

# Tổng hợp và khảo sát tính chất của xi măng sinh học trên nền poly(methyl metacrylate) gia cường đất sét biến tính

- Trương Thị Diễm Uyên
- Mai Thanh Tâm
- Hà Thúc Chí Nhân
- Phùng Hải Thiên Ân
- Đỗ Thị Vi Vi
- Hà Thúc Huy

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Nhận bài ngày 19 tháng 05 năm 2016, đăng bài ngày 21 tháng 11 năm 2016)

## TÓM TẮT

*Poly (methyl metacrylate) (PMMA) và nanocomposite trên nền PMMA được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau đặc biệt là ứng dụng trong điều chế xi măng sinh học, phục vụ cho việc tạo hình xương giả và khớp nhân tạo. Nhằm nghiên cứu cải thiện tính chất của poly (methyl metacrylate), khoáng sét thân hữu cơ đi từ montmorillonite biến tính bằng polyethylene oxide (PEO) được sử dụng gia cường cho PMMA. Nhằm tăng tối đa khả năng tương tác giữa PMMA và khoáng sét, phương pháp trùng hợp nhũ tương*

*đang sinh đã được sử dụng. Theo đó, nanocomposite ở các tỷ lệ 1 %, 3 %, 5 %, 7 % khối lượng khoáng sét so với nhựa nền có tính chất cơ, nhiệt vượt trội hơn so với PMMA nguyên thủy. Điều này đã chứng minh có sự tương tác mạnh giữa khoáng sét và polymer nền. Ngoài ra, phương pháp trùng hợp nhũ tương Pickering [13] (trùng hợp nhũ tương sử dụng hạt rắn bảo vệ thay thế chất hoạt động bề mặt) cũng được khảo sát để đối chiếu với phương pháp trùng hợp nhũ tương thông thường.*

**Từ khóa:** *xương nhân tạo, nanocomposite, PMMA, Pickering*

## MỞ ĐẦU

Poly(methyl methacrylate) là một polymer nhiệt dẻo có nhiệt độ thủy tinh hóa  $T_g=105$  °C. PMMA là polymer hoàn toàn vô định hình nhưng có độ bền cao và độ ổn định hình dạng rất tốt do mạch polymer cứng, PMMA còn có độ trong rất cao, khả năng chịu thời tiết tốt và có độ bền va đập cao. Với những tính chất ấy, PMMA không chỉ có rất nhiều ứng dụng trong công nghiệp như sơn nội/ngoại thất, sơn xe hơi... mà PMMA còn đáp ứng tất cả yêu cầu cần có của một vật liệu polymer y sinh và là vật liệu polymer y sinh có tính tương thích cao với các mô trong cơ thể người, chính điều đó làm cho nó trở thành một vật liệu quan

trọng, được sử dụng trong cấy ghép và làm các bộ phận giả.

Bên cạnh các pha gia cường như silica [1, 7, 11], hạt nano kim loại [14], graphene [4, 8, 10, 12] thì khoáng montmorillonite (MMT) là một trong những chất biến tính lí tưởng bởi MMT có cấu trúc 2:1 nên các nhóm OH không nằm ngoài. Vì thế, giữa các lớp (2:1) với nhau không có liên kết hydrogen mà chỉ có liên kết Vander walls yếu, cho nên khoảng cách giữa hai lớp sét (hay khoáng sét) dễ được nong rộng ra bởi các ion, nước hoặc hợp chất phân cực khác. Chính khả năng này đã làm cho khoáng montmorillonite trở nên hữu dụng hơn

các loại khác. Do có cấu trúc như thế mà MMT có các tính chất hóa lí như: khả năng trao đổi cation, tính hấp phụ, tính trương nở, tính acid

Ngoài ra, trong nghiên cứu này polyethylene oxide được sử dụng như một chất biến tính montmorillonite, thay thế các chất biến tính truyền thống khác là các muối alkyl Ammonium hoặc alkyl phosphonium [9] với nhiều hạn chế được phát hiện như bị phân hủy ở nhiệt độ cao tạo thành xúc tác phá hủy polymer, làm cho sản phẩm có màu; và montmorillonite biến tính bằng PEO được sử dụng làm pha gia cường cho poly (methyl methacrylate), từ đó tạo ra vật liệu xi măng sinh học [2, 3, 5, 6] ứng dụng trong y sinh.

## VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### Hóa chất và dụng cụ

Các loại hóa chất được sử dụng trong bài nghiên cứu này bao gồm: đất sét montmorillonite, MMT ( $N_{757}$ , Merck), methyl metacrylate, 99 % (Merck, đã được loại chất ức chế hydroquinon), benzoyl peroxide, BPO (Sigma-Aldrich), *N,N*-dimethyl-*p*-toluidine, DMPT, (Sigma-Aldrich), sodium sulfat (Trung Quốc), sodium hydroxide (Trung Quốc), methanol (Việt Nam), ethanol (Việt Nam), sodium dodecyl sulfate SDS (Sigma – Aldrich),  $NaHSO_3$  (Trung Quốc),  $Na_2S_2O_8$  (Trung Quốc), sodium chloride, NaCl (Việt Nam), azobisisobutyronitril, AIBN (Sigma-Aldrich), poly ethylene oxide, PEO-10000 (Sigma-Aldrich). Các loại hóa chất như đất sét  $N_{757}$ , PEO, SDS,  $NaHSO_3$ ,  $Na_2S_2O_8$  và NaCl đều được lưu trữ trong bình hút ẩm (dessicator) để tránh tình trạng bị hút ẩm trước khi sử dụng.

Các thiết bị sử dụng trong thực nghiệm và phân tích bao gồm: máy siêu âm (UP400S-Đức), máy nhiễu xạ tia X D8-ADVANCE - Viện dầu khí Việt Nam, máy phân tích nhiệt trọng lượng Q500 và máy phân tích cơ lí động Q800 V20.24 Build 43 thuộc Trung tâm Kỹ thuật Nhựa Cao su & Đào tạo Quản lý Năng lượng.

