

分散介质对热解碳表面电泳沉积羟基磷灰石涂层的影响*

高 林

(长江大学 化学与环境工程学院, 湖北 荆州 434023)

摘 要: 为寻找适合于热解碳表面电泳沉积羟基磷灰石涂层的分散介质, 借助于 SEM、XRD 和自动生化分析仪研究了不同非水分散介质对电泳沉积涂层的影响。结果表明, 分散介质的种类对电泳沉积层的强度及附着能力有很大的影响, 采用乙二醇作为分散介质可以显著地提高电泳沉积层的强度和附着能力。分散介质的粘度影响电泳沉积速度, 采用粘度较高的乙二醇作为分散介质时, 提高温度可显著提高电泳沉积速度。羟基磷灰石在乙二醇中的溶解度显著高于在乙醇和正丁醇中的溶解度, 羟基磷灰石在分散介质中的溶解度越高, 越容易导致电泳沉积层中羟基磷灰石颗粒的团聚, 当烧结温度高于 1000 °C 时, 沉积层中颗粒的团聚对涂层烧结性能没有明显影响。电泳沉积分散介质不会影响羟基磷灰石粉末的晶体结构。

关键词: 热解碳; 羟基磷灰石; 电泳沉积; 分散介质; 涂层

中图分类号: TG174.453; TQ151.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2010)06-0051-06

The Effect of Dispersion Media on Electrophoretic Coating of Hydroxyapatite on Pyrolytic Carbon

GAO Lin

(College of Chemistry and Environmental Engineering, Yangtze University, Jingzhou Hubei 434023)

Abstract: The effect of different nonaqueous dispersion media on hydroxyapatite coating has been studied by means of SEM, XRD and chemistry analyzer in order to find suitable medium for coating hydroxyapatite on pyrolytic carbon via electrophoretic deposition (EPD). The results show that the strength of green coating and the adhesive strength between the coating and the carbon substrate can be enhanced significantly if glycol is used as dispersion medium. The viscosity of dispersion medium affects the electrophoretic velocity which can be enhanced with temperature rising if glycol(with higher viscosity) used as dispersion medium. The solubility of hydroxyapatite in glycol is higher than that in ethanol and n-butanol. The higher the solubility of hydroxyapatite in dispersion medium, the more distinct the particles agglomeration occurring in green coatings, and no evident proof indicates that the agglomeration influence the sinterability of the green coatings if the sintering temperature is above 1 000 °C. Dispersion medium does not affect the crystal structure of hydroxyapatite.

Key words: pyrolytic carbon; hydroxyapatite; electrophoretic deposition; dispersion medium; coatings

0 引 言

热解碳可用于牙种植体、掌指关节等领域, 对热解碳表面进行羟基磷灰石 (HA) 涂层处理可显著提高种植体的生物活性, 电泳沉积获得的HA涂层需要经过1 000 °C左右的高温烧结, 金属表面的HA涂层在烧结过程中会因为表面金属原子的扩散而形成过渡层, 这种过渡层有助于提高HA涂层与

金属基体间的结合强度, 但是在碳质材料表面则难以形成类似的过渡层, 所以针对碳质材料更有必要寻找合适的途径以提高HA涂层与基体之间的结合强度。尽管在碳质材料表面进行HA电泳沉积涂层已有报导^[1-3], 但这些研究的主要目的是制备HA中空纤维或管, 并未关注涂层与基体的结合情况。在电泳沉积过程中, 为了避免出现电解水的现象, 一般是将HA粉末分散在非水介质中形成稳定的悬浮液, 文中研究了分散介质对热解碳表面电泳沉积HA涂层的影响。

收稿日期: 2010-07-21; 修回日期: 2010-08-26

基金项目: *湖北省自然科学基金 (2004ABA113)

作者简介: 高林(1963—), 男(汉), 湖北荆州人, 教授, 博士。

1 试验

1.1 羟基磷灰石悬浮液的制备

分别配制浓度为0.5 mol/L的 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,取50 mL $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 溶液于1000 mL烧杯中,加入200 mL二次蒸馏水稀释,在室温及磁力搅拌条件下加入体积比为1:1的氨水调节体系pH值至11附近。在不断搅拌的情况下将约83.3 mL $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液缓慢滴加到 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 溶液中,全部加完的时间约4 h。在加入 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的过程中通过添加1:1氨水使反应体系pH值维持在11附近。反应完成后得到的产物在室温下陈化72 h,再用二次蒸馏水清洗5次除去其中的 NH_4^+ 和 NO_3^- 。最后用无水乙醇洗涤以脱去产物中的大部分水分,60 °C干燥即得到HA粉末。

