

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510118357.0

[51] Int. Cl.

C25D 13/02 (2006.01)

A61L 27/32 (2006.01)

A61L 27/42 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 100572612C

[22] 申请日 2005.10.28

[21] 申请号 200510118357.0

[73] 专利权人 厦门大学

地址 361005 福建省厦门市思明南路 422 号

[72] 发明人 林昌健 韩会娟 云 虹

[56] 参考文献

US6616497A 2003.9.9

JP2001020093A 2001.1.23

CN1312402A 2001.9.12

CN1587442A 2005.3.2

DE19601153A1 1997.7.17

CN1440948A 2003.9.10

审查员 徐 斌

[74] 专利代理机构 厦门南强之路专利事务所

代理人 马应森

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称

纳米羟基磷灰石/碳纳米管复合涂层制备方法

[57] 摘要

纳米羟基磷灰石/碳纳米管复合涂层制备方法，涉及一种纳米羟基磷灰石/碳纳米管复合涂层，尤其是涉及一种采用电泳沉积法制备新型碳纳米管/纳米羟基磷灰石复合涂层的方法，提供一种采用电泳沉积法制备纳米羟基磷灰石/碳纳米管复合涂层的方法。基底预处理，配制纳米级 HA 和 CNTs 电泳沉积悬浮液，将电泳沉积悬浮液静置，超声，离心，倒出上层悬浊液；电泳沉积处理，在氩气气氛下烧结，即得目标产物。采用纳米级 HA 和 CNTs，可大幅度降低烧结温度，可得到结合力好且结构致密的复合涂层，可避免因高温烧结而导致 HA 涂层的破坏，保持其优良的生物性能。大幅度提高生物复合涂层与医用金属材料之间的结合力，有望作为人体负重部位植入体使用。

1、纳米羟基磷灰石/碳纳米管复合涂层制备方法，其特征在于其具体步骤为：

1) 基底预处理；

2) 配制包括 HA 和 CNTs 的电泳沉积悬浮液，电泳沉积悬浮液的总浓度为 0.001 ~ 0.015 g/ml，按质量百分比计算，CNTs 的含量占总电泳沉积悬浮液的 10%~50%，用 HNO₃ 调节其 pH 值在 4~5，所说的 HA 和 CNTs 为纳米级；

3) 电泳体系为非水体系，分散剂为纯乙醇；

4) 将电泳沉积悬浮液静置稳定后超声，离心，倒出上层悬浊液；

5) 电泳沉积处理，电压为 10~50V，电泳沉积时间为 10~90s；

6) 在 600~900℃，氩气气氛下烧结，即得目标产物。

2、如权利要求 1 所述的纳米羟基磷灰石/碳纳米管复合涂层制备方法，其特征在于所说的基底选自钛、钛合金、不锈钢金属。

3、如权利要求 1 或 2 所述的纳米羟基磷灰石/碳纳米管复合涂层制备方法，其特征在于所说的基底预处理采用经表面机械打磨抛光后，依次用一次水、丙酮、乙醇中的至少一种超声清洗，在 120~160℃，于 8~12mol/L 的碱溶液中刻蚀备用，所说的碱选自 NaOH、KOH 中的至少一种，所说的刻蚀其时间为 1~10h。

4、如权利要求 1 或 2 所述的纳米羟基磷灰石/碳纳米管复合涂层制备方法，其特征在于冷却后再用离子水、纯水中的一种清洗，并在 3%~8%的 NaHCO₃ 溶液中浸泡 1~10h。

5、如权利要求 1 所述的纳米羟基磷灰石/碳纳米管复合涂层制备方法，其特征在于所说的电泳沉积悬浮液静置 1 天后超声 1~5h，并用 1000~3000r/min 离心 1~5min，倒出上层悬浊液并对该悬浊液超声 0.1~5h 后备用。

6、如权利要求 1 所述的纳米羟基磷灰石/碳纳米管复合涂层制备方法，其特征在于按质量百分比计算，CNTs 的含量占总电泳沉积悬浮液的 20%~30%。

7、如权利要求 1 所述的纳米羟基磷灰石/碳纳米管复合涂层制备方法，其特征在于所说的电泳沉积悬浮液静置 1 天后超声 1~5h，并用 1000~3000r/min 离心 1~5min，悬浊液超声 0.1~5h。