### Biến tính đất sét MMT bằng PEO

Cân chính xác 10 g  $N_{757}$  và 3 g PEO ( $M_n=10000$ ). Trộn hỗn hợp đất sét và PEO với các tỉ lệ được khảo sát giữa MMT:PEO là 10/1; 10/3 và 10/5, dùng cối và chày nghiền hỗn hợp trong 1 giờ để hỗn hợp đồng nhất và tăng diện tích tiếp xúc giữa PEO và đất sét. Sau đó hỗn hợp được ủ nhiệt ở  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  trong 24 giờ và qua nghiền rây (với rây có kích thước là 0,1  $\mu\text{m}$ ). Trong giai đoạn này PEO chảy ra và hấp phụ vào trong các khoang sét và làm nóng khoang. Tiếp theo, hỗn hợp được rửa bằng nước cất để loại phần PEO nằm ở ngoài khoang sét và ly tâm thu sản phẩm đã được rửa. Ngoài ra nhằm so sánh hiệu quả của phương pháp biến tính nóng chảy thì đất sét  $N_{757}$  cũng được biến tính PEO (ở tỷ lệ 10/3) bằng phương pháp dung dịch với quy trình được thực hiện như trong công bố trước đây của nhóm tác giả [16].

Sản phẩm sau quá trình biến tính nóng chảy được phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) nhằm lựa chọn tỉ lệ biến tính tối ưu nhất.

### Trùng hợp nhũ tương PMMA trắng và composite PMMA/MMT-PEO

Polymer PMMA và nanocomposite PMMA/MMT-PEO được tổng hợp theo quy trình sau: cân 2 g chất hoạt động bề mặt SDS, khuấy trong 200 g nước cất cho đến khi SDS tan hoàn toàn. Trong trường hợp tạo nanocomposite thì MMT-PEO (chiếm 1 %, 3 %, 5 %, 7 % wt theo PMMA nền) được phân tán vào trong hệ dung dịch này cho đến khi tạo hệ huyền phù đồng nhất. Cho hỗn hợp trên vào bình cầu được làm lạnh và thêm 5 g monomer MMA (đã được chưng cất để loại chất ức chế) vào hệ và khuấy đều. Kế tiếp, thêm 0,05 g chất khơi mào  $Na_2S_2O_8$  (1 % so với khối lượng monomer) và 0,005 g  $NaHSO_3$  (0,1 % so với khối lượng monomer). Khuấy đều hỗn hợp trên ở  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  bằng hệ khuấy cơ trong vòng 8 giờ.

Sau khi kết thúc phản ứng, sản phẩm được đông tụ bằng methanol. Phần kết tủa cho vào phễu lọc rửa bằng nước ấm nhằm mục đích loại chất hoạt động bề mặt còn dư. Và sau cùng, sản phẩm đi sấy khô hoàn toàn ở  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

PMMA và composite PMMA/MMT-PEO sấy khô dạng bột sau được phân tích phổ hồng ngoại IR và sắc ký gel GPC.

#### **Trùng hợp nhũ tương Pickering PMMA/MMT-PEO**

Với các tỉ lệ MMT-PEO/MMA từ phương pháp trùng hợp nhũ tương cổ điển, sau khi khảo sát mức độ phân tán trong nước, chọn ra tỉ lệ 5 % MMT-PEO/MMA để tiến hành trùng hợp nhũ tương Pickering.

Cân lần lượt 5 g MMA, 0,25 g N757-PEO và 180 mL H<sub>2</sub>O cho hỗn hợp vào đánh siêu âm trong 1,5 giờ, đồng thời làm lạnh. Cho hỗn hợp vào bình cầu 3 cổ và sau đó thêm vào chất khơi mào AIBN. Sử dụng hệ khuấy cơ thực hiện phản ứng trong 8 giờ ở 80 °C. Hệ nhũ Pickering sau phản ứng được đông tụ và sấy khô đến khối lượng không đổi.

Sản phẩm thu được chụp ảnh TEM để kiểm tra mức độ phân tán cũng như mức độ tạo hạt nhũ giữa polymer và sự phân tán của các mảnh sét.

#### **Tổng hợp xi măng sinh học**

Bột PMMA trắng (cũng như các mẫu composite tỉ lệ khác nhau và mẫu Pickering) được sấy khô để loại nước hoàn toàn. Cân 2,7550 g PMMA; 4,8002 mL MMA; 0,0949 g BPO và 0,0600 g DMPT. Trộn bột PMMA và BPO, DMPT với pha lỏng MMA. Hỗn hợp trên được khuấy đều đến khi ở dạng keo sệt và sản phẩm được đóng rắn sau 20 phút.

Quá trình trên được áp dụng tương tự cho các mẫu composite ở các tỉ lệ 1 %, 3 %, 5 %, 7 % và mẫu Pickering.

Các mẫu sau khi ép được đo cơ lí động trên máy DMA.

#### **Các phương pháp phân tích**

Các mẫu đất sét biến tính được phân tích cấu trúc bằng XRD trên máy D8-Advance, điện áp 40 KV, cường độ dòng 40 mA, bức xạ Cu-K $\alpha$  (dùng tấm lọc Ni), tốc độ quét 0,03°/giây từ góc 2 $\theta$  = 30° với khối lượng mẫu bột phân tích khoảng 1,0 g/ 1 lần. Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) nhằm xác định khối lượng mẫu vật liệu mất đi (hay tăng lên) theo nhiệt độ. Các mẫu PMMA trắng, mẫu composite PMMA/MMT-PEO ở các tỉ lệ và mẫu Pickering PMMA/5 % MMT-PEO được phân tích TGA bằng máy Q500 (trung tâm kỹ thuật nhựa-cao su & đào tạo quản lý năng lượng) trong môi trường khí trơ (nitrogen), với tốc độ gia nhiệt 10 °C /phút, từ 30°C đến 800 °C.

