

# 碳/碳复合材料表面纳米 HA<sub>p</sub>/壳聚糖生物复合涂层的制备

李颖华<sup>1</sup>, 曹丽云<sup>1</sup>, 黄剑锋<sup>1, 2</sup>, 曾燮榕<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学 教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 西安 710021; 2 深圳大学 深圳市特种功能材料重点实验室, 广东 深圳 518060)

**摘要:** 以声化学法合成的纳米羟基磷灰石 (HA<sub>p</sub>) 为起始原料, 以异丙醇作为分散介质, 采用水热电泳沉积法在经壳聚糖 (CS) 溶液改性后的碳/碳复合材料 (C/C) 表面沉积纳米 HA<sub>p</sub>/CS 生物复合涂层。重点研究了水热条件下沉积电压对复合涂层的晶相组成、形貌和结构的影响规律。采用 X-射线衍射仪 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM)、傅立叶变换红外光谱分析仪 (FTIR) 和场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 对所制备的涂层进行表征。结果表明: 随着沉积电压的升高, 涂层更加致密和均匀; 同时水热环境有利于纳米 HA<sub>p</sub> 晶粒的生长, 制备出的 HA<sub>p</sub>/CS 复合涂层不需要后续热处理。

**关键词:** 水热电泳沉积法; 纳米羟基磷灰石; 壳聚糖; 碳/碳复合材料; 生物涂层

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2009)04-0081-04

纳米羟基磷灰石 ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ -HA<sub>p</sub>) 是自然骨中主要的无机成分, 降解后的钙离子和磷酸根离子能促进骨组织修复, 具有骨传导性和诱导性<sup>[1]</sup>。壳聚糖 (CS) 是弱碱性多糖, 其降解产物是氨基葡萄糖, 可被人体完全吸收, 具有促进骨细胞和成纤维细胞黏附、分化和增殖的作用<sup>[2]</sup>。二者都具有优异的生物相容性, 可降解性和生物活性。但 HA<sub>p</sub> 存在脆性大、难塑型的问题; 壳聚糖材料存在强度低和在湿态环境下强度损失过快的问题。碳/碳 (C/C) 复合材料是国际新材料领域重点发展的一种新型结构材料, 综合性能优异, 其作为骨修复和骨替换惰性材料, 极具应用前景<sup>[3]</sup>。为了发挥其力学性能, 同时又能够诱导骨组织形成, 可在其表面制备纳米 HA<sub>p</sub> 和壳聚糖的复合涂层, 使其既具有基体材料的强度和韧性, 又具有 HA<sub>p</sub> 复合涂层的优良生物活性和生物相容性。目前在金属基体表面制备 HA<sub>p</sub> 涂层的方法很多, 但在 C/C 复合材料表面制备纳米

HA<sub>p</sub> 复合涂层方法的报道很少, 主要有等离子喷涂法<sup>[4, 5]</sup>、仿生法<sup>[6]</sup>、电化学沉积法<sup>[7, 8]</sup>等。但这些方法设备相对比较昂贵, 参数不易控制, 且基体与界面的结合较差, 需进行后续热处理来提高其结合强度<sup>[9]</sup>。在本研究工作中, 采用水热电泳沉积法, 综合了电泳沉积法<sup>[10]</sup>和水热法<sup>[11]</sup>两者的优点, 可在 C/C 复合材料表面制备出纳米 HA<sub>p</sub>/CS 生物复合涂层, 主要研究了沉积电压对复合涂层的相组成、结构等的影响。

## 1 实验

以  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_2)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  为原料, 采用声化学方法<sup>[12]</sup>合成纳米尺寸的 HA<sub>p</sub> 粉体。取上述纳米 HA<sub>p</sub> 和壳聚糖以 10:1 的比例分散在异丙醇 (分析纯) 中, 磁力搅拌 3h 后, 陈化 1h 以便使 HA<sub>p</sub> 颗粒充分带电, 最后制得质量浓度为 5g/L 的 HA<sub>p</sub> 和壳聚糖的混合悬浮液。

