder can further improve the antibacterial performance of magnesium alloy.

Keywords: medical magnesium alloy; metal organic framework materials; chitosan, corrosion resistance; antimicrobial property

医用镁合金作为可降解医用金属材料,具有良好的力学性能和生物相容性^[1],与人骨的密度和弹性模量接近^[2],在骨组织修复领域具有很大的应用潜力。然而大量临床试验表明,镁合金在人体体液内的降解速度较快,耐腐蚀性能较差,很可能在骨组织愈合前就已经完全降解^[3]。除此之外,镁合金在植入人体后极易发生细菌感染^[4],甚至会导致植入手术失败。因此,要提高镁合金作为骨植入体材料的应用,就要在保持其力学性能的同时改善它在人体体液环境内的耐腐蚀性能及抗菌性能等。

提高镁合金耐腐蚀性及其抗菌性等表面性能的有效方法之一是对其进行表面涂层化处理^[5]。目前多种材料如生物陶瓷、化学转化膜及可降解高分子材料等均被用于表面改性研究^[6]。壳聚糖是一种具有良好生物相容性、可降解性及易成膜性的天然高分子聚合物,其降解产物对人体无害^[7]。由于使用乙酸水解的壳聚糖溶液会腐蚀空白镁合金表面,因此研究人员将壳聚糖与其它材料联合使用来改善医用镁合金的表面性能。陈姗姗等^[8]先在镁合金基底制备氟转化涂层,再利用浸涂法在氟转化涂层的基础上制备了壳聚糖聚合物涂层,该涂层有效提高了镁合金的耐腐蚀性及亲水性。Shao 等^[9]采用电化学沉积法在涂覆微弧氧化膜的镁合金表面制备了磷酸钙/壳聚糖涂层,在钙磷膜中引入壳聚糖使得镁合金基底与涂层之间的结合力显著增强,同时降低了镁合金的腐蚀速率。

金属有机骨架材料(MOFs)是具有超大比表面积、易于官能团修饰及部分材料有良好生物相容性等优势的晶态多孔材料^[10],作为医用金属表面涂层材料极具潜力。Mg-MOF-74 是由镁离子与 2,5-二羟基对苯二甲酸自组装形成的一种具有良好生物相容性的 MOFs 材料^[11],已有多篇将其应用于医用材料涂层处理的相关报道。Xiao 等^[12]采用溶剂热法在聚醚醚酮表面制备了负载地塞米松的双金属 Zn-Mg-MOF-74 涂层,实验表明该涂层具有良好的生物活性、抗菌性和成骨分化能力。我们^[13]曾在医

用镁合金表面原位生成了 Mg-MOF-74 涂层,获得了较好的亲水及耐蚀效果。

Mg-MOF-74 在体液环境中降解产生的少量镁离子可以提高成骨细胞的黏附性,进而促进骨骼生长^[14];其孔道中含有的大量羟基有助于亲水性性能的提高,而且羟基能够破坏细菌的细胞膜,产生较强的抗菌作用^[15]。此外,壳聚糖的表面带有高密度的正电荷^[16],有利于静电吸附表面带有负电荷的 Mg-MOF-74^[17],提高二者的结合力。因此在镁合金表面制备掺杂有 Mg-MOF-74 的壳聚糖涂层能够综合二者的优势,改善镁合金的亲水性、耐腐蚀性及抗菌性等综合性能。

本文通过氟化处理及浸涂法在 AZ31B 镁合金表面制备了 $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74@壳聚糖}$ 复合涂层,着重探究了该涂层对镁合金亲水性、耐腐蚀性和抗菌性等表面性能的影响。

1 实验

1.1 实验主要材料

AZ31B 镁合金(洛阳升特金属制品有限公司)、氢氟酸(40%,洛阳昊华化学试剂有限公司)、六水合硝酸镁(99%,恒兴化学试剂有限公司)、丙酮(AR,国药集团化学试剂有限公司)、无水乙醇(99.7%,国药集团化学试剂有限公司)、N,N-二甲基甲酰胺(99.5%,国药集团化学试剂有限公司)、无水甲醇(99.5%,国药集团化学试剂有限公司)、2,5-二羟基对苯二甲酸(98%,麦克林生化科技有限公司)、乙酸(99.5%,麦克林生化科技有限公司)、壳聚糖(95%,麦克林生化科技有限公司)、金黄色葡萄球菌(ATCC25923,中国典型培养物保藏中心)、胰蛋白胨(BR,美国赛默飞世尔科技公司)、酵母提取物(99.0%,美国赛默飞世尔科技公司)、氯化钠(99.5%,天津市化学试剂供销公司)、琼脂粉(99.0%,北京索莱宝科技有限公司)。

