

文章编号:1674-2869(2014)09-0038-03

# 羟基磷灰石改性聚甲基丙烯酸甲酯的耐热性能

李亮\*, 高大志, 孙配雷, 汪洋, 柯贞将

武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074

**摘要:**为了改善聚甲基丙烯酸甲酯的热性能,通过微乳液合成方法制备了羟基磷灰石与聚甲基丙烯酸甲酯的杂化材料,并利用扫描电镜、傅立叶红外光谱、X射线衍射和热分析方法对羟基磷灰石/聚甲基丙烯酸甲酯杂化材料的结构与形貌进行表征,研究了羟基磷灰石含量对于杂化材料热性能的影响.结果表明在杂化材料中,羟基磷灰石被聚甲基丙烯酸甲酯所包覆;羟基磷灰石/聚甲基丙烯酸甲酯杂化材料的热性能明显优于纯的聚甲基丙烯酸甲酯;随着羟基磷灰石含量的增加,聚甲基丙烯酸甲酯的热性能显著提高;当羟基磷灰石含量为5%时,聚甲基丙烯酸甲酯的玻璃化转变温度增加到132℃,而且羟基磷灰石/聚甲基丙烯酸甲酯杂化材料的热稳定性也随着羟基磷灰石含量的增加而增强.

**关键词:**微乳液聚合;杂化材料;热性能

**中图分类号:**O631

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2014.09.008

## 0 引言

聚合物无机杂化材料既具有聚合物材料的特点,又带无机材料的优势,一直以来都是科学与工业界的研究热点之一<sup>[1-3]</sup>.微乳液合成方法是用来制备聚合物无机杂化材料的有效方法之一.在微乳液聚合过程中,反应体系有着较大的反应界面与较低的粘度,有利于聚合反应的进行.而且在微乳液中亲水性物质可以很好的分散在有机溶剂之中,因而多种聚合物无机杂化材料都被成功的利用微乳液合成方法制备.在前人的研究工作中报道了通过微乳液合成方法制备由聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)与众多的无机化合物,例如二氧化硅、氧化锆、氯化银等组成的杂化功能材料<sup>[4-7]</sup>.

在本文中,通过微乳液合成方法,成功合成了羟基磷灰石(HA)与聚甲基丙烯酸甲酯的杂化材料.实验结果表明随着HA含量的增加,PMMA的玻璃化转变温度增加,HAP/MMA杂化材料的热稳定性逐步增加,这些性能使其能在更广泛的领域得到应用.

## 1 实验部分

### 1.1 HA/PMMA 杂化材料制备

在制备含有不同含量HA的HA/PMMA杂化材料的实验中,依次将1.0g甲基丙烯酸甲酯

(MMA),0.25g HA,2.0g 十二烷基苯磺酸钠(SDS),0.5g 正戊醇,40.0g 去离子水加入100mL的三口烧瓶中.超声分散15min后,通氩气除去体系中的空气,升温至65℃.向上述体系中滴加含有0.16g的5mL过硫酸钾( $K_2S_2O_8$ )水溶液.再将剩余的MMA单体在约1.5h内滴加完毕,65℃下搅拌反应3~4h.得到的产物用乙醇、去离子水反复洗涤后,置于70℃真空烘箱中干燥12h即得到HA/PMMA杂化材料.

### 1.2 表征测试

傅立叶变换红外光谱(FT-IR)测试在 Nicolet Impact-420 型红外光谱仪上进行;扫描电子显微镜(SEM)测试采用 JSM-5510LV (JEOL Co.) 型扫描电子显微镜;用 X-射线粉末衍射仪(XRD)测试其晶体结构;热稳定性测试(TGA)在热重分析仪(STA449C,德国耐驰仪器公司);用差热分析仪(DSC)测量其玻璃化转变温度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 PMMA/HA 杂化材料红外光谱分析