采用某型飞机刹车盘用 2D C/C 复合材料, 切割成 12mm × 10mm × 2mm 薄片, 打磨抛光后置于乙醇中超声清洗 10min, 烘干后作为沉积基体备用。将壳聚糖粉末加入到浓度 (体积分数) 为 2% 的醋酸溶液中, 剧烈搅拌 1h 后, 得到浓度 (质量分数) 为 3% 的壳聚糖溶液, 静置脱泡 10h。将沉积基体放入脱泡后的壳聚糖溶液中, 采用直流电沉积方法对基

收稿日期: 2008-12-21; 修订日期: 2009-02-14

基金项目: 陕西科技大学研究生创新基金, 陕西省教育厅自然科学基金 (08JK220) 及深圳市特种功能材料重点实验室开放基金 (0701) 资助课题

作者简介: 李颖华 (1984—), 女, 硕士研究生, 研究方向为功能薄膜与涂层材料

通信作者: 黄剑锋, 博士, 教授, 博士生导师, (E-mail) huangjf@sust.edu.cn

体材料表面进行改性, 改性后的基体表面沉积一层壳聚糖膜, 在  $60^{\circ}\text{C}$  下烘干后备用。

采用水热电泳沉积法在经预处理后的基体表面制备 HAp/壳聚糖复合涂层, 反应装置示意图如图 1 所示。取上述混合悬浮液作为电解液, 采用外部加热方式。将装置置于精密恒温烘箱中, 控制温度为  $120^{\circ}\text{C}$ , 调节电压在  $30\sim 90\text{V}$  之间。通电沉积 3m 后关闭电源, 停止沉积, 待自然冷却后取出基片并烘干, 即得复合涂层。

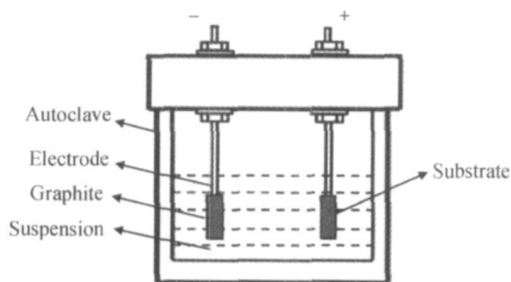


图 1 水热电泳沉积装置图

Fig. 1 Sketch of the hydrothermal electrophoretic deposition equipment

采用 D/m ax2200PC 型 X 射线衍射仪 (XRD)、JEM-3010F 型透射电镜 (TEM)、Vector 型傅立叶变换红外光谱分析仪 (FTIR) 和场发射 JSM-6700F 型扫描电子显微镜 (FE-SEM) 分析涂层的物相基团和形貌。

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 XRD 和 TEM 分析

图 2 为采用声化学法合成的 HAp 粉末的 XRD 图谱。此图谱与羟基磷灰石的标准图谱完全一致, 说明此方法合成的 HAp 的纯度比较高。由图 2 可以看出, HAp 的特征峰的宽度比较宽, 根据小粒度颗粒 X 衍射图中衍射峰的宽化效应, 可知所制得的 HAp 的粒度较小, 经 sherrer 公式计算, 所得粉末的粒度为  $9\text{nm}$ 。图 3 为所制备纳米 HAp 的 TEM 照片, 从图中可以看出, 其粒度为  $9\sim 15\text{nm}$ , 与 XRD 结果十分吻合, 粉体无团聚现象。

图 4 为不同沉积电压下所制备涂层表面的 XRD 谱。由图中可以看出, 在  $30\sim 90\text{V}$  电压范围内, 在  $2\theta = 30^{\circ}\sim 35^{\circ}$  和  $50^{\circ}\sim 56^{\circ}$  之间, 涂层的 XRD 谱均出现了 HAp 的几个特征衍射峰。随着沉积电压的升高, HAp 晶相的衍射峰逐渐增强。沉积电压为  $30\text{V}$  时, 涂层的衍射峰较微弱 (图 4a)。当电压升

