

私立東海大學化學工程研究所  
碩士論文

指導教授：喬緒明 王擘 博士

壓克力系骨水泥改質研究

研究生：李毓琳 撰

中華民國一百年一月

# 碩士學位論文口試委員會審定書

化學工程研究所 李毓琳 君所提供之論文  
壓克力系骨水泥改質研究

經本委員會審定通過，特此證明。

論文口試委員會

委員：

齊簡明

徐武軍  
王峰

黃建銘

指導教授：

齊簡明

中華民國 100 年 1 月 14 日

## 碩士學位論文指導教授推薦書

化學工程研究所 李毓琳 君所提供之論文  
壓克力系骨水泥改質研究

係由本人指導撰述，同意提付審查

此致

化學工程研究所所長

指導教授：翁緒明

日期：100年 1月 14日

(註：本頁可依個人意願是否貼附，可自行繕打後，列印出給指導老師、系主任簽名)

# 誌謝

能完成這篇論文，首先要感謝的是我的指導老師：喬緒明老師、王曄老師以及黃建銘老師，在研究所這段時間，因為有老師們的細心指導，學到了很多東西，不論是課業、實驗、處理事物的方法或是做人處事方面，收穫都非常多。

接著要謝謝實驗室的成員們：學姐宛芸，學長長浩、銘欽、信蒲，同學資婷，學弟妹天偉、敬惟、惠珊與旭典，以及其他實驗室的學長姐、同學們及學弟妹們：華良、佳學、偉祐、懷慶、植珈、慧如、莚豐、威吉、政峰、宇展、如惠等，因為有大家的照料與陪伴，才能順利度過研究不如意的時候。

再來要謝謝東海排球隊的各位，在很多不順遂的時候，因為有大家的陪伴，一起打球，讓我有很好的發洩管道，也能有動力繼續下去。

最後是我的家人們，謝謝你們在我唸書的這段時間支持我，讓我無後顧之憂，你們的叮嚀與關心，我銘記在心，在此獻上我最深的謝意。

毓琳 謹誌於台中

民國一百年一月

# 摘要

壓克力骨水泥是應用在外科手術固定填補材料上的常用生醫材料，目前市面上的商用產品大多以PMMA（聚甲基丙烯酸甲酯）為粉體，MMA(甲基丙烯酸甲酯)為液體，而液體與粉體比例為則為1：2所混合硬化而成。液體中含有壓克力單體、加速劑、及極少量穩定劑，而粉體中則含有壓克力粉、顯影劑及起始劑。在其聚合硬化過程中，壓克力單體進行自由基聚合而成為固態高分子。然而反應過程中的高放熱量會使整個系統溫度高於人體所能承受的溫度，進而破壞周圍的組織，以及影響骨水泥尺寸安定性，使其使用壽命大幅減少；同時其產生的高溫所具有的破壞性，也嚴格限制添加抗生素的使用種類。因此本實驗室研究將MMA單體改以放熱量較低的n-BMA取代，以降低骨水泥聚合硬化時的溫度，結果發現雖然系統溫度可以大幅降低，但n-BMA與PMMA粉體相容性不佳的問題卻造成反應不完全，並拉低了骨水泥的機械性質。因此本研究中我們進一步自行合成次微米級MMA/n-BMA共聚高分子粉末，來取代原本使用的商用PMMA粉末，進行深入的熱性質研究與探討。結果發現MMA/n-BMA共聚物與單體之間的相容性確有改善，而聚合反應的轉化率也可以大幅拉升。

# Abstract

Since hitting the market at 1969, acrylic bone cement has become one of the most important biomedical materials at present. The commercial products are usually composed of a solid PMMA powder, and a liquid MMA monomer. Other additives include radiopaques, initiators, stabilizers, accelerators, etc. During the application, PMMA powders are first dissolved in MMA monomer to form the dough, and the monomer is subsequently polymerized to the final solid phase. However, large amount of reaction heat released raises the system temperature. The high temperature could not only damage the adjacent tissues, but also limit types of antibiotics from being used. After replacing the MMA monomer with n-BMA, we were able to lower the system temperature to a safe standard. However, the incompatibility between n-BMA and PMMA reduced the conversion of n-BMA, which further weakened the mechanical properties of the cement. In this work PMMA/PBMA copolymer powders were synthesized using a surfactantless emulsion polymerization scheme to solve the problem with compatibility.

# 目錄

摘要 .....	III
Abstract .....	IV
目錄 .....	V
表目錄 .....	VIII
圖目錄 .....	IX
壹、緒論 .....	1
1-1 研究背景與動機.....	1
1-2 研究方法與目的.....	3
貳、文獻回顧.....	4
2-1 骨水泥的簡介.....	4
2-1-1 壓克力系骨水泥的誕生.....	4
2-1-2 骨水泥的改質與研究現況.....	4
2-1-3 壓克力系骨水泥的反應機制.....	8
2-2 壓克力單體的聚合 .....	14
2-2-1 聚合反應的種類.....	14
2-2-2 聚合的方法.....	16
2-3 共聚合體 .....	18
2-4 無乳化劑乳化聚合.....	20

參、實驗方法.....	24
3-1 實驗藥品.....	24
3-2 實驗儀器.....	26
3-3 實驗步驟.....	28
3-3-1 0.5 $\mu$ m PMMA 的製備.....	28
3-3-2 1 $\mu$ m PMMA 的製備.....	29
3-3-3 大顆粒的 PMMA 製備 .....	30
3-3-4 MMA/n-BMA 共聚物的製備(MB3).....	31
3-3-5 MMA/n-BMA 共聚物的製備(MB4).....	32
3-3-6 MMA/n-BMA 共聚物的製備(MB5) .....	33
3-3-7 聚合放熱量的測定.....	34
3-3-8 放熱溫度曲線的測量.....	35
3-3-9 動態機械測試.....	36
肆、結果與討論.....	38
4-1 高分子粉體合成與鑑定.....	38
4-1-1 PMMA 的合成.....	38
4-1-2 共聚物合成.....	49
4-2 粒徑對骨水泥硬化反應的影響.....	56
4-2-1 單體的放熱量.....	56



4-2-2 粒徑影響.....	62
4-3 共聚物骨水泥系統.....	68
4-3-1 共聚物對骨水泥系統的影響 .....	68
4-3-2 改變單體與粉體比例對骨水泥系統的影響.....	76
4-4 環境溫度對骨水泥反應溫度的影響.....	88
4-4-1 隔熱狀態下反應變化.....	89
4-4-2 人體溫度下反應變化.....	91
4-5 動態機械測試.....	96
伍、結論.....	113
陸、參考文獻.....	115
柒、附錄.....	121

# 表目錄

表 2-1 Zimmer 公司生產骨水泥之典型成分.....	11
表 2-2 逐步聚合反應與鏈鎖聚合反應機構的不同特點.....	15
表 4-1 PMMA 分子量.....	48
表 4-2 MMA/n-BMA 共聚物高分子顆粒基本性質.....	55
表 4-3 單體之聚合熱.....	59
表 4-4 單體配方表.....	59
表 4-5 DSC 所測得放熱量(J/g)與理論轉化率.....	59
表 4-6 實驗骨水泥成分.....	64
表 4-7 PMMA+MMA+BPO 由 DSC 所測得放熱量(J/g)與轉化率.....	67
表 4-8 隔熱狀態下之最大反應溫度及 Setting time.....	90
表 4-9 37°C 水浴中 MMA 單體系統之最大反應溫度及 Setting time...	94
表 4-10 37°C 水浴中混合單體系統之最大反應溫度及 Setting time....	95
表 4-11 MMA 系統骨水泥在 25°C 及 37°C 之儲存模數(Pa).....	100
表 4-12 MMA 系統骨水泥之玻璃轉移溫度.....	101
表 4-13 混合單體系統骨水泥在 25°C 及 37°C 之儲存模數(Pa).....	103
表 4-14 混合單體系統骨水泥之玻璃轉移溫度.....	104

# 圖目錄

圖 2-1 Dmpt 催化 BPO 形成自由基.....	12
圖 2-2 自由基聚合反應 .....	12
圖 2-3 典型壓克力骨水泥之溫度曲線 .....	13
圖 2-4 無乳化劑乳化聚合反應過程 .....	23
圖 3-1 測量溫度對時間變化之裝置圖.....	35
圖 3-2 真空攪拌器.....	37
圖 4-1 0.5 $\mu$ m PMMA 顆粒之 SEM 圖 .....	40
圖 4-2 0.5 $\mu$ m PMMA 顆粒之粒徑分配圖.....	40
圖 4-3 1 $\mu$ m PMMA 顆粒之 SEM 圖.....	41
圖 4-4 1 $\mu$ m PMMA 顆粒之粒徑分配圖.....	41
圖 4-5 61 $\mu$ mPMMA 的 OM 圖(200 倍).....	42
圖 4-6 61 $\mu$ mPMMA 的 SEM 圖(300 倍).....	42
圖 4-7 42.5 $\mu$ mPMMA 的 OM 圖(200 倍).....	43
圖 4-8 42.5 $\mu$ mPMMA 的 SEM 圖(300 倍).....	43
圖 4-9 17 $\mu$ mPMMA 的 OM 圖(200 倍).....	44
圖 4-10 17 $\mu$ mPMMA 的 SEM 圖(300 倍) .....	44
圖 4-11 5 $\mu$ mPMMA 的 OM 圖(200 倍) .....	45

圖 4-12 5 $\mu$ mPMMA 的 SEM 圖(300 倍) .....	45
圖 4-13 5 $\mu$ mPMMA 的 SEM 圖(3000 倍) .....	46
圖 4-14 2 $\mu$ mPMMA 的 OM 圖(200 倍) .....	46
圖 4-15 2 $\mu$ mPMMA 的 SEM 圖(300 倍) .....	47
圖 4-16 2 $\mu$ mPMMA 的 SEM 圖(3000 倍) .....	47
圖 4-17 共聚物的粒徑分佈圖 .....	52
圖 4-18 共聚物 MB3 的 SEM 圖 .....	52
圖 4-19 共聚物 MB4 的 SEM 圖 .....	53
圖 4-20 共聚物 MB5 的 SEM 圖 .....	53
圖 4-21 共聚物 MB3 之 DSC 第二次升降溫圖 .....	54
圖 4-22 共聚物 MB4 之 DSC 第二次升降溫圖 .....	54
圖 4-23 共聚物 MB5 之 DSC 第二次升降溫圖 .....	55
圖 4-24 MMA+BPO 和 BMA+BPO 之 DSC 曲線圖 .....	60
圖 4-25 MMA 和 BMA 添加加速劑之 DSC 曲線圖 .....	60
圖 4-26 單體+BPO(+Dmpt)轉化率比較圖 .....	61
圖 4-27 不同粒徑的 DSC 圖 .....	65
圖 4-28 不同粒徑的 Tp 比較 .....	65
圖 4-29 MMA+1 $\mu$ m PMMA 之 DSC 曲線圖 .....	66
圖 4-30 粒徑對放熱量影響 .....	67

圖 4-31 MB3+MMA 之 DSC 曲線圖.....	73
圖 4-32 單體+高分子粉末之 Tp.....	73
圖 4-33 單體+高分子粉末之轉化率比較.....	74
圖 4-34 MB3+MMA +Dmpt 之 DSC 曲線圖.....	74
圖 4-35 單體+高分子粉末+Dmpt 之 Tp.....	75
圖 4-36 單體+共聚物粉末+BPO+Dmpt 之轉化率比較.....	75
圖 4-37 MB3+MMA (MB3/MMA=1)之 DSC 曲線圖.....	82
圖 4-38 純 MMA 單體與粉體比例對 Tp 之影響.....	82
圖 4-39 純 MMA 單體與粉體比例對轉化率之影響.....	83
圖 4-40 MB3+50M50B (MB3/單體=1)之 DSC 曲線圖.....	83
圖 4-41 混合單體中單體與粉末比例對 Tp 的影響.....	84
圖 4-42 混合單體中單體與粉末比例對轉化率的影響.....	84
圖 4-43 添加 Dmpt(MB3/MMA=1)之 DSC 曲線圖.....	85
圖 4-44 MMA 單體添加加速劑系統之 Tp.....	85
圖 4-45 MMA 單體添加加速劑系統之轉化率.....	86
圖 4-46 混合單體添加加速劑之 Tp.....	86
圖 4-47 混合單體添加加速劑之轉化率.....	87
圖 4-48 隔熱狀態下 MMA 系統之反應變化.....	90
圖 4-49 37°C 水浴中 MMA 單體系統之反應變化.....	94

圖 4-50 37°C 水浴中混合單體系統之反應變化.....	95
圖 4-51 MMA 系統骨水泥之 DMA 儲存模數.....	99
圖 4-52 MMA 系統骨水泥在 25°C 及 37°C 之儲存模數.....	100
圖 4-53 MMA 系統骨水泥之 DMA 損失模數.....	101
圖 4-54 混合單體系統骨水泥之 DMA 儲存模數.....	102
圖 4-55 混合單體系統骨水泥在 25°C 及 37°C 之儲存模數.....	103
圖 4-56 混合單體系統骨水泥之 DMA 損失模數.....	104
圖 4-57 PMMA+MMA 骨水泥之 SEM 圖(1000 倍).....	105
圖 4-58 PMMA+MMA 骨水泥之 SEM 圖(10000 倍).....	105
圖 4-59 MB3+MMA 骨水泥之 SEM 圖(1000 倍) .....	106
圖 4-60 MB3+MMA 骨水泥之 SEM 圖(10000 倍) .....	106
圖 4-61 MB4+MMA 骨水泥之 SEM 圖(1000 倍) .....	107
圖 4-62 MB4+MMA 骨水泥之 SEM 圖(10000 倍) .....	107
圖 4-63 MB5+MMA 骨水泥之 SEM 圖(1000 倍) .....	108
圖 4-64 MB5+MMA 骨水泥之 SEM 圖(10000 倍) .....	108
圖 4-65 PMMA+混合單體骨水泥之 SEM 圖(1000 倍) .....	109
圖 4-66 PMMA+混合單體骨水泥之 SEM 圖(10000 倍) .....	109
圖 4-67 MB3+混合單體骨水泥之 SEM 圖(1000 倍) .....	110
圖 4-68 MB3+混合單體骨水泥之 SEM 圖(10000 倍) .....	110

圖 4-69 MB4+混合單體骨水泥之 SEM 圖(1000 倍) .....	111
圖 4-70 MB4+混合單體骨水泥之 SEM 圖(10000 倍) .....	111
圖 4-71 MB5+混合單體骨水泥之 SEM 圖(1000 倍) .....	112
圖 4-72 MB5+混合單體骨水泥之 SEM 圖(10000 倍) .....	112
圖 7-1 1 $\mu$ mPMMA 之分子量曲線.....	121
圖 7-2 61 $\mu$ mPMMA 之分子量曲線.....	121
圖 7-3 MB3 分子量曲線圖 .....	122
圖 7-4 MB4 分子量曲線圖 .....	122
圖 7-5 MB5 分子量曲線圖.....	123
圖 7-6 simplex 公司生產骨水泥粉末之 SEM 圖 .....	124
圖 7-7 Simplex 公司骨水泥粉末之 SEM 圖(5000 倍).....	125
圖 7-8 Simplex 公司骨水泥粉末之 SEM 圖(10000 倍).....	125
圖 7-9 商用粉末+MMA 在 37°C 下硬化後之 SEM 圖(1000 倍).....	126
圖 7-10 商用粉末+MMA 在 37°C 下硬化後之 SEM 圖(10000 倍)....	126
圖 7-11 商用粉末+混合單體在 37°C 下硬化後之 SEM 圖(1000 倍)...	127
圖 7-12 商用粉末+混合單體在 37°C 下硬化後之 SEM 圖(10000 倍).	127

# 壹、緒論

## 1-1 研究背景與動機

人體骨骼因突發傷害、急性疾病，或長期磨損，及新陳代謝不平衡等等原因，會造成骨骼的損壞，而使人行動不便，嚴重時還會造成肢體殘障。此時使用人工骨骼來替代損壞的人體骨骼，是一個可行的解決方案。骨水泥則用來固定人工骨骼。骨水泥填充於人體骨骼和人工骨骼之間，除了提供固定、填縫黏著等功能外，也能做為彈性係數差異極大的人工骨骼和人體骨骼兩者之間的良好介面。而壓克力骨水泥因其具有優異的力學性質、顏色、具生物相容性及容易製造等優點最受青睞，因此被廣泛的應用做為各種關節外科手術的固定填補材料[1-4]。

壓克力骨水泥由1969年上市使用，至今已超過半世紀。目前市售的骨水泥幾乎全為壓克力系的骨水泥，但是壓克力骨水泥還是有其使用上的缺點：(1) 傳統的壓克力骨水泥大多以PMMA/MMA(聚甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸甲酯)為粉體和液體中的主要成分，MMA(甲基丙烯酸甲酯)其聚合硬化過程的高放熱量會使整個系統反應溫度高於人體所能承受的溫度，進而破壞周圍的組織以及影響骨水泥尺寸安定性，且其產生的高溫也限制添加抗生素的種類[1]；(2)壓克力系骨水泥雖然能夠在人體組織和人工骨骼之間形成良好的固定層，但是並



無法協助人體組織自行在此界面層中發展強化，因此在長時間使用之下，容易在骨骼和骨水泥之間的界面形成破壞[2]。

針對此一層面，在1985年，Castaldini 與Cavallini 將無機骨材 Hydroxyapatite (HA)添加在骨水泥中並觀察骨水泥的聚合情形，發現HA的添加可以降低骨水泥的最大聚合溫度，而且對於Setting time(骨水泥硬化時間)有延遲的效果[3]。1972年，Iida 等人以TBB(tri-n-butylborane)代替原先的起始劑BPO能降低最大聚合溫度[4]。而使用寡聚物來降低官能基的數量也是另一可行的方法[5, 6]，也可先行將加速劑與高分子共聚成高分子的形式也可達到目標[7]。在2006年Yang團隊利用UHMWPE在PMMA顆粒做表面處理，也能將原本的聚合溫度往下降[8]。而另外一種令人注目的骨水泥以PEMA/n-BMA (poly(ethyl methacrylate)/ n-butyl methacrylate) 為基材，除了比傳統PMMA/MMA 骨水泥有較好的生物相容性，在降低聚合溫度方面也有相當的成效[9-13]。

由於PEMA取得不易且價格昂貴，因此本實驗室選擇以PMMA為粉體的主要材料，探討以不同比例的n-BMA單體置換骨水泥中的MMA單體對骨水泥所造成之影響。結果發現反應溫度確實會隨n-BMA的添加量下降，但是由於n-BMA單體和PMMA粉體相容性較差，導致反應轉化率降低，而機械性質也相對減弱[14]。本研究的方

向在於(1)藉由MMA/n-BMA共聚高分子粉體的合成，來增進粉體與單體的相容性；(2)合成次微米的粉體顆粒，以確保系統均勻性。

## 1-2 研究方法與目的

本研究利用無乳化劑乳化聚合法合成MMA/n-BMA共聚高分子，將之替代PMMA顆粒作為骨水泥中的粉體，並將液體中的部分甲基丙烯酸甲酯單體置換為甲基丙烯酸丁酯，以示差掃描熱卡計(Differential Scanning Calorimetry, DSC)測量聚合時的放熱量，並觀察不同溫度下聚合放熱的溫度曲線，在理想的轉化率下找到一個最佳配方。進而以動態機械分析儀進行測試，觀察其儲存模數、損失模數及玻璃轉移溫度。

# 貳、文獻回顧

## 2-1 骨水泥的簡介

### 2-1-1 壓克力系骨水泥的誕生

1936 年，Kulzer 公司已經發現在甲基丙烯酸甲酯單體中加入聚甲基丙烯酸甲酯會形成 dough(類似麵糰)的混合物，再加入起始劑 BPO(過氧化二苯甲醯)，加熱至 100°C 可以使 dough 硬化。1943 年，Degussa 和 Kulzer 兩家公司在原本的配方中再加入三苯胺類，利用複合式的起始劑使得整個反應能在室溫下聚合硬化，此可謂壓克力系骨水泥的始祖[6]。

而壓克力系骨水泥首次應用外科手術上是在 1951 年由 Kier 和 Jansen[5]將其應用在股骨手術中人工骨的固定，接著由 Chamley 推廣使用。雖然一開始遭遇一連串困難和植入後所引起的併發症的問題，不過在科學家不斷努力研究下，終於在 1969 年通過美國糧食與藥物管理局 (FDA) 核准在美國上市。

### 2-1-2 骨水泥的改質與研究現況

壓克力骨水泥由 1951 年使用至今已超過半世紀，目前市售的骨

水泥也幾乎為壓克力骨水泥，但是壓克力骨水泥還是有其使用上的缺點：(1)聚合反應將使骨骼局部溫度過高，造成骨細胞壞死(2)骨水泥於人體骨骼界面問題[17]。不過壓克力骨水泥還是因其具有優異的力學性質、顏色、具生物相容性及容易製造等優點而被廣泛使用[1-4]。