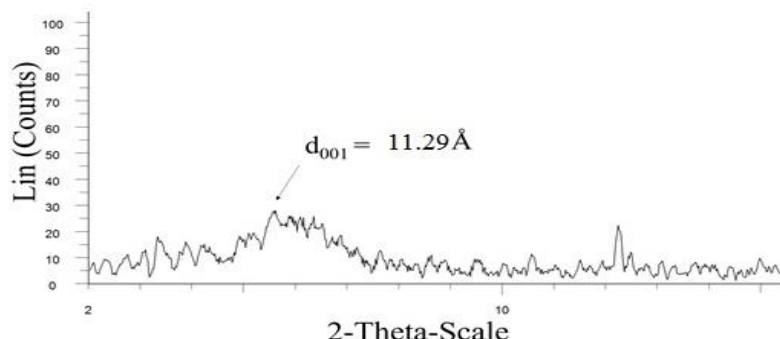
Phân tích cơ lí động (DMA) là phương pháp dùng để nghiên cứu tính chất cơ-nhiệt của vật liệu polymer. Sử dụng máy DMA Q800 V20.24 Build 43, phép đo được tiến hành trong môi trường khí N<sub>2</sub>, nâng nhiệt từ 40–150 °C (Trung tâm Kỹ thuật Nhựa-cao su và Đào tạo quản lý năng lượng). Phương pháp được thực hiện bằng cách cho mẫu chịu tác dụng lực dao động với tần số và biên độ cố định đồng thời thay đổi nhiệt độ. Kết quả thu được các giá trị modul tích G' modul thoát G'' và G\* = G' + iG'' là modul phức. Ngoài ra, tan $\delta$  = G''/G' là thước đo tỷ số của độ tán năng lượng dưới dạng nhiệt chia cho năng lượng cực đại tích trong vật liệu trong một chu kì dao động. Quan trọng nhất phương pháp DMA còn là phương pháp nghiên cứu nhiệt độ thủy tinh hóa T<sub>g</sub> và các sự chuyển pha thứ cấp trong polyme. Trong nghiên cứu này các mẫu xi măng sinh học từ PMMA trắng, các mẫu composite và mẫu Pickering được sử dụng để phân tích cơ lí động.

Ngoài ra, các mẫu đất sét biến tính sau khi đánh siêu âm và mẫu Pickering được chụp ảnh TEM trên máy JEM-1400, 100kV để khảo sát mức độ tách bóc của MMT.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả biến tính MMT bằng PEO

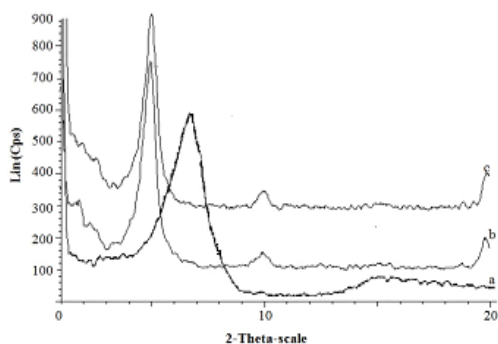
Cấu trúc của MMT trước khi biến tính bằng phương pháp nghiền ủ được khảo sát bằng giản đồ XRD ở Hình 1.



Hình 1. Giản đồ XRD của N757 chưa biến tính

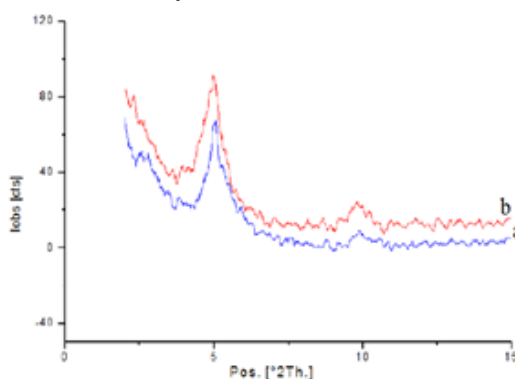
Một mũi đặc trưng của đất sét N757 có d<sub>001</sub>= 11,129 Å tại 2θ = 7–90. N757 sau khi được biến tính theo phương pháp nghiền ủ với PEO theo các

ti lệ là 10/1, 10/3 và 10/5 cũng được phân tích bằng giản đồ XRD. Kết quả cho thấy cấu trúc khoáng sét có sự thay đổi.



Hình 2. Giản đồ XRD của N757 biến tính bằng PEO bằng phương pháp nghiền ủ

Sau khi được biến tính bằng PEO với các tỉ lệ 10/1, 10/3, 10/5 khoáng sét được nong rộng lên đến các giá trị d<sub>001</sub> lần lượt là 14,03; 17,58 và 17,81 theo thứ tự như trong Hình 2A, 2B, 2C. Kết quả cho thấy tỉ lệ giữa MMT/PEO tăng từ 10/3 lên 10/5 thì khả năng nong rộng khoáng tăng không đáng kể, có nghĩa là tỉ lệ 10/3 đã đạt đến giá trị bão hòa của PEO chui vào khoáng sét, điều này phù hợp với kết quả nghiên cứu của Zhiqi Shen[15]. Sau