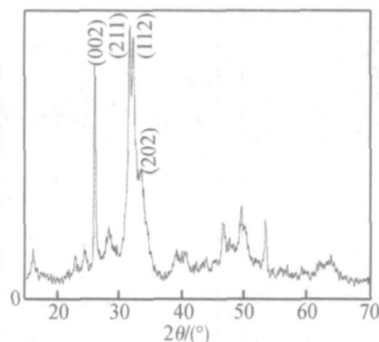


图 2 纳米羟基磷灰石粉末的 XRD 谱

Fig. 2 XRD spectra of the HAp nanoparticles

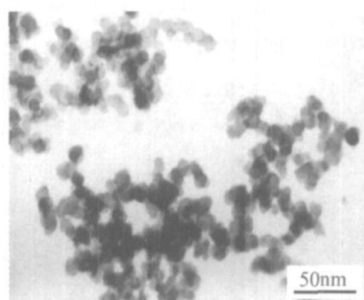


图 3 纳米羟基磷灰石的 TEM 照片

Fig. 3 TEM photographs of the HAp nanoparticles

高至  $90\text{V}$  时, 涂层的 HAp 衍射峰明显增强 (图 4c)。这说明随着电压的升高, HAp 涂层结晶性能变好, 同时还表现出一定程度的沿 (110) 晶面取向生长的特征。此外, 从图中未发现壳聚糖的衍射峰, 说明其为无定形态。

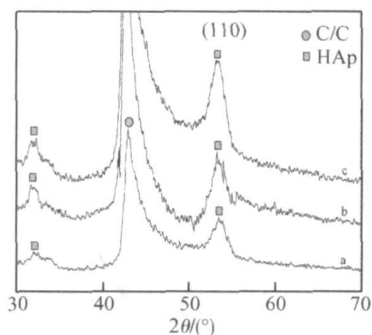


图 4 不同沉积电压下制备涂层的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD spectra of the coatings prepared at different deposition voltages

a)  $U = 30\text{V}$ ; b)  $U = 60\text{V}$ ; c)  $U = 90\text{V}$

### 2.2 涂层的 FTIR 分析

图 5 是所制涂层的 FTIR 光谱。其中  $565\text{cm}^{-1}$ ,  $602\text{cm}^{-1}$ ,  $1035\text{cm}^{-1}$  和  $1110\text{cm}^{-1}$  是由  $[\text{PO}_4^{2-}]$  基团振动产生,  $2350\text{cm}^{-1}$  和  $3445\text{cm}^{-1}$  是由  $[\text{OH}^-]$  产生,

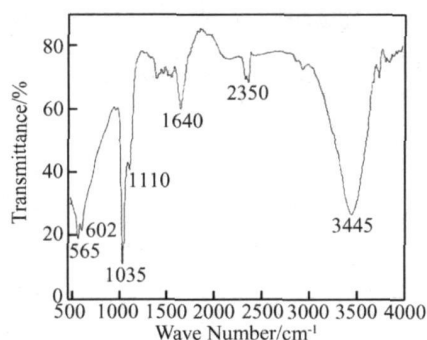


图 5 C/C 复合材料表面涂层的 FTIR 光谱

Fig 5 FTIR spectra of the coating on C/C surface

均来源于复合涂层中的纳米 HA<sub>P</sub> 粉体。1640cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰为 [NH<sub>2</sub>] 基团的特征峰, 是壳聚糖特征