近年來針對骨水泥與人體骨骼界面問題的改進研究大致可分為以下幾個方向：

1. 無機骨材的加入：

1989年，Noecker 等人添加 tri-calcium phosphate(TCP)至骨水泥中並植入兔子體內，觀察骨組織的生長情形，發現骨骼會生長至骨水泥中和骨水泥做有效的結合[15]。Liu and Park 先後在 1991 及 1993 年進行無機骨材添加至骨水泥植入生物體中的臨床實驗，發現能促進骨骼的生長，使骨骼和骨水泥介面的剪切強度增強[16-17]。Yang 的研究也指出 TCP 添加至骨水泥中對機械性質的增強效果及對玻璃轉移溫度的影響[18,21]。2009年，Vlad 等人將以鐵改質過後的 TCP 加入骨水泥中並植入綿羊體內，發現能夠提高骨水泥的生物相容性[19]。

2. 增加骨水泥與人體骨骼的黏著性：

在 1992 年，Ishihara 和 Nakabayashi 添加 4-META (4-meth-acryloyloxyethyl trimellitate anhydride)至骨水泥中可以增加

和人體骨骼的黏著力[22]。1997年 Otsuka 等人[23]及 2004年 Walsh 等人[24]將單體置換成 Bis-GMA (bis-phenol-A glycidyl methacrylate) 除了增加於人體骨骼的鍵結之外，其機械性質及生物相容性都可以提升。2006年，Tsukeoka 等人將  $\gamma$ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPS) and calcium acetate 加入骨水泥中可以增加骨水泥的強度及提升和人體骨骼的黏著力[25]。2010年，Rusu 等人將骨水泥中 5~20wt% 的 PMMA 以 PBMA 取代，可以增加骨水泥的延展性，以提升骨水泥與人體骨骼間的協調性[26]。

### 3. 複合材料：

另外也有學者以複合材料為改進方向，希望以複合材料的方式來提升骨水泥的機械性質，使骨水泥的模數(約 2GPa)與人體外皮骨的模數(11-17GPa)相當[12]。Yang 的研究中，添加 HEMA 及 EGDMA 也可增加機械性質及生物相容性[18, 21, 27]。在 1997年，Yang 等人研究以超高分子量聚乙烯(Ultrahigh molecular weight polyethylene, UHMWPE) 纖維接枝改質之短纖添加於壓克力骨水泥，可以改善骨水泥的機械性質[28]。另外 Yang 也研究複合材料 PMMA-SiO<sub>2</sub> 骨水泥的機械性質[29]。鄭廖平教授所指導的研究中指出添加奈米黏土至骨水泥中可以增加其耐衝擊性[30]。

而近年來也有許多針對壓克力系骨水泥的配方做改進研究，在 2009 年，Samad 等人探討骨水泥粉體與液體的比例及粉體的分子量對骨水泥系統的影響，發現當粉體與液體的比例降低，最大反應溫度會降低，其 Setting time(骨水泥硬化時間)也會增加，使用大分子量的 PMMA，其最大反應溫度降低更多，骨水泥硬化時間更長[31]。2009 年，Liptakova 等人探討混合技術及骨水泥的覆蓋厚度對骨水泥放熱溫度的影響，發現混合技術對骨水泥聚合時的放熱量並沒有影響，但覆蓋厚度越厚，其最大聚合溫度越高，骨水泥硬化時間也越長[32]。

在降低聚合溫度方面則是如下：

在 1985 年，Castaldini 與 Cavallini 將無機骨材 Hydroxyapatite(HA) 添加在骨水泥中並觀察骨水泥的聚合情形，發現 HA 的添加可以降低骨水泥的最大聚合溫度，而且對於 Setting time(骨水泥硬化時間)有延遲的效果[14]。1972 年，Iida 等人以 TBB(tri-n-butylborane)代替原先的起始劑 BPO 能降低最大聚合溫度[33]。而使用寡聚物來降低官能基的數量也是另一可行的方法[34-35]，也可先行將加速劑與高分子共聚成高分子的形式也可達到目標[36]。而另外一種令人注目的骨水泥以 PEMA/n-BMA (poly(ethyl methacrylate)/ n-butyl methacrylate) 為基材，除了比傳統 PMMA/MMA 骨水泥有較好的生物相容性，在降低聚合溫度方面也有相當的成效[7-11]。

傳統壓克力系骨水泥聚合硬化過程的高放熱量會使整個系統反應溫度高於人體所能承受的溫度，進而破壞周圍的組織以及影響骨水泥尺寸安定性。而前述降低聚合溫度的方法，寡聚物與預聚物的使用都會因液體分子量的增加而使黏度增加，造成使用時混合不易，故無法真正達商用階段。

目前針對降低骨水泥聚合硬化時的溫度可將其置換同為壓克力系但聚合放熱量較小的 PEMA/n-BMA(聚甲基丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸丁酯)骨水泥，且 PEMA/n-BMA 骨水泥有較佳的生物相容性，還有殘留單體釋放至人體中的量也比傳統骨水泥要低，但是 PEMA/n-BMA 骨水泥的機械性質遠低於傳統 PMMA/MMA 骨水泥，且 PEMA 取得不易且價格昂貴[7-11]。因此我們選擇以 PMMA 及 MMA/n-BMA 共聚物為粉體的主要材料，在以 n-BMA 單體置換液體中 50%MMA 的單體，並進行骨水泥的相關測試，熱學性質及機械性質的分析。

### 2-1-3 壓克力系骨水泥的反應機制

表 2-1 為 Zimmer 公司所生產的骨水泥配方，型號：1101-02。有液體和粉(固)體兩部分分開包裝，待使用之際再將兩者混合攪拌，液體中含有單體：甲基丙烯酸甲酯、加速劑：N, N-二甲基-對-甲苯胺

(Dmpt)、穩定劑：氫醌；粉體包含壓克力粉：甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚體、起始劑：過氧化二苯甲醯(BPO)、顯影劑：硫酸鋇。

典型的骨水泥聚合硬化過程大致可以分成四個部份[6]：

- (1)混合攪拌階段：濕潤、類似液體。
- (2)等待階段：膨潤、聚合開始、黏度增加、帶黏性的麵糰。
- (3)工作階段：鏈長增加、移動性減少、開始放熱、麵糰。
- (4)設置(setting)階段：反應終止、無移動性、固相、高溫。

正常環境下，混合 MMA 和 PMMA 並不會產生聚合反應，倚靠的液體中的 Dmpt 和粉體中的 BPO。經過混合階段，在等待階段時單體會先濕潤 PMMA 粉體表面，而此時 Dmpt 會催化 BPO 產生自由基，如圖 2-1，接著 BPO 形成的自由基會去攻擊 MMA 單體的雙鍵，使之形成具自由基的 MMA 單體而開始行自由基聚合反應，形成長鏈高分子，如圖 2-2，反應終止於單體耗盡之時，骨水泥也隨之硬化。因 MMA 單體已先膨潤 PMMA 粉末，經聚合後兩者就結合起來。

而因為 MMA 單體的聚合熱為 54.47 KJ/mol，所以會使骨水泥的溫度升高，此反應過程可由溫度對時間的圖上清楚的呈現出來，如圖 2-3。在起始階段，溫度的提升並不明顯，忽然間溫度劇烈的上升且很快就到達最高溫，此為 gel effect (MMA 單體在無溶劑狀況下，直



接在粉體中反應，會使溫度急速上升且快速達到最高溫)[6]。

雖然隨著鏈的成長會降低高分子鏈的移動性而抑制鏈的增長反應，但是也使得終止反應不易發生，而且起始反應生成自由基和單體的移動性不受影響，所以單體形成自有基也不受影響，整體而論還是會使反應速度快速增加、溫度劇烈上升且轉化率高。但是如果一開始的黏度太高，高到影響單體的移動性，反而會使反應在單體消耗完畢之前就終止了。

表 2-1 Zimmer 公司生產骨水泥之典型成分

液體成分	組成 (體積分率)
甲基丙烯酸甲酯單體	99.25% v/v
Methyl methacrylate monomer	
N, N-二甲基-對-甲苯胺	0.75% v/v
N, N-dimethyl-p-toluidine	
氫醌	75 ± 10 ppm
Hydroquinone	
固體成分	組成 (重量分率)
甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚體	87.5% w/w
Poly[(Methyl Methacrylate)-Co-Styrene] Copolymer	
過氧化二苯甲醯	1.0-2.5% w/w
Benzoyl Peroxide	
硫酸鋇	10.0% w/w
Barium Sulfate USP (BaSO <sub>4</sub> )	



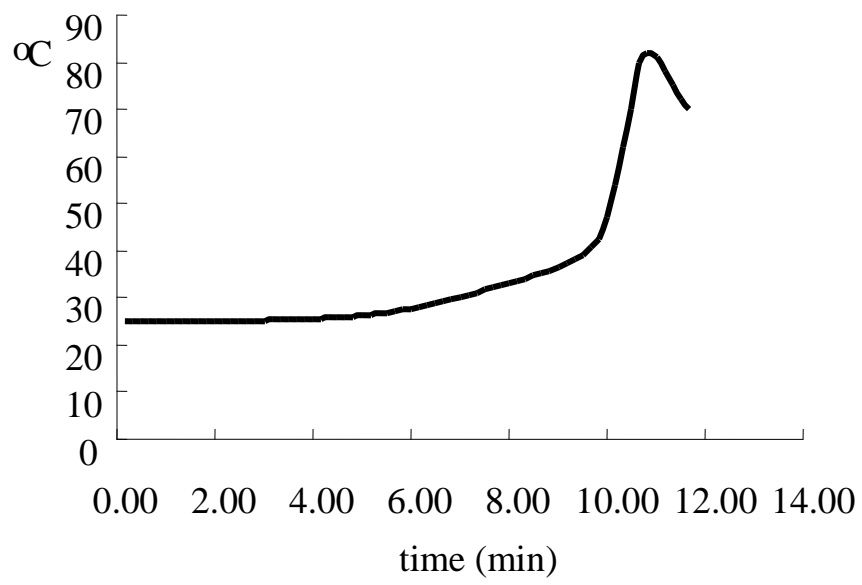


圖 2-3 典型壓克力骨水泥之溫度曲線

## 2-2 壓克力單體的聚合[38,39]

### 2-2-1 聚合反應的種類

傳統上將聚合體分為縮合聚合體(condensation polymers)與加成聚合體(addition polymers)。此為 Carothers 基於聚合反應時的化學計量關係(stoichiometry)所做的分類[37]。所謂縮合聚合是指由單體聚合成聚合體時會放出一些低分子量的副產物如水、醇或鹵化氫等，所以聚合體分子式的原子數會少於單體分子式的原子數的數量，而加成聚合則是指聚合過程並不會放出副產物，因此聚合體分子式的原子數和單體分子式的原子數是相同的。

而另外一種聚合體分類法則是以聚合反應的反應機構加以分類，同樣分為兩種，逐步反應聚合體(step-reaction polymer)以及鏈鎖反應聚合體(chain-reaction polymer)，以下將分別介紹兩種機構：

#### (1) 逐步聚合反應(step polymerization)

在聚合體形成的過程中二官能基或多官能基分子以其反應性官能基互相縮合而形成分子量較高的二官能基或多官能基分子，聚合體分子逐步反應而成長，直到反應達到平衡為止。

#### (2) 鏈鎖聚合反應(chain polymerization)

鏈鎖聚合反應包括起始(initiation)、成長(propagation)及終止

(termination)三個階段。而反應首先是由起始劑(initiators)活化單體而開始反應，而單體一經活化即以極快速率與其他單體反應而生成聚合體鏈，而成長過程中的聚合體鏈還是具有活性可以繼續與其他單體反應，而反應終止於兩個活性體互相結合成不具活性的聚合體或是聚合體鏈的活性末端埋藏於聚合體鏈間的空隙，另外終止反應的方式為活性末端的轉移。而起始劑可為陽離子(cationic)、陰離子(anion)、配位觸媒(coordination catalyst)以及自由基(free radical)。而骨水泥中的單體聚合方法是屬於鏈鎖聚合中的自由基聚合。

以下我們將逐步聚合反應與鏈鎖聚合反應機構的不同特點整理成表 2-2。

表 2-2 逐步聚合反應與鏈鎖聚合反應機構的不同特點

逐步聚合反應	鏈鎖聚合反應
1.任兩出現的分子可互相反應	成長反應每次使活性的聚合體鏈增加一重複單位
2.大部份單體在反應初期已消失	單體濃度在反應過程中逐漸下降
3.分子量在反應過程中逐漸增加	高分子量聚合體在瞬間形成
4.長反應時間可獲得高分子量	長反應時間可獲得較高產率，但對聚合體分子量的影響不大

## 2-2-2 聚合的方法

工業上製造高分子的方法主要分為下列四種：(1)總體聚合、(2)溶液聚合、(3)懸浮聚合、(4)乳化聚合。

壓克力骨水泥的聚合方法類似總體聚合。而總體聚合看似簡單，但其中包含兩個缺點：(1) 反應熱不易除去、(2)自加速效應或凝膠效應(gel effect)。這也是壓克力骨水泥在使用上的缺點。

(1)反應熱不易除去：壓克力單體的聚合常伴隨著大量熱量產生，而有機物的熱容量及導熱係數較低(約為水的一半)，加上總體反應只有單體和聚合物會造成黏度隨聚合度增加而遞增，因此，反應產生的熱不易移除，會使反應系統的溫度增加，而溫度的增加會使反應速率加速，而反應速率加速又會使放熱量增加，此相互關係常會造成極高的反應溫度。壓克力骨水泥的聚合溫度也是因此而偏高。

(2) 自加速效應或凝膠效應(gel effect)[44]：造成此效應的因素為總體聚合所產生的高黏度。以壓克力骨水泥的聚合反應為例，當起始反應結束後，聚合反應的反應速率中包含成長以及終止兩個反應的反應速率，成長反應為單體碰撞自由基，而終止反應則為自由基碰撞自由基，隨反應度增加自由基所在的高分子鏈越長。低黏度時，單體與

自由基高分子鏈的移動不受影響，但當黏度隨聚合度增加而遞增時，單體分子較小因此移動並不困難，所以成長反應的反應速率幾乎不變，但自由基高分子的移動卻受到極大的限制，造成自由基碰撞的機會(終止反應速率)受到高分子鏈不易移動的影響而下降，反而在反應後期的反應速率會因此增加，這種現象就稱為自加速效應或凝膠效應。

若此時的聚合溫度還在聚合物的玻璃轉移溫度之下，就會因為極高的黏度以及不易移動聚合物高分子鏈，造成反應系統在未完全反應時就已經硬化，此時單體分子也不易移動，成長反應的速率也會受到質傳控制，而造成聚合反應不完全。

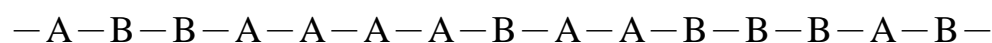


## 2-3 共聚合體[38,39]

聚合體分子含有兩種或更多重複單位，且這些重複單位可獨自形成單一聚合體，此類的聚合體稱為共聚合體(copolymers)。而形成共聚合體的程序則稱為共聚合反應。改變兩種或更多種共單體的相對量可以產生一系列的共聚合體，由此產生的共聚合體其物理、化學及機械性質均有相當的差別。

兩種單體的共聚合反應可能產生的共聚合體可分成以下四類：

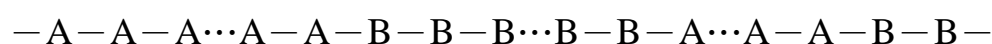
(1)無規則共聚合體(Random copolymers)：A 與 B 以不規則的次序沿聚合體鏈排列。



(2)交互式共聚合體(Alternating copolymers)：兩重複單位依交互方式沿聚合體鏈排列，為最具規則性的共聚合體。



(3)嵌段式共聚合體(Block copolymers)：各單位分段排列，每段只含一種單體，各段長度無限制。



(4)接枝式共聚合體(Graft copolymers)：一單位形成主鏈，另一單位行成較短支鏈接至主鏈上，支鏈長度不一定相同。

本研究將 n-BMA 與 MMA 單體以無乳化劑乳化聚合法合成，並未加以控制其排列狀態，故其應為無規則共聚合體。而將加入的單體為 MMA 及 n-BMA 直接與粉體中的起始劑反應，也沒有控制其排列，因此反應所得的骨水泥也是屬於無規則共聚合體。

## 2-4 無乳化劑乳化聚合

在 1965 年由 Matsumoto 和 Ochi 等人首先提出無乳化劑乳化聚合法(emulsifier-free emulsion polymerization)，且得到均一粒徑的聚苯乙烯粒子[44]。此方法不使用任何乳化劑，可以避免乳化劑造成污染的情形。在無乳化劑乳化聚合系統中，是藉由下列三種反應物提供類似乳化劑的效果而使膠體粒子獲得穩定：

- (1) 離子型起始劑，如過硫酸鉀 (potassium persulfate) [46,47]、  
AIBN · 2HCl[48]。
- (2) 親水性的共單體，如羧酸單體 (carboxylic monomers) [49,50]
- (3) 離子性的共單體如苯乙烯磺酸鈉 (sodium styrene sulfonate) [51]

其中以過硫酸鉀為最常用的起始劑，因為過硫酸鉀的溶解度較低，製造容易且價格便宜，故較常使用。

而在無乳化劑乳化聚合反應中的成核方式跟傳統乳化聚合相當類似[52]，但因為沒有乳化劑的存在，所以無微胞生成。在無乳化劑乳化聚合法中，依照單體性質的不同，有不同的成核理論被提出，一個為均相成核，一個為微胞成核。

(1)均相成核：在1971年，Fitch[53,54]等人提出均相成核(homogeneous nucleation)，此成核機制適用於水溶性較高的單體，

起始劑在水中分解成自由基，與溶在水中的單體進行反應，生成寡分子自由基(oligomeric free radicals)，待寡分子自由基鏈成長到一臨界尺寸後，即會成為非水溶性而析出，成為初始粒子(primary particle)。由於沒有乳化劑保護，初始粒子非常不穩定，且在成核時會產生凝聚，如此可增大粒子表面的電荷密度，使粒子的表面電荷足以讓粒子間互相排斥而不在凝聚，而使粒子的穩定性增加，當系統中聚合體粒子數目夠多時，水溶液中的寡分子自由基來不及生成新的初始粒子就被捕獲，則成核結束。

(2)微胞成核：在1973年Goodwin[55]等人提出無乳化劑乳化聚合法的微胞成核機制(micellar-like nucleation)，這個機制較適用於非水溶性的單體，使用水溶性起始劑在反應初期，起始劑在水中分解成自由基，再與微溶於水的單體起反應形成寡分子自由基，而由於單體的水溶性小，使聚合體在鏈長還沒達到能自行成核的臨界尺寸前，就具有界面活性的效果。而數百個寡分子自由鏈會聚集成一個類似微胞的結構，此微胞即成為成核機制的反應區。緊接著油相單體和水相中自由基，都會擴散進入微胞中進行聚合反應，而形成聚合體粒子。當系統中的微胞數量過多時，在水相中產生的寡分子鏈在未形成新微胞時就被捕獲，而成核結束。同時當粒子形成時，會捕捉水相中的寡分子鏈繼續成長，進而粒子間迅速聚集，水中粒

子因聚集而數量減少，體積變大，此時為聚集階段。最後當粒子表面電荷達到臨界點，粒子穩定性提高，數量不再變化，則完成聚合[56,57]。圖2-4為無乳化劑乳化聚合反應過程。

I· 為 起始劑自由基

^^^ 為單體

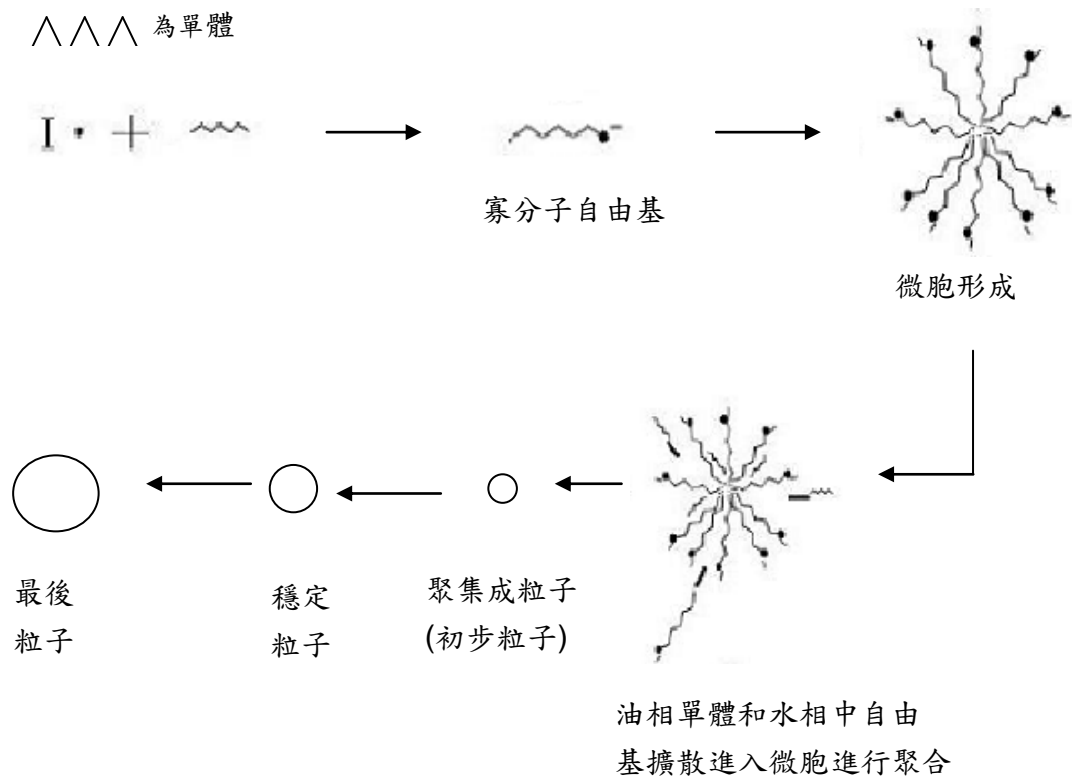


圖 2-4 無乳化劑乳化聚合反應過程

# 參、實驗方法

## 3-1 實驗藥品

1. 甲基丙烯酸甲酯 (methyl methacrylate) , stabilized 99%

來源：Acros

分子式： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$

分子量：100.1

聚合熱：54.47(KJ/mol)

