

电化学共沉积制备有机高聚物 钙磷复合陶瓷膜层 —— II XPS SMS表征及力学性能研究*

胡皓冰¹ 林昌健¹ 冷 扬²

1(厦门大学 化学系 材料系 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

2(香港科技大学 机械工程学系, 香港)

摘要 通过电化学共沉积方法制备具有生物活性的有机高聚物 钙磷陶瓷复合膜层。用 XPS、SMS 等对复合膜层的化学组分进行表征, 证明少量有机高聚物可能在分子层次上掺杂形成有机高聚物 羟基磷灰石复合膜层。对电沉积 HAP 陶瓷膜层进行微刮痕实验表明, 陶瓷膜层与金属基体的结合力得到显著改善。

关键词 羟基磷灰石 有机高聚物 复合膜层 电化学共沉积 力学性能

An Investigation of HAP/Organic Polymer Composite Coating Prepared by Electrochemical Co-Deposition Technique (II) Characterization of XRD, SEM and Mechanical Properties

Hu Haobing¹ Lin Changjian¹ Leng Yang²

1(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Department of Materials Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

2(Department of Mechanical Engineering, Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong)

Abstract Electrodeposition hydroxyapatite(HAP) coatings of ceramics were studied by Nano Indent. The bonding force between the coating and metal substrate was distinctly increased. The experiments about XPS and SMS showed that there is the act of organic polymer enriching at negative. It ensues that inorganic polymer is compounded to HAP coatings at molecular level and forms that HAP/Organic polymer compound coating.

Key words Hydroxyapatite Organic polymer Composite coating Electrochemical co-deposition Mechanical performance

作为植入材料, 必须经受长达 20 年或更长时间的体内环境的作用。因此, 植入材料的稳定性和它的生物活性及生物相容性具有同等的重要性。而羟基磷灰石作为自然骨骼的主要无机成分^[1], 在人体体液中具有最小的溶解度和最高的稳定性, 因而被广泛用于骨修复的临床材料^[2-4]。为了克服 HAP 力学性能差的弱点, 人们已广泛采用等离子喷涂法制备 HAP/金属复合材料, 使复合材料具有 HAP 的生物相容性和基底金属的强度和韧性^[5,6]。为了提高复合材料表面的生物活性, 又提出用电沉积技术在温和的条件下制备 HAP/金属复合器件^[7,8]。通过细胞培养法评价电沉积陶瓷膜层的生物活性, 已经得出结

论^[9], 电沉积制备的陶瓷膜层的生物活性高于等离子喷涂制备的陶瓷膜层。非现场原子力显微镜 (AFM) 研究显示^[9], 电沉积不会破坏金属基体的表面形貌, 底材的力学性质不会受到影响。从文献报道来看, 电沉积制备磷酸钙生物活性陶瓷膜层是一个环境友好、低成本的过程, 是一个很有发展前途的方法。

1 仪器及实验条件

XPS 实验: PHI 5600 (Physical Electronics US), 出射角 45°。SMS 实验: PHI 5600 (Physical Electronics US)。纳米凹痕 (Nano indent) 实验: Nano instrument, Inc - Nano Indenter II

* 国家自然科学基金资助项目 (29873039)

2 结果与讨论

2.1 XPS 分析

电沉积的磷酸钙陶瓷膜层表面容易受到空气中 CO_2 的污染, 可严重干扰 XPS 对表面 C 元素的测定. 因此需采用离子溅射法去除膜层表面的 CO_2 . 表 1 列出了 C 原子溅射前及溅射后的百分率的变化. 对电沉积的陶瓷膜层表面溅射 4 min, 将去掉其最外表面约 20 个分子层厚的物质. 可以看出进行 4 min 的离子溅射是合适的, 此时已基本去除了空气中含 C 物质对膜层表面的污染.