图1给出了HA与HA/PMMA杂化材料的红外光谱.在图1(a)中,波数在1100/1030 $cm^{-1}$ 、961 $cm^{-1}$ 、602 $cm^{-1}$ 的峰分别对应于HA的 $PO_4^{3-}$ 、 $PO_4^-$ 、 $PO_4^{2-}$ 离子基团的振动;波数在3500 $cm^{-1}$ 的峰是HA中OH的特征振动.在HA/PMMA杂化

收稿日期:2014-04-20

基金项目:武汉工程大学第九届校长基金(2014026)

作者简介:李亮(1978-),男,湖北黄石人,教授,博士.研究方向:功能复合材料制备与应用.\*通信联系人

材料中,PMMA 中的  $C=O$ 、 $-CH_2$ 、 $C-O$  这些特征振动分别归属于波数在  $1\,730\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\,950\sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,240\text{ cm}^{-1}$  的峰. 而且在杂化材料中, $3\,500\text{ cm}^{-1}$  处的 OH 的特征峰变得很弱,这可能是由于在杂化材料中 HA 含量较低.

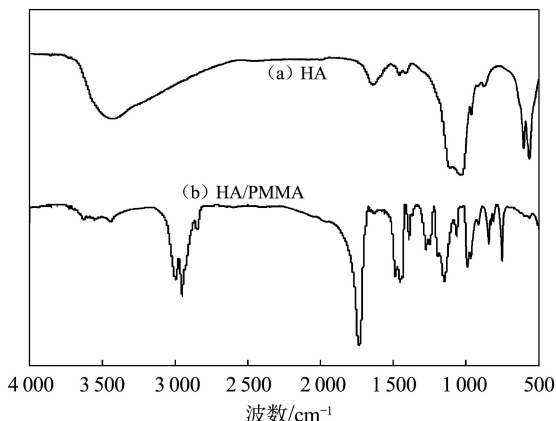


图1 HA 与 HA/PMMA 杂化材料的红外光谱

Fig. 1 FTIR spectra of (a) HA and (b) HA/PMMA hybrid

## 2.2 X 射线衍射分析

图2给出了HA、PMMA以及HA/PMMA/杂化材料的XRD图. 在HA的XRD图中能观察到多个结晶面的衍射峰,与JCPDS No. 09-0432一致. 然而,在HA/PMMA杂化材料的XRD图中,已经完全看不到HA的结晶峰,而且HA/PMMA杂化材料的XRD图与纯的PMMA的XRD图相似. 这表明在通过微乳液合成的HA/PMMA杂化材料中,无定形的PMMA已经将HA完全覆盖住,破坏了HA自身的结晶性.

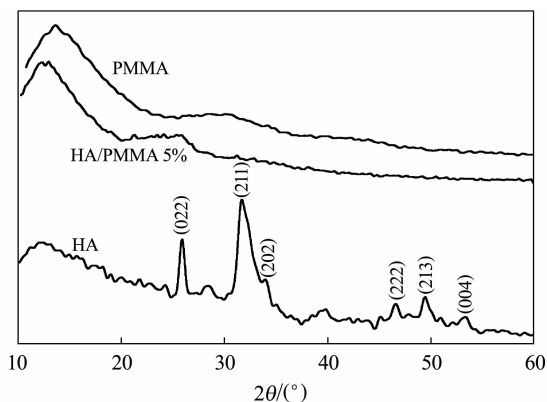


图2 HA、PMMA 与质量分数5% HA/PMMA 杂化材料的X射线衍射图谱

Fig. 2 XRD patterns of HA, PMMA and the 5 wt% HA/PMMA hybrid

## 2.3 SEM 图像分析

杂化材料的SEM图如图3所示. 杂化材料的微观形貌与原始HA的相比,出现了很大的变化<sup>[8]</sup>. 这种现象说明HA在反应过程中逐步被合

成的PMMA所覆盖,随着反应的进行,PMMA分子越来越多,从而将HA完全覆盖,而原始HA的结构不复存在. 这与之前的XRD结果相吻合.