聚合物之玻璃轉移溫度：105°C

2. 甲基丙烯酸丁酯 (n-butyl methacrylate) , stabilized 99%

來源：Acros

分子式： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$

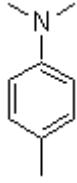
分子量：142.2

聚合熱：56.57(KJ/mol)

聚合物之玻璃轉移溫度：20°C

3. N, N-二甲基對甲苯胺 (N, N-dimethyl-p-toluidine) , 99%

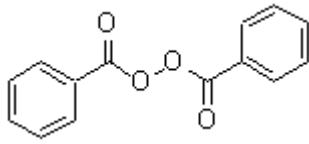
來源：Acros



結構：

4. 過氧化二苯甲醯 (Benzoyl peroxide) , 75% with water

來源：Lancaster



結構：

5. 過硫酸鉀 (Potassium Persulfate)

來源：J.T. Baker

分子式： $K_2S_2O_8$

分子量：270.32

6. 甲基丙烯酸甲酯 / 丙烯酸甲酯 共聚物 Poly(methyl methacrylate-co-methacrylic)

來源：Sigma-Aldrich

分子式： $[CH_2=C(CH_3)(COOCH_3)]_m[CH_2=C(CH_3)(COOH)]_n$

進料比：1 : 0.016 (methyl methacrylate : methacrylic acid)

分子量：Mn : 15,000 (by GPC) , Mw : 34,000 (by GPC)

玻璃轉移溫度(Tg)：105°C



## 3-2 實驗儀器

### 1. 粒徑分析儀

廠牌：Malvern

型號：Zetasizer 3000HS

### 2. 膠體滲透層析儀 (Gel Permeation Chromatography, GPC)

廠牌：SHIMADZU

型號：HPLC-20A

### 3. 金相顯微鏡

廠牌：Nikon

型號：100LV

### 4. 熱場發射掃描式顯微鏡(Thermal type Field Emission Scanning Electron Microscope, TFSEM)

廠牌：JEOL

型號：JSM7000F

### 5. 示差掃描熱卡計熱分析 (Differential Scanning Calorimeter, DSC)

廠牌：Perkin Elmer

型號：Pyris 1

量測不同組成的聚合放熱量，掃描溫度範圍為-30°C~200°C，測量不同組成的聚合放熱量。

6. 球磨機

7. 動態機械性質測試(DMA)

廠牌：Perkin Elmer

型號：7e

以動態機械性質分析儀來測量，採用矩形試片之三點撓曲試驗，頻率設定為 1 Hz，靜態作用力控制為動態力的 110%，並控制振幅為  $2\ \mu\text{m}$ ，進行溫度掃描，範圍由  $-30^{\circ}\text{C}$ ~ $130^{\circ}\text{C}$ ，升溫速度為  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，進行損失正切、儲存模數及損失模數隨溫度變化之量測。待測樣品製作則直接在室溫下混合液體和粉體，真空攪拌約 1 分鐘，再置入模具中，放置  $37^{\circ}\text{C}$  烘箱中聚合成型。

### 3-3 實驗步驟

#### 3-3-1 0.5 $\mu\text{m}$ PMMA 的製備

1. 單體的純化：以減壓蒸餾法去除 MMA 單體中的安定劑。
2. 將 750g 的去離子水放入 1000 mL 的反應器中，加入 80g 的 MMA 單體後，將反應器放入 80°C 油浴槽中，冷凝管溫度為 5 °C，並通入氮氣 15min.
3. 取 0.864g 的過硫酸鉀，加入 50g 的去離子水中，加熱到反應溫度後倒入反應器中，反應 24hr.
4. 每隔一段時間取約 1mL 乳液，測定轉化率。
5. 反應完的乳液以粒徑分析儀測量其粒徑。
6. 將反應完的乳液乾燥後得到 PMMA 顆粒。

### 3-3-2 1 $\mu\text{m}$ PMMA 的製備

1. 單體的純化：以減壓蒸餾法去除 MMA 單體中的安定劑。
2. 將 750g 的去離子水放入 1000 mL 的反應器中，加入 80g 的 MMA 單體後，將反應器放入 80°C 油浴槽中，冷凝管溫度為 5°C，並通入氮氣 15min.
3. 取 0.864g 的過硫酸鉀，加入 50g 的去離子水中，加熱到反應溫度後倒入反應器中，反應 24hr.
4. 加入 80g 的 MMA 單體於室溫下膨潤 24 小時。
5. 升溫至 80°C 後加入 0.864g 的過硫酸鉀開始反應
6. 每隔一段時間取約 1mL 乳液，測定轉化率。
7. 反應完的乳液以粒徑分析儀測量其粒徑。
8. 將反應完的乳液乾燥後得到 PMMA 顆粒。

### 3-3-3 大顆粒的 PMMA 製備

1. 取 甲 基 丙 烯 酸 甲 酯 / 丙 烯 酸 甲 酯 共 聚 物 Poly(methyl methacrylate-co-methacrylic) 至 球 磨 機 磨 碎。
2. 將 磨 完 的 PMMA 粉 末 分 別 過 200mesh、300mesh 及 400mesh 的 篩 網，照 完 光 學 顯 微 鏡 後，將 已 過 200mesh 而 未 過 300mesh 的 顆 粒 定 為  $61\mu\text{m}$ ，將 已 過 300mesh 而 未 過 400mesh 的 顆 粒 定 為  $42.5\mu\text{m}$ ，將 過 400mesh 的 顆 粒 定 為  $17\mu\text{m}$ 。
3. 將 過 400mesh 篩 網 的 粉 末 在 入 球 磨 機 磨 6 小 時 及 12 小 時，將 過 400mesh 再 球 磨 6 小 時 的 顆 粒 照 過 光 學 顯 微 鏡 後 定 為  $5\mu\text{m}$ ，球 磨 12 小 時 的 顆 粒 照 過 光 學 顯 微 鏡 後 定 為  $2\mu\text{m}$ 。

### 3-3-4 MMA/n-BMA 共聚物的製備(MB3)

1. 單體的純化：以減壓蒸餾法去除 MMA 及 n-BMA 單體中的安定劑。
2. 將 750g 的去離子水及甲醇(水；甲醇=1：1)放入 1000 mL 的反應器中，加入各 20g 的 MMA 及 n-BMA 單體後，將反應器放入 60<sup>0</sup>C 油浴槽中，冷凝管溫度為 5<sup>0</sup>C，並通入氮氣 15min.
3. 取 0.432g 的過硫酸鉀，加入 50g 的去離子水中，加熱到反應溫度後倒入反應器中，反應 24hr.後，加入各 20g MMA 及 n-BMA 單體，膨潤 2hr.後，再加入 0.432g 的過硫酸鉀，反應 24hr.。
4. 每隔一段時間取約 1mL 乳液，測定轉化率。
5. 反應完的乳液以粒徑分析儀測量其粒徑。
6. 將反應完的乳液乾燥後得到共聚物顆粒。

### 3-3-5 MMA/n-BMA 共聚物的製備(MB4)

7. 單體的純化：以減壓蒸餾法去除 MMA 及 n-BMA 單體中的安定劑。
8. 將 750g 的去離子水及甲醇(水；甲醇=1：1)放入 1000 mL 的反應器中，加入各 40g 的 MMA 及 n-BMA 單體後，將反應器放入 60<sup>0</sup>C 油浴槽中，冷凝管溫度為 5<sup>0</sup>C，並通入氮氣 15min.
9. 取 0.864g 的過硫酸鉀，加入 50g 的去離子水中，加熱到反應溫度後倒入反應器中，反應 24hr.後，加入各 40g MMA 及 n-BMA 單體，膨潤 2hr.後，再加入 0.864g 的過硫酸鉀，反應 24hr.。
10. 每隔一段時間取約 1mL 乳液，測定轉化率。
11. 反應完的乳液以粒徑分析儀測量其粒徑。
12. 將反應完的乳液乾燥後得到共聚物顆粒。

### 3-3-6 MMA/n-BMA 共聚物的製備(MB5)

1. 單體的純化:以減壓蒸餾法去除 MMA 及 n-BMA 單體中的安定劑。
2. 將 750g 的去離子水放入 1000 mL 的反應器中，加入各 40g 的 MMA 及 n-BMA 單體後，將反應器放入 60<sup>0</sup>C 油浴槽中，冷凝管溫度為 5<sup>0</sup>C，並通入氮氣 15min.
3. 取 0.432g 的過硫酸鉀，加入 50g 的去離子水中，加熱到反應溫度後倒入反應器中，反應 24hr.後，加入各 40g MMA 及 n-BMA 單體，膨潤 2hr.後，再加入 0.432g 的過硫酸鉀，反應 24hr.。
4. 每隔一段時間取約 1mL 乳液，測定轉化率。
5. 反應完的乳液以粒徑分析儀測量其粒徑。
6. 將反應完的乳液乾燥後得到共聚物顆粒。



### 3-3-7 聚合放熱量的測定

#### A. 單體 + BPO

1. 按照表 2-1 的配方，依比例取單體和 BPO 使之充分混合
2. 取混合液 3~6mg 至 DSC 樣品盤中，密封
3. 將樣品盤放至 DSC 中，進行溫度掃描

#### B. 單體 + BPO + polymer

1. 按照表 2-1 的配方，按比例先將 BPO 和 PMMA 混合均勻
2. 按比例取單體和上述粉體(總量大約 0.45~0.65g)，利用刮刀充分攪拌混合約一分鐘
3. 利用玻璃滴管尖端挑取混合物(大約 10mg)至 DSC 樣品盤中，密封
4. 將樣品盤放至 DSC 中，進行溫度掃描

#### C. 單體 + Dmpt + BPO + polymer

1. 按照表 2-1 的配方，按比例先將液體：單體和 Dmpt、粉體：BPO 和 polymer 混合均勻
2. 按比例取液體和粉體(總量大約 0.45~0.65g)，利用刮刀充分攪拌混合約一分鐘
3. 利用玻璃滴管尖端挑取混合物(大約 10mg)至 DSC 樣品盤中，密封

4. 將樣品盤放至 DSC 中，進行溫度掃描

### 3-3-8 放熱溫度曲線的測量

在隔熱和控制環境溫度  $37^{\circ}\text{C}$  (以恆溫水槽控溫), 並以數字型溫度計量測溫度, 控制環境溫度裝置圖如圖 3-1, 隔熱環境則將恆溫水槽改為保麗龍, 每 10 秒紀錄一次溫度。

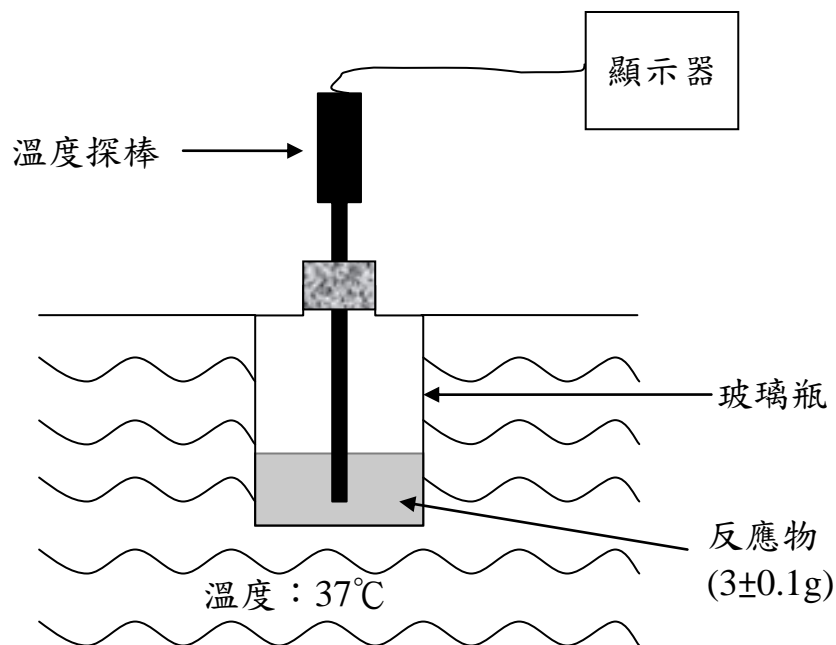


圖 3-1 測量溫度對時間變化之裝置圖

1. 按照表 2-1 的配方，按比例先將液體：單體和 Dmpt、粉體：  
BPO 和 polymer 混合均勻
2. 按比例取液體和粉體(總量大約  $3\pm 0.1\text{g}$ )，利用刮刀充分攪拌混

合約一分鐘

3. 裝置如圖 3-1，每十秒紀錄一次溫度，測量至溫度回至環境溫度，隔熱狀態則是利用保麗龍代替恆溫水槽

### 3-3-9 動態機械測試

試片製作：

1. 按照表 2-1 的配方，按比例先將液體：單體和 Dmpt、粉體：BPO 和 PMMA 混合均勻
2. 按比例取液體和粉體(總量大約 10g) 利用真空攪拌器(圖 3-2) 充分攪拌混合。
3. 將攪拌好的骨水泥靜置，等待其成 dough(麵團狀)後，再將骨水泥麵糰填充至模具(15 mm×13 mm×3 mm)中，放置 37°C 烘箱中 24 小時。
4. 取出樣品，將其放置 DMA 上，以 3°C/min 進行溫度掃描，溫度範圍為-30~130°C。

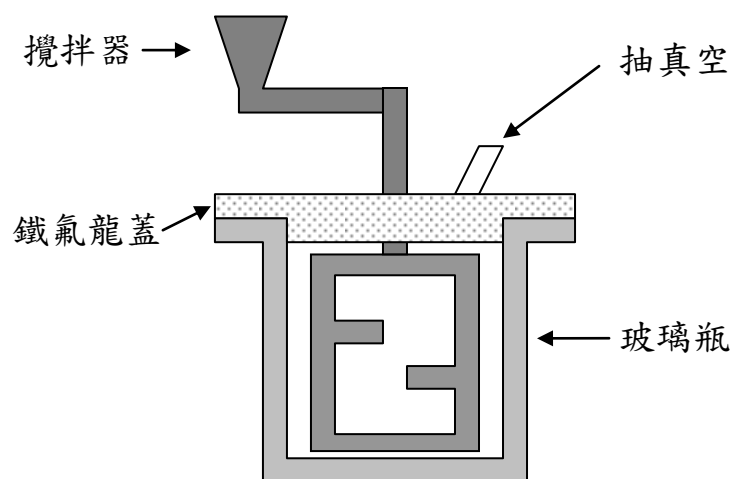


圖 3-2 真空攪拌器

# 肆、結果與討論

## 4-1 高分子粉體合成與鑑定

### 4-1-1 PMMA 的合成

為了探討粉體顆粒粒徑的影響，我們以無乳化聚合法合成不同顆粒大小的PMMA粉末，以反應溫度80°C，轉速100rpm下做出0.5 $\mu$ m的顆粒，而1 $\mu$ m的PMMA顆粒則以0.5 $\mu$ m的PMMA乳液為種子乳液，再經單體膨潤24小時後再次加入起始劑合成。其他大粒徑的顆粒，我們以Sigma-Aldrich公司所提供的PMMA以球磨機磨碎並過篩。

圖4-1為0.5 $\mu$ m PMMA顆粒的SEM圖，圖中可看到PMMA呈圓形的微球，且顆粒均一；而圖4-2為其粒徑分佈圖，由圖中可以看到粒徑為單一波峰，且分佈狹窄，表示以無乳化聚合法做出的顆粒情況良好；但1 $\mu$ m的PMMA顆粒狀況似乎就沒有那麼好，圖4-3為1 $\mu$ m PMMA的SEM圖，圖4-4為1 $\mu$ m PMMA顆粒之粒徑分配圖，圖中很明顯的可以看到顆粒大小不一，其原因是因為大粒徑的顆粒是經過單體膨潤24小時後反應所得，在膨潤的過程中，會有些許的單體沒有完全膨潤到PMMA，再加入起始劑後自行合成新的PMMA顆粒，而造成粒徑分佈較廣。圖4-5及圖4-6為經球磨後的61 $\mu$ m PMMA的OM及SEM圖，圖4-7

及圖4-8為經球磨後的42.5 $\mu\text{m}$  PMMA的OM及SEM圖，圖4-9及圖4-10為經球磨後的17 $\mu\text{m}$  PMMA的OM及SEM圖，圖4-11~圖4-13為經球磨後的5 $\mu\text{m}$  PMMA的OM及SEM圖，圖4-14~圖4-16為經球磨後的2 $\mu\text{m}$  PMMA的OM及SEM圖，OM圖放大倍率為200倍，SEM圖為放大300倍及3000倍，由圖中可以看到，PMMA顆粒經過球磨後，其形狀大小不一。

再來看到分子量的部分，我們以GPC測量其分子量，我們將各粒徑的分子量整理如表4-1，0.5 $\mu\text{m}$  PMMA的分子量 $M_w$ 為71940，PDI為1.15；1 $\mu\text{m}$  PMMA的分子量 $M_w$ 為113142，PDI為1.73；17 $\mu\text{m}$  PMMA的分子量 $M_w$ 為31569，PDI為1.43；42.5 $\mu\text{m}$  PMMA的分子量 $M_w$ 為34173，PDI為1.37；61 $\mu\text{m}$  PMMA的分子量 $M_w$ 為34170，PDI為1.37。