官能团。结合 XRD 分析结果, 说明所制备的复合涂层由 HA<sub>P</sub> 和壳聚糖两相组成。

### 2.3 涂层的显微结构分析

图 6 为不同沉积电压下所制备涂层表面的 SEM 照片。由图 6 可以看出, 在沉积电压较低时, 所制备的涂层表面由网状微晶和较少的颗粒状晶粒构成, 涂层堆积无序, 致密性和均匀性较差, 存在一些较大的孔洞 (图 6a)。随着沉积电压的升高, 涂层主要由网状微晶构成, 涂层的致密性和均匀性有明显的提高, 孔隙率明显降低, 表面较均匀, 裂纹减少 (图 6b)。进一步升高电压, HA<sub>P</sub> 复合涂层全部由更为细小的颗粒组成, 上层颗粒均为多孔蜂窝状结构, 部分区域出现熔融现象, 没有发现孔洞及其它明显缺陷 (图 6c)。

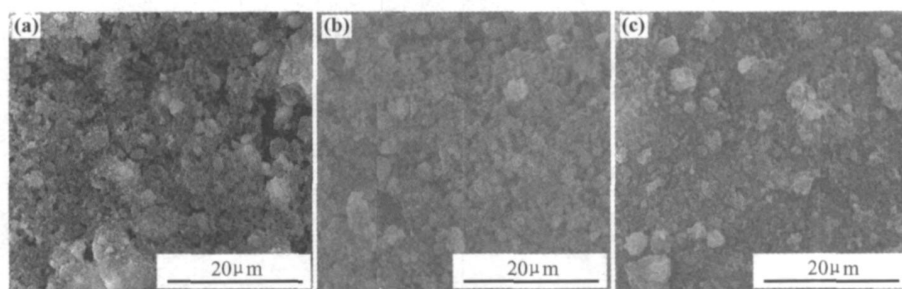


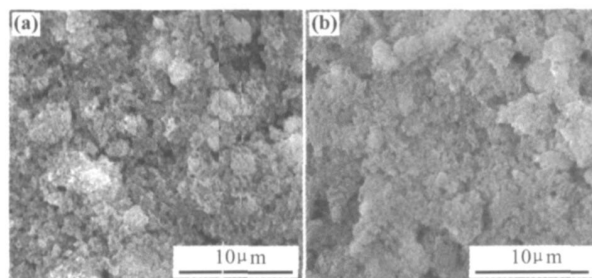
图 6 不同沉积电压时制备涂层的表面形貌

Fig 6 SEM surface morphologies of the coatings prepared at different deposition voltages

a)  $U = 30V$ ; b)  $U = 60V$ ; c)  $U = 90V$

图 7 分别为电泳沉积法和水热电泳沉积法制备的涂层表面的 SEM 照片。由图 7 可以看出, 在同一悬浮液和相同电压条件下, 采用电泳沉积法制备的涂层表面比较疏松, 孔隙和缺陷较多 (图 7a), 需要

通过后续热处理来提高涂层与基体的结合强度; 采用水热电泳沉积法制备的涂层中, 纳米 HA<sub>P</sub> 晶粒明显长大, 晶粒之间相互粘接, 形成了有一定气孔的 HA<sub>P</sub> 涂层, 其均匀性和致密性有明显提高 (图 7b)。

图 7 采用不同方法所制备 HA<sub>P</sub>/壳聚糖复合涂层表面的显微形貌 a) 电泳沉积法; b) 水热电泳沉积法Fig 7 SEM surface morphologies of HA<sub>P</sub>/Chitosan multilayer coating prepared by different methods a) prepared by electrophoretic deposition b) prepared by hydrothermal electrophoresis deposition

## 3 结论

以声化学法合成的纳米 HA<sub>P</sub>、壳聚糖和异丙醇

为原料, 采用水热电泳沉积法在经壳聚糖溶液改性后的碳/碳基体表面可以制备出纳米 HA<sub>P</sub>/壳聚糖生物复合涂层。在水热条件下, 所制备的 HA<sub>P</sub> 复合涂层结晶性良好, 且随着沉积电压的升高, 涂层变得