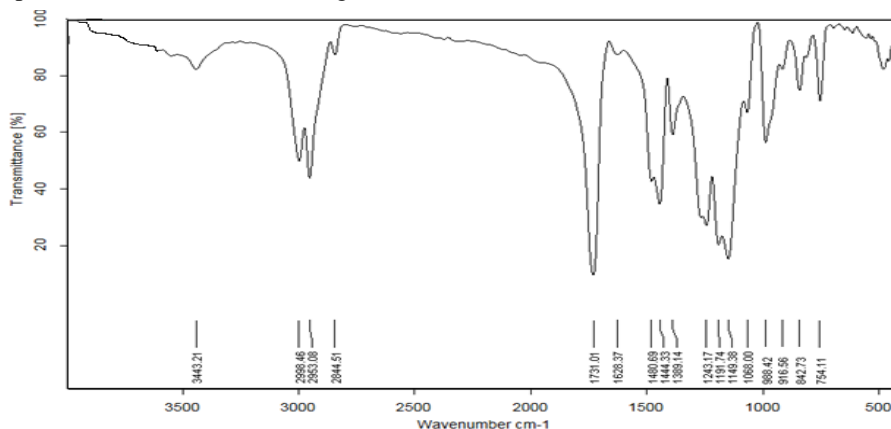


Hình 3. Giản đồ XRD của N757 biến tính bằng PEO bằng phương pháp dung dịch

khi khảo sát và so sánh giữa 2 phương pháp nghiền ủ và dung dịch ở cùng tỉ lệ 10/3, kết quả cho thấy biến tính bằng phương pháp nghiền ủ (Hình 3B, d<sub>001</sub>=17,58 Å) là tối ưu hơn so với phương pháp dung dịch (Hình 3A, d<sub>001</sub>=17,37Å).

**Tổng hợp PMMA trắng và composite PMMA/MMT-PEO bằng phương pháp trùng hợp nhũ tương cổ điển**

Kết quả phân tích IR mẫu PMMA trắng

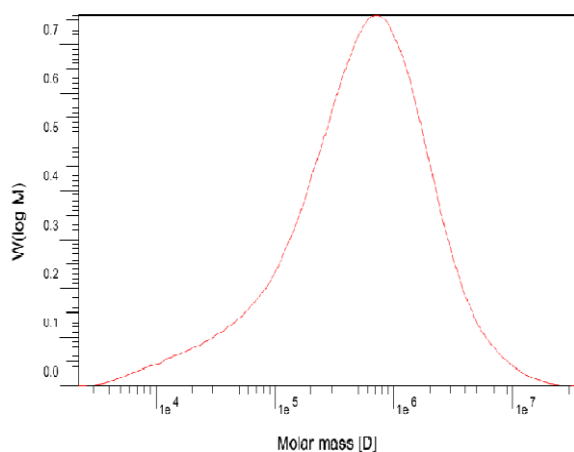


Hình 4. Phổ IR mẫu PMMA trắng

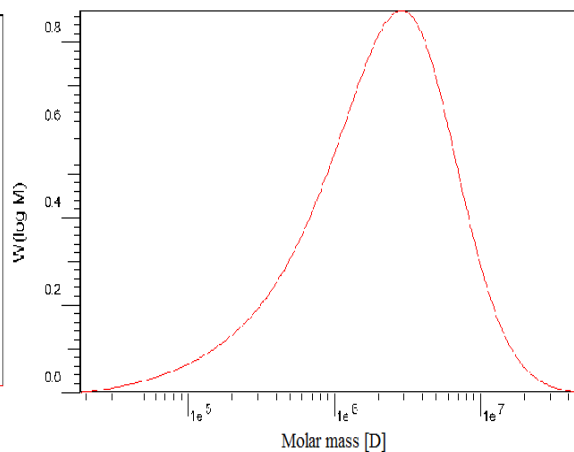
Mũi xuất hiện ở số sóng 1731  $\text{cm}^{-1}$  tương ứng với dao động co giãn của liên kết  $\text{-C=O}$ . Ngoài ra, các dãy este trong vùng 1300–1150 là một mũi đôi của một mũi đôi đặc trưng cho PMMA, chẳng hạn mũi 1191  $\text{cm}^{-1}$  tương ứng với dao động co giãn của nhóm  $\text{-C-O-}$ . Mũi xuất hiện ở số sóng 2998, 2953,

2844, 1480, 1444, 1389 là các mũi đặc trưng cho liên kết C-H. Đặc biệt, sự vắng mặt của mũi tại số sóng 1640  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho liên kết  $\text{C=C}$  cho thấy đã có sự chuyển hóa MMA thành PMMA (Hình 4).

Kết quả đo GPC được trình bày ở Hình 5 và 6.



Hình 5. Kết quả đo GPC mẫu PMMA trắng



Hình 6. Kết quả đo GPC mẫu composite PMMA/MMT-PEO

Bảng 1. Kết quả GPC mẫu PMMA trắng và composite PMMA/3 % MMT-PEO

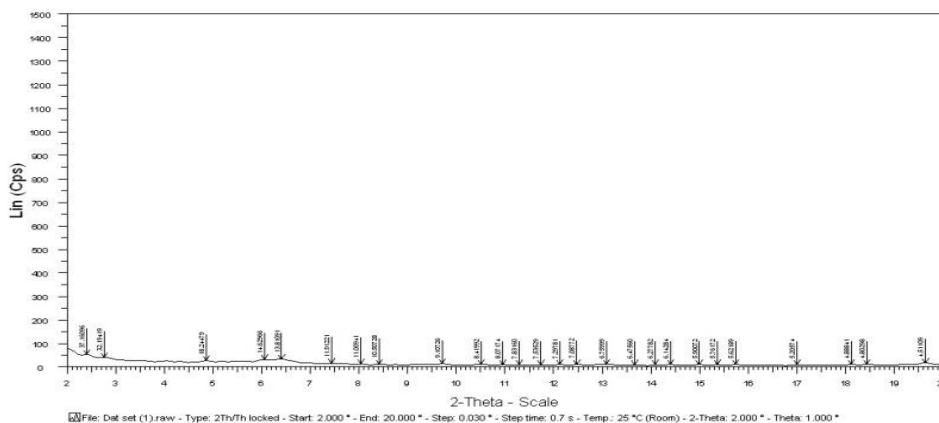
Mẫu	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	D
PMMA trắng	138,400	1,107,600	8,0026
PMMA/MMT-PEO	860,450	3,830,800	4,4520

Sản phẩm composite PMMA-N<sub>757</sub>/PEO có phân tử lượng trung bình số và phân tử lượng trung bình khối cao do được trùng hợp bằng phương pháp nhũ tương. Trong quá trình trùng hợp, có thể chất gia cường N<sub>757</sub>/PEO đã giúp polymer hạn chế tắt mạch và truyền mạch ngẫu nhiên, do đó, sản

phẩm composite thu được có độ đa phân tán thấp hơn so với mẫu trắng (Bảng 1).