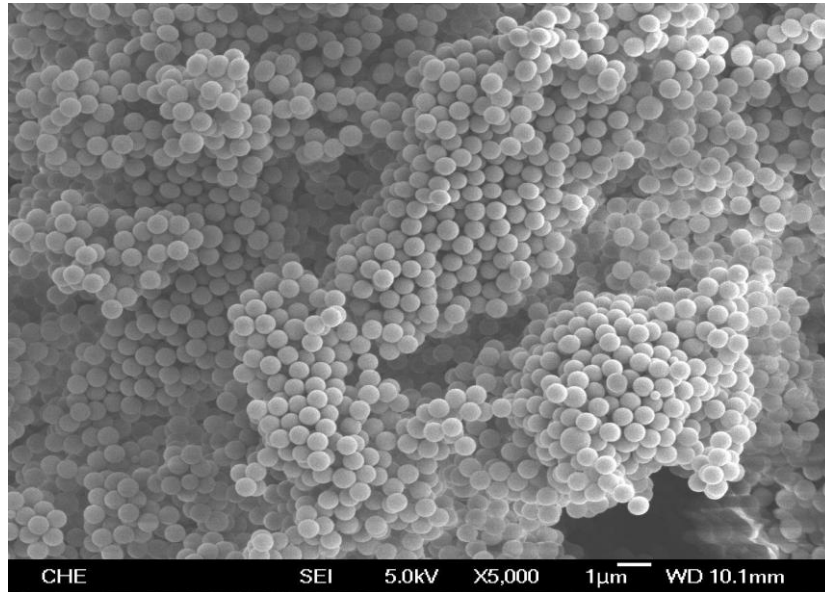


圖4-1 0.5 $\mu$ m PMMA顆粒之SEM圖

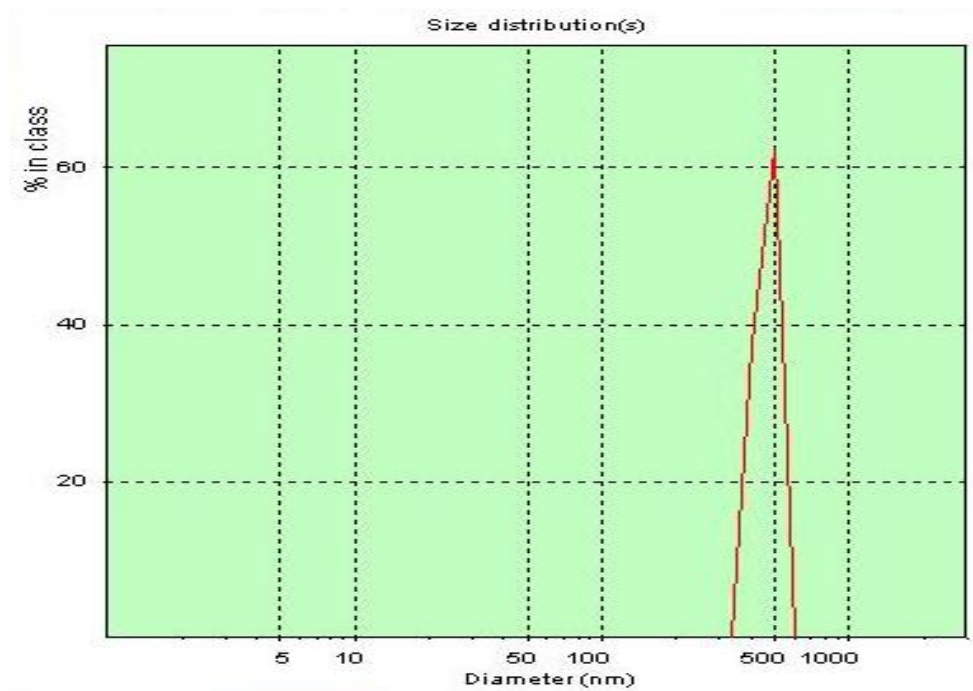


圖4-2 0.5 $\mu$ m PMMA顆粒之粒徑分配圖

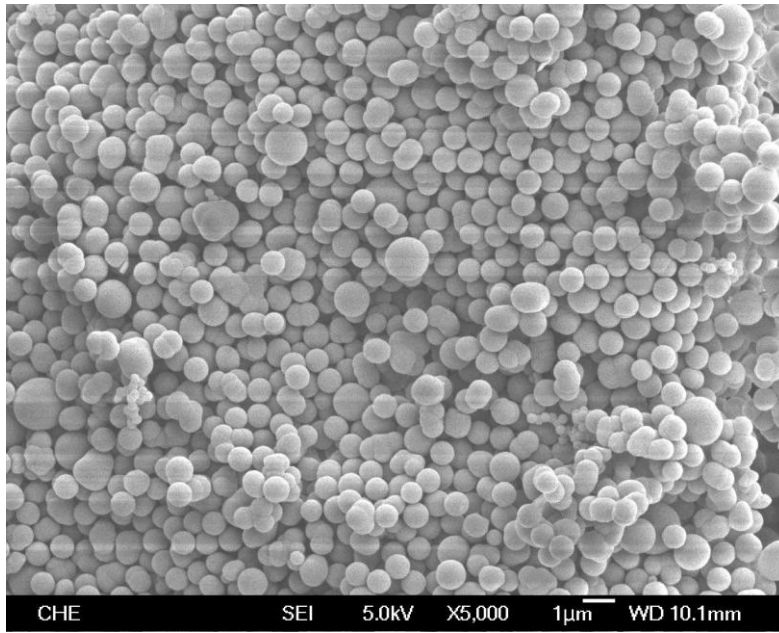


圖4-3 1 $\mu$ m PMMA顆粒之SEM圖

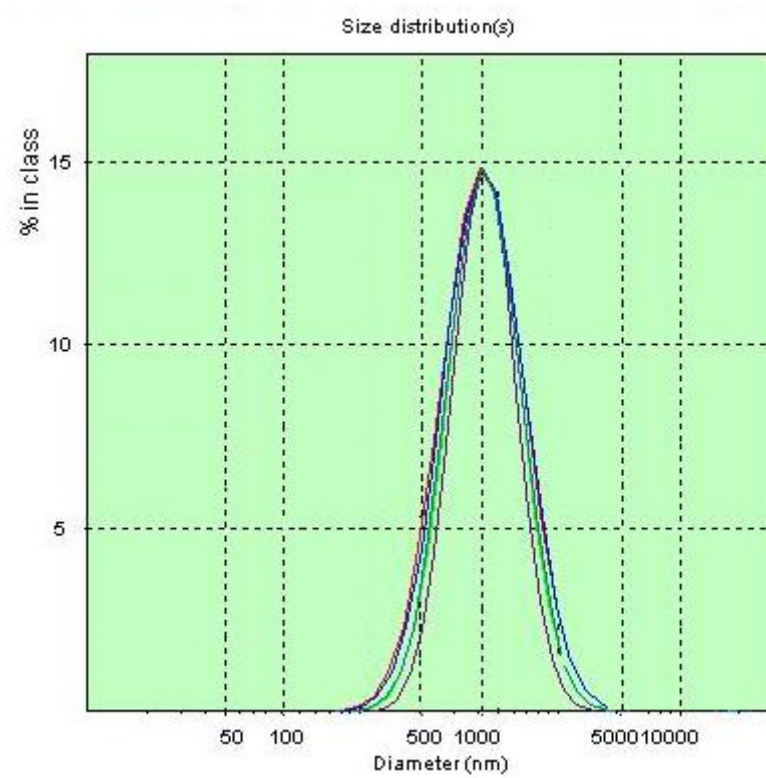


圖4-4 1 $\mu$ m PMMA顆粒之粒徑分配圖





圖4-5 61 $\mu$ mPMMA的OM圖(200倍)

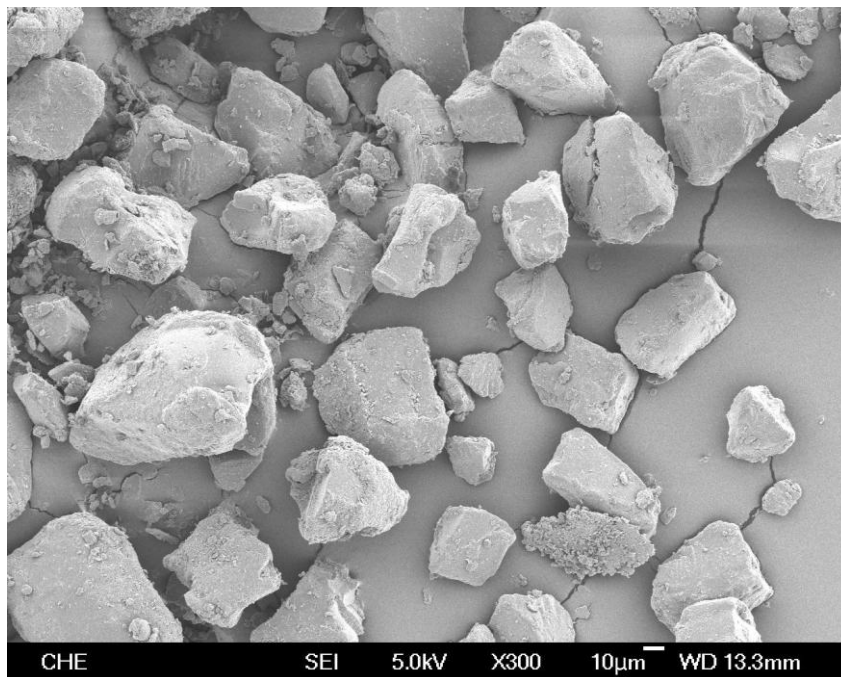


圖 4-6 61 $\mu$ mPMMA 的 SEM 圖(300 倍)

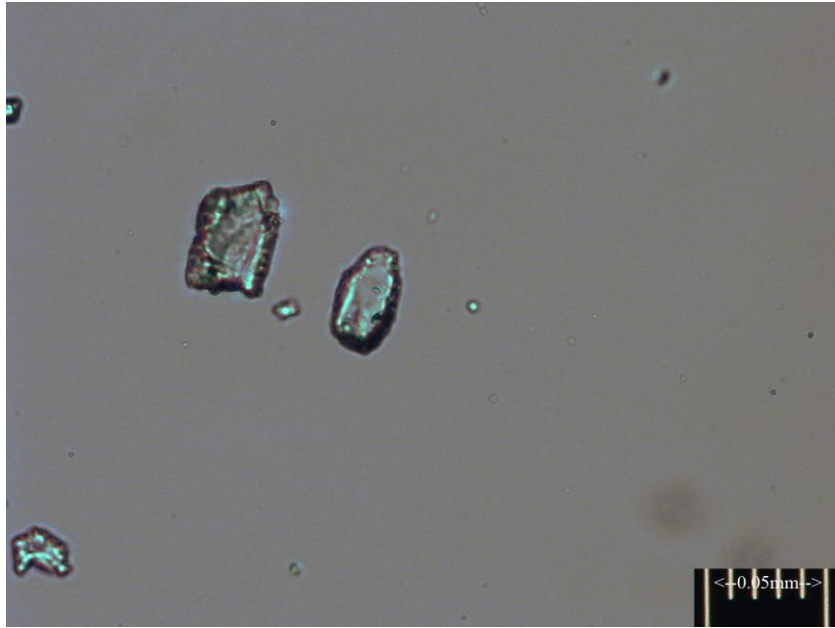


圖 4-7 42.5µmPMMA 的 OM 圖(200 倍)

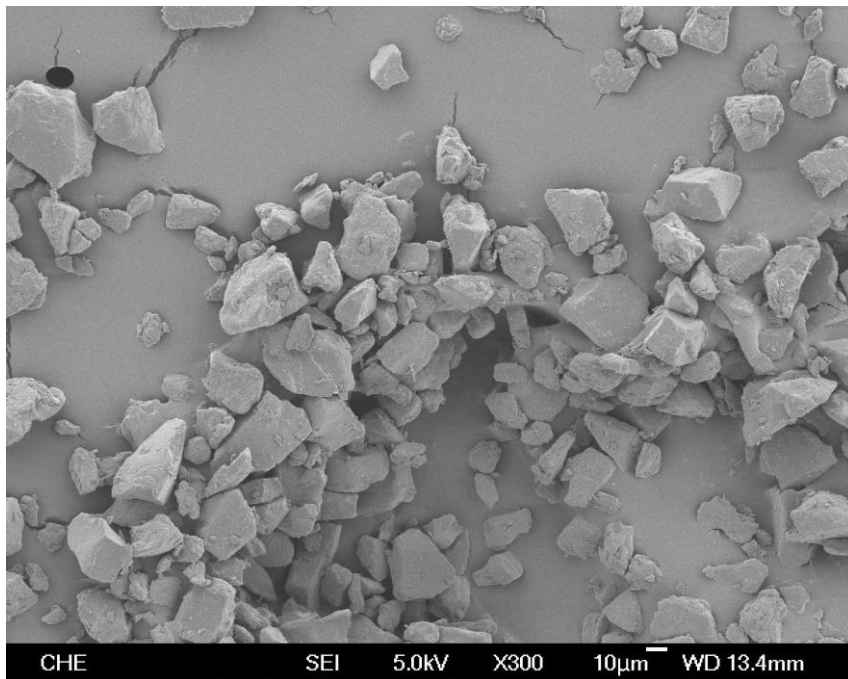


圖 4-8 42.5µmPMMA 的 SEM 圖(300 倍)

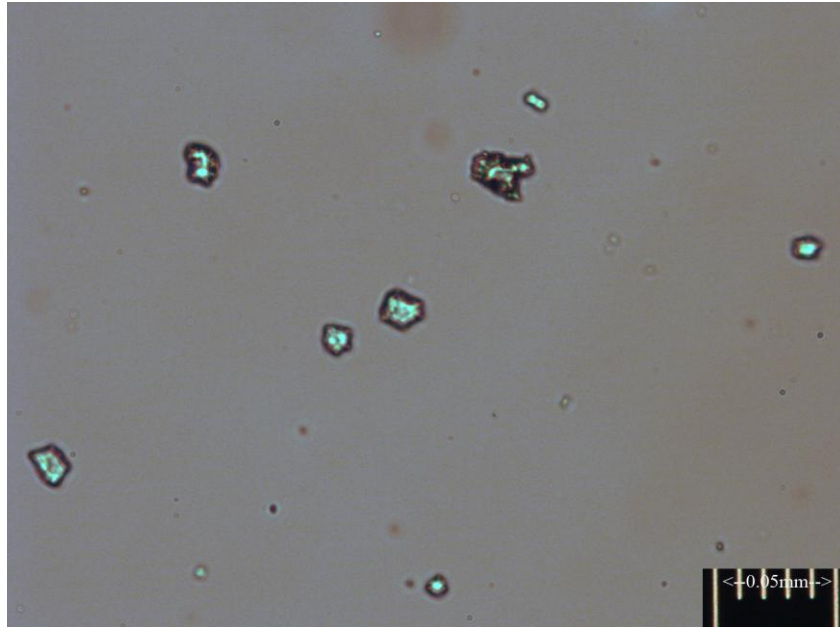


圖 4-9 17µmPMMA 的 OM 圖(200 倍)

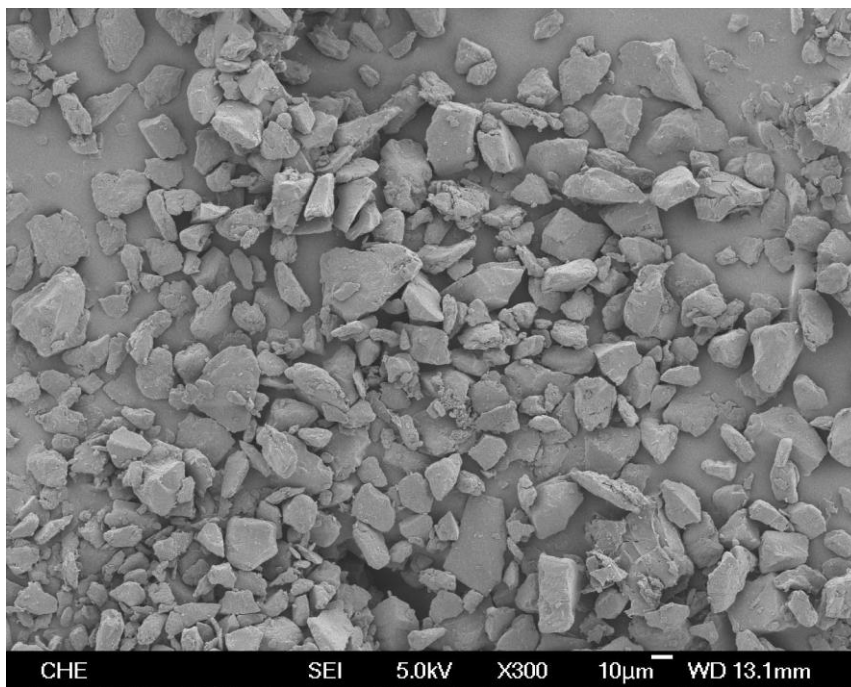


圖 4-10 17µmPMMA 的 SEM 圖(300 倍)

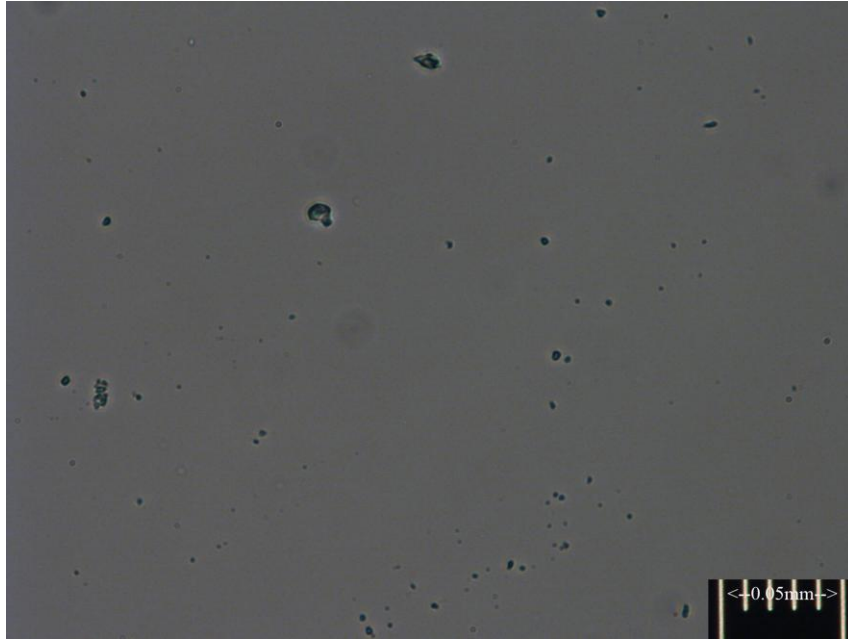


圖 4-11 5µmPMMA 的 OM 圖(200 倍)

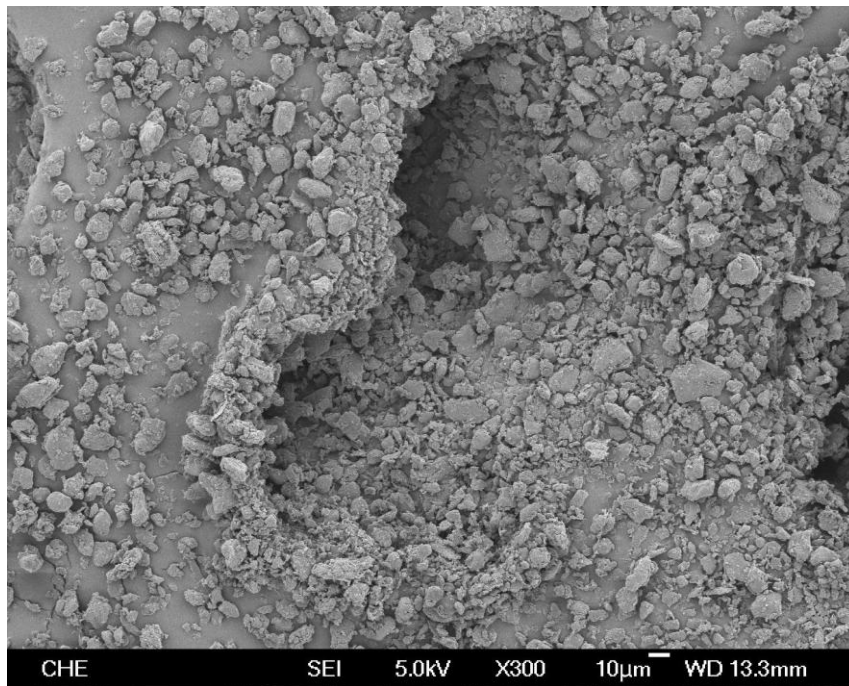


圖 4-12 5µmPMMA 的 SEM 圖(300 倍)

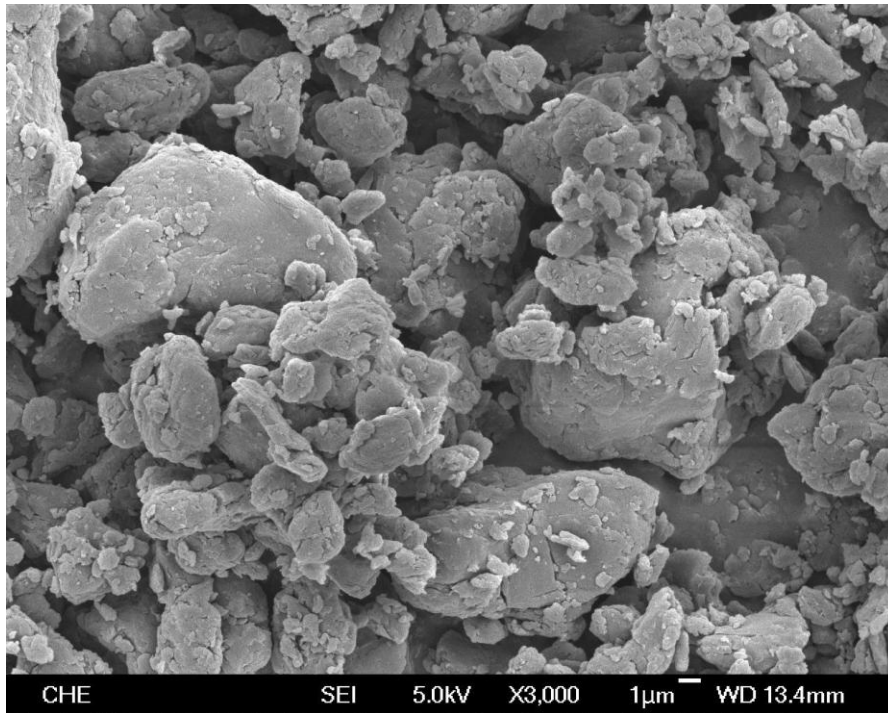


圖 4-13 5µmPMMA 的 SEM 圖(3000 倍)