将0.1 g HA粉末置于25 mL玻璃烧杯中,加入20 mL分散介质,在超声波清洗器中超声处理20 min得到稳定的HA悬浮液。试验所选择的非水分散介质有无水乙醇、正丁醇和乙二醇,均为分析纯试剂。

1.2 电泳沉积方法

采用DYY-6C型双稳定时电泳仪提供电源,电泳槽阳极是不锈钢圆筒,圆筒内径和深度分别为 $\Phi 30$ mm和40 mm。待涂层的圆柱形碳质材料为阴极,其主体为碳/碳复合材料,表面经低温热解碳涂层处理,直径4 mm,电泳沉积时其最下端距圆筒形阳极底部的距离控制为13 mm,因此阳极与阴极之间的距离为13 mm。

电泳时电压梯度为230 V/cm,采用恒电压方式电泳到指定的时间。通过恒温水浴控制电泳温度在20~80 °C范围内,在HA悬浮液倒入电泳槽之前,电泳槽预先被放入恒温水槽中预热,HA悬浮液倒入电泳槽后再静置20 min。

1.3 涂层的干燥与烧结

针对不同的分散介质,采用不同的干燥方法。当乙醇作为分散介质时,可直接在室温先干燥,需要精确测定沉积量时,再将涂层悬挂在60 °C的干燥箱中恒重。对于乙二醇和正丁醇等分散介质,涂层在60 °C的干燥箱中干燥10~20 h至恒重。

烧结过程在马弗炉中完成。首先,在真空下将经过涂层的试样密封于石英玻璃管中(真空度 6×10^{-2} Pa),然后放入马弗炉中以20 °C/h的升温速

度升到指定的温度,在最高温度下保温5 h,冷却速度不超过50 °C/h。

1.4 分析测试的方法

通过日本S-530型扫描电子显微镜观察HA涂层烧结前后的表面形态。采用荷兰帕纳科公司 χ^2 Pert PRO X-射线衍射仪($\text{CuK}\alpha$)测定涂层中HA的晶体结构。用日本OLYMPUS AU600全自动生化分析仪测定不同分散介质中磷的含量,从而确定HA在不同分散介质中的溶解度。测定磷含量前对HA悬浮液进行充分的离心处理,取上清液测试。

2 结果与讨论

2.1 分散介质对涂层强度及附着能力的影响

在选择分散介质的试验中,主要尝试的有无水乙醇、异丙醇、正丁醇、冰醋酸、醋酸酐等。结果发现,当上述试剂作为分散介质时,都存在共同的问题。主要包括电泳沉积层结构疏松;与热解碳之间结合强度低;当厚度超过0.2 mm时,涂层在干燥过程中就会出现肉眼能观察到的裂纹;如果将带有涂层的碳棒插入水中就会有一部分涂层脱落,这意味着在水的表面张力作用下涂层的完整性会被破坏。另外,获得较厚的电泳沉积层比较困难。当涂层较厚时,手指的触碰也可能导致局部涂层脱落,这显然不利于后续的烧结处理。

在纳米颗粒的制备过程中,为了减少硬团聚的发生,用表面张力较低的液体如乙醇替代颗粒间的水可大大减少硬团聚的发生。乙醇等有机试剂具有阻止HA微粒在干燥过程中发生硬团聚的作用,会使得所制备的HA粉体结构疏松,易于分散。但是从电泳沉积的角度考虑,如果仍然用乙醇等有机试剂作为分散介质,电泳沉积得到的涂层干燥后结构也会比较疏松,与基体材料之间的结合也不可能十分紧密,必然出现HA涂层本身的强度以及涂层与基体结合强度都较低的情况。由于涂层在烧结前密度较低,烧结过程中涂层收缩可能出现开裂现象,涂层与基体之间的结合也不会很紧密。

乙二醇表面张力相对较高且无毒,通过筛选发现上海试四赫维化工有限公司生产的分析纯乙二醇作为HA电泳沉积分散介质时不发生电解反应,得到的涂层致密,即使涂层较厚(>0.5 mm)也不会出现开裂剥落现象,涂层干燥后在流动的水中冲洗也不易脱落。国外大部分研究都采用无水乙醇作