8、如权利要求 1 或 7 所述的纳米羟基磷灰石/碳纳米管复合涂层制备方法，其特征在于电泳沉积处理的电压为恒压。

9、如权利要求 1 所述的纳米羟基磷灰石/碳纳米管复合涂层制备方法，其特征在于所说

的烧结其控温时间为 1~2h, 氩气气流量控制在 4000~6000ml/h 。

10、如权利要求 1 或 9 所述的纳米羟基磷灰石/碳纳米管复合涂层制备方法, 其特征在于所说的烧结温度为 700℃, 氩气气流量控制为 5100ml/h。

纳米羟基磷灰石/碳纳米管复合涂层制备方法

技术领域

本发明涉及一种纳米羟基磷灰石/碳纳米管复合涂层,尤其是涉及一种采用电泳沉积法制备新型碳纳米管/纳米羟基磷灰石复合涂层的方法,由此所制备的复合涂层具有良好的力学性能,可望成为一种新颖的生物医学材料。

背景技术

20世纪70年代以来,羟基磷灰石(Hydroxyapatite,简称HA,化学式为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)生物陶瓷涂层的制备引起广大化学、材料学、生物学、临床医学等研究工作者的极大兴趣。HA具有良好的生物相容性与生物活性,是人体硬组织(骨和牙)的主要无机组成成分,植入人体后能在短时间内与人体组织形成紧密结合。但是HA的脆性大、强度低,抗折强度和断裂韧性指标均低于人工致密骨,从而限制了它在人体负重部位的应用。为了改进其力学性能,发展了多种医用金属/生物陶瓷复合材料。钛因其优良的物理性质而被广泛应用,使得钛/HA涂层既具有钛的力学性能,又具有HA的生物性能(Magnus Gottlander, Carina B. Johansson, J. Biomaterials 18 (1997) 551-557; ZHITOMIRSKY, L.GAL-OR, J. MATERIALS SCIENCE 8(1997)213-219)。目前报道了很多制备HA涂层的方法,如等离子喷涂法、电沉积法、溶胶-凝胶法、爆炸喷涂法和仿生法等。但上述各种方法均有弊端和不足,特别是高温制备技术可导致HA涂层的分解和晶相的破坏,还可能引起裂纹,造成结合力下降等问题。电泳沉积技术的制备条件温和,不受基体材料形状的限制(O.S.Yildirim, B.Aksakal, H. Celik, J. Medical Engineering & Physics 27(2005)221-228),涂层的形貌、厚度可控(厚度可控范围从 $1\text{ }\mu\text{m}$ 至 $500\text{ }\mu\text{m}$),再通过后处理一低温烧结方法使涂层致密化,进一步提高涂层与基体的结合力,因此它已经成为近年来该领域的研究热点之一(M. We J. Materials Science: Materials in medicine 16 (2005) 319-324; R. wang, Y. X. K. J. Biomedical Materials Research 1 (2003) 270-275; Cong Wang, J. Ma, Wen Cheng, Ruifang Zhang, J. Materials Letters 57(2002)99-105)。钛及钛合金已被广泛地用于制备复合生物材料的基体,但由于基体钛的热膨胀系数($14.0\times 10^{-6}/\text{k}$)和HA的热膨胀系数($8.4\times 10^{-6}/\text{k}$)差别较大,在烧结降温的过程中可产生较大的拉伸残余应力,导致二者的结合力下降。为了解决这一重要的技术问题,人们致力于发展各种复合涂层和梯度涂层(J. Ma^{a*}, C. Wang^a, K. W. Peng^b, J.