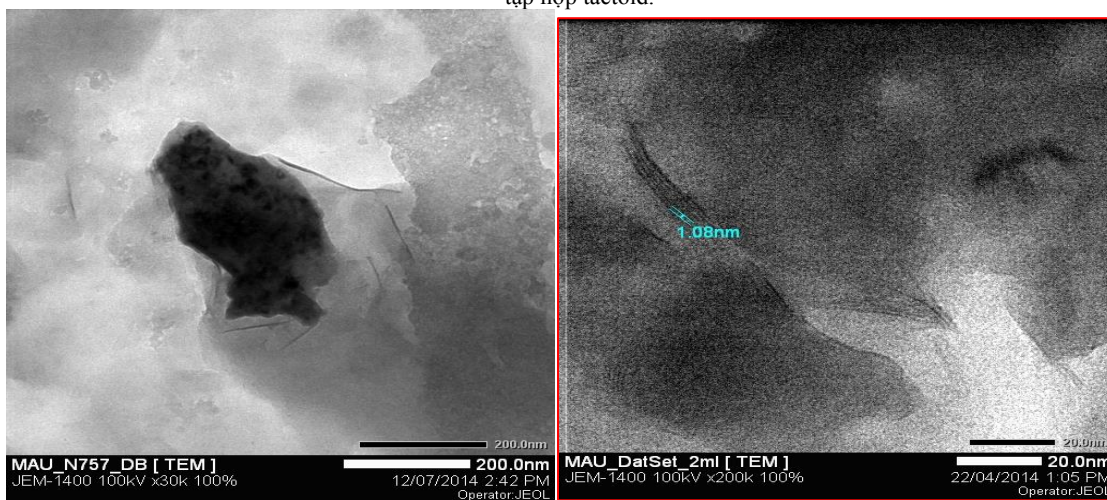
**Trùng hợp nhũ tương Pickering PMMA/5 % MMT-PEO**

Giải đồ XRD mẫu đất sét biến tính PEO tỉ lệ 10/3 sau khi đánh siêu âm (Hình 7)

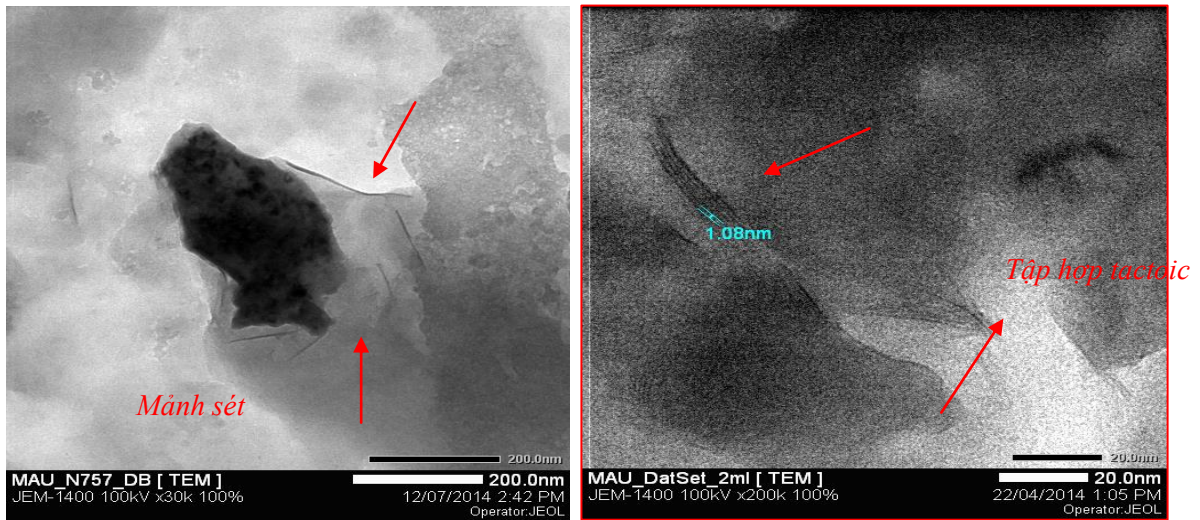


**Hình 7.** Kết quả XRD mẫu MMT-PEO sau khi đánh siêu âm

Ảnh TEM (Hình 8) mẫu MMT-PEO sau khi đánh siêu âm, kết hợp với kết quả phân tích XRD, ảnh TEM giúp xác định các lớp sét đã được tách bóc thành những mảnh đơn (mỗi mảnh khoảng 1 nm) hay tập hợp các lớp (4–5 lớp), còn gọi là tập hợp tactoid.