1.2 $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74}$ @壳聚糖复合涂层制备

1.2.1 MgF_2 涂层的制备

将AZ31B镁合金切割成 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的尺寸,依次用240#、500#、800#、1000#砂纸打磨,然后用丙酮和无水乙醇分别超声清洗15 min,接着放入浓度为40%氢氟酸溶液中密闭浸泡24 h,最后用无水乙醇和去离子水冲洗备用。

1.2.2 Mg-MOF-74粉末的合成

用量筒依次量取60 mL的N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、4 mL无水乙醇和4 mL去离子水倒入烧杯中,然后称取2.5 mmol的六水合硝酸镁和0.8 mmol的2,5-二羟基对苯二甲酸倒入上述烧杯搅拌直至完全溶解。将搅拌完成后的溶液倒入反应釜并在 $125\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温鼓风干燥箱中加热24 h,待反应釜冷却至室温后取出并过滤其中的溶液得到Mg-MOF-74粉末,再用DMF冲洗和无水甲醇浸泡,最后在真空干燥箱中 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥3 h后储存于干燥器中备用^[18]。

1.2.3 $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74}$ @壳聚糖涂层的形成

分别取29.10 mL去离子水与450 μL 浓度为99.5%的乙酸配制成浓度为1.5%的乙酸溶液,然后分别取3.97 mL乙酸溶液注入5个不同烧杯中,再向其中加入0.032 g壳聚糖并不断搅拌,直至壳聚糖粉末完全溶解形成壳聚糖溶液,最后向壳聚糖溶液中分别加入0 g/L、4 g/L、8 g/L、12 g/L、16 g/L的Mg-MOF-74粉末,在磁力搅拌机上搅拌均匀并超声振荡30 min,使Mg-MOF-74粉末在壳聚糖溶液中充分分散。将氟化处理后生成 MgF_2 涂层的镁合金试样分别垂直放入上述不同浓度的Mg-MOF-74@壳聚糖溶液中,静置90 s后缓缓拉出,接着在恒温干燥箱中 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 加热1 h,然后再按照上述步骤重复操作一遍。 $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74}$ @壳聚糖复合涂层的制备过程如图1所示。

1.3 表征及性能测试

利用扫描电子显微镜(SEM, FEI Inspect F50)对Mg-MOF-74粉末和镁合金表面涂层进行形貌观察;利用X射线衍射仪(XRD, Bruker D8)测定Mg-MOF-74粉末的物相组成;(JC2000D1)利用接触角测量仪测量涂层的水接触角。

通过点滴实验来判断掺杂有不同Mg-MOF-74粉末含量的壳聚糖涂层抗腐蚀性能的强弱,点滴实验所使用的检测溶液是0.05 g的高锰酸钾、5 mL的

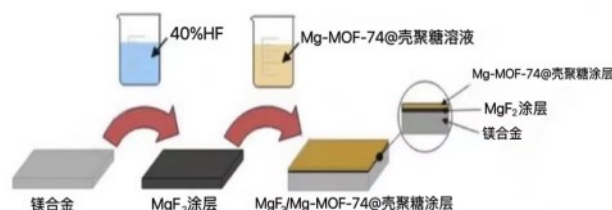


图1 $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74}$ @壳聚糖复合涂层的制备过程

Fig.1 Preparation process of $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74}$ @chitosan composite coating

硝酸及95 mL蒸馏水的混合溶液。将检测溶液滴在涂层镁合金表面,观察溶液由紫红色变为无色所用的时间,变色时间越长,涂层的耐腐蚀性就越强^[19],以此为依据在不同Mg-MOF-74粉末含量中选出最优涂层。

通过电化学测试、析氢测试分析比较涂层的耐腐蚀性。其中电化学测试使用标准三电极,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂丝,工作电极为试样(有效面积为 1 cm^2),电解液为模拟体液(SBF),配制方法可参考Kokubo的论文^[20]。析氢测试时将试样浸泡于温度为 $37\text{ }^\circ\text{C}$ 的SBF中,SBF体积与试样裸露面积的比值为 $100\text{ mL}/\text{cm}^2$ 。

采用THZ-103B恒温培养摇床培养金黄色葡萄球菌(ATCC25923),通过平板涂覆法对涂层进行抗菌性能测试^[21]。将紫外消杀后的镁合金裸件、 MgF_2 /壳聚糖涂层镁合金及 $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74}$ @壳聚糖涂层镁合金三种试样分别放入24孔板,每组有3个平行试样,分别取1 mL梯度稀释后活菌数为 $(1\sim 9)\times 10^5\text{ cfu}/\text{mL}$ 的菌液注入孔内, $37\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下培养24 h后,再取孔内液体梯度稀释至活菌数为 $(1\sim 9)\times 10^3\text{ cfu}/\text{mL}$,最后吸取100 μL 此菌液在无菌琼脂板上涂布, $37\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下培养24 h后采用平板菌落计数法测定涂层抗菌率^[22]。