Biomaterials, 24 (2003) 3505-3510; Hae-Won Kim, Young-Hag Koh, J. Biomaterials 25 (2004) 2533 - 2538; Kim HW, Noh YJ, J. Am Ceram Soc, in press. 陈晓明, 焦玉恒, 许传波. J., 材料科学和工程, 2002, 20 (4); 焦玉恒, 陈晓明, 许传波, 贺建华, J. 功能材料, 2004 1 (35); M. Wei, A. J. Ruys, M. V. Swain, S. H. Kim. J. Materials Science: Materials in medicine, 10 (1999) 401-409; Yun-Mo Sung* and Yeong-Keun Shin. J. Crystal Growth & Design 5 (2005) 29。碳纳米管 (Carbon nanotube, 简称CNTs) 是1991年发现的一种结构特殊的新型材料, 具有优异的力学性能和电学性能, 尤其是具有极高的强度和韧性, 而HA本身具有良好的生物相容性和生物活性, 目前虽然已有采用共混法制备HA/CNTs块体复合材料的报道 (龚华俊, 杨小平, 陈国强. J. 高分子学报, 2 (2005), 以及利用激光表面处理在金属表面涂覆HA/CNTs复合涂层, 但由于高温过程导致HA大量分解为CaO和TCP, 影响材料的生物活性 (Yao Chen, Cuihua Gan. J. Applied Physics Letters 86 (2005))。至今尚没有温和条件的制备HA/CNTs复合涂层的相关报道。金属钛具有与人体骨具有相近的弹性模量, 考虑到如果能发展温和条件下的电泳沉积法, 在钛基底表面制得HA/CNTs的复合涂层, 结合Ti/HA/CNTs三者的优点, 必然可获得具有优良力学性能和生物性能的复合型生物材料, 并可望作为一种新颖的高性能植入体, 满足在人体负重部位使用的要求。

CNTs的比表面积巨大, 具有较大的长径比, 比表面能极高, 在溶液中CNTs很容易发生团聚。研究发现, 加入表面活性剂或者延长超声时间可使CNTs分散良好 (M.S.P. Shaffer, X. Fan and A.H. Windle*. J. Carbon 36 (1998) 1603-1612; 江琳沁, 高濂. J. 无机材料学报 18 (2003); 胡洁, 张宇军. J. 电子显微学报 22 (2003); 郑成裴, 杨胜林. J. 功能高分子学报 17 (2004); Brian J. Landi, Herbert J. Ruf, J. Phys. Chem. B (108) 2004 17089-17095)。CNTs的分散液在加入阴离子或阳离子表面活性剂时, 在超声条件下可带上负电或者正电 (Liping Zhao, Llan Gao*. J. Carbon 42 (2004) 423-460), 通过电泳沉积法, 可将其沉积到阴极或阳极表面, 以获得CNTs均匀排列, 具有稳定的电学和力学性能的涂层 (Jun Cheol Bae, Young Joon Yoon, Se-Jong Lee. J. Physica B 323 (2002) 168-170; Chunsheng Du, D. Heldebrant, Ning Pan*. J. Materials Science Letters 21 (2002) 565-568; Bo Gao, Guozhen Z. Yue, Qi Qiu, Yuan Cheng. J. Advanced materials 13 (2001))。而电泳沉积纯HA则受到溶液、电位、聚沉时间的影响 (M. Wei, A. J. Ruys, B. K. Milthorpe, C. C. Soecell. J. Biomedical Materials Research 45 (1999) 11-19; M. C. Kuo, S. K. Yen Materials Science and Engineering C 20 (2002) 153-160)。

发明内容

本发明的目的在于针对HA涂层与生物医用金属钛之间由于热膨胀系数相差较大而引起

的结合力削弱的问题,提供一种采用电泳沉积法制备纳米羟基磷灰石/碳纳米管复合涂层的方法。

本发明的具体步骤为:

1) 基底预处理;

2) 配制包括 HA 和 CNTs 的电泳沉积悬浮液,电泳沉积悬浮液的总浓度为 0.001 ~0.015 g/ml,按质量百分比计算,CNTs 的含量占总电泳沉积悬浮液的 10%~50%,最好为 20%~30%,用 HNO_3 调节其 pH 值在 4~5,所说的 HA 和 CNTs 为纳米级;

3) 电泳体系为非水体系,分散剂为纯乙醇;

4) 将电泳沉积悬浮液静置稳定后超声,离心,倒出上层悬浊液,最好超声处理后备用;

5) 电泳沉积处理,电压为 10~50V,电泳沉积时间为 10~90s,最好恒压;