更加致密和均匀。与传统电化学沉积法相比,水热电泳沉积法制备出的涂层不需要后续热处理,避免了生物涂层在高温处理过程中的相变和分解,且涂层更为均匀和致密。

#### 参考文献:

- [1] 沈卫, 顾燕芳, 刘昌胜. 羟基磷灰石的表面特性 [J]. 硅酸盐通报, 1996 (1): 45-52
- [2] 曹晶, 孙淑爱, 卢凤琦. 壳聚糖生物降解性与组织相容性 [J]. 中国公共卫生, 2005, 21(12): 1411.
- [3] SU I Jir-ling, LIM ur-sen, PENG Yu. The effect of plasma spraying power on the structure and mechanical properties of hydroxyapatite deposited on carbon/carbon composites [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 190: 287-292
- [4] 王周成, 黄龙门. 金属基生物活性羟基磷灰石涂层材料的研究进展 [J]. 硅酸盐通报, 2006 (1): 57-58
- [5] 曹宁, 隋金玲, 李木森. C/C 复合材料表面等离子喷涂 HA 涂层在 SBF 中的试验 [J]. 生物骨科材料与临床研究, 2005 2(1): 5-11.
- [6] 付涛, 徐可为. 仿生法沉积磷灰石涂层的研究进展 [J]. 生物医学工程杂志, 2004, 18(1): 116-118
- [7] SFOCH A, BROZEKA A, BLAZEW ICZ S. FTIR study of electrochemically deposited hydroxyapatite coatings on carbon materials [J]. Journal of Molecular Structure, 2003, 651~653: 389-396
- [8] XIN Pang, GOR Zhitomirsky. Electrophoretic deposition of composite hydroxyapatite/chitosan coatings [J]. Materials Characterization, 2007, 58: 339-348
- [9] 付涛, 憨勇, 徐可为. 热处理对碳/碳复合材料上碱液处理氧化钛镀层诱导沉积磷灰石结合强度的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(6): 964-949.
- [10] 陈菲, 林昌健, 王周成. 钛基表面纳米羟基磷灰石涂层的电泳沉积 [J]. 电化学, 2005, (1): 72-76
- [11] YANG C W, LU I T S, LEE T M. Effect of hydrothermal treatment on microstructural feature and bonding strength of plasma sprayed hydroxyapatite on Ti6Al4V [J]. Materials Transactions, 2004, 45(9): 2922-2929.
- [12] CAO Li-yun, ZHANG Chuan-bo, HUANG Jian-feng. Influence of temperature,  $[Ca^{2+}]$ , Ca/P ratio and ultrasonic power on the crystallinity and morphology of hydroxyapatite nanoparticles prepared with a novel ultrasonic precipitation method [J]. Materials Letters, 2005, 59: 1902-1906

## Preparation of Nano-Hydroxyapatite/Chitosan Bio-Coatings on Carbon/Carbon Composites

LI Y ing-Hua<sup>1</sup>, CAO Li-Yun<sup>1</sup>, HUANG Jian-Feng<sup>1, 2</sup>, ZENG Xie-Rong<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shenzhen Key Laboratory of Special Functional Materials, Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong China)

**Abstract** Hydroxyapatite/Chitosan (HAp/CS) bio-coatings were prepared by a novel hydrothermal electrophoretic deposition on CS modified C/C composites in isopropyl alcohol using HAp nanoparticles prepared by sonochemical process as raw material. The influences of hydrothermal condition and deposition voltage on microstructures and morphologies of the as-prepared coatings were investigated. The as-prepared HAp/CS coatings were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), fourier transform infrared (FTIR) spectrum and scanning electron microscope (SEM) analyses. Results show that with the increase of deposition voltage, density and homogeneity of the as-prepared HAp/CS composite coatings are well improved. Due to the growth of HAp nanoparticles in the hydrothermal condition, the subsequent heat treatment of the HAp/CS coatings is not needed.

**Key words** hydrothermal electrophoresis deposition; nano-hydroxyapatite; chitosan; carbon/carbon composites; bio-coatings