1.4 统计学分析

对抗菌实验结果用方差进行组间比较分析, $P<0.05$ 表示差异有统计学意义。

2 结果与讨论

2.1 Mg-MOF-74粉末的形貌及物相分析

图2为Mg-MOF-74粉末的扫描电镜图,可以看出Mg-MOF-74晶粒呈长粒状。图3为Mg-MOF-74粉末的X-射线衍射分析谱图,在 7.5° 和 12° 的位置

出现了明显的衍射峰,与标准 Mg-MOF-74 的衍射图谱特征峰值度数一致^[23]。

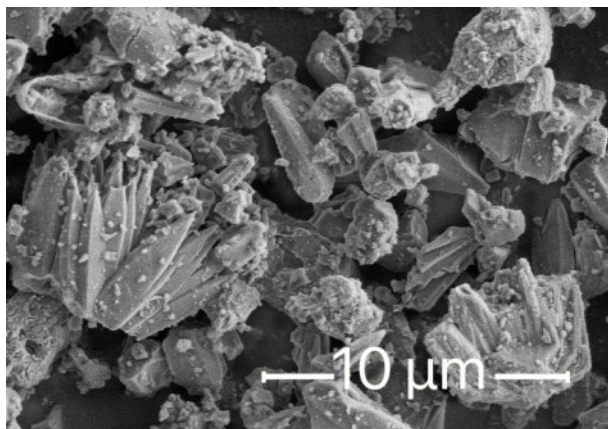


图 2 Mg-MOF-74 表面形貌

Fig.2 Surface morphology of Mg-MOF-74

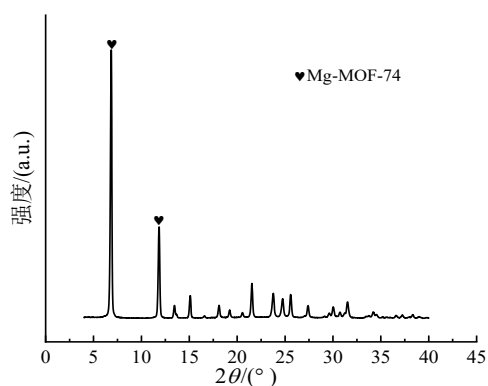


图 3 Mg-MOF-74 的 XRD 谱图

Fig.3 XRD pattern of Mg-MOF-74

2.2 点滴实验

图 4 为不同 Mg-MOF-74 含量的复合涂层点滴实验变色时间,从图中可以看出,当 Mg-MOF-74 粉末含量不断增多时, $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74}@$ 壳聚糖涂层的抗点滴变色时间呈先增加后减少的趋势,在 Mg-MOF-74 粉末含量为 12 g/L 时,复合涂层的变色时间最长,即此时耐腐蚀性最好,下面实验所用的 $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74}@$ 壳聚糖涂层中 Mg-MOF-74 粉末含量均为 12 g/L。

2.3 涂层的亲水性

图 5 为镁合金裸件、 MgF_2 /壳聚糖涂层镁合金、 $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74}@$ 壳聚糖涂层镁合金 3 种试样表面的水接触角测量结果。测试结果中水接触角越小,涂层材料的亲水性就越好。良好的亲水性有利于骨细胞的黏附和增殖,从而加快骨组织的形成。

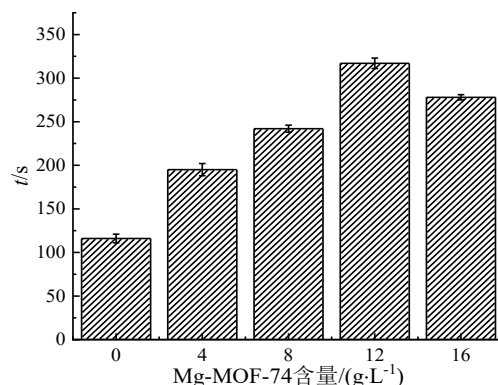


图 4 不同 Mg-MOF-74 含量抗点滴变色时间

Fig.4 Antidrop discoloration time of different Mg-MOF-74 contents

从图中可以看出,镁合金裸件、 MgF_2 /壳聚糖涂层镁合金、 $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74}@$ 壳聚糖涂层镁合金的水接触角分别为 86.3°、70.5°、60.7°,即相较于镁合金裸件与 MgF_2 /壳聚糖涂层镁合金, $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74}@$ 壳聚糖涂层镁合金的亲水性最好。这主要是由于 $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74}@$ 壳聚糖涂层中 Mg-MOF-74 含有的大量羟基可以与水形成氢键,同时, Mg-MOF-74 所具有的高比表面积特性也有助于改善材料的表面亲水性^[25]。