6) 在 600~900℃,最好 700℃氩气气氛下烧结,即得目标产物。

所说的基底选自钛、钛合金、不锈钢等金属,其大小一般无限制,可根据实际需要选择。所说的基底预处理可采用经表面机械打磨抛光后,依次用一次水、丙酮、乙醇等中的至少一种超声清洗,在 120~160℃,最好 140℃于 8~12mol/L 的碱溶液中刻蚀备用,所说的碱可选自 NaOH、KOH 等中的至少一种,所说的刻蚀其时间为 1~10h;冷却后再用离子水、纯水等中的一种清洗,并在 3%~8%的 NaHCO_3 溶液中浸泡 1~10h。

所说的电泳沉积悬浮液静置最好一天后超声 1~5h,并用 1000~3000r/min 离心 1~5min,倒出上层悬浊液并对该悬浊液超声 0.1~5h 后备用。

所说的烧结其控温时间为 1~2h。氩气气流量控制在 4000~6000ml/h,最好为 5100 ml/h。

本发明采用优化的控制电泳沉积条件,可使 CNTs 在 HA 涂层中均匀分布,CNTs 在涂层中交错连接起到支架的作用,提高涂层的韧性,增强涂层与基底的结合力。本发明只需在 HA/CNTs 的乙醇分散剂中加入几滴浓硝酸调节 pH 值为 4-5,无需加入表面活性剂即测得其 Zeta 电位为正,电泳条件下即可将 HA/CNTs 沉积到阴极表面。由于本发明采用纳米级的 HA 和 CNTs,从而可大幅度降低烧结温度(已有的技术中,HA 烧结温度一般为 1200℃)。烧结之后的样品经粘结拉伸实验测试其结合强度,实验表明,由于本发明将样品于较低的温度和氩气气氛下烧结,在这种条件下,可得到结合力好且结构致密的复合涂层,而且可避免因高温烧结而导致 HA 涂层的破坏,保持其优良的生物性能。粘结拉伸实验是将粘结剂夹在涂层和无涂层的钛板之间(受力面积约为 1cm^2),然后将试样夹住,在 $163\pm 1^\circ\text{C}$ 下保温 1.5 h,使粘结剂熔融固化。拉伸实验在广泛试验机上(型号为 WDW-100)进行,拉伸速度为 1mm

/min。同时，由于在金属钛表面沉积 HA/CNTs 的复合涂层，通过后续烧结处理，大幅度提高生物复合涂层与医用金属材料之间的结合力，因此，由本发明所得到的纳米羟基磷灰石/碳纳米管复合涂层材料有望达到作为人体负重部位植入体使用的要求。

附图说明

图 1 为电泳沉积法制备的不同 CNTs 含量的 HA/CNTs 复合涂层烧结前后的 SEM 形貌图。在图 1 中，图 a 为 CNTs 含量位 20% 烧结之前，图 b 为 CNTs 含量位 20% 烧结之后，图 c 为 CNTs 含量位 30% 烧结之前，图 d 为 CNTs 含量位 30% 烧结之后，图 e 为纯 HA 烧结之前，图 f 为，纯 HA 烧结之后。由图 1 可见，涂层中 CNTs 的含量随着 CNTs 百分比的增大而增多，电泳得到的 HA 仍为棒状晶体，晶态结构完好，CNTs 形貌没有发生变化，保持比较好的管状结构。且 CNTs 和 HA 分布均匀，烧结之后涂层更致密，CNTs 的含量没有发生改变，CNTs 在 HA 之间交错连接相当于钢筋混凝土中钢筋的作用，可显著改善涂层的力学性能。实验发现，当含量低于 10% 时，因 CNTs 含量过低，不能达到改善涂层力学性能的目的；而含量超过 50% 时，因 CNTs 含量为过高，可能影响 HA/CNTs 的生物学性能。

图 2 为 CNTs 含量为 20% 时的 HA/CNTs 复合涂层烧结前后的 XRD 图谱。在图 2 中，曲线 a, b 分别为 CNTs 含量为 20% 时烧结前、后的 XRD 图谱。XRD 测试结果表明，沉积到钛表面的涂层仍是纯的 HA 晶体，并且发现烧结之后的谱峰更加尖锐，说明在合适的温度下烧结，能够使 HA 的晶型更加完美。曲线 a 中 CNTs 的峰即为石墨的峰，在 2θ 角为 26° 附近是石墨 (002) 晶面的峰，曲线 b 中石墨 (002) 晶面的峰仍然存在，峰强没有发生很大的变化，说明烧结之后 CNTs 的含量没有明显减少。