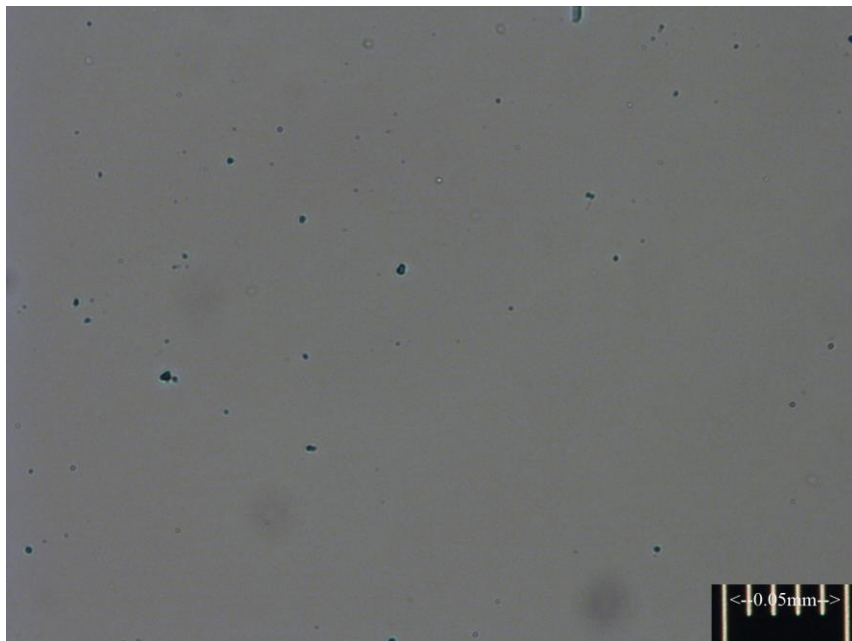


圖 4-14 2µmPMMA 的 OM 圖(200 倍)

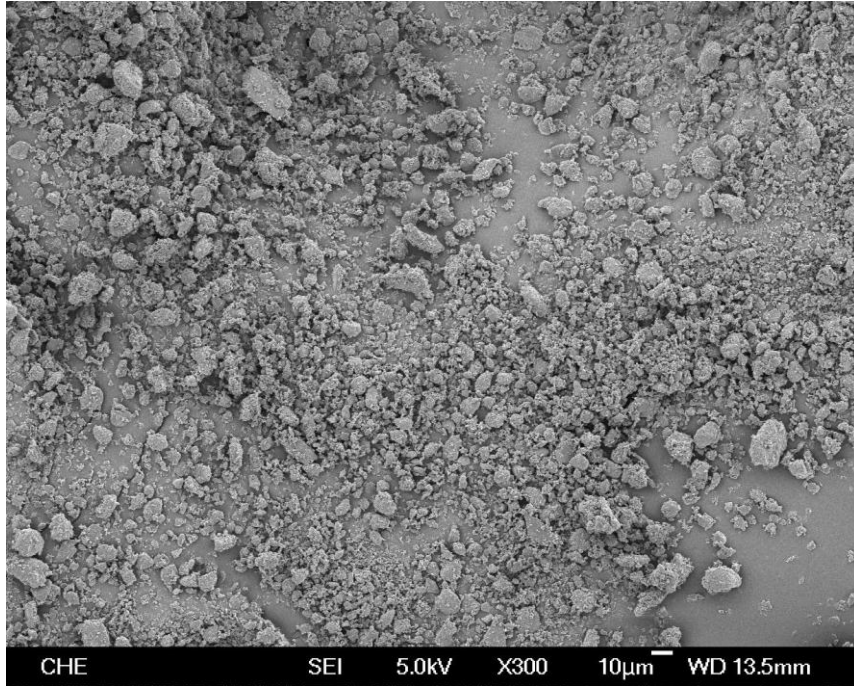


圖 4-15 2µmPMMA 的 SEM 圖(300 倍)

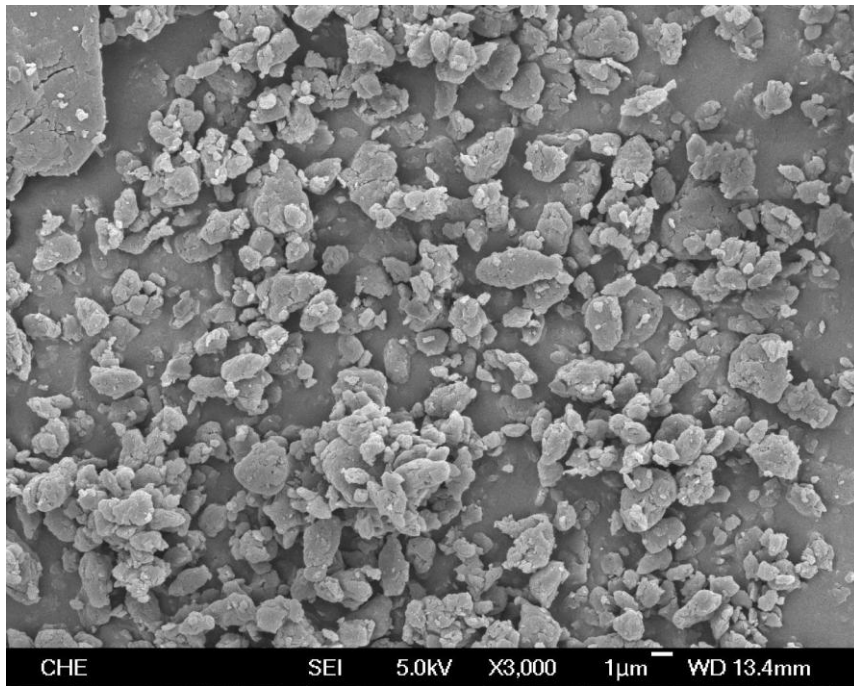


圖 4-16 2µmPMMA 的 SEM 圖(3000 倍)

表 4-1 PMMA 分子量

	Mn	Mw	Mw/Mn
0.5 $\mu$ m	62676	71940	1.15
1 $\mu$ m	65550	113142	1.73
17 $\mu$ m	22143	31569	1.43
42.5 $\mu$ m	24946	34173	1.37
61 $\mu$ m	24863	34170	1.37

#### 4-1-2 共聚物合成

由於之前本實驗室已探討以不同比例的 n-BMA 單體置換骨水泥中的 MMA 單體對骨水泥所造成之影響。結果發現反應溫度確實會隨 n-BMA 的添加量下降，但是由於 n-BMA 單體和 PMMA 粉體相容性較差，導致反應轉化率降低，而機械性質也相對減弱。因此我們以無乳化劑乳化聚合法合成次微米級的 MMA/n-BMA 共聚物與混合的單體做混合，以增進粉體與單體間的相容性，在降低骨水泥的放熱量的同時，使轉化率提高，並維持其機械性質。

在粒徑選擇方面，我們從實驗中發現小顆粒的粉末其反應較為完全，因此我們使用小粒徑的共聚物顆粒(約 1~2 $\mu\text{m}$ )，一方面是為了和商用的骨水泥做比較(一般商用的骨水泥粉末大約為 1~3 $\mu\text{m}$ )，另一方面也是因為粉末顆粒太小，其混合較為困難，因此選用約 1 $\mu\text{m}$  的共聚物。

在這裡我們將 50% 的 MMA 及 50% 的 n-BMA 混合，以合成 MMA/n-BMA 共聚物粉體，我們將反應條件設定為反應溫度 60 $^{\circ}\text{C}$ ，轉速 100rpm，並且為了製備大顆粒的共聚物，我們將聚合時所使用溶劑的一半由甲醇替換去離子水，溶劑：單體為 10：1，並經過一次的膨潤製成共聚物 MB3；而共聚物 MB4，溶劑：單體比例為 5：1，溶劑為 50% 去離子水+50% 甲醇，並經過一次膨潤而成；而共聚物



MB5，溶劑：單體比例為 5：1，溶劑為 100%的去離子水，並經過一次膨潤而成。

首先我們將聚合好的共聚物以粒徑分析儀量測其顆粒大小，圖 4-17 為共聚物的粒徑分佈圖，由圖中可以看到 MB3 的平均粒徑約為  $0.8\mu\text{m}$ ，MB4 的平均粒徑為  $2\mu\text{m}$ ，而 MB5 的平均粒徑為  $0.9\mu\text{m}$ ，而圖 4-18 為 MB3 的 SEM 圖，由圖中可以看到共聚物 MB3 為圓形的微球，但是可以看到微球大小不一，圖 4-19 為 MB4 的 SEM 圖，由圖中可以看到 MB4 一樣為圓形微球，也一樣看得到有不同大小的微球，圖 4-20 為 MB5 之 SEM 圖，圖中雖然可以稍微看到一些圓形的顆粒有大有小，但是可以看到 MB5 的顆粒不是單一的微球聚集，而比較像是微球結塊。而造成粒徑分佈大及顆粒大小不一的原因是因為共聚物顆粒在聚合時有經過一次的膨潤後反應所得到的，而使得第二次反應時有單體自行聚合成高分子導致顆粒大小不一，分佈較廣；至於造成 MB5 結塊的原因，推測應該是單體的量過大，使乳液更加不穩定，而使單體在聚合時結塊。

接著我們將共聚物以 GPC 測量其分子量，MB3 的分子量  $M_w$  為 131750，PDI 為 1.34；MB4 的分子量  $M_w$  為 130675，PDI 為 1.30；MB5 的分子量  $M_w$  為 50381，PDI 為 1.42。

再來以 DSC 來觀察共聚物的熱性質，DSC 的操作條件為：從  $-30^\circ\text{C}$

掃瞄到 200°C，第一次以 30°C/min.快速升降溫，並在 200°C 持溫 5min.，以消除材料的熱歷程，第二次則以 20°C/min.的速率升降溫。圖 4-21 為 MB3 的 DSC 第二次升溫圖，由圖中可以看到 MB3 在約 64°C 的地方有出現玻璃轉移溫度(Tg)的訊號，在升降溫的過程中，沒有產生熔融峰與結晶峰的訊號；圖 4-22 為 MB4 的 DSC 第二次升溫圖，在約 58°C 左右的位置有 Tg 的訊號；而圖 4-23 則為 MB5 的 DSC 第二次升溫圖形，大約在 25°C 及 82°C 的地方有 Tg 的訊號產生，MB4 及 MB5 的升降溫過程中和 MB3 一樣沒有任何熔融峰與結晶峰產生。

造成共聚物 Tg 變化的原因，是因為純 PMMA 的 Tg 約在 105°C，純 PBMA 的 Tg 約在 20°C [58]，共聚物是由單體 MMA 及 BMA 以 1:1 比例聚合而成，因此玻璃轉移溫度會介於兩者之間。而 MB5 有兩個 Tg 的現象，我們推測其可能有兩種共聚物，一為 PMMA 相較多的共聚物，另一個為 PBMA 相較多的共聚物。我們將顆粒的性質整理如表 4-2，而共聚物在骨水泥系統裡的反應，我們會在下面逐一探討。