为分散介质^[1,4-6],国内有人认为采用正丁醇作为分散介质比较好^[7],所以文中选择乙二醇、无水乙醇和正丁醇作为分散介质研究不同的分散介质对涂层的影响。

2.2 分散介质的粘度对电泳沉积速度的影响

对于不同的分散介质,在室温条件下获得相近的电泳沉积量所用的电泳时间是不同的。试验所选的电压梯度条件下,用无水乙醇或正丁醇作为分散介质时,获得较厚涂层的时间一般只需要1~3 min,但若采用乙二醇则需要更长的电泳时间。

Lindner等的研究表明,电泳沉积速度(v)与悬浮液粘度(η)之间的关系可表示为:

$$v = QE/4\pi r\eta$$

其中 Q 和 r 分别是悬浮液中固体颗粒所带的电荷和半径, E 是电泳槽两极间的电位差^[8]。在试验中, Q 、 E 和 r 都可以近似地认为是常数,可认为电泳沉积的速度主要受悬浮液粘度的控制。因为在悬浮液中固体颗粒的浓度较低,悬浮液的粘度与分散介质的粘度相近,可认为电泳沉积速度主要是受分散介质粘度影响。常温(20℃)下无水乙醇和正丁醇的粘度分别为 1.20×10^{-3} 和 $2.95 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,与乙二醇的粘度($19.9 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)相比明显较低,在常温下进行电泳沉积所需的沉积时间较短,提高电泳温度对电泳沉积速度的影响不大,在常温下进行电泳沉积涂层即可。而对于乙二醇,因其粘度偏高,在常温下进行电泳沉积需要更长的沉积时间,因为提高温度可使乙二醇的粘度下降,固定电泳时间,研究了温度对电泳沉积量的影响,图1是乙二醇作为分散介质时电泳温度对电泳沉积量的影响。

从图1中可以看出,在同一电泳沉积时间下,随着电泳沉积温度的提高,电泳沉积量迅速增加,当电泳沉积温度达到60℃时,电泳30 s获得的沉积量与20℃时电泳180 s获得的沉积量相近,电泳120 s时,电泳沉积量可达到 $0.007 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$,得到的涂层均匀完整。

2.3 羟基磷灰石在分散介质中的溶解度对涂层的影响

最初选择乙二醇作为分散介质主要是因其具有较高的表面张力,这样在涂层干燥过程中会因为较大的毛细压力使颗粒间结合得更紧密,从而提高

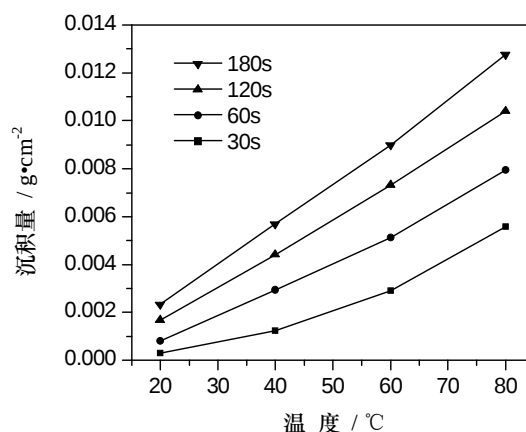


图1 乙二醇为分散介质时电泳温度对电泳沉积量的影响
Fig.1 Influence of temperature on deposition weight when glycol was used as dispersion medium

涂层自身强度和涂层与基体之间的结合强度。图2是采用不同分散介质所获得涂层的SEM照片。在低倍率下,采用无水乙醇(图2(a))和正丁醇(图2(b))作为分散介质获得的涂层都存在明显裂纹,但表面比较平坦。而采用乙二醇(图2(c))作为分散介质获得的涂层则很少出现裂纹,但表面比较粗糙。在高倍率下,采用无水乙醇(图2(d))所获得的涂层表面HA颗粒未发现有明显的团聚现象;正丁醇(图2(e))所获得的涂层表面HA颗粒的边界比较模糊,可见轻微的团聚现象;而采用乙二醇(图2(f))所获得的涂层表面的HA颗粒团聚现象十分明显,团聚后形成二次颗粒较大,大颗粒表面还能清晰地分辨出一些小颗粒。