表 1 XPS 元素分析结果*

Table 1 Data of element analysis from XPS measurements in different conditions

分析元素	不加有机物样品		加有机物样品	
	溅射前	溅射后	溅射前	溅射后
C	18.48	0.64	20.01	1.14
P	12.62	15.01	11.74	14.77
Ca	15.80	21.50	13.21	19.90
O	53.10	62.85	53.07	60.90

*: 表 1 中数据为元素的原子百分率

经过离子溅射, 不加有机物电沉积的 HAP 陶瓷膜层表面 C 原子百分率从 18.48% 降为 0.64%. 加入有机高聚物电沉积的 HAP 陶瓷膜层中 C 的原子百分率在溅射后仍有 1.14%, 证明有机高聚物已掺入陶瓷膜层中. 将不加有机高聚物的 HAP 陶瓷膜层中存在的 C 作为背景进行扣除, 即:

复合陶瓷膜层中有机 C 的原子百分率=

$$1.14\% - 0.64\% = 0.5\%$$

这只是一近似的背景扣除, 得到的陶瓷膜层中的 C 原子百分率也是近似的.

考虑到电沉积溶液中所加的有机高聚物其初始重量百分浓度约为 0.15%, 说明有机高聚物在电沉积 HAP 陶瓷过程中可向阴极迁移富集并和 HAP 结合. 这是由于反应溶液中的水溶性的有机高聚物可以结合 H^+ 荷正电, 在电场作用下向阴极迁移富集, 伴随 HAP 的沉积而形成 HAP/有机高聚物复合膜层.

2.2 SMS 分析

若不对样品进行离子溅射, 表面 C 污染的原子百分率可高达 18.48% 或 20.01% (表 1), 为了判定除空气中 CO_2 外其它有机物的影响, 同时分析 HAP 晶体表面各原子的分布状态, 采用 SMS 对样品表面进行分析. 实验中, 将有机高聚物 (聚乙烯醇缩甲醛) 水溶液涂敷在洁净的 Ti-6Al-4V 合金表面上,

自然凉干后作为对比样品. 图 1 是 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ 离子的 SMS 谱. 可以看到不加有机物的样品的谱峰强度很低. 结合 XPS 的数据, 可认为表面吸附的 C 绝大部分来自空气中的 CO_2 , 而有机物中的 C 影响很小.

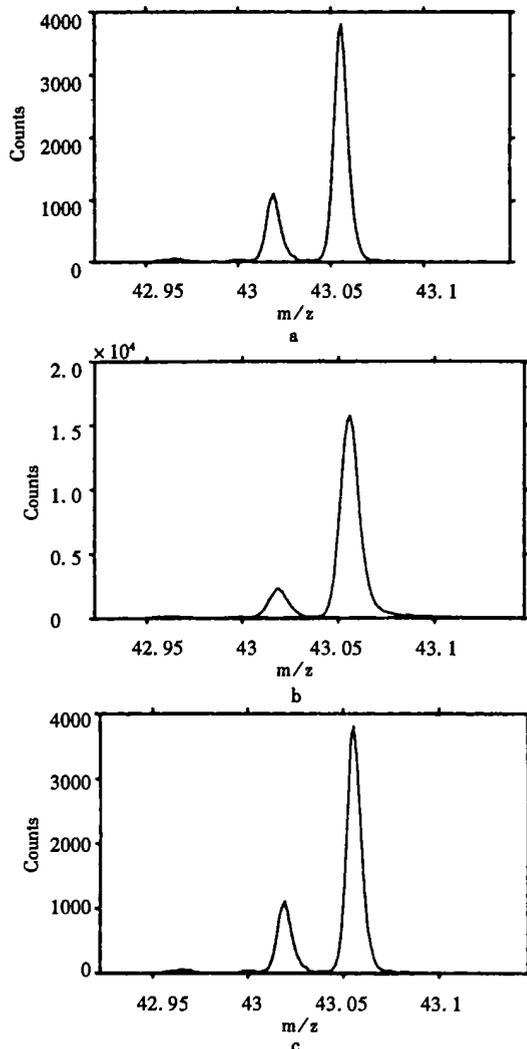


图 1 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ 离子的 SMS 谱

a 有机高聚物 (聚乙烯醇缩甲醛) b 加有机物制备的 HAP 陶瓷膜
c 不加有机物制备的 HAP 陶瓷膜

Fig 1 SMS spectrum of $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$

a Polymer (poly (vinyl formal)) b HAP coating with organic polymer
c HAP coating without polymer

图 2 是掺杂和不掺杂有机高聚物的 HAP 陶瓷膜层中的磷酸根的 SMS 谱, 二者的最大区别是 $\text{PO}_3^-/\text{PO}_2^-$ (离子个数比) 的不同. 有机高聚物掺杂后, $\text{PO}_3^-/\text{PO}_2^-$ 由不掺杂前的 0.694 变为 1.36, 说明 HAP 晶体的最外层磷酸根氧的不饱和度由于有机高聚物的掺杂而大大减低.