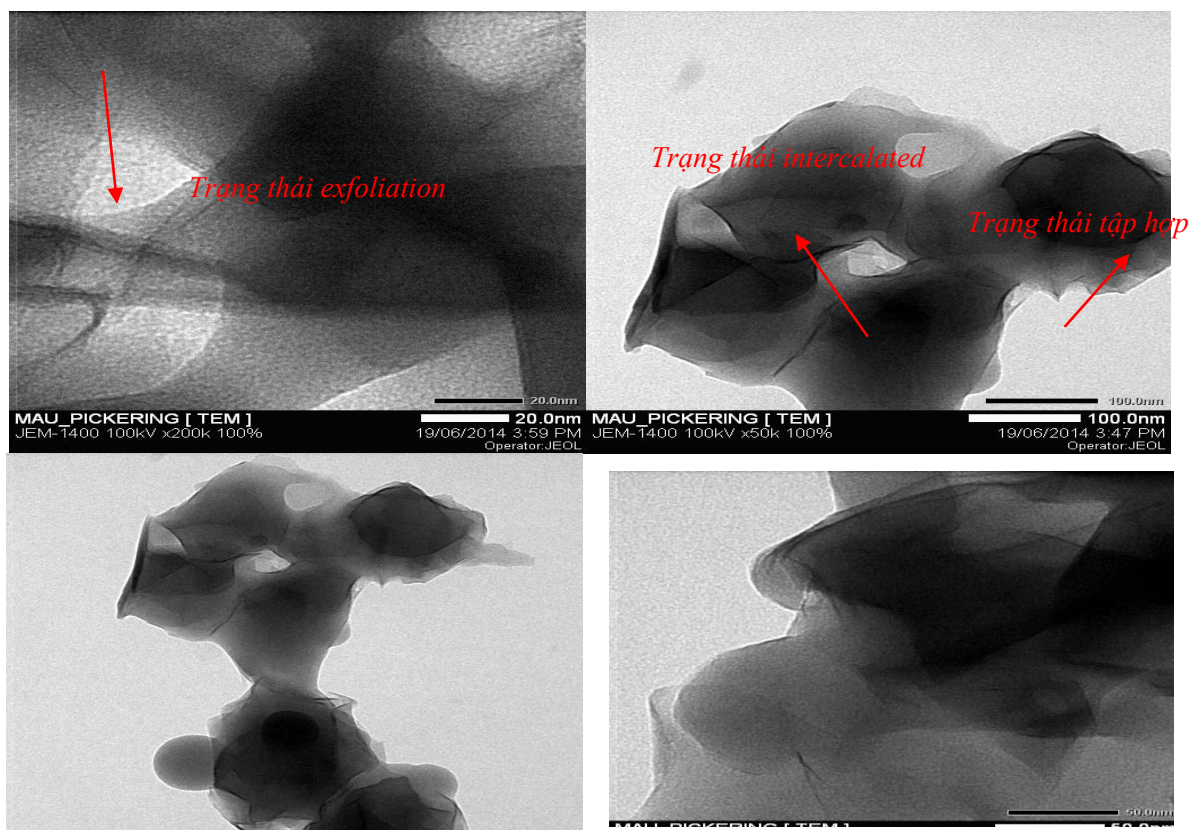


Kết quả cho thấy mũi đặc trưng của đất sét sau khi được PEO nong rộng khoảng có  $d_{001} = 17,58 \text{ \AA}$  không còn xuất hiện. Điều đó cho thấy các lớp đất sét đã bị tách bóc và cấu trúc khoáng không còn ổn định nữa nên không cho tín hiệu XRD. Tuy nhiên, để biết rõ ràng các lớp sét có tách bóc thật sự hay không có thể khảo sát bằng cách chụp ảnh TEM mẫu đất sét trên.



**Hình 8.** Kết quả TEM mẫu MMT-PEO sau khi đánh siêu âm

Đồng thời thông qua ảnh TEM mẫu PMMA/5 %MMT-PEO sau khi trùng hợp nhũ tương Pickering cũng xác định các lớp sét đã được tách bóc (Hình 9).



**Hình 9.** Ảnh TEM mẫu Pickering PMMA/5 %MMT-PEO

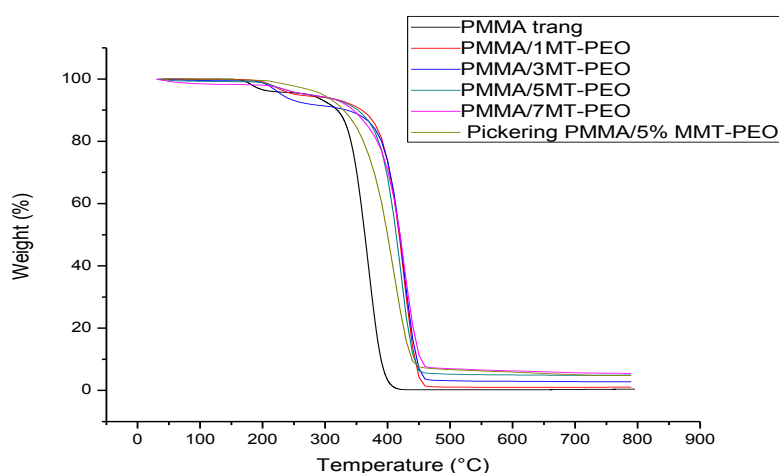
Kết quả ảnh TEM cho thấy các mảnh sét đã bao bọc quanh bên ngoài lõi poly (methyl methacrylate) hình thành nên các hạt nhũ. Ngoài ra, mẫu Pickering tồn tại 2 trạng thái chính: đan xen (intercalated) và tách bóc (exfoliation) bên cạnh đó vẫn còn trạng thái tập hợp. Tuy nhiên, dù ở dạng đan xen thì các lớp sét cũng không ổn định mà hơi nghiêng khoang, lệch cấu trúc (do polymer chui vào). Cho nên, trên giản đồ XRD, ta không thấy mũi nào xuất hiện. Nhìn chung, đã chế tạo thành công nanocomposite có cấu trúc “semi-exfoliation” (bán exfoliation).

Như vậy, MMT biến tính bằng PEO theo phương pháp trùng hợp nhũ tương Pickering hoàn

toàn có thể ứng dụng được trong lĩnh vực nanocomposite và mở ra hướng mới đầy triển vọng cho lĩnh vực chế tạo xi măng sinh học.