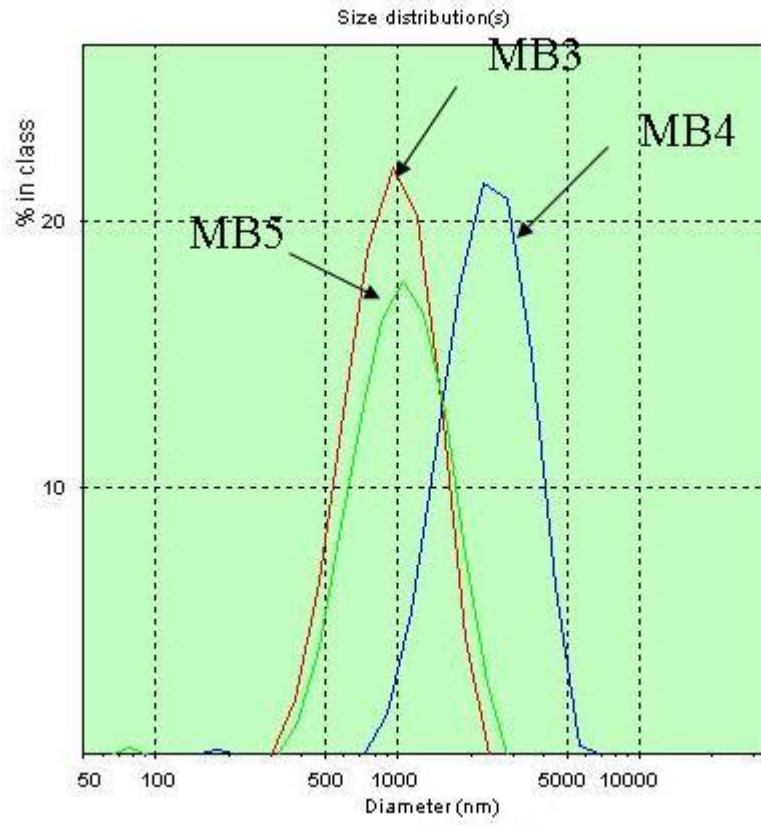


圖 4-17 共聚物的粒徑分佈圖

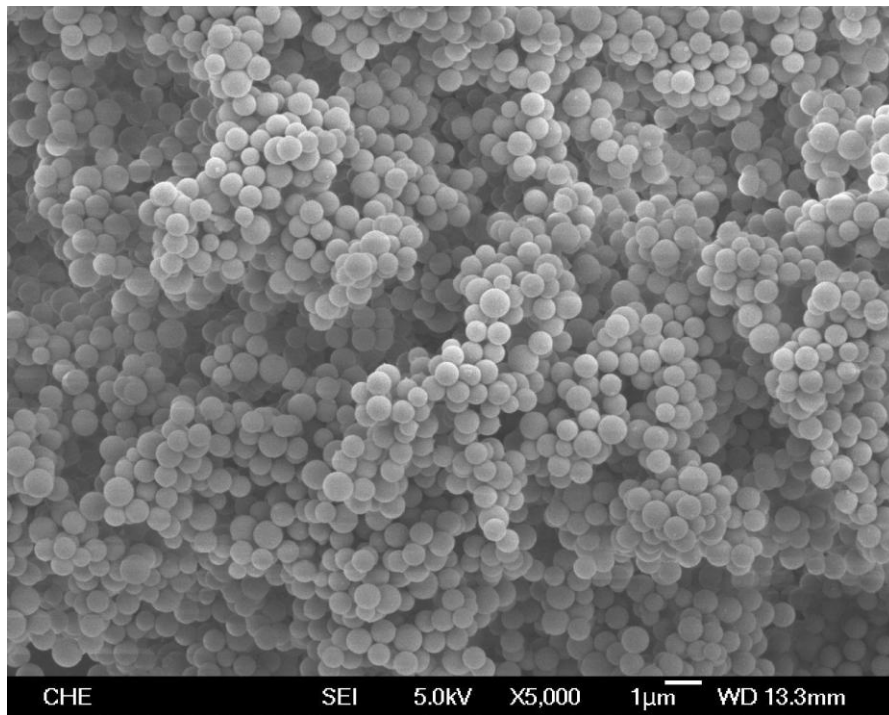


圖 4-18 共聚物 MB3 的 SEM 圖

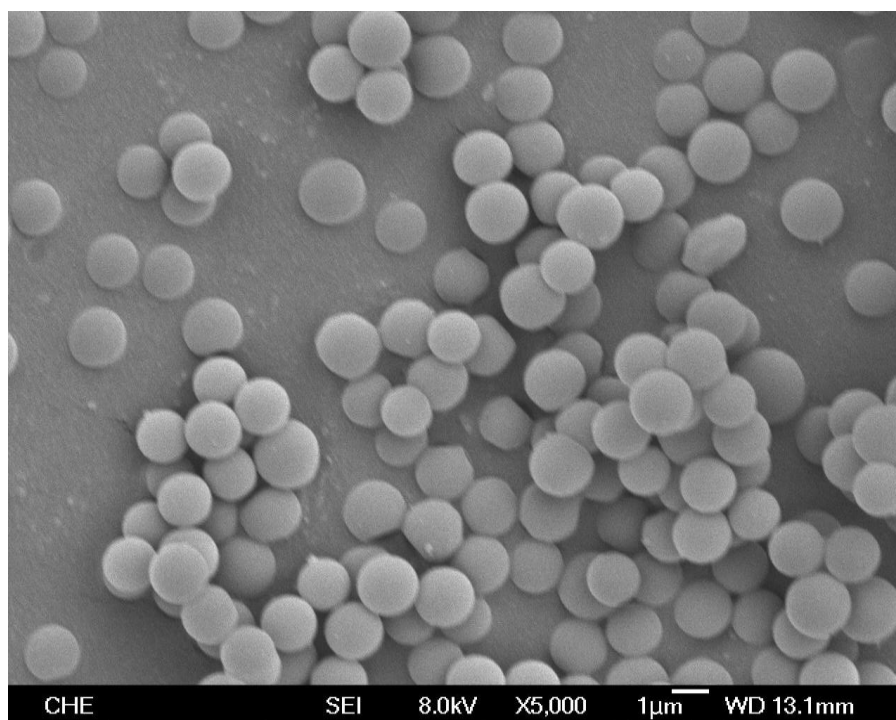


圖 4-19 共聚物 MB4 的 SEM 圖

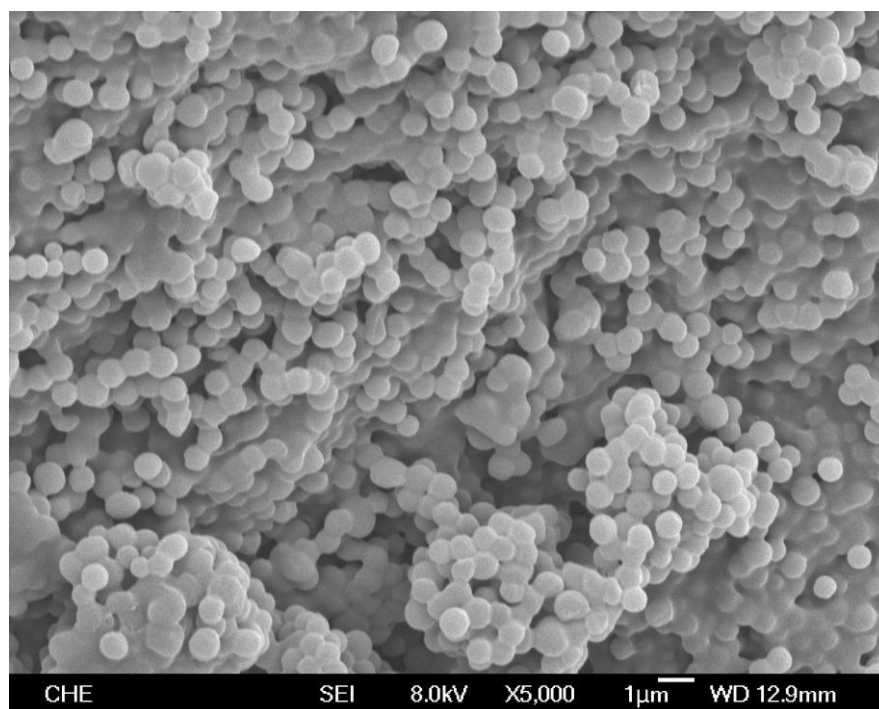


圖 4-20 共聚物 MB5 的 SEM 圖

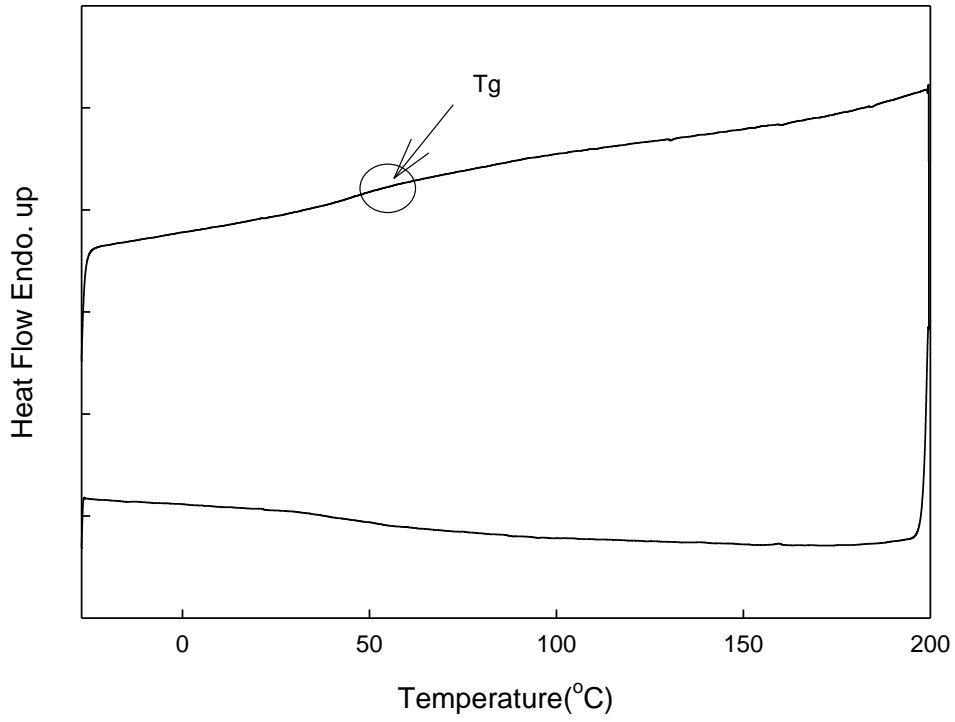


圖 4-21 共聚物 MB3 之 DSC 第二次升降溫圖

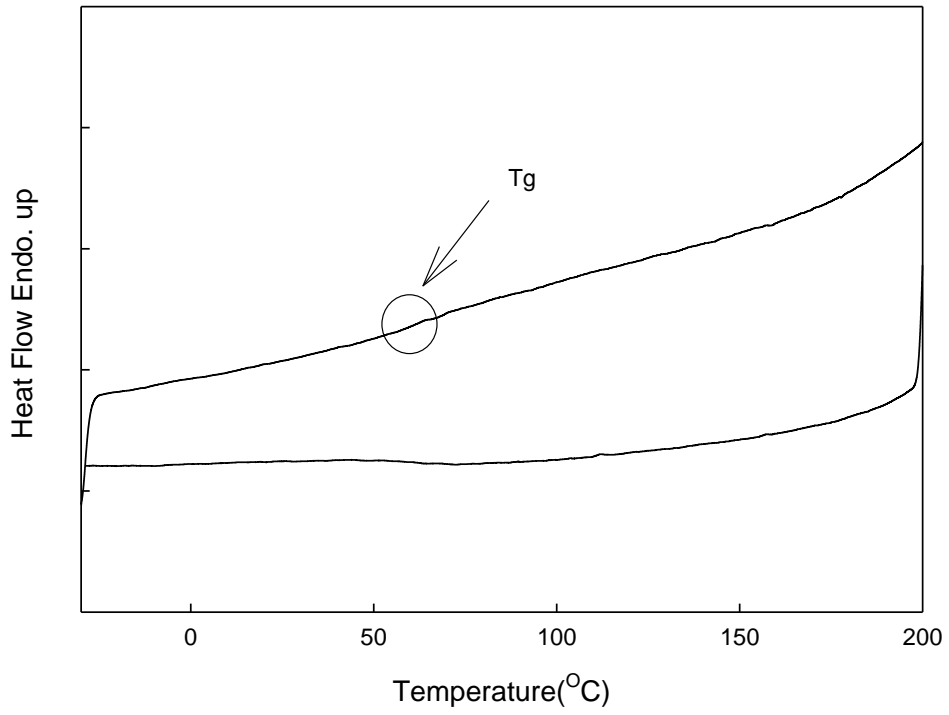


圖 4-22 共聚物 MB4 之 DSC 第二次升降溫圖

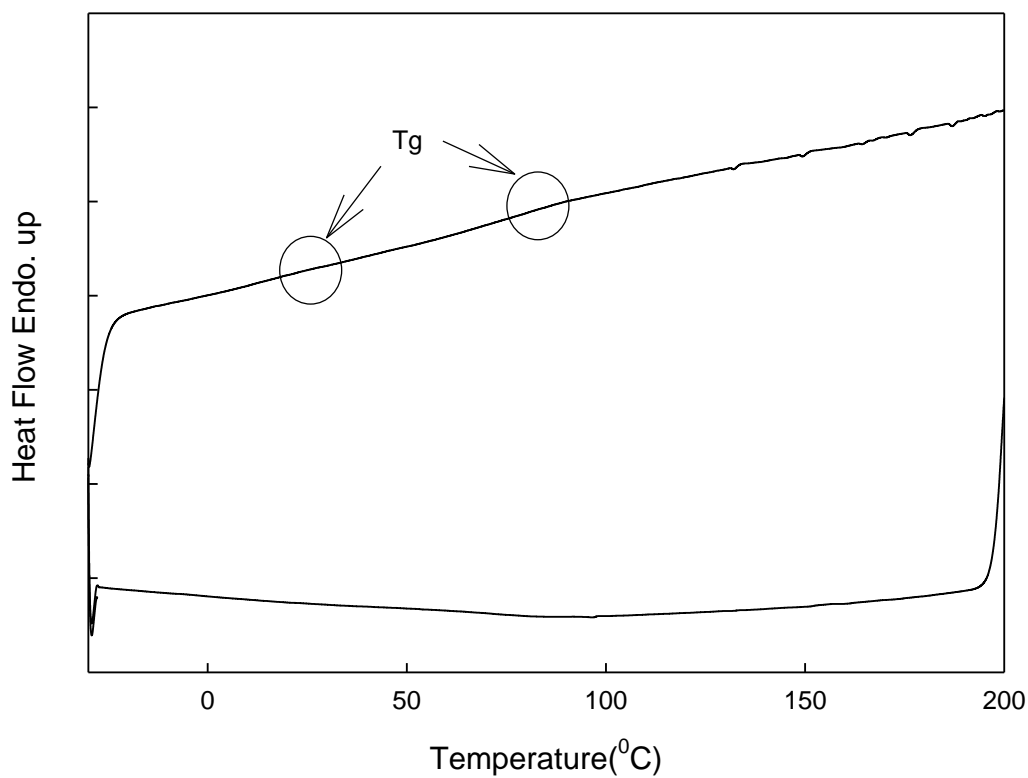


圖 4-23 共聚物 MB5 之 DSC 第二次升降溫圖

表 4-2 MMA/n-BMA 共聚物高分子顆粒基本性質

	Tg (°C)	Mn Mw	Mw/Mn	粒徑 ( $\mu\text{m}$ )
MB3	64.20	98542 131750	1.34	0.8
MB4	58.65	100838 130675	1.30	2
MB5	82.70 25.48	35454 50381	1.42	0.9

## 4-2 粒徑對骨水泥硬化反應的影響

### 4-2-1 單體的放熱量

為了要降低骨水泥的放熱量，我們比較幾種同為壓克力系的單體—BA、n-BMA 及 EMA。根據供應商所提供的資料可知單體的聚合熱，整理如表 4-3。由表中可知，EMA 及 n-BMA 符合目標，但 EMA 的放熱量只比 MMA 低 4.8%，而 BMA 則比 MMA 低了 26.9%，因此我們選擇 BMA 來改質原本的骨水泥系統。而在先前本實驗室已經有討論過不同比例的 n-BMA 單體置換骨水泥中的 MMA 單體對骨水泥所造成之影響，我們同樣利用其單體的重量分率計算出混合單體的理論放熱量，如表 4-4。

利用 DSC 測量單體+BPO 的放熱量來驗證表 4-4 的放熱量，單體與起始劑的比例為 37：1，DSC 的操作條件為升溫速度 5°C/min，從 -30°C 升溫至 200°C，所得結果如表 4-5 所示。由表中可以發現放熱量與預估的差距大約在 5%之內。

而觀察圖 4-24 組成為 MMA+BPO 升溫速度為 5°C/min 之 DSC 曲線，可以發現反應大約起始在 80°C 左右，這時由於起始劑 BPO 的裂解溫度大約是在 70°C 左右，所以溫度到達 BPO 的裂解溫度時就會使 BPO 裂解產生自由基，接著就會使單體產生一連串自由基聚合反應，

因為其為放熱反應使得 DSC 曲線慢慢向下，而在反應最劇烈的時候也是放熱量最大的時候 DSC 的曲線到達最低的位置，溫度約為 117°C，接著反應結束曲線也迅速回到基線上。而組成為 BMA+BPO 升溫速度同樣為 5°C/min 的 DSC 曲線圖做比較，反應起始於 80°C 左右，曲線也隨反應一路向下，而反應最大溫度(Tp)約為 118°C，接著反應結束曲線也迅速回到基線上。兩者在 90°C 左右都會有一個轉折點，造成此現象原因為起始劑 BPO 的裂解完畢而使自由基濃度不再增加，反應速率因此變慢，而兩者最大的不同在於 MMA 的 DSC 曲線的放熱峰遠比 BMA 的 DSC 曲線的放熱峰要尖銳許多，這是由於前面章節所提到的自加速現象，也可以發現自加速效應在 BMA 系統中並不明顯。

圖 4-25 為 MMA 和 BMA 添加加速劑之 DSC 曲線圖，首先看到當 MMA 加入加速劑後，由於加速劑使 BPO 在低溫時裂解，因此起始反應溫度降至 0°C，接著單體產生一連串自由基聚合反應，在 66°C 時到達最大聚合溫度，之後在 94°C 有一個小的放熱峰，這是未與加速劑接觸的起始劑與單體反應而產生的放熱峰，後來到約 110°C，反應結束而曲線回到基線上；至於 BMA 的部分，反應同樣從 0°C 開始，在 70°C 及 115°C 都可以看到放熱峰產生，大約到 140°C 反應結束。

而單體加入了加速劑 Dmpt 後，以 DSC 測量放熱量，數據整理



如圖 4-26。在圖 4-26 中，黑點的組成為單體+BPO，而白色點的組成為單體+BPO+Dmpt，由圖中可以很明顯的看到，在單體添加了加速劑後，單體的轉化率皆比未添加加速劑時還要來得低，MMA 單體的轉化率由原本的 98%下降到 92%，而 MMA 及 BMA 混合單體的轉化率也從 95%降到約 87%，純 BMA 單體從 97%下降到 78%，造成這現象的原因是由於加速劑加入後，使得 BPO 在低溫時就開始分解產生自由基並開始與單體反應，聚合成高分子，而隨著高分子鏈段的增加，產生很大的立體障礙，阻礙未反應的單體移動，使得終止反應不易發生，而造成單體反應不完全導致轉化率下降。

表 4-3 單體之聚合熱

	放熱量(kcal/mol)	放熱量(J/g)
MMA	13	544.16
EMA	14.1	518.24
BA	18.5	604.78
n-BMA	13.5	397.78

來源：<http://www.ecem.com/>

表 4-4 單體配方表

編號	MMA(wt%)	BMA(wt%)	理論放熱量(J/g)
MMA	100%	0%	544.16
75M25B	75%	25%	507.56
50M50B	50%	50%	470.97
25M75B	25%	75%	434.38
BMA	0%	100%	397.78

表 4-5 DSC 所測得放熱量(J/g)與理論轉化率

單體配方	單體+BPO	理論轉化率 <sup>a</sup> (%)
MMA	533.07±7.08	97.96±1.30
75M25B	501.25±24.03	98.76±4.74
50M50B	450.94±8.65	95.75±1.84
25M75B	424.77±23.13	97.81±5.32
BMA	385.30±3.14	96.86±0.79

a：以表 4-2 值為標準

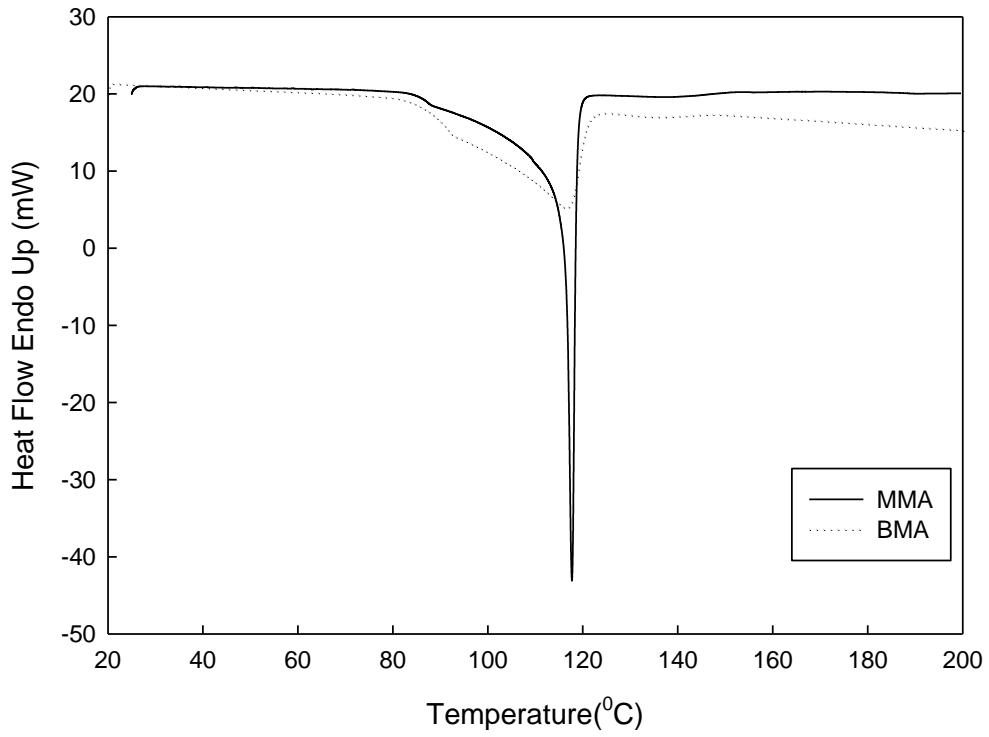


圖 4-24 MMA+BPO 和 BMA+BPO 之 DSC 曲線圖

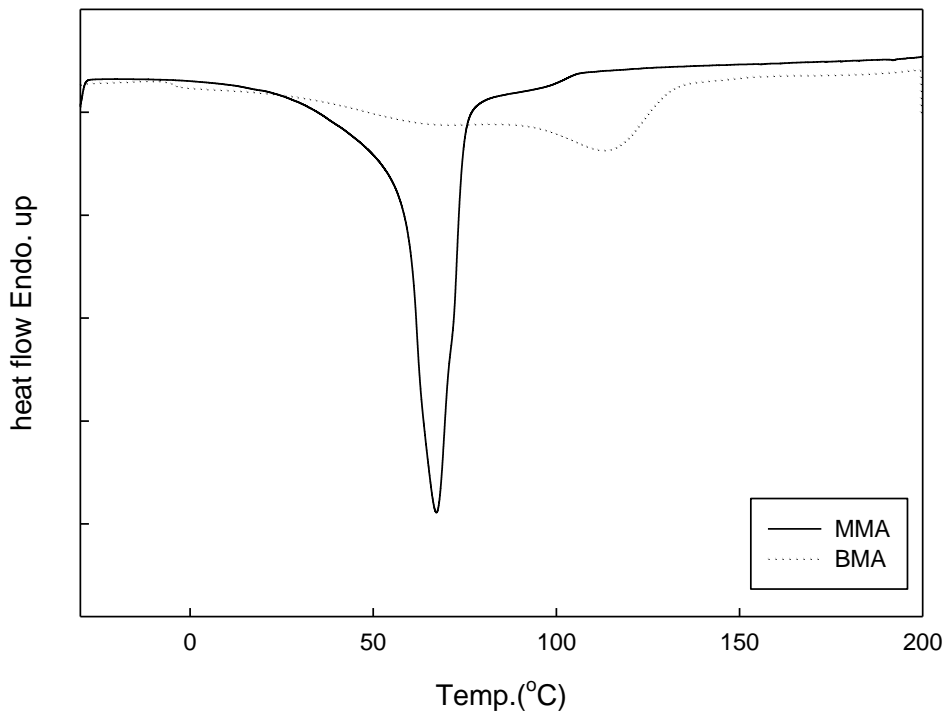


圖 4-25 MMA 和 BMA 添加加速劑之 DSC 曲線圖

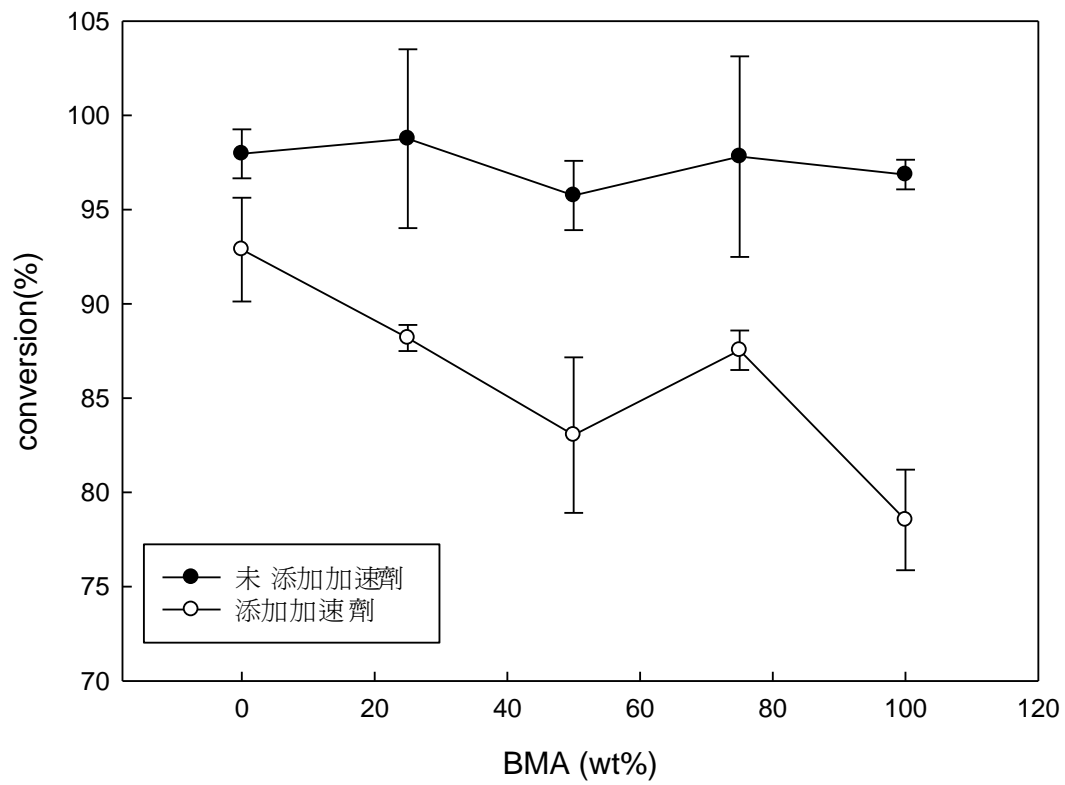


圖 4-26 單體+BPO(+Dmpt)轉化率比較圖

#### 4-2-2 粒徑影響

為了探討粉體顆粒粒徑的影響，我們以無乳化聚合法合成不同顆粒大小的PMMA粉末，以反應溫度80°C，轉速100rpm下做出0.5 $\mu$ m的顆粒，而大粒徑的PMMA顆粒則以0.5 $\mu$ m的PMMA乳液為種子乳液，再經單體膨潤24小時後再次加入起始劑合成。

在骨水泥放熱量測定部分，本研究仿照表2-1的商用配方法定骨水泥配方，如表4-6。我們將自行合成的PMMA顆粒與單體混合，而為了簡化其中的影響，我們將其中的加速劑拿掉，其餘組成不變，測量聚合時的放熱量，DSC的操作條件為升溫速率5°C/min.，從-30°C升溫至200°C。

圖4-27為不同粒徑的DSC圖，圖中可以看到，各個粒徑的反應起始溫度大約在70~80°C左右，BPO在升溫到70°C左右會裂解產生自由基，而開始攻擊單體產生自由基，接著就是一連串自由基聚合反應。

進一步分析DSC曲線，除了放熱量之外，我們還可以得到反應的最大放熱峰的溫度(T<sub>p</sub>)，我們將各粒徑的T<sub>p</sub>整理如圖4-28，將之和單體+BPO的系統相比較，當系統為單體+BPO時，其最大放熱峰溫度(T<sub>p</sub>)116~119°C左右，而粉體的加入(MMA+BPO+PMMA粉體)使得最大放熱峰溫度大幅下降到約80°C，這是自加速效應所造成的影響。

對於自加速效應所造成T<sub>p</sub>下降的因素如下，首先我們以單體組成

為MMA+1 $\mu$ m PMMA顆粒為例，圖4-29為MMA+PMMA+BPO之DSC曲線，將其與圖4-24 MMA+BPO之DSC曲線做比較，在圖4-24中可以見到反應於70 $^{\circ}$ C左右開始，隨著溫度上升放熱量(Y軸功率值)也漸漸增加，反應至110 $^{\circ}$ C放熱量急速增加，而在116 $^{\circ}$ C達最大值後放熱量瞬間在120 $^{\circ}$ C左右回到基線，表示反應在短時間內加速並反應結束。而在圖4-29中成分為MMA+PMMA+BPO之DSC曲線我們可以發現明顯的不同，反應在70 $^{\circ}$ C起始之後在80 $^{\circ}$ C就達到整個曲線的最大放熱量，但是反應並沒有快速終止，而是慢慢反應至約150 $^{\circ}$ C才停止，且反應速度在Tp之後漸漸變慢。在成分為MMA+PMMA+BPO的樣品未反應前，MMA單體會部份溶解粉體造成黏度增加，使得反應在初期就因黏度增加造成終止反應不易而讓反應速度漸漸變慢。

由DSC所測得放熱量結果整理如表4-7及圖4-30。表中顯示添加了PMMA粉體之後，單體的轉化率由原本的97%下降至約80%左右，但是顆粒較小者，其轉化率較高，加入0.5 $\mu$ m的PMMA顆粒後，轉化率略降為95%，加入5 $\mu$ m的PMMA顆粒後，轉化率大幅降低至80%，而加入61 $\mu$ m的PMMA顆粒後，轉化率只達到76%，造成此現象可能的原因為起始劑BPO在70 $^{\circ}$ C才會開始反應，而到達起始溫度時，小顆粒的粉末比較容易溶解在單體中，立體障礙比較小使單體移動比較容易，而使得轉化率較高，反應比較完全。