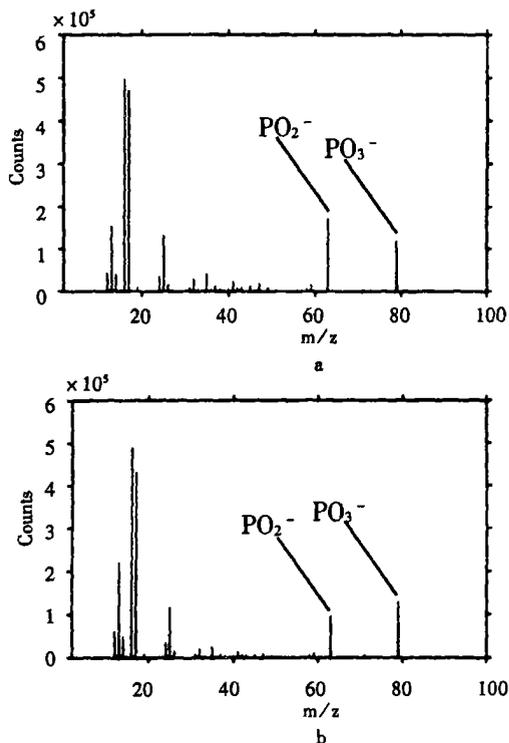


图 2 陶瓷膜层中磷酸盐的 SIMS 谱

a 不加有机物制备的 HAP 陶瓷 lx 加有机物制备的 HAP 陶瓷

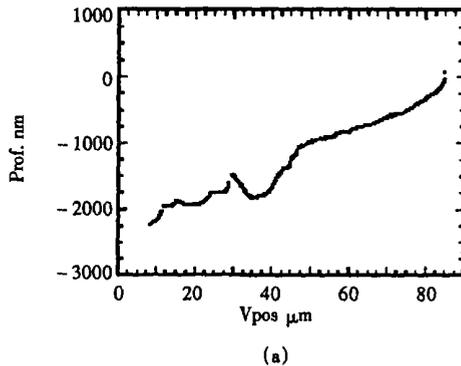
Fig 2 SIMS spectrum of phosphate in HAP coating

a HAP coating without organic polymer lx HAP coating with organic polymer

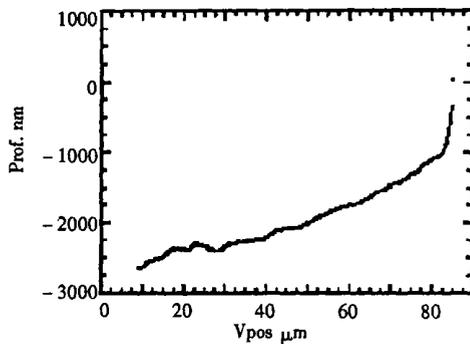
2.3 电沉积层结合力试验

为了了解电沉积复合膜层的结合强度及力学性能,采用纳米硬度分析法测试膜层的表面硬度。图 3 是刮痕实验得到的刮痕深度与时间的关系曲线(针尖以固定的速度直线运动,因而本文中用针尖运动距离(V POS)代替刮痕时间)在同样的时间下得到较浅的刮痕深度,表示有机高聚物的加入,提高了陶瓷膜层的表面硬度。SEM 形貌也证明加有机高聚物的陶瓷膜层变得更加致密。

因此,提高陶瓷膜层的致密度有利于提高表面硬度和结合力。图 3-a 中的曲线和图 3-b 不同之处在于曲线不连贯,出现断裂。曲线断裂表明膜层在针尖的刮痕作用下发生应力引起的陶瓷膜层开裂,而不加有机高聚物的样品并没有此现象,这说明有机高聚物加入陶瓷膜层后,使 HAP 晶体结合为致密的整体,从而提高了 HAP 陶瓷膜层晶相内的结合力,而不加有机高聚物的样品,由于膜层自身的结合力差,在针尖的刮压作用下陶瓷膜层呈粉末状脱落。



(a)



(b)