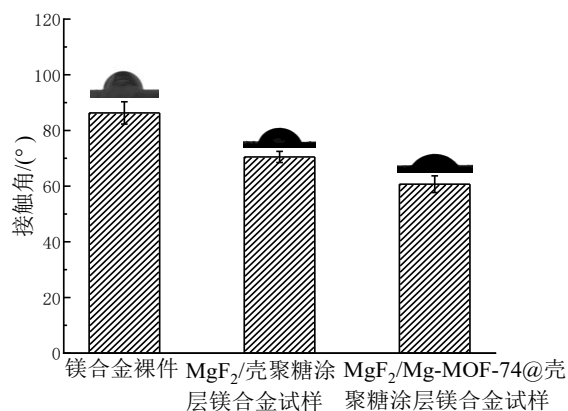


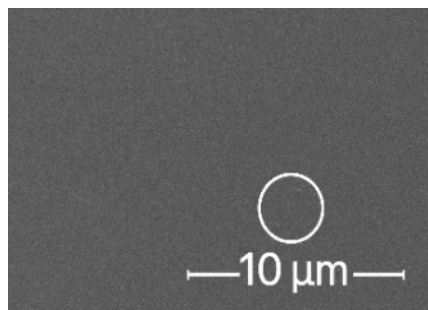
图 5 镁合金裸件、 MgF_2 /壳聚糖涂层镁合金和 $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74}@$ 壳聚糖涂层镁合金的水接触角

Fig.5 Water contact angle of magnesium alloy bare parts, MgF_2 /chitosan coated magnesium alloy and $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74}@$ chitosan coated magnesium alloy.

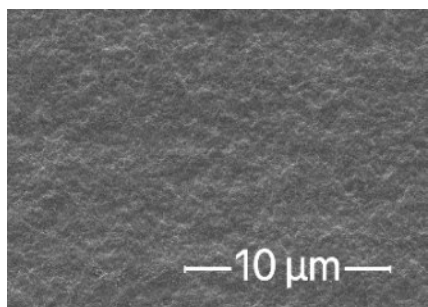
2.4 涂层表面形貌

图 6(a)为 MgF_2 /壳聚糖涂层表面形貌,图 6(b)为 $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74}@$ 壳聚糖涂层表面形貌。从图 6(a)中所圈之处可以看出 MgF_2 /壳聚糖涂层局部有

微弱鼓起,可能是因为 MgF_2 能够微溶于稀酸,在乙酸水解的壳聚糖溶液作用下产生轻微破损,从而导致破损位置镁合金发生腐蚀产生的少量氢气在涂层干燥之前没有及时释放出来^[24]。从图 6(b)可以看出 $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74}@$ 壳聚糖复合涂层表面更加连续致密,可能是含有羟基的 Mg-MOF-74 的加入降低了壳聚糖溶液的酸性, MgF_2 涂层没有被破坏。



(a) MgF_2 /壳聚糖涂层



(b) $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74}@$ 壳聚糖涂层

图6 MgF_2 /壳聚糖涂层和 $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74}@$ 壳聚糖涂层表面微观形貌

Fig.6 Surface micromorphology of MgF_2 /chitosan and $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74}@$ chitosan coatings

2.5 $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74}@$ 壳聚糖涂层的耐腐蚀性

2.5.1 交流阻抗谱

图7为镁合金裸件、 MgF_2 /壳聚糖涂层镁合金及 $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74}@$ 壳聚糖涂层镁合金3种试样的交流阻抗谱,在交流阻抗谱图中,容抗弧曲率半径越大,模拟体液中的离子对镁合金基底的腐蚀速率就越慢,耐腐蚀性就越好^[26]。从图7可看出,3种试样均出现两个容抗弧,且 MgF_2 /壳聚糖涂层镁合金及 $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74}@$ 壳聚糖涂层镁合金的两个容抗弧半径明显大于镁合金裸件,而与 MgF_2 /壳聚糖涂层镁合金相比, $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74}@$ 壳聚糖涂层镁