图 3 为 CNTs 含量为 30% 时的 HA/CNTs 复合涂层烧结前后的 XRD 图谱。在图 3 中，曲线 c, d 分别为 CNTs 含量为 30% 时烧结前后的 XRD 图谱，可知 CNTs 含量的增加，并没有影响到 HA 的沉积，XRD 谱峰在烧结之后的变化趋势与 CNTs 含量为 20% 时类似。

具体实施方式

以下实施例将结合附图对本发明作进一步的说明。

实施例 1：基底材料为商品纯钛，样品尺寸为 $10\text{mm} \times 20\text{mm} \times 3\text{mm}$ ，用砂纸机械打磨抛光，并采用一次水、丙酮、乙醇超声清洗，再浸入 10mol/l 的 NaOH 溶液中于 140°C 热处理 6h。待冷却后用去离子水清洗，后置于 5% 的 NaHCO_3 溶液中浸泡 1~10h，使其表面保持中性。配置 CNTs 含量为 20% 的总浓度为（包括 HA 和 CNTs） 0.005g/ml 的电泳沉积溶液，滴加数滴浓 HNO_3 ，调节其 pH 值在 4~5 之间，该条件下测得其 Zeta 电位为正，说明颗粒带正电。配好后的溶液聚沉一天使体系达到稳定，超声 3h，离心分离掉较大颗粒，后再超声 0.5h 备

用。以外径为 50cm 的圆形不锈钢圈为阳极对电极，商品纯钛为阴极。本实验中电泳沉积采用恒电压模式，所用电压为 30V，电泳沉积时间为 60s，可获得均匀的灰色涂层，其厚度随时间的延长而变厚（见图 1a）。

HA 可采用水热合成得到的长约为 30nm，宽约为 20nm 的棒状晶体。CNTs 为多壁管，使用之前在浓 HNO_3 中于 125℃ 加热保持回流下煮沸 1~5h，以达到纯化目的。

实施例 2：电泳沉积条件与电极预处理同实施例 1。得到样品于空气中凉干，氩气保护下 700℃ 烧结，并在该温度下控温 2h，然后降至室温。得到均匀无龟裂的灰色涂层（见图 1b）。力学测试结果列于表 1，涂层-钛基底结合力为 34.94MP。表 1 为不同含量 CNTs 对应的复合涂层的结合力大小比较。由表 1 结果可知，加入 CNTs 后复合涂层与金属基底的结合力有了大幅度的提高，CNTs 含量为 20% 和 30% 时复合涂层与基底的结合力大小差别不大。

实施例 3：电泳沉积条件同实施例 1，其中将 CNTs 含量调整为 30% 最后得到均匀的黑色涂层（见图 1c）。样品于空气中凉干，氩气保护下于 700℃ 烧结，且该温度下控温 2h，降温至室温。得到均匀无龟裂的黑色涂层（见图 1d）。力学测试结果列于表 1，涂层-钛基底结合力为 35.44MP。

实施例 4：基底材料的处理同电泳沉积条件同实施例 1，配置纯 HA 悬浮液，浓度为 0.03~0.005g/ml，滴加几滴浓 HNO_3 ，调节其 pH 值在 4~5 之间，以外径为 50cm 的圆形不锈钢圈为阳极对电极，恒电压模式电泳沉积，采用 30V 电压，电泳沉积时间为 60s，得到表面均匀的白色涂层（见图 1e）。将样品在氩气气氛下于 700℃ 烧结，控温 2h，降温至室温。得到均匀无龟裂的白色涂层（见图 1f）。力学测试结果列于表 1，涂层-钛基底结合力为 20.62MP。