为了证实是因为HA在乙二醇中溶解度较高而导致了颗粒团聚,将电泳沉积用的悬浮液充分离心后得到不含固态HA颗粒的分散介质,借助于OLYMPUS AU600全自动生化分析仪测定室温(25℃)下介质中磷的含量,从而确定HA在不同分散介质中的溶解程度,所测结果见表1。

从表1中看出,HA在无水乙醇中的溶解度最低,在正丁醇中也比较低,而在乙二醇中则高很多,分别是在无水乙醇和正丁醇中的6.7倍和3倍。Kwon等人的研究表明,颗粒表面较高的溶解性将促进干燥过程颗粒之间的团聚^[9]。所以能从图2(c)和图2(f)中观察到明显的颗粒团聚现象。因为HA在乙二醇中具有较高的溶解度,所以采用乙二醇作为分散介质时,溶有HA的乙二醇将会填充到干燥收缩产生的裂纹和涂层与基体之间的缝隙之中,这部分乙二

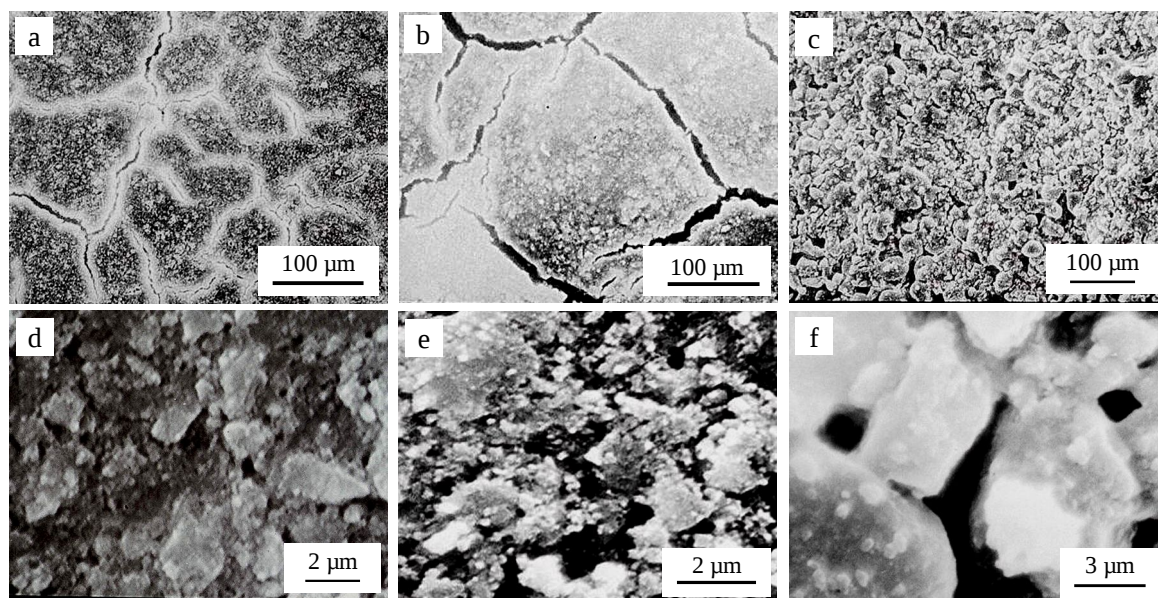


图 2 采用不同分散介质获得涂层的SEM图分散介质 (a) (d)无水乙醇 (b) (e)正丁醇 (c) (f)乙二醇

Fig.2 SEM of green coatings obtained via EPD using different dispersion media (a) (d) ethanol (b) (e) n-butanol (c) (f) glycol

表 1 悬浮液中磷酸根的含量

Table 1 The contents of phosphate in dispersion media

分散介质	磷酸根含量/mol·L ⁻¹
无水乙醇	1.63×10^{-3}
正丁醇	3.52×10^{-3}
乙二醇	10.88×10^{-3}

醇挥发后,溶解在其中的HA析出填充空隙,从而降低裂纹出现的可能性,提高颗粒与颗粒之间的结合强度以及涂层与基体之间的结合强度。这与目前采用的二次电泳沉积^[1,4,5]有类似的效果。另外,乙二醇的沸点(198℃)要比正丁醇(117℃)和乙醇(78.5℃)高很多,涂层在60℃条件下干燥时,采用乙二醇作为分散介质获得的涂层干燥过程最缓慢,由于HA在乙二醇中有较高的溶解度,所以在干燥过程中HA颗粒可能会出现更多的“溶解-再沉淀”现象^[10],这也有助于提高颗粒与颗粒间的结合强度以及涂层与基体间的结合强度,降低裂纹出现的可能性。