合金的两个容抗弧半径明显更大。第一个容抗弧是双电层界面间的电荷转移电阻导致,第二个容抗弧表示电荷转移困难程度与镁合金表面涂层相关,弧对应的半径越大,则反应的电阻越大,电荷转移越困难,耐蚀性越好。因此上述交流阻抗谱结果说明,在模拟体液中, $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74}@$ 壳聚糖涂层镁合金的耐腐蚀性能最好。

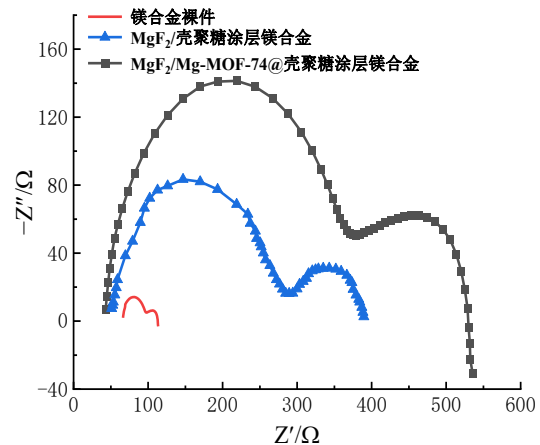


图7 镁合金裸件、 MgF_2 /壳聚糖涂层镁合金和 $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74}@$ 壳聚糖涂层镁合金的交流阻抗谱

Fig.7 AC impedance spectroscopy of magnesium alloy bare part, MgF_2 /chitosan coated magnesium alloy and $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74}@$ chitosan coated magnesium alloy

2.5.2 Tafel极化曲线

图8为镁合金裸件、 MgF_2 /壳聚糖涂层镁合金及 $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74}@$ 壳聚糖涂层镁合金3种试样的Tafel曲线图,在Tafel曲线图中,腐蚀电位越高,腐蚀电流密度越低,涂层的耐腐蚀性能就越好。对Tafel曲线测试结果进行拟合可以得到3种试样的腐蚀电位和腐蚀电流密度(见表1)。与镁合金裸件相比, MgF_2 /壳聚糖涂层镁合金和 $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74}@$ 壳聚糖涂层镁合金的腐蚀电流均更低,腐蚀电位均更高。而 $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74}@$ 壳聚糖涂层镁合金的腐蚀电流相对 MgF_2 /壳聚糖涂层镁合金从 $2.548 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 下降到了 $1.182 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$,降低了1个数量级;腐蚀电位相对 MgF_2 /壳聚糖涂层镁合金从 -1.457 V 升高到了 -1.326 V ,增加了 0.131 V ,说明 $\text{MgF}_2/\text{Mg-MOF-74}@$ 壳聚糖涂层相比 MgF_2 /壳聚糖涂层能够更有效地提高镁合金的耐腐蚀性能。

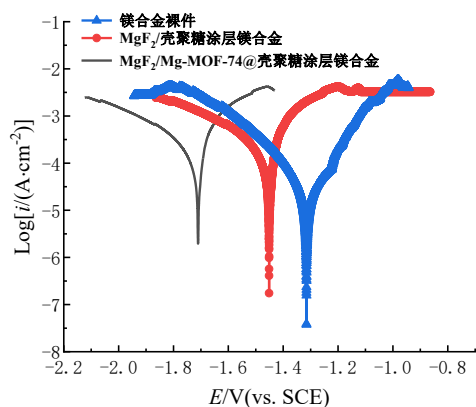


图8 镁合金裸件、MgF₂/壳聚糖涂层镁合金和 MgF₂/Mg-MOF-74@壳聚糖涂层镁合金的 Tafel 曲线

Fig.8 Tafel curves of magnesium alloy bare parts, MgF₂/chitosan coated magnesium alloy and MgF₂/Mg-MOF-74@chitosan coated magnesium alloy

表1 Tafel 曲线拟合参数

Tab. 1 Fitting parameters of Tafel curves

试样	$E_{\text{corr}}/$ V (vs. SCE)	$i_{\text{corr}}/(A \cdot \text{cm}^{-2})$
镁合金裸件	-1.734	2.228×10^{-4}
MgF ₂ /壳聚糖涂层	-1.457	2.548×10^{-5}
MgF ₂ /Mg-MOF-74@壳聚糖涂层	-1.326	1.182×10^{-6}