### Kết quả đo độ bền nhiệt TGA

Giản đồ phân tích nhiệt trọng lượng của các mẫu PMMA trắng, composite PMMA/MMT-PEO và mẫu Pickering (Hình 10) cho thấy nhiệt độ bắt đầu phân hủy của mẫu composite ở các tỉ lệ đều tăng so với mẫu trắng (tăng 31 °C) và mẫu Pickering cũng tăng đáng kể so với mẫu trắng (tăng 45 °C). Đồng thời độ sụt giảm khối lượng của các mẫu có mặt pha gia cường có độ sụt giảm khối lượng thấp hơn so với mẫu chỉ có polymer nền (Bảng 2).



Hình 10. Giản đồ TGA mẫu PMMA trắng, các mẫu PMMA/MMT-PEO và Pickering

Bảng 2. Kết quả phân tích TGA mẫu PMMA, các mẫu composite PMMA/MMT-PEO và Pickering

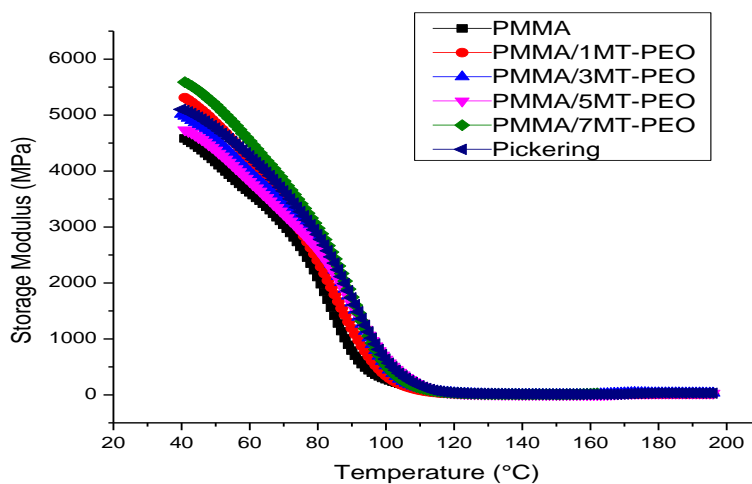
Mẫu	Nhiệt độ bắt đầu phân hủy (°C)	Độ sụt giảm khối lượng (%)	Nhiệt độ bắt đầu phân hủy (%)
PMMA trắng	167,13	99,783	398,72
PMMA-1 % N <sub>757</sub> -PEO	198,82	98,897	427,72
PMMA-3 % N <sub>757</sub> -PEO	200,31	97,201	427,72
PMMA-5 % N <sub>757</sub> -PEO	199,77	95,057	420,89
PMMA-7 % N <sub>757</sub> -PEO	213,44	94,511	428,48
Pickering	212,47	95,173	411,01



## Tổng hợp xi măng sinh học

Tính chất cơ nhiệt của các mẫu xi măng sinh học từ các mẫu PMMA, PMMA/MMT-PEO và mẫu Pickering được thể hiện rõ nét thông qua phân tích DMA (Hình 11). Các mẫu composite gia cường MMT biến tính PEO đều cho modul tích cao hơn PMMA trước nhiệt độ  $T_g$ . Thí dụ ở tại

nhiệt độ  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , modul tích của mẫu PMMA là 4500 MPa, modul tích của các mẫu composite và Pickering tăng cao hơn và có giá trị từ 4600-5700 MPa. Điều này đã xác định hiệu quả khả năng gia cường của MMT-PEO trên nền PMMA. Khi hàm lượng MMT-PEO càng tăng thì modul tích càng tăng và cao nhất tại 7 % MMT-PEO.



**Hình 11.** Giảm đồ modul tích theo nhiệt độ của PMMA, composite với hàm lượng MMT-PEO khác nhau và mẫu Pickering

Ngoài ra phân tích DMA còn cho thấy nhiệt độ thủy tinh hóa thông qua 2 cách tính : theo đỉnh modul thoát và đỉnh của tanδ cho ở Bảng 3. Nhìn chung giá trị  $T_g$  các mẫu PMMA/MMT-PEO và mẫu Pickering cao hơn PMMA (82,51 và 117,15

$^{\circ}\text{C}$ ) và cao nhất là PMMA/5 %MMT-PEO (87,87 VÀ 118,40  $^{\circ}\text{C}$ ). Giá trị  $T_g$  tính theo tanδ thông thường lớn hơn theo modul thoát và lớn bao nhiêu thì tùy vào cấu trúc của từng loại polymer.

**Bảng 3.** Kết quả  $T_g$  tính thông qua giảm đồ DMA

Loại Mẫu	$T_g$ theo Modul thoát ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_g$ theo $T_g \delta$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
PMMA	82,51	117,15
PMMA/1 %MMT-PEO	78,60	118,47
PMMA/3 %MMT-PEO	87,72	117,19
PMMA/5 %MMT-PEO	87,87	118,40
PMMA/7 %MMT-PEO	87,62	116,81
Pickering	86,29	117,81

## KẾT LUẬN

Chúng tôi đã tổng hợp được composite PMMA-N<sub>757</sub>-PEO bằng phương pháp trùng hợp nhũ tương truyền thống với các tỉ lệ chất gia cường khác nhau. Qua phân tích độ bền nhiệt TGA cho thấy tính chất vượt trội của các mẫu composite so với mẫu trắng (nhiệt độ bắt đầu phân hủy tăng lên khoảng 33 °C). Dưới tác dụng của siêu âm, sau khi các mẫu đất sét bị tách bóc và khi tiến hành trùng hợp nhũ tương Pickering thì nhiệt độ bắt đầu phân hủy của mẫu Pickering tăng lên đáng kể so với mẫu trắng (45 °C). Thông qua phân tích DMA, cho thấy tính chất các mẫu composite và mẫu Pickering

vượt trội hơn mẫu trắng trong việc chế tạo xi măng sinh học ứng dụng vào ngành chấn thương chỉnh hình nói riêng và ngành y học nói chung.