2.4 分散介质对涂层烧结性能的影响

HA在分散介质中溶解度较高将导致涂层中的颗粒在干燥过程中团聚,颗粒团聚可能导致颗粒的烧结性能降低。因此有必要研究涂层的烧结性能。不同烧结温度下所得到的HA涂层SEM照片见图3。

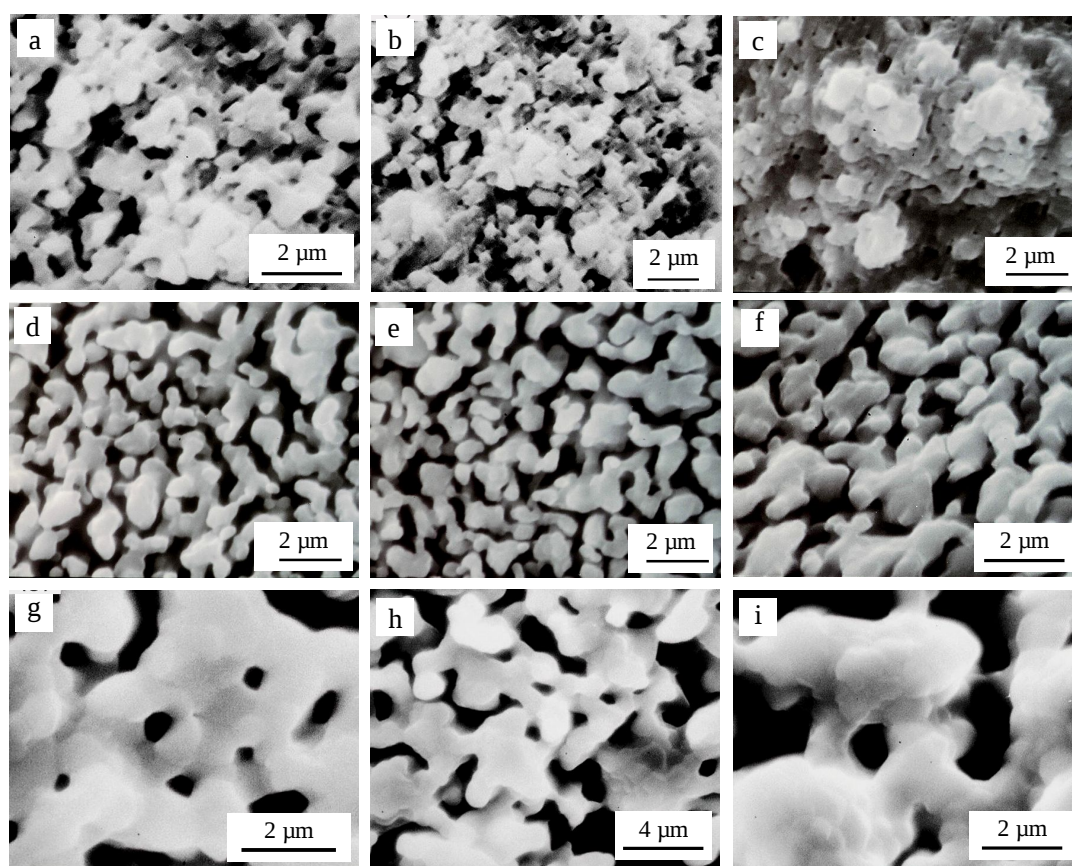
从图3中可以看出当真空烧结温度达到1 000℃

时,HA颗粒之间已经出现明显的烧结现象(图3(a)、(b)和(c)),但烧结程度比较低,晶体颗粒较小,边界也比较模糊。当烧结温度达到1 100℃时,晶体颗粒明显长大,颗粒之间的边界已经十分清晰,但颗粒之间还没完全融合成一个整体(图3(d)、3(e)和3(f))。当烧结温度达到1 200℃时,晶体颗粒完全融合形成一个多孔的网络(图3(g)、3(h)和3(i))。