2.5.3 析氢测试

镁合金在 SBF 模拟体液中发生腐蚀反应时会伴有氢气的产生,不同的镁合金试样浸泡在模拟体液中相同的时间,生成的氢气越少,耐腐蚀性能就越好。图 9 为镁合金裸件、MgF₂/壳聚糖涂层镁合金及 MgF₂/Mg-MOF-74@壳聚糖涂层镁合金 3 种试样在 SBF 模拟体液中 7 d 内氢气释放量。从图中可以看出, MgF₂/壳聚糖涂层镁合金和 MgF₂/Mg-MOF-74@壳聚糖涂层镁合金所释放的氢气量均明显少于镁合金裸件,说明它们都能降低镁合金的腐蚀速率。比较 2 种不同涂层的试样, MgF₂/Mg-MOF-74@壳聚糖涂层镁合金的析氢量在每个时间节点均少于 MgF₂/壳聚糖涂层镁合金的析氢量,在 SBF 模拟体液中浸泡 7 d 后, MgF₂/Mg-MOF-74@壳聚糖涂层镁合金的析氢量 (0.075 mL/cm^2) 约为 MgF₂/壳聚糖涂层镁合金析氢量 (0.180 mL/cm^2) 的一半,说明 MgF₂/Mg-MOF-74@壳聚糖涂层能更好的提高镁合金的耐腐蚀性。

以上电化学及析氢实验结果均表明,相比

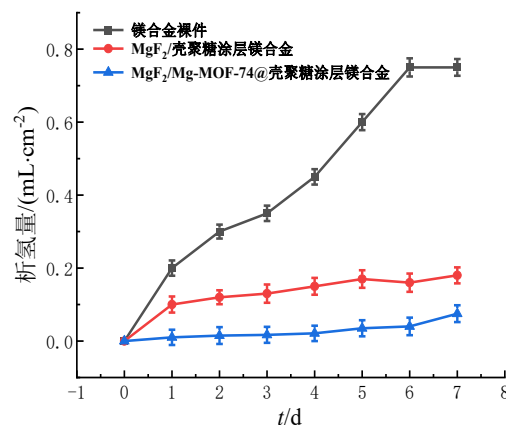


图9 镁合金裸件、MgF₂/壳聚糖涂层镁合金和 MgF₂/Mg-MOF-74@壳聚糖涂层镁合金的 7 d 析氢量

Fig.9 Hydrogen evolution of magnesium alloy bare parts, MgF₂/chitosan coated magnesium and MgF₂/Mg-MOF-74@chitosan coated magnesium alloys in 7 d

MgF₂/壳聚糖涂层, MgF₂/Mg-MOF-74@壳聚糖涂层提高镁合金耐腐蚀性的效果最好,这主要是由于使用乙酸溶液水解的壳聚糖溶液呈酸性,而 MgF₂ 涂层不耐酸,加入孔道内含有大量羟基的 Mg-MOF-74 粉末可以有效抑制壳聚糖溶液对 MgF₂ 涂层的腐蚀,保持 MgF₂ 涂层的完整性,从而更好地降低镁合金的腐蚀速率。

2.6 涂层的抗菌性能

由于临床植入手术中造成感染的主要菌种是金黄色葡萄球菌,所以本文采用金黄色葡萄球菌对涂层进行抗菌性能测试。

图 10(a)、(b)、(c) 分别为为镁合金裸件、MgF₂/壳聚糖涂层镁合金、MgF₂/Mg-MOF-74@壳聚糖涂层镁合金的抑菌结果图。从图中可以看出, MgF₂/Mg-MOF-74@壳聚糖涂层镁合金的平板菌落数明显少于其它 2 组。图 11 为根据镁合金裸件、MgF₂/壳聚糖涂层镁合金、MgF₂/Mg-MOF-74@壳聚糖涂层镁合金菌落数计算出的 3 种试样的抑菌率,相对于镁合金裸件, MgF₂/壳聚糖涂层镁合金的抑菌率达到 $(78.2 \pm 5.7)\%$, MgF₂/Mg-MOF-74@壳聚糖涂层镁合金的抑菌率达到 $94.2 \pm 2.6\%$,经方差分析可知 MgF₂/Mg-MOF-74@壳聚糖涂层对金黄色葡萄球菌有明显抑制作用,与另外 2 组结果对比,差异具有统计学意义 ($P < 0.05$)。