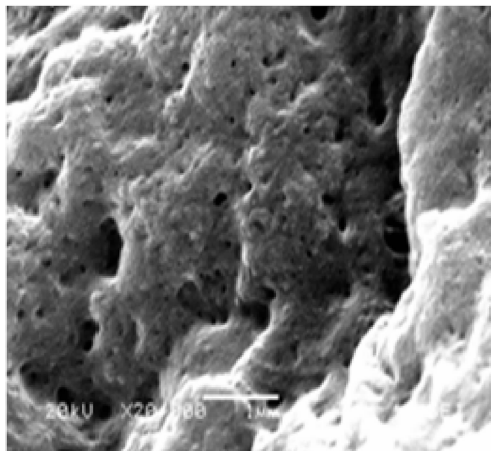


图3 质量分数5% HA/PMMA 杂化材料的扫描电镜图

Fig. 3 SEM image of 5 wt% HA/PMMA hybrid

## 2.4 DSC 分析

在微乳液合成过程中,加入含有不同含量的HA制备得到的HA/PMMA杂化材料的玻璃化转变情况如图4所示. 微乳液聚合得到的纯PMMA的玻璃化转变温度( $T_g$ )是 $114\text{ }^{\circ}\text{C}$ . 随着在微乳液反应中HA含量的增加,杂化材料中PMMA的 $T_g$ 也逐渐升高. 当HA的含量达到5%时,PMMA显现出最高的 $T_g$ ( $132\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). 这归结为在杂化材料中,HA与PMMA分子链发生相互作用,从而阻碍了PMMA聚合物链段的运动,导致PMMA的 $T_g$ 升高.

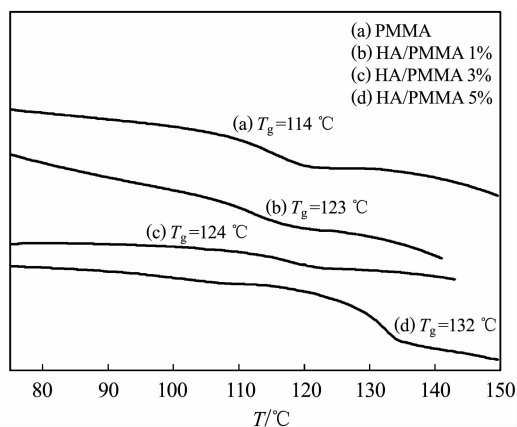


图4 PMMA 与 HA/PMMA 杂化材料的示差扫描量热曲线

Fig. 4 DSC curves of PMMA and HA/PMMA hybrids

## 2.5 TGA 热重分析

图5显示了HA、PMMA与HA/PMMA杂化材料的热失重情况. 由图可以看出,当温度上升

到 600 °C 时, HA 的失重仍很小, 表明 HA 的热稳定性很好. 而对于 HA/PMMA 杂化材料, 当温度上升到 180 °C 左右时, 出现第一次明显失重, 这是由于 PMMA 中部分酯基的受热断裂降解. 当温度继续上升到 350 °C 以上时, 由于 PMMA 的热分解导致出现了第二次明显的失重. 但是杂化材料的第二次热失重温度比纯 PMMA 的第二次热失重温度要高 40~80 °C, 这也可以归结为在杂化材料中, HA 的羟基与 PMMA 的甲酯基之间的酯交换反应, 增强了它们之间的相互作用, 阻碍了热传导, 提高了 PMMA 的链段稳定性. 这表明通过微乳液合成得到的 HA/PMMA 杂化材料与纯 PMMA 相比, 具有更好的热稳定性能.