比较采用不同分散介质获得的涂层可以发现,采用乙二醇作为分散介质所获得的涂层表面因团聚而变得比较粗糙,1 000℃烧结后这种粗糙的表面仍能分辨出(图3(c)),甚至经1 200℃烧结后仍然残留有“粗糙”的痕迹(图3(i))。从图3(c)中还可以看出,团聚后的颗粒似乎更加致密一些,因烧结收缩而形成的小孔也不如图3(a)和图3(b)中明显。当烧结温度达到或超过1 100℃时,因烧结收缩而形成的孔隙进一步增大,团聚形成的大颗粒已很难被发现。总的来看,当烧结温度达到或超过1 000℃时,不同的分散介质对涂层的烧结性能影响不明显。

2.5 分散介质对涂层晶体结构的影响

在HA电泳沉积过程中,HA粉末无论预先是否经过高温煅烧处理,在分散介质中都会存在一定程度的溶解现象,乙二醇作为分散介质时电泳沉积层的干燥过程比较缓慢,因此在干燥过程中可能出现更多“溶解-再沉淀”现象^[10],所以有必要研究分散介质对涂层晶体结构的影响。在所研究的各种分



(a) 无水乙醇, 1000 °C (b) 正丁醇, 1000 °C (c) 乙二醇, 1000 °C (d) 无水乙醇, 1100 °C (e) 正丁醇, 1100 °C (f) 乙二醇, 1100 °C (g) 无水乙醇, 1200 °C (h) 正丁醇, 1200 °C (i) 乙二醇, 1200 °C

图3 不同的烧结温度下所得到的 HA 涂层的 SEM 照片

Fig.3 SEM of sintered coatings obtained via EPD with different dispersion media at different sintering temperature

散介质中, HA在乙二醇中具有更高的溶解度, 文中对自制的HA煅烧前后的样品以及市售HA晶体粉末样品进行了研究, 方法是将0.5 g HA粉末样放入100 mL乙二醇中, 在超声波下分散后置于150 °C的烘箱中处理, 直到所有的乙二醇挥发完为止。

通过试验发现, 含HA的乙二醇液体在高温下处理一段时间后, 液体颜色逐渐变为棕黄, 干燥后粉末也由处理前的白色变成淡黄色。未经煅烧的自制HA粉未经乙二醇处理前后的XRD图谱见图4。

从图4看出, 经过乙二醇处理后的HA粉末的XRD图谱与未处理的样品相比几乎没有区别, 提示未经煅烧的自制HA经过乙二醇处理后并没有产生新的晶体结构, 未经烧结的自制HA本身结晶度并不高, 乙二醇处理基本上对其结晶度没有影响。通过相同的研究发现乙醇和正丁醇处理对未经煅烧的自制HA的结晶度也没有影响。

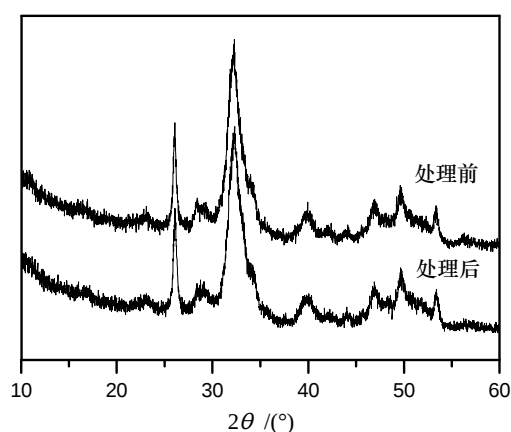
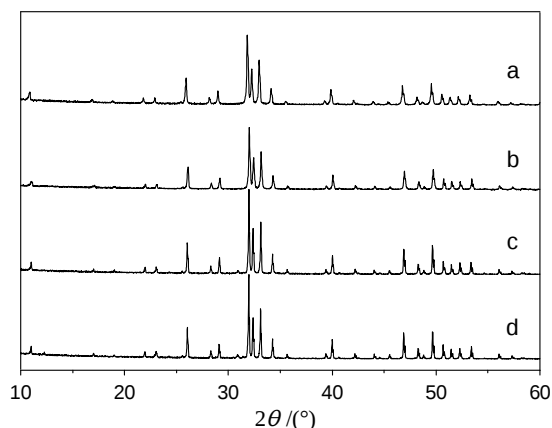