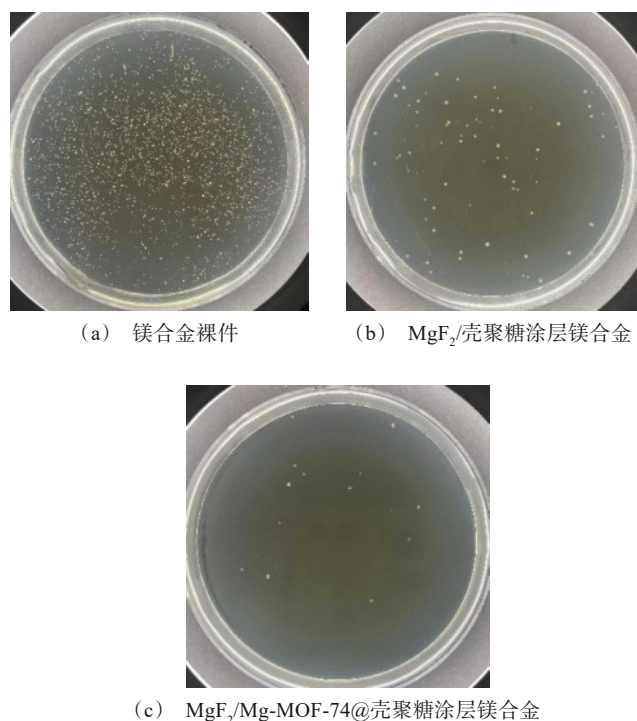


图10 镁合金裸件、 MgF_2 /壳聚糖涂层镁合金和 MgF_2 /Mg-MOF-74@壳聚糖涂层镁合金的抑菌结果图

Fig.10 Antibacterial result chart of magnesium alloy bare parts, MgF_2 /chitosan coated magnesium alloy and MgF_2 /Mg-MOF-74@chitosan coated magnesium alloy

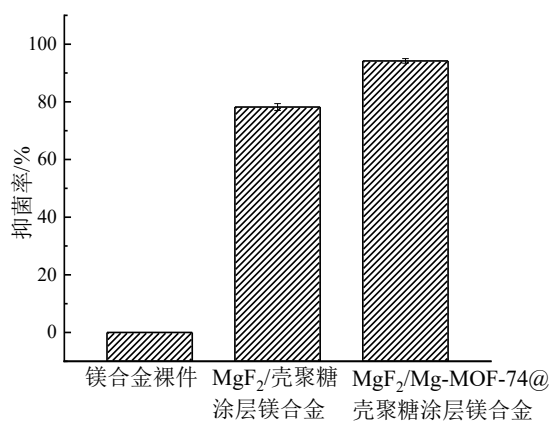


图11 镁合金裸件、 MgF_2 /壳聚糖涂层镁合金和 MgF_2 /Mg-MOF-74@壳聚糖涂层镁合金的抑菌率

Fig.11 Antibacterial rates of magnesium alloy bare parts, MgF_2 /chitosan coated magnesium alloy and MgF_2 /Mg-MOF-74@chitosan coated magnesium alloy

实验结果表明壳聚糖在PH值为7.4条件下的抗菌性能不理想,而 MgF_2 /Mg-MOF-74@壳聚糖涂层镁合金表现出良好的抗菌效果主要是因为壳聚糖与Mg-MOF-74的叠加作用,在壳聚糖抗菌性的基础上,掺杂的Mg-MOF-74孔道内含有丰富的羟基,降解后产生的碱性微环境会对细菌的细胞膜造成破坏,因此Mg-MOF-74粉末的掺杂进一步增强了涂层的抗菌性能。

3 结语

电化学及析氢实验结果表明,相对于 MgF_2 /壳聚糖涂层镁合金, MgF_2 /Mg-MOF-74@壳聚糖涂层的腐蚀电位增大了0.131 V,腐蚀电流密度下降了1个数量级,容抗弧半径也明显增大,模拟体液中浸泡7 d后的析氢量约降低了一半,说明 MgF_2 /Mg-MOF-74@壳聚糖涂层的耐腐蚀性最好。抗菌实验结果表明, MgF_2 /Mg-MOF-74@壳聚糖涂层组相对于镁合金裸件对照组的金黄色葡萄球菌杀菌率约达到94%,说明掺杂了Mg-MOF-74的涂层具有更好的抗菌性,这主要得益于Mg-MOF-74降解产生的碱性微环境。

参考文献

- [1] 许东光, 马春华, 赵亚忠, 等. 生物医用镁合金材料的应用及耐蚀性研究进展[J]. 材料保护, 2021, 54(2): 131-139.
- [2] Makkar P, Kang H J, Padalhin A R, et al. Development and properties of duplex MgF_2 /PCL coatings on biodegradable magnesium alloy for biomedical applications[J]. PLoS One, 2018, 13(4): e0193927.
- [3] Zhang Z Q, Yang Y X, Li J A, et al. Advances in coatings on magnesium alloys for cardiovascular stents-A review[J]. Bioactive Materials, 2021, 6(12): 4729-4757.
- [4] Shao Y, Zeng R C, Li S Q, et al. Advance in antibacterial magnesium alloys and surface coatings on magnesium alloys: A review[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2020, 33(5): 615-629.
- [5] 宋政伟, 徐克瑾, 张胜健. 硝酸铈对镁合金钙系磷化膜耐蚀性的影响[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(12): 46-53.
- [6] 汪荣香, 洪立鑫, 章晓波. 生物医用镁合金耐腐蚀性能研究进展[J]. 材料工程, 2021, 49(12): 14-27.
- [7] 周鑫磊, 项芸, 张伟健, 等. 镁基金属生物涂层材料在骨修复领域的研究现状[J]. 齐齐哈尔医学院学报, 2021, 42(24): 2189-2193.