图 3 刮痕深度与刮痕时间的关系

a 加有机物制备的 HAP 陶瓷膜层 lx 不加有机物制备的 HA 陶瓷膜层

Fig 3 Relation of scratch depth to scratch time

a HAP coating with organic polymer lx HAP coating without organic polymer

3 结论

(1)应用 XPS SIMS 等对膜层进行综合表征,结果证明高聚物能被引入膜层并能够与 HA 形成良好的结合,有机碳原子在复合膜层中的原子百分比达 0.5%。

(2)电化学共沉积制备的有机高聚物/钙磷陶瓷复合膜层与基体的结合力明显改善,同时由于有机高聚物的加入而使得有机高聚物/HAP 膜层相内的结合力和表面的强度大为提高。根据著者在另文进行 SEM 实验的结果,也证明有机高聚物/HAP 复合膜层变得更加致密。

(3)电化学共沉积方法制备有机高聚物/钙磷陶瓷复合膜层,可成为获得良好力学特性的生物医学材料的一种新方法。

(下转 236 页; Continued on Page 236)

度也得到很大的提高。因而,我们可以得出结论:一方面,相关比相似性测度在基于体素灰度多模医学图像配准领域,是一个十分有效的相似性测度,对于 MR 和 PET 图像配准能得出令人满意的配准效果;同时,对三维多模医学图像采用多分辨率的配准方案,在不影响配精度的条件下,配准速度得到很大的提高,克服了以往基于体素灰度多模医学图像配准运算时间长,不能被临床应用所接受的缺点。

参 考 文 献

1 Hsu LY, Loew MH. Fully automatic 3D feature-based registration of multimodality medical images. *Image and Vision Com-*

puting [J]. 2001; 19(1): 75

- 2 Viola P, Wells W. A alignment by maximization of Mutual Information [J]. *International Journal of Computer Vision*, 1997; 24(2): 137
- 3 Roche A, Malandain G, Pennec X, *et al*. Multimodal Image Registration by Maximization of the Correlation Ratio [R]. Technical Report 3378 NRIA, 1999
- 4 Jenkinson M, Smith S. A global optimization method for robust affine registration of brain images [J]. *Medical Image Analysis* 2001; 5(2): 143
- 5 Studholme C, Hill DLG, Hawkes DJ. Automated 3-D registration of MR and CT images of the head [J]. *Medical Image Analysis* 1996; 1(2): 163

(收稿: 2001-10-30 修回: 2002-05-08)

(上接第 204页; *Continued from Page 204*)

参 考 文 献

- 1 Elliott JC. The problems of the composition and structure of the mineral components of the hard tissue. *Clin Orthop*, 1973; 93: 313
- 2 DeGroot K. Studies of solubility of different calcium phosphate ceramic particles in vitro. *Biomaterials* 1990; 11(4): 509
- 3 Li SP, Chen XM. *Bioceramics* Wuhan: Wuhan University of Industry Press, 1991: 179-179 [李世普, 陈晓明. 生物陶瓷, 武汉: 武汉工业大学出版社, 1991: 179-179]
- 4 Thomas KA, Kay JF, Cook SD, *et al*. The effect of surface texture and hydroxyapatite coatings on the mechanical strengths and histologic properties of titanium implant materials. *J Biomed Mater Res* 1987; 21(10): 1395
- 5 DeGroot K, Geesink RGT, Klein CPA T, *et al*. Plasma sprayed coatings of hydroxyapatite. *J Biomed Mater Res* 1987; 21(11)

: 1375

- 6 Wang BC, Lee TM. The shear strength and the failure mode of plasma sprayed hydroxyapatite coating bone: the effect of coating thickness. *J Biomed Mater Res* 1993; 27(10): 1208
- 7 Lin CJ, Dong M S, Song P. The effects of electrical field on the formation of calcium phosphates in aqueous solution. *J Biomed Eng*, 1993; 10(1, 2): 1 [林昌健, 董明松, 宋沛. 电场对水溶液中磷酸钙盐晶体形成的影响. *生物医学工程杂志*, 1993; 10(1, 2): 1]
- 8 Redepinning J. Electrocrystallization of brushite coatings on prosthetic alloys. *Chem Mater* 1990; 2(6): 625
- 9 Zhang J. Electrochemical study on bioceramic coatings of calcium phosphates. Doctor Dissertation, Chem Dept Xiamen Univ, 1998: 154-154 [张建民. 金属表面生物陶瓷材料的电化学研究. 厦门大学化学系博士学位论文, 1998: 154-154]

(收稿: 2001-12-25 修回: 2002-04-11)