图4 未经煅烧自制HA粉未经乙二醇处理前后XRD图
Fig.4 XRD patterns of self-made green HA powder before and after treatment with glycol

经过煅烧的自制HA粉末以及市售HA晶体粉未经乙二醇处理前后的XRD图谱见图5。从图5中可以看出, 尽管经过乙二醇处理后两种晶体粉末都由



(a) 未经乙二醇处理的市售HA晶体粉末 (b) 经乙二醇处理的市售HA晶体粉末 (c) 未经乙二醇处理的自制HA粉末煅烧样(1200 °C煅烧) (d) 经乙二醇处理的自制HA粉末煅烧样(1200 °C煅烧)

图 5 HA晶体经过乙二醇处理前后的XRD图谱

Fig.5 XRD patterns of different HA crystals before and after treatment with glycol

白色变成了淡黄色,但它们的XRD图谱与未处理的样品相比也几乎没有区别,提示HA晶体经过乙二醇处理后没有产生新的晶体结构,乙二醇处理基本上对晶态HA的晶体结构没有影响。通过相同的研究发现乙醇和正丁醇处理对晶态HA的晶体结构也没有影响。

3 结 论

选择 3 种具有一定代表性的非水分散介质在热解碳表面进行HA电泳沉积涂层。研究发现,分散介质的性能对电泳沉积的速度、涂层的外观、涂层的强度及附着能力有很大的影响,分散介质的粘度影响电泳沉积速度。采用粘度较高的乙二醇作为分散介质时,提高温度可显著提高电泳沉积速度。采用无水乙醇和正丁醇作为分散介质获得的涂层都存在明显的裂纹,但表面比较平坦,而采用乙二醇作为分散介质则很少出现裂纹,但表面比较粗糙,采用乙二醇可以显著地提高电泳沉积层的强度和附着能力。羟基磷灰石在乙二醇中的溶解度显著高于在乙醇和正丁醇中的溶解度,羟基磷灰石在分散介质中的溶解度越高,越容易导致电泳沉积层中羟基磷灰石颗粒团聚。但当烧结温度高于1000 °C时,沉积层中颗粒的团聚对涂层烧结性能没有明显影响,所选择的

电泳沉积分散介质不会影响羟基磷灰石粉末的晶体结构。

参考文献:

- [1] Wang C, Ma J, Cheng W, et al. Thick hydroxyapatite coatings by electrophoretic deposition [J]. Mater Lett, 2002, 57 (1): 99-105.
- [2] Zhitomirsky I. Electrophoretic and electrolytic deposition of ceramic coatings on carbon fibers [J]. J Eur Ceram Soc, 1998, 18(7): 849-856.
- [3] Zhitomirsky I. Electrophoretic hydroxyapatite coatings and fibers [J]. Mater Lett, 2000, 42(4): 262-271.
- [4] Ma J, Wang C, Peng KW. Electrophoretic deposition of porous hydroxyapatite scaffold [J]. Biomaterials, 2003, 24(20): 3505-3510.
- [5] Wei M, Ruys AJ, Milthorpe BK, et al. Electrophoretic deposition of hydroxyapatite coatings on metal substrates: a nanoparticulate dual-coating approach [J]. J Sol-gel Sci Tech, 2001, 21(1-2): 39-48.
- [6] Mondragon-Cortez P, Vargas-Gutierrez G. Electrophoretic deposition of hydroxyapatite submicron particles at high voltages [J]. Mater Lett, 2004, 58(7-8): 1336-1339.
- [7] Xiao XF, Liu RF. Effect of suspension stability on electrophoretic deposition of hydroxyapatite coatings [J]. Mater Lett, 2006, 60(21-22): 2627-2632.
- [8] Lindner F, Feltz A. Electrophoretic deposition a method for preparation of semiconducting oxide ceramic layers [J]. Solid States Ionics, 1993, 63-65: 13-17.
- [9] Kwon S, Messing GL. The effect of particle solubility on the strength of nanocrystalline agglomerates: boehmite [J]. NanoStru Mater, 1997, 8(4): 399-418.
- [10] Maskara A, Smith DM. Agglomeration during the drying of fine silica powders, part II: the role of particle solubility [J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80(7): 1715-1722.

作者地址: 湖北荆州市长江大学

434023

化学与环境工程学院

Tel: (0716) 806 0984

E-mail: carbongl@yahoo.com.cn