- [8] 陈姗姗, 谭丽丽, 张炳春, 等. 聚合物涂层处理镁合金的耐腐蚀性及溶血性研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(增 1): 334-338.
- [9] Shao Z C, Xia J L, Zhang Y X, et al. Preparation of calcium phosphate/chitosan membranes by electrochemical deposition technique[J]. Materials and Manufacturing Processes, 2015, 31(1): 53-61.
- [10] Zou H M, Li X, Zheng W D, et al. Biophysical characterization and in vitro imaging of carbonized MOFs[J]. Biochemical and Biophysical Research Communications, 2022, 608: 116-121.
- [11] Lin X Y, Zeng W P, Liu M Y, et al. Amino-modified Mg-MOF-74: Synthesis, characterization and CO₂ adsorption performance[J]. Environmental Engineering Research, 2023, 28(1): 221-227.
- [12] 肖天华. 骨植入聚醚醚酮材料表面成分及结构调控的研究[D]. 广州: 广东工业大学材料与能源学院, 2021.
- [13] Liu W, Yan Z J, Ma X L, et al. Mg-MOF-74/MgF₂ composite coating for improving the properties of magnesium alloy implants: hydrophilicity and corrosion resistance[J]. Materials, 2018, 11(3): 396-396.
- [14] Wang M J, Chao S C, Yen S K. Electrolytic calcium phosphate/zirconia composite coating on AZ91D magnesium alloy for enhancing corrosion resistance and bioactivity [J]. Corrosion Science, 2016, 104: 47-60.
- [15] Shen X K, Zhang Y Y, Ma P P, et al. Fabrication of magnesium/zinc-metal organic framework on titanium implants to inhibit bacterial infection and promote bone regeneration[J]. Biomaterials, 2019(212): 1-16.
- [16] 罗玉梅, 李智, 李海萍. 医用镁合金表面改性结合抗菌性能研究进展[J]. 电镀与精饰, 2019, 41(2): 11-16.
- [17] Yang Y H, Lu J, Zhou L P, et al. A molecular study of humid CO₂ adsorption capacity by Mg-MOF-74 surfaces with ligand functionalization[J]. Computational Materials Science, 2022, 209: 111407.
- [18] 马孜豪, 竺柏康, 欧浩. 氮化硼纳米片改性 Mg-MOF-74 的制备及其水稳定性研究[J]. 浙江海洋大学学报(自然科学版), 2019, 38(4): 346-351.
- [19] 许满足, 邹忠利. 成膜温度对镁合金铜盐转化膜耐蚀性的影响[J]. 材料保护, 2021, 54(4): 90-93, 117.
- [20] Kokubo T, Takadama H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? [J]. Biomaterials, 2006, 27(15): 2907-2915.
- [21] Zhao Y, Chen Y P, Wang W, et al. One-step in situ synthesis of nano silver-hydroxalcalite coating for enhanced antibacterial and degradation property of magnesium alloys[J]. Materials Letters, 2020, 265(C): 127349-127349.
- [22] 邹兆伟, 史福军, 黄宗海, 等. 纳米载银磷酸锆抗菌聚氨酯的抗菌性能[J]. 中国组织工程研究, 2012, 16(3): 405-408.
- [23] 林俭锋, 苏叶, 肖静, 等. Mg-MOF-74 的氨改性及其吸附 CO₂ 和水蒸气性能[J]. 功能材料, 2014, 45(9): 9038-9042.
- [24] Roshan S, Mohammadloo H E, Sarabi A A, et al. Biocompatible hybrid chitosan/hydroxyapatite coating applied on the AZ31 Mg alloy substrate: In-vitro corrosion, surface and structure studies[J]. Materials Today Communications, 2022, 30: 103153.
- [25] Zhang L, Peng Y X, Zhang J, et al. Adsorptive and catalytic properties in the removal of volatile organic compounds over zeolite-based materials[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(6): 800-809.
- [26] 孟学林, 梁金禄, 尹丽. 钼酸钠对 AZ31B 镁合金磷化膜耐蚀性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(8): 1-6.