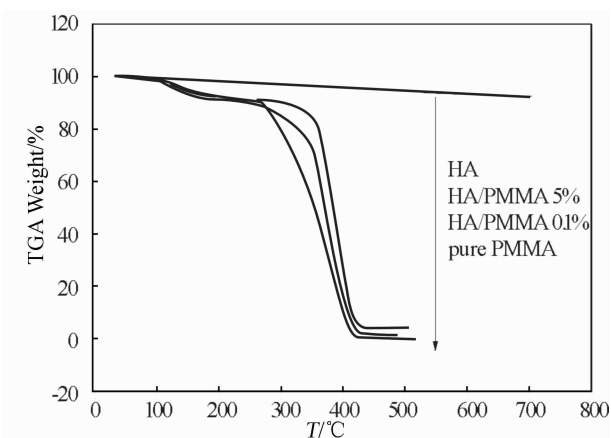


图 5 HA、PMMA 与杂化材料的热失重曲线

Fig. 5 TGA curves of HA, PMMA and HA/PMMA hybrids

### 3 结 语

将 HA 加入 PMMA 的微乳液聚合体系中成功制备了 PMMA/HA 杂化材料. 研究了 HA 含量对于 HA/PMMA 杂化材料热学性能的影响. 实验表明 HA 的加入提高了 PMMA 的玻璃化转变温度, 也提高了杂化材料的热稳定性能.

### 致 谢

此研究受到武汉工程大学第九届校长基金资

助, 特表感谢.

### 参考文献:

- [1] VARGHESE S, KARGER-KOCSIS J, GATOS K G. Melt compounded epoxidized natural rubber/layered silicate nanocomposites: structure-properties relationships[J]. *Polymer*, 2003, 44: 3977-3983.
- [2] WANG Y, ZOU B, GAO T, et al. Synthesis of orange-like  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /PPy composite microspheres and their excellent Cr ion removal properties[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22: 9034-9040.
- [3] YANG S, CUI X, GONG J, et al. Synthesis of  $\text{TiO}_2$ -polyaniline core-shell nanofiber and their unique UV photo response based on different photoconductive mechanisms in oxygen and non-oxygen environments[J]. *Chem Commu*, 2013, 49: 4676-4678.
- [4] DONESCU D, SERBAN S, PETCU C, et al. Polymer-silica hybrids obtained by microemulsion polymerization[J]. *Colloid Polym Sci*, 2007, 285: 1455-1462.
- [5] LI L, YAN G, WU J, et al. Preparation of polyaniline-metal composite nanospheres by in situ microemulsion polymerization [J]. *J Colloid Interface Scie*, 2008, 326: 72-75.
- [6] WENG C, HSU S, CHANG C, et al. A comparative study on the preparation and physical properties of environmental friendly PMMA-silica nano/sub-micron-scale hybrid latexes controlled by chelating agent[J]. *Polym Composites*, 2011, 32: 1607-1616.
- [7] WU L, WANG T, JIANG Z. Formation of AgCl nanoparticle in reverse microemulsion using polymerizable surfactant and the resulting copolymer hybrid membranes[J]. *J Membrane Sci*, 2013, 429: 95-102.
- [8] CHENG X, HE Q, LI J, et al. Control of pore size of the bubble-template porous carbonated hydroxyapatite microsphere by adjustable pressure[J]. *Cryst Growth Des*, 2009, 9: 2770-2775.

## Hybrid of polymethyl methacrylate and hydroxyapatite prepared by microemulsion polymerization

*LI Liang ,GAO Da-zhi ,SUN Pei-lei ,WANG Yang ,KE Zhen-jiang*

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

**Abstract:** To improve the thermal property of polymethyl methacrylate, the hybrid of polymethyl methacrylate and hydroxyapatite was successfully prepared via microemulsion polymerization. Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscope, X-ray diffraction and thermal analysis method test were carried out to characterize the structure and morphology of the hybrids. The effect of the content of hydroxyapatite on the thermal properties of the hybrid was studied. The results indicate that hydroxyapatite is coated with polymethyl methacrylate; the thermal properties of the hybrids are better than those of pure polymethyl methacrylate; the thermal properties of polymethyl methacrylate are improved with the increase of hydroxyapatite; the temperature of glass transition of polymethyl methacrylate increases to 132 °C when the content of hydroxyapatite is 5%; the thermal stability of the hybrid is also improved with the increase of hydroxyapatite.

**Key words:** microemulsion polymerization; hybrid; thermal properties

本文编辑: 龚晓宁