实施例 5：与实施例 1 类似，其区别在于基底材料采用打磨抛光后的奥氏体不锈钢（316 L），样品尺寸为 10mm×20mm×3mm，用砂纸机械打磨抛光。在含 3% NaCl 的 1 mol/L H_2SO_4 溶液中室温下控电位 1.2V (SCE) 阳极极化 2min，使表面粗糙化。取出电解池，用纯水清洗，干燥，备用。配置 CNTs 含量为 20% 的总浓度为（包括 HA 和 CNTs）0.005g/ml 的电泳沉积溶液，滴加数滴浓 HNO_3 ，调节其 pH 值在 4~5 之间。采用恒电压模式进行电泳沉积，所用电压为 30V，电泳沉积时间为 60s，可获得均匀的灰色涂层，其厚度随时间的延长而变厚（见图 1a）。

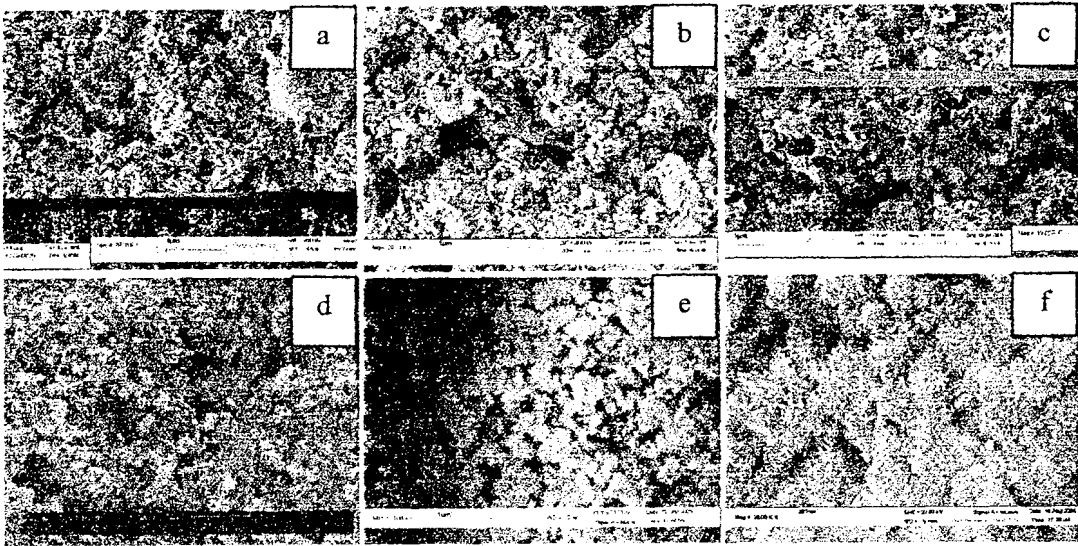


图 1

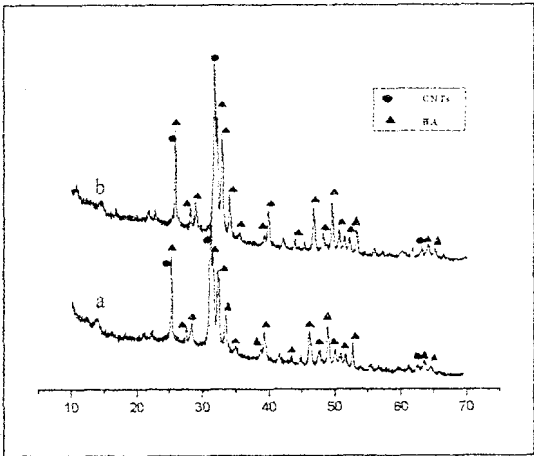


图 2

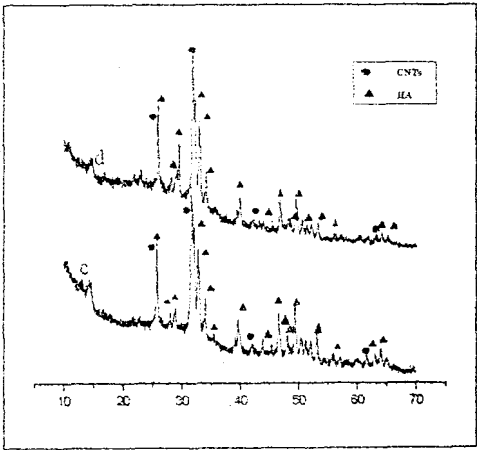


图 3