表 4-6 實驗骨水泥成分

液體成分	組成(體積分率)
單體	99.25%
N,N-二甲基-對-甲苯胺	0.75%
固體成分	組成(重量分率)
聚甲基丙烯酸甲酯	98.6%
過氧化二苯甲醯	1.4%

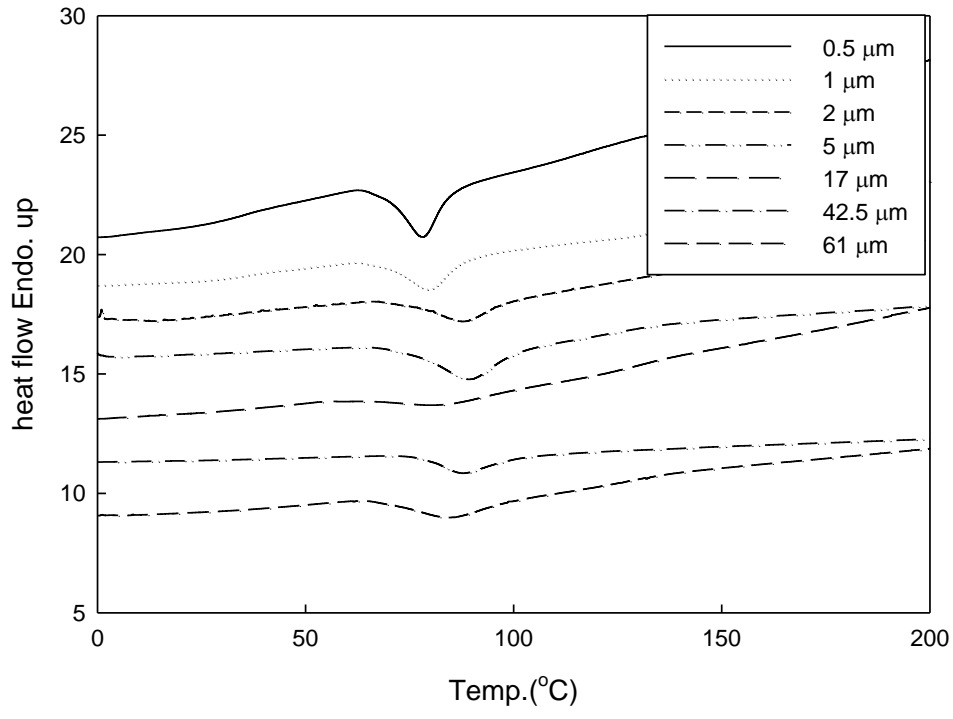


圖 4-27 不同粒徑的 DSC 圖

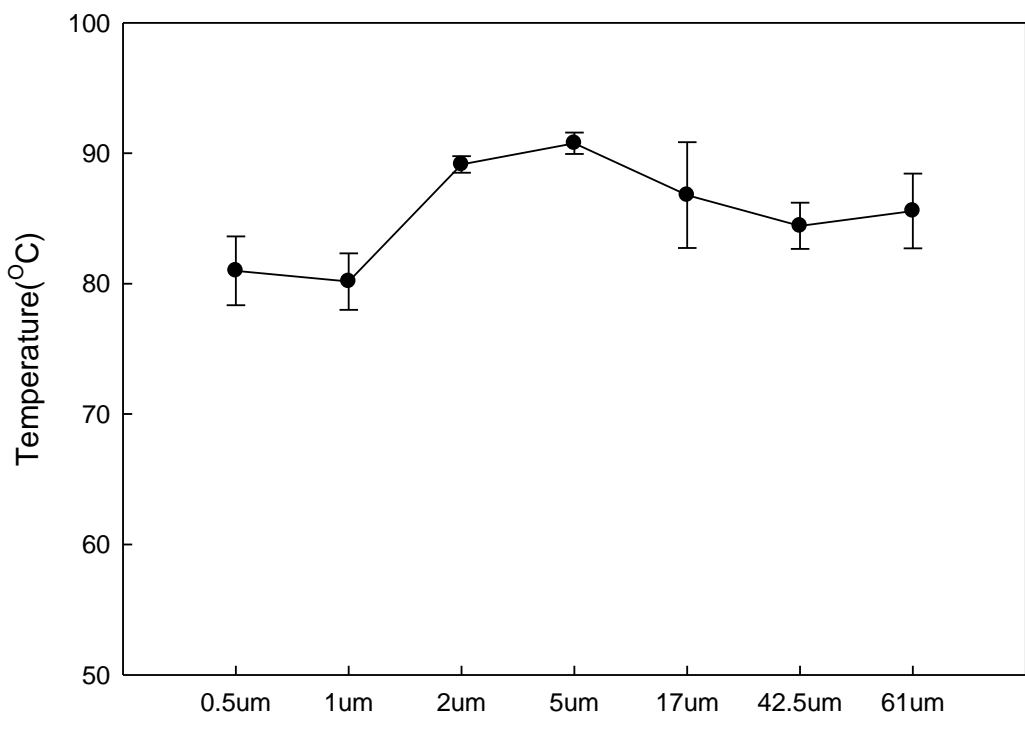


圖 4-28 不同粒徑的 T<sub>g</sub> 比較



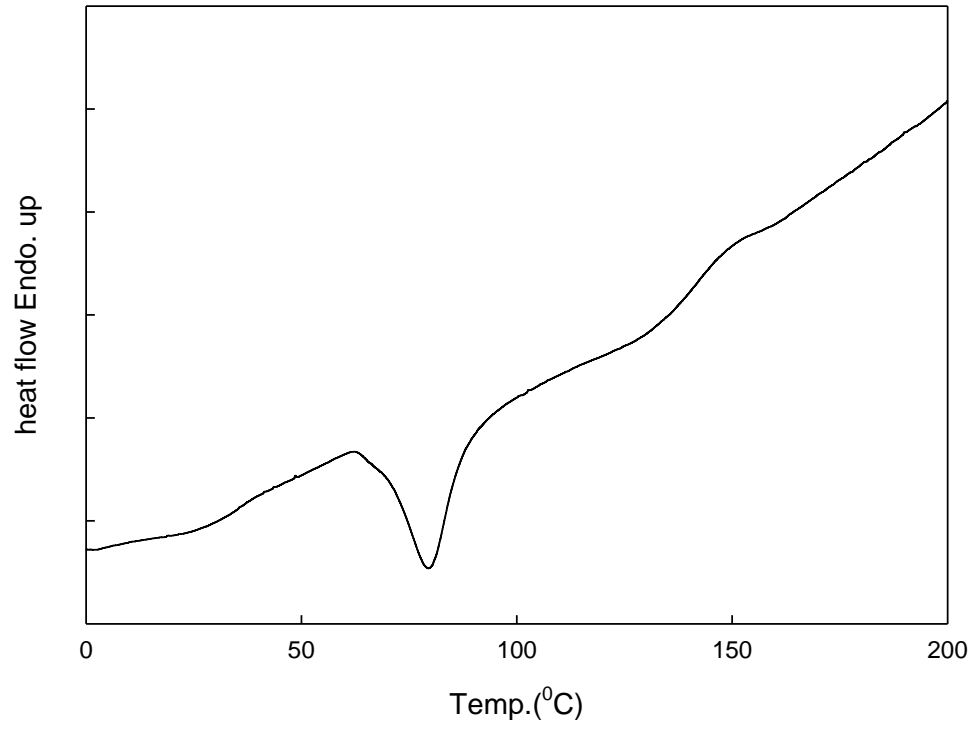


圖 4-29 MMA+1µm PMMA 之 DSC 曲線圖

表 4-7 PMMA+MMA+BPO 由 DSC 所測得放熱量(J/g)與轉化率

	放熱量(J/g 單體)	轉化率(%)
0.5 $\mu\text{m}$	518.21 $\pm$ 24.52	95.23 $\pm$ 4.51
1 $\mu\text{m}$	495.31 $\pm$ 26.29	91.02 $\pm$ 4.83
2 $\mu\text{m}$	451.86 $\pm$ 27.02	83.04 $\pm$ 4.96
5 $\mu\text{m}$	431.88 $\pm$ 64.98	79.37 $\pm$ 11.94
17 $\mu\text{m}$	427.01 $\pm$ 14.63	78.47 $\pm$ 2.69
42.5 $\mu\text{m}$	423.16 $\pm$ 31.94	77.76 $\pm$ 5.87
61 $\mu\text{m}$	417.37 $\pm$ 11.97	76.70 $\pm$ 4.40

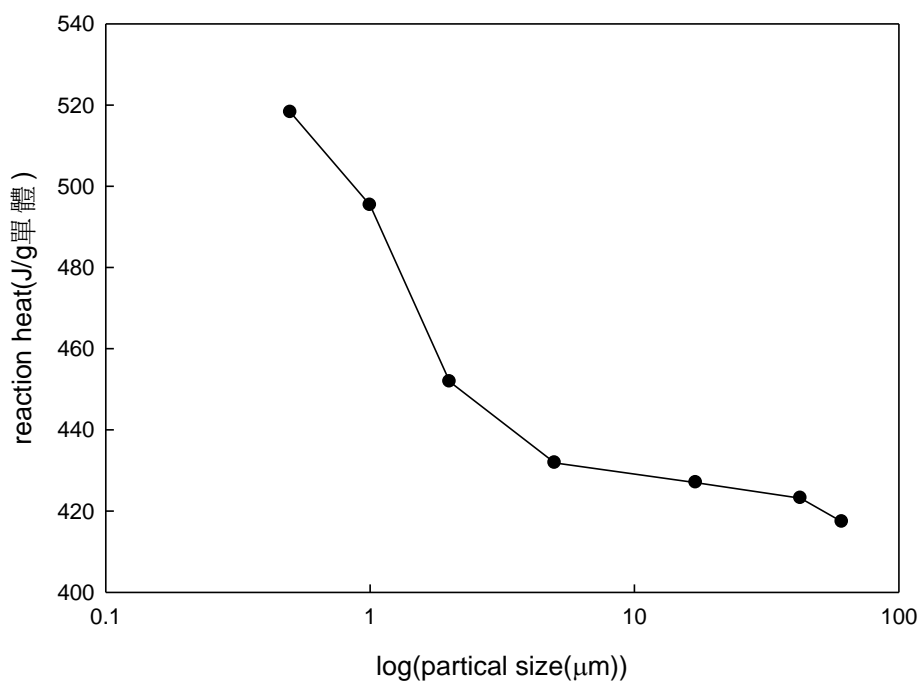


圖 4-30 粒徑對放熱量影響

## 4-3 共聚物骨水泥系統

### 4-3-1 改變單體組成對共聚物骨水泥系統的影響

我們依照表 4-6 的骨水泥配方，將粉體與單體以 2：1 在冰浴下混合，而為了簡化其中的影響，我們先將其中的加速劑拿掉，其餘組成不變來探討加入不同單體對聚合反應的影響，其中我們測試的單體分別為純 MMA 和 MMM 與 BMA 為 1：1 的混合單體。DSC 的操作條件為升溫速率  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，從  $-30^{\circ}\text{C}$  升溫至  $200^{\circ}\text{C}$ 。

圖 4-31 為 DSC 圖形，在這裡我們以 MB3+MMA 為例，從圖中可以看到反應約在  $70^{\circ}\text{C}$  開始，BPO 裂解產生自由基，而開始攻擊單體產生自由基，接著就是一連串自由基聚合反應，反應持續放熱，到  $92^{\circ}\text{C}$  左右，達到最大放熱溫度，之後反應速率漸漸變慢，到約  $150^{\circ}\text{C}$  回到基線而反應結束；比較 MB3 的圖形和 PMMA 的圖形，兩者反應開始都是在  $70^{\circ}\text{C}$ ，到  $150^{\circ}\text{C}$  結束，但 PMMA 較快到達最大反應溫度。

進一步分析 DSC 的曲線，我們可以得到反應的最大放熱峰溫度 ( $T_p$ )，整理成圖 4-32。而從圖中，可以看到 PMMA 加入 MMA 後， $T_p$  約為  $80^{\circ}\text{C}$ ，而加入混合單體後， $T_p$  為  $85^{\circ}\text{C}$  左右，較加入純 MMA 單體時上升約  $5^{\circ}\text{C}$ ；共聚物 MB3 及 MB4 加入 MMA 後， $T_p$  分別為  $93^{\circ}\text{C}$  及  $96^{\circ}\text{C}$ ，加入混合單體後，一樣大約上升  $5^{\circ}\text{C}$  左右；而共聚物

MB5 加入 MMA，其  $T_p$  為  $94^{\circ}\text{C}$ ，加入混合單體後，略為下降至  $91^{\circ}\text{C}$ 。而比較最大反應溫度  $T_p$ ，我們發現當 n-BMA 加入後，最大放熱峰會延後出現，由  $95^{\circ}\text{C}$  上下延後至約  $100^{\circ}\text{C}$ ，這是因為 MMA 及 n-BMA 的反應特性不同的關係，n-BMA 的反應會比 MMA 較晚發生，因此最大放熱峰會較晚出現。

DSC 所測得的放熱量將其計算成轉化率，其結果整理如圖 4-33。圖 4-33 為不同的單體加入共聚物粉體後由 DSC 測得的轉化率，從圖 4-33 中可以看到，當粉體為 PMMA 時，加入 MMA 單體其轉化率為 91%，而加入 50%(MMA+n-BMA)混合單體後，轉化率略為下降至 89%；而粉體為 MB3 及 MB4 時，加入 MMA 單體其轉化率偏低，約在 75% 上下，加入混合單體後，轉化率大幅上升至 90% 以上；而粉體為 MB5 時，加入 MMA 單體後，轉化率為 98%，而加入混合單體後，轉化率則下降至 89%；另外我們比較各種骨水泥與純 MMA 及混合單體的轉化率，PMMA 在加入 MMA 時的轉化率較純 MMA 單體轉化率下降 6%，加入混合單體時，一樣較純 50M50B 單體轉化率下降 6%；而 MB3 及 MB4 在加入 MMA 單體後，比純單體的轉化率下降 23% 之多，而加入混合單體後，較純單體約下降 5%；至於 MB5 在加入 MMA 單體時，轉化率和純 MMA 單體差不多，而加入混合單體後，其轉化率較純混合單體下降 6%。

造成轉化率變化的原因，就 PMMA 來說，由於之前本實驗室有做過有關 PMMA 顆粒與 n-BMA 單體間相容性的測試[59]，發現 PMMA 顆粒與 n-BMA 單體間相容性不佳，因此將 PMMA 顆粒與 n-BMA 混合時，n-BMA 無法溶解 PMMA 顆粒來增加黏度，一方面造成自加速效應不明顯，另一方面由於 PMMA 顆粒無法溶解而使得反應時立體障礙較大，單體不容易移動，自由基所在的高分子鏈段的移動也受到限制，造成終止反應不易發生，也使得部分單體未反應而轉化率下降。為了改善相容性不佳的問題，我們合成共聚物來解決。從實驗結果發現，當粉體從 PMMA 顆粒變成 MMA/n-BMA 共聚物時，在加入 MMA 單體後，MB3 及 MB4 的轉化率都偏低，這可能是因為 MMA 單體在反應時，會趨向於找到 PMMA 鏈段所在，去溶解 PMMA 以產生自加速的效應，而共聚物是以 50%MMA+50%BMA 混合製成，表示 PMMA 鏈段相對於純 PMMA 顆粒來說減少了一半，導致 MMA 的自加速效應變差了，而 PMMA 鏈段旁的 PBMA 鏈段也成為了很大的立體障礙，阻礙了 MMA 單體的反應，而造成轉化率較低；但將 50%的 MMA 單體以 n-BMA 單體取代後，發現共聚物的轉化率較加入純 MMA 單體時有明顯的上升，這表示共聚物的加入確實能提高與混合單體間的相容性。

而在加速劑加入後，整個反應系統變得更加複雜。圖 4-34 為 DSC

圖形，在這裡我們一樣以 MB3+MMA+BPO+Dmpt 為例，從圖中可以看到，由於加速劑 Dmpt 的加入，當加速劑 Dmpt 接觸到起始劑 BPO，就會催化起始劑 BPO 產生自由基，因此反應大約在 0°C 就開始，一樣一連串的自由基反應開始，大約到 41°C 就達到最大放熱溫度，之後反應速率漸慢，一路到達 150°C 才回到基線而反應結束。

進一步比較 DSC 曲線，整理 Tp 如圖 4-35，而從圖 4-35 中，可以看到 PMMA 加入 MMA 後，Tp 約為 35°C，而加入混合單體後，Tp 為 43°C 左右，較加入純 MMA 單體時上升約 8°C；共聚物 MB3 加入 MMA 後，Tp 約為 37°C，加入混合單體後，Tp 並沒有太大的改變；共聚物 MB4 加入 MMA 後，Tp 為 51°C，加入混合單體後，上升 10°C 左右，到 60°C；而共聚物 MB5 加入 MMA，其 Tp 為 35°C，加入混合單體後，略為上升至 37°C。

圖 4-36 為單體+共聚物粉末+BPO+Dmpt 的轉化率比較。首先看到 PMMA 的部份，當加入 MMA 單體時，轉化率約為 92%，加入混合單體後，轉化率下降到 79%；而共聚物 MB3，加入 MMA 時，轉化率為 83%，加入混合單體後，轉化率上升到 95%；共聚物 MB4，加入 MMA 時，轉化率為 96%，加入混合單體後，轉化率下降至 92%；共聚物 MB5，加入 MMA 後，轉化率為 88%，加入混合單體後，轉化率上升至 93%。

在前面我們有提到，當 PMMA 顆粒加入混合單體之後，轉化率較加入純 MMA 單體時略為下降 2%，但當加速劑 Dmpt 加入後，PMMA 加入混合單體時，轉化率大幅降低，這是因為 PMMA 與混合單體相容性不佳及 Dmpt 的加入同時影響，由於 Dmpt 的加速效應使反應提前，使得絕大部分粉體並未完全溶於單體中，即使單體為 MMA 也是如此。當單體和粉體混合之後，同樣的單體會部份溶解 PMMA 的顆粒，但是因為有加速劑 Dmpt 的存在，當加速劑 Dmpt 接觸到起始劑 BPO，就會催化起始劑 BPO 產生自由基，而不是像前面所敘述需要升溫至 70°C 左右才開始反應，從圖 4-34 就可以看到，起始反應溫度大幅降低，而混合單體加入後，與單體為 MMA 的情況做比較時，大部分 PMMA 的顆粒幾乎都沒溶解，PMMA 顆粒相對要大，因此造成相對不均勻相，當有互相接觸的加速劑 Dmpt 和起始劑 BPO 先開始反應，使得黏度增加，單體更不易移動，也使反應更不易完全，也造成轉化率大幅下降。另一方面由於空間的限制增加自由基間的反應機會，也降低自由基高分子鏈的存活時間。