*Lời cảm ơn:* Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn đến sự hỗ trợ về kinh phí thực hiện của Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh và sự hỗ trợ về thiết bị thí nghiệm của Khoa Khoa học Vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên, ĐHQG-HCM. Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh trong khuôn khổ đề tài mã số C2014-18-13.

# Synthesis and properties of bone cement based on poly(methyl methacrylate) reinforced by organo-clay

- Trương Thi Diem Uyen
- Mai Thanh Tam
- Hà Thục Chi Nhan
- Phung Hai Thien An
- Do Thi Vi Vi
- Ha Thuc Huy

University of Science, VNU-HCM

## ABSTRACT

*Poly(methyl methacrylate) (PMMA) and nanocomposites PMMA/nano-clay were widely applied in many different fields. Bone cement is one of the important application which makes artificial bones and joints. The purpose of our study is the improvement of properties of PMMA. Therefore, organo-clay modified by polyethylene oxide (PEO) was used to reinforce the PMMA resin. In order to increase the interaction between PMMA and organo-clay, the in-situ emulsion polymerization has been used to synthesize*

*nanocomposites. Accordingly, nanocomposites with the weight percentage of organo-clay of 1 %, 3 %, 5 %, 7 % increase the thermal and mechanical properties compared to PMMA. These were evidence of the good interaction between PMMA and organo-clay. In addition, PMMA/5 % MMT-PEO nanocomposite is also synthesized by in-situ Pickering emulsion polymerization [3] to compare with the method of emulsion polymerization.*

**Keywords:** montmorillonite, polyethylene oxide, poly(methyl methacrylate), organo-clay, artificial bone, nanocomposite, PMMA, Pickering

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. O. Bera, B. Pilić, J. Pavličević, M. Jovičić, B. Holló, K.M. Szécsényi, M. Špirkova Preparation and thermal properties of polystyrene/silica nanocomposites, *Thermochimica Acta*, 515, 1–5 (2011).
- [2]. B.V.S.D.W. Bonfield, Optimization of benzoyl peroxide concentration in an experimental bone cement based on poly(methyl methacrylate), *Materials in Medicine*, UK, 8, 455–460 (1997).
- [3]. C.I. Vallo, P.E.M., T.R. Cuadrado, Effect of residual monomer content on some properties of a poly (methyl metacrylate)-based bone cement, *Applied Polymer Science, Argentina*, 69, 1367–1383 (1998).
- [4]. H. Hu, X. Wang, J. Wang, L. Wan, F. Liu, H. Zheng, R. Chen, C. Xu, Preparation and properties of graphene nanosheets–polystyrene nanocomposites via in situ emulsion polymerization, *Chemical Physics Letters*, 484, 4–6, 247–253 (2010).
- [5]. J.M. Hasenwinkel, E.P. Lautenschlager, R.L. Wixson, J.L. Gilbert, A novel high-viscosity, two-solution acrylic bone cement: Effect of chemical composition on properties, *Biomedical Materials*, 47, 60611–3008 (1999).
- [6]. G.Kapusetti, et al., Bone cement/layered double hydroxide nanocomposites as potential biomaterials for joint implant, *Society for Biomaterials*, 100, 73–3363 (2012).
- [7]. P. Liu, Z. Su, Thermal stabilities of polystyrene/silica hybrid nanocomposites via microwave-assisted in situ polymerization, *Materials Chemistry and Physics*, 94, 2–3, 412–416 (2005).
- [8]. Y.T. Liu, J.M. Yang, X.M. Xie, X.Y. Ye Polystyrene-grafted graphene with improved solubility in organic solvents and its compatibility with polymers, *Materials Chemistry and Physics*, 130, 1-2, 794–799. (2011).
- [9]. L.B. de Paiva, A.R. Morales, P.R. Valenzuela Díaz, Organoclay: Properties, Preparation and applications, *Applied Clay Science*, 42, 8–24 (2008).
- [10]. A.S. Patole, S.P. Patole, S.Y. Jung, J.B. Yoo, J.H. An, T.H. Kim, Self assembled graphene/carbon nanotube/polystyrene hybrid nanocomposite by in situ microemulsion polymerization, *European Polymer Journal*, 48, 2, 252–259 (2012).
- [11]. M.Rahimi, I. Iriarte-Carretero, A. Ghanbari, M.C. Böhm, F. Müller-Plath, Mechanical behavior and interphase structure in a silica–polystyrene nanocomposite under uniaxial deformation, *Nanotechnology*, 23, 30, 305702. (2012),
- [12]. Q.X. Yong, D.Y., Z. Jiang, Y.K. Cao, Z.Z. Yu, F. Yavari, N. Koratkar, Enhanced Electrical conductivity in polystyrene nanocomposites at ultra-low graphene content, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3, 3130–3133 (2011).
- [13]. Y. Chevalier, MA. Bolzinger, Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions, *Article in Press, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, France (2013).
- [14]. H. Yougen, Z. Tao, Z. Pengli, S. Rong, Preparation of monodisperse polystyrene/silver composite microspheres and their catalytic properties, *Colloid and Polymer Science*, 290, 5, 401–409 (2011).
- [15]. Z. Shen, G. P. Simon, Y. B. Cheng, Saturation ratio of Poly (ethylene oxide) to silicate in melt intercalated nanocomposites, *European Polymer Journal*, Australia, 39, 1917–1924 (2003).
- [16]. C.N.H. Thuc, H.T. Cao, M.D. Nguyen, M.A. Tran, L. Duclaux, Anne-Cecile Grillet, H.H Thuc; Preparation and characterization of polyurethane nanocomposites using vietnamese montmorillonite modified by polyol surfactants, *Journal of Nanomaterials*, Article ID 302735, 11 (2014).