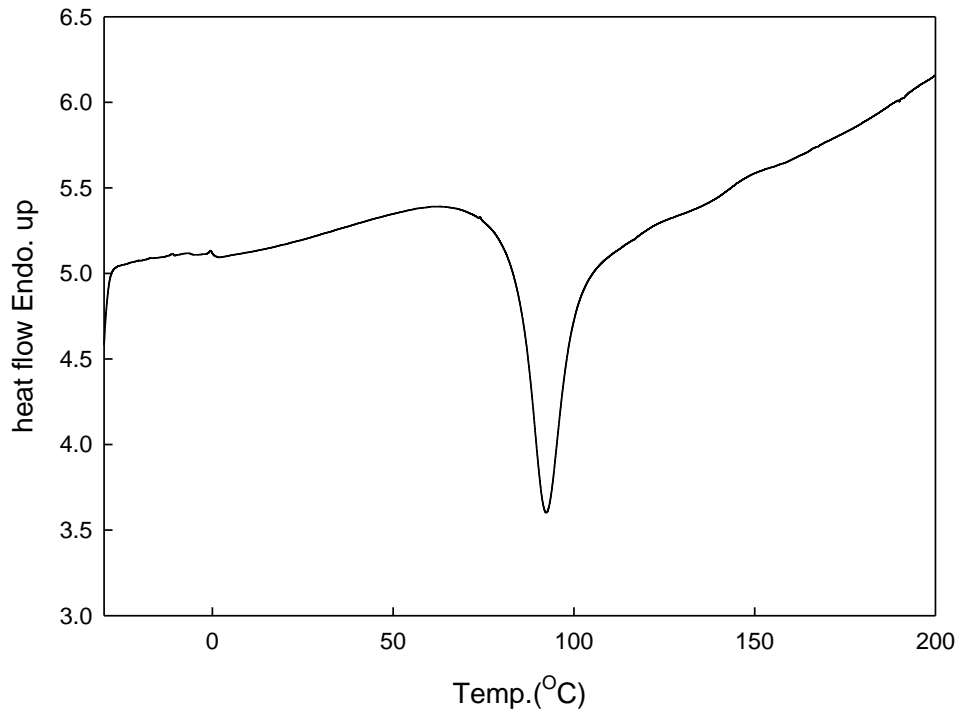


圖 4-31 MB3+MMA 之 DSC 曲線圖

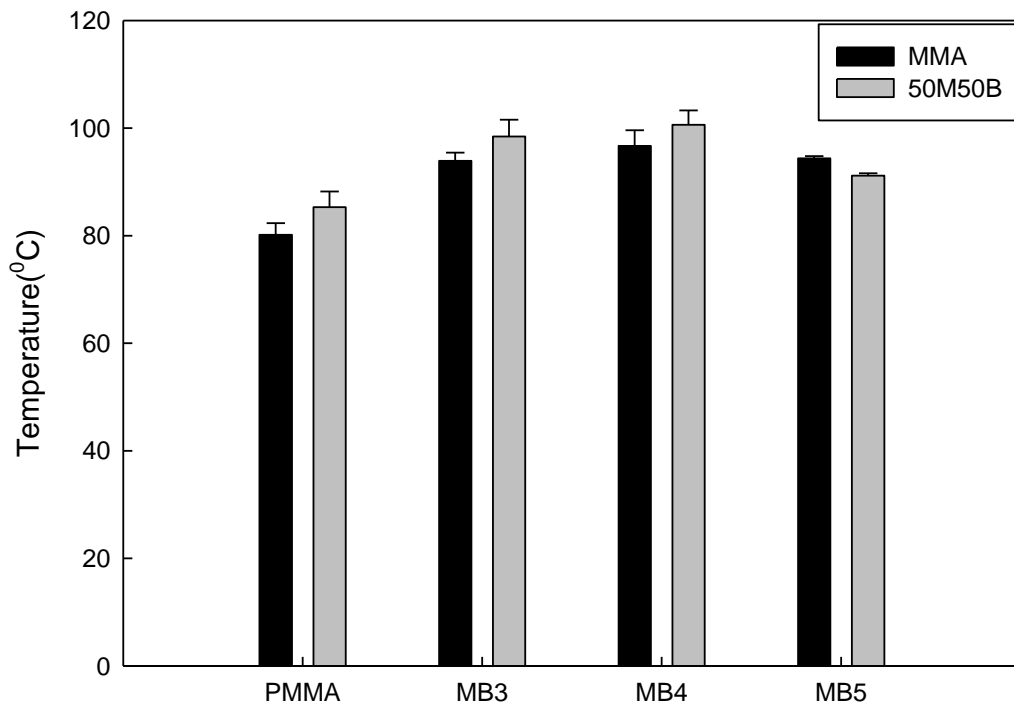


圖 4-32 單體+高分子粉末之 Tp



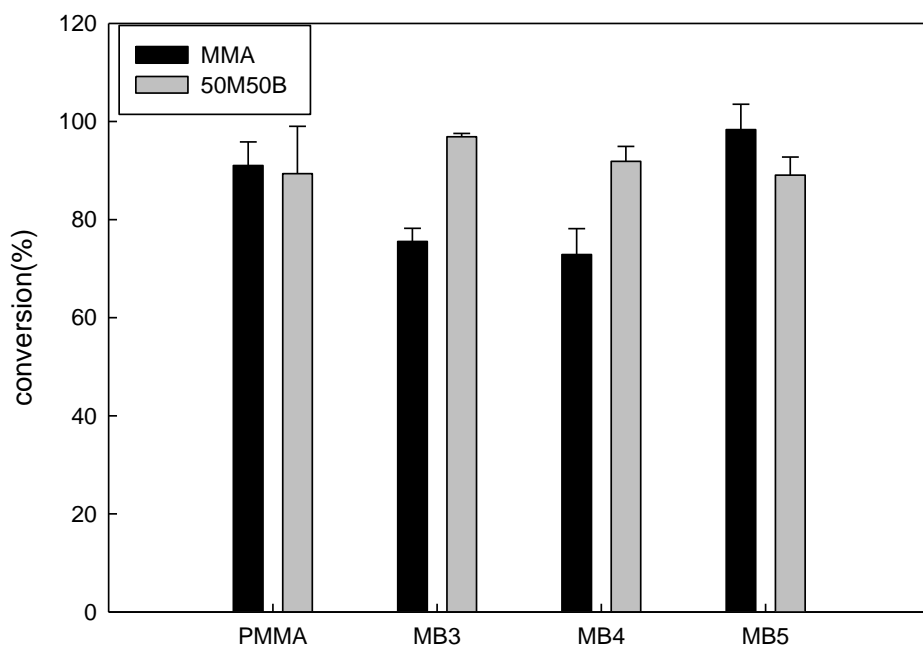


圖 4-33 單體+高分子粉末之轉化率比較

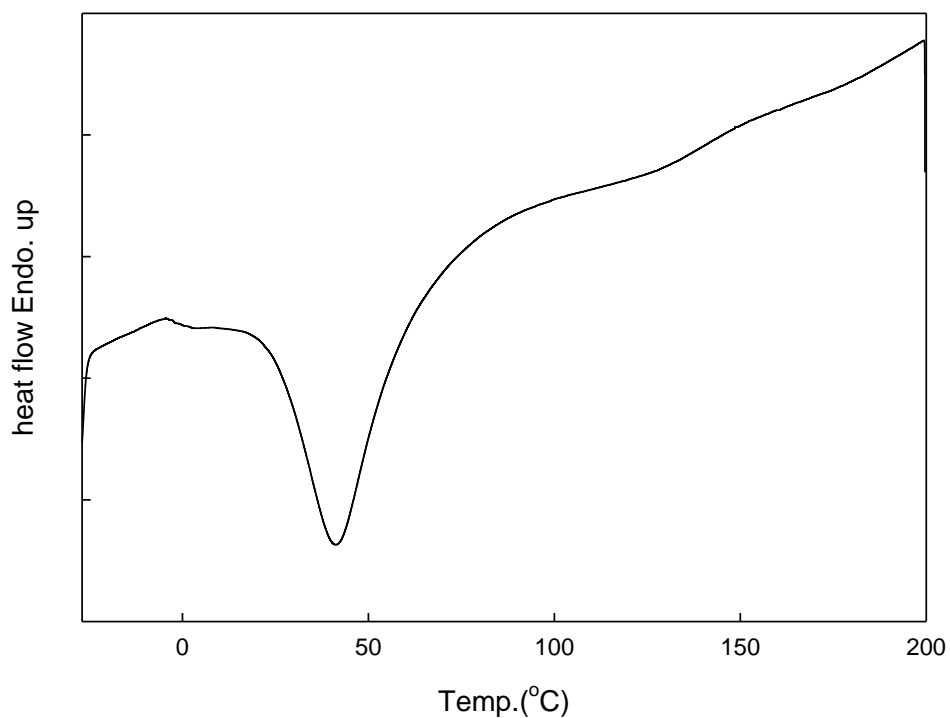


圖 4-34 MB3+MMA +Dmpt 之 DSC 曲線圖

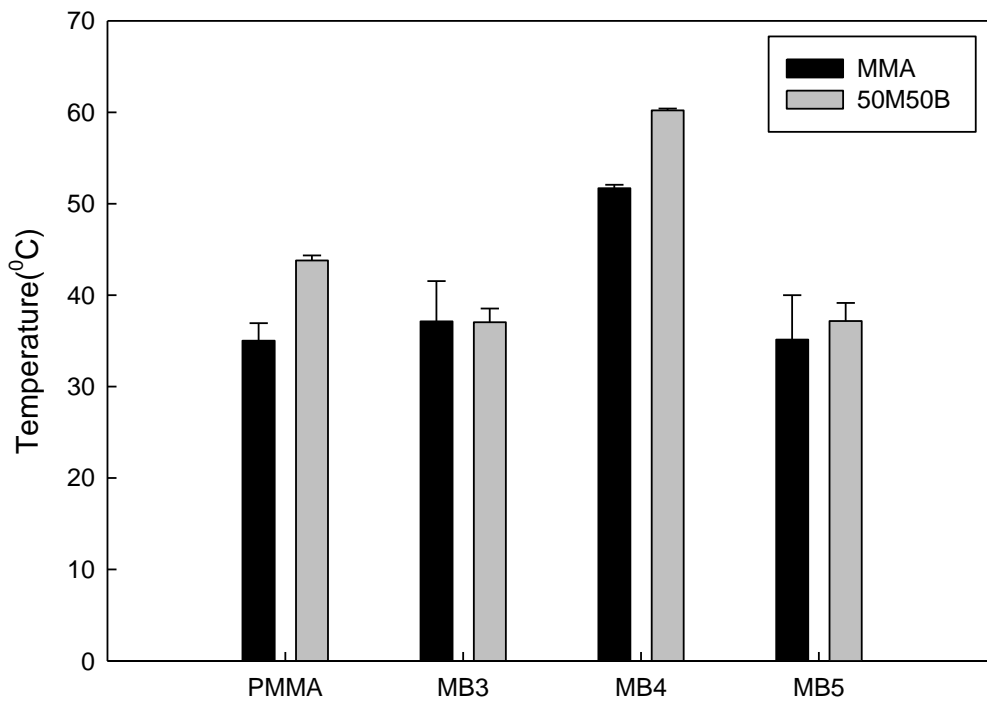


圖 4-35 單體+高分子粉末+Dmpt 之  $T_p$

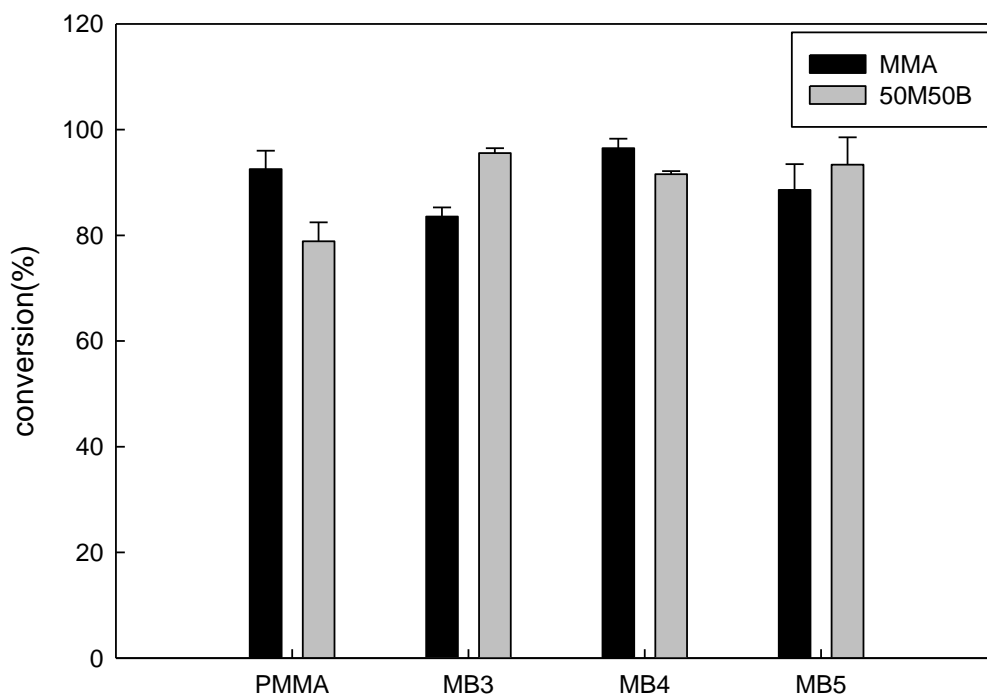


圖 4-36 單體+共聚物粉末+BPO+Dmpt 之轉化率比較

#### 4-3-2 改變單體與粉體比例對骨水泥系統的影響

典型的骨水泥聚合硬化過程大致可以分成四個部份[6]：

- (1)混合攪拌階段：濕潤、類似液體。
- (2)等待階段：膨潤、聚合開始、黏度增加、帶黏性的糰塊。
- (3)工作階段：鏈長增加、移動性減少、開始放熱、糰塊。
- (4)設置(setting)階段：反應終止、無移動性、固相、高溫。

在使用 MMA/n-BMA 共聚物高分子作為骨水泥的粉末做混合時，發現在第一階段—即混合攪拌階段，粉末常常在無法完全被單體濕潤時，就產生極高的黏度，導致粉體無法完全溶解於單體之中，使得實驗變異變大，而且失敗的比率極高，因此為了降低混合時的黏度及提升混合的均勻度，我們增加單體的比重，使得粉體與單體的比例由原來的 2：1 改為 1：1，但不改變單體和起始劑比例，即單體和起始劑比例依舊為 37：1，來探討單體與粉體比例的改變對骨水泥系統的影響。

首先同樣的不添加加速劑，DSC 的操作條件同樣為升溫速率 5 °C/min.，從-30°C 升溫至 200°C。圖 4-37 是 DSC 圖形，在這裡我們一樣以 MB3+MMA (MB3/MMA=1)為例，從圖中可以看到反應約在 60 °C 左右開始，BPO 裂解，開始一連串的自由基聚合反應，大約到 84 °C 左右，到達最大放熱溫度，之後持續放熱，到約 100°C 左右，反應

速率變慢，到約 150°C 回到基線而反應結束；首先我們比較當改變粉體與單體的比例，其 DSC 圖形的差異，圖 4-31 及圖 4-37 都是以 MB3 為例，圖 4-31 為粉體；單體=2：1，圖 4-30 為 1：1，比較兩個 DSC 曲線，發現圖 4-30 的放熱峰較圖 4-31 的尖銳，和純 MMA 單體的放熱峰較為相似(見圖 4-24)，這是因為粉體：單體=1：1 時，由於粉末量減少，使得 MMA 單體的自加速效應明顯，因此才會看到較尖銳的放熱峰。

進一步分析 DSC 的曲線，MMA 未添加加速劑系統混合所得到的最大反應溫度整理如圖 4-38。由圖中可以看到，當 PMMA 與 MMA 比例為 2：1 時，其  $T_p$  為 80°C，但將比例更改為 1：1 時，其  $T_p$  大幅上升至 100°C 左右；而當顆粒為 MB3 時，與 MMA 比例為 2：1 時  $T_p$  為 94°C，改變比例後溫度下降了 10°C，到 84°C；MB4 則是由原本的 97°C，下降到 89°C；而 MB5，則是由原本的 94°C 下降到 82°C。

圖 4-39 為 MMA 未添加加速劑系統之轉化率比較圖，由圖 4-39 可以看到，當單體為 MMA 時，PMMA 顆粒在粉體與單體比例為 2：1 時，轉化率為 91%，在改變粉體與單體比例後，轉化率上升到 98%；而粉末為共聚物 MB3 且比例為 2：1 時，其轉化率為 75%，當改變粉體與單體比例後，轉化率大幅上升到 91%；共聚物 MB4 也是如此，在改變粉體與單體比例後，轉化率由原本的 72% 大幅上升到 83%；

而共聚物 MB5，改變粉體與單體比例時，轉化率則是由 98% 下降到 89%。

接著我們討論轉化率部分，在加入 MMA 單體時，MB3 及 MB4 轉化率有明顯的上升，而 MB5 轉化率雖然有些微的下降，但仍維持超過 90% 的轉化率；而轉化率上升的原因，是因為相較於單體：粉體 = 1：2 的系統，單體：粉體 = 1：1 有較多的單體可以溶解粉末，在到達起始反應溫度時，單體：粉體 = 1：1 的立體障礙會比單體：粉體 = 1：2 要來得小，使得單體較容易移動，反應比較完全，而且因為 MMA 單體的自加速效應明顯，使得大部分單體很快就聚合起來，因此轉化率上升。

圖 4-40 為 MB3+50M50B 的 DSC 圖形，從圖中可以看到反應約在 60°C 左右開始，BPO 裂解，開始一連串的自由基聚合反應，大約到 90°C 左右，到達最大放熱溫度，之後持續放熱，到約 100°C 左右，反應速率變慢，到約 150°C 回到基線而反應結束；首先我們比較當改變粉體與單體的比例，其 DSC 圖形的差異，比較兩個 DSC 曲線，一樣發現 1：1 的放熱峰較 1：2 的尖銳，這是因為粉體：單體 = 1：1 時，由於粉末量減少，使得單體的自加速效應明顯，因此才會看到較尖銳的放熱峰。

我們將加入混合單體未添加加速劑系統的最大反應溫度整理如

圖 4-41，當 PMMA 與混合單體比例為 2:1 時，其  $T_p$  為  $85^{\circ}\text{C}$ ，但將比例更改為 1:1 時，其  $T_p$  大幅上升至  $110^{\circ}\text{C}$  左右；而當顆粒為 MB3 時，與單體比例為 2:1 時  $T_p$  為  $98^{\circ}\text{C}$ ，改變比例後溫度下降了  $10^{\circ}\text{C}$ ，到  $88^{\circ}\text{C}$ ；MB4 則是由原本的  $100^{\circ}\text{C}$ ，下降到  $94^{\circ}\text{C}$ ；而 MB5，則是由原本的  $91^{\circ}\text{C}$  上升到  $95^{\circ}\text{C}$ 。

圖 4-42 為 50M50B 未添加加速劑系統之轉化率比較，從圖中可以看到，當加入混合單體時，PMMA 顆粒在粉體與單體比例為 2:1 時，轉化率為 89%，在改變粉體與單體比例後，轉化率上升到 94%；而粉末為共聚物 MB3 且比例為 2:1 時，其轉化率為 97%，當改變粉體與單體比例後，轉化率略降至 93%；共聚物 MB4 在改變粉體與單體比例後，轉化率由原本的 92% 略為下降到 88%；而共聚物 MB5，改變粉體與單體比例時，轉化率則是由 89% 上升到 91%。

而加入混合的單體，發現轉化率幾乎都維持在約 90% 以上，並沒有太大的變動，這是因為 n-BMA、MMA 相對於共聚物的溶解度不同，在前面我們有提到，n-BMA 單體與 PMMA 顆粒的相容性不佳，因此在加入混合單體後，MMA 會溶解 PMMA 鏈段的部分，而 n-BMA 和 PMMA 相容性不好，所以會略過 PMMA 鏈段而趨向於去找 PBMA 鏈段，進而溶解 PBMA，因此轉化率沒有太大的改變。

在加入加速劑後，反應溫度大幅降低，圖 4-43 為 MB3+MMA 加

入加速劑的 DSC 圖形，圖中可以看到因加速劑加入，反應大約開始於 0°C 左右，一樣一連串的自由基反應開始，大約到 26°C 就達到最大放熱溫度，之後反應速率漸慢，一路到達 130°C 才回到基線而反應結束。

另外整理 MMA 單體添加加速劑系統的最大反應溫度如圖 4-44。由圖中可以看到，當 PMMA 與 MMA 比例為 2:1 時，其  $T_p$  為 35°C，但將比例更改為 1:1 時，其  $T_p$  下降至 30°C 左右；而當顆粒為 MB3 時，與 MMA 比例為 2:1 時  $T_p$  為 37°C，改變比例後溫度下降了約 10°C，到 27°C；MB4 則是由原本的 51°C，下降到 40°C；而 MB5，則是由原本的 35°C 下降到 32°C。

圖 4-45 為 MMA 添加加速劑系統之轉化率比較圖，由圖 4-45 可以看到，當單體為 MMA 時，PMMA 顆粒在粉體與單體比例為 2:1 時，轉化率為 92%，在改變粉體與單體比例後，轉化率上升到 99%；而粉末為共聚物 MB3 且比例為 2:1 時，其轉化率為 83%，當改變粉體與單體比例後，轉化率小幅度上升到 87%；共聚物 MB4 在改變粉體與單體比例後，轉化率由原本的 96% 下降到 86%；而共聚物 MB5，改變粉體與單體比例時，轉化率則是由 88% 下降到 80%。

我們將加入混合單體添加加速劑系統的最大反應溫度整理如圖 4-46，當 PMMA 與混合單體比例為 2:1 時，其  $T_p$  為 44°C，但將比

例更改為 1:1 時，其  $T_p$  上升至  $51^{\circ}\text{C}$  左右；而當顆粒為 MB3 時，與單體比例為 2:1 時  $T_p$  為  $37^{\circ}\text{C}$ ，改變比例後溫度上升至  $39^{\circ}\text{C}$ ；MB4 則是由原本的  $60^{\circ}\text{C}$ ，下降到  $46^{\circ}\text{C}$ ；而 MB5，則是由原本的  $37^{\circ}\text{C}$  上升到  $46^{\circ}\text{C}$ 。

圖 4-47 為 50M50B 添加加速劑系統之轉化率比較，從圖中可以看到，當加入混合單體時，PMMA 顆粒在粉體與單體比例為 2:1 時，轉化率為 79%，在改變粉體與單體比例後，轉化率上升到 93%；而粉末為共聚物 MB3 且比例為 2:1 時，其轉化率為 95%，當改變粉體與單體比例後，轉化率降至 85%；共聚物 MB4 在改變粉體與單體比例後，轉化率由原本的 91% 略為下降到 88%；而共聚物 MB5，改變粉體與單體比例時，轉化率則是由 93% 略為下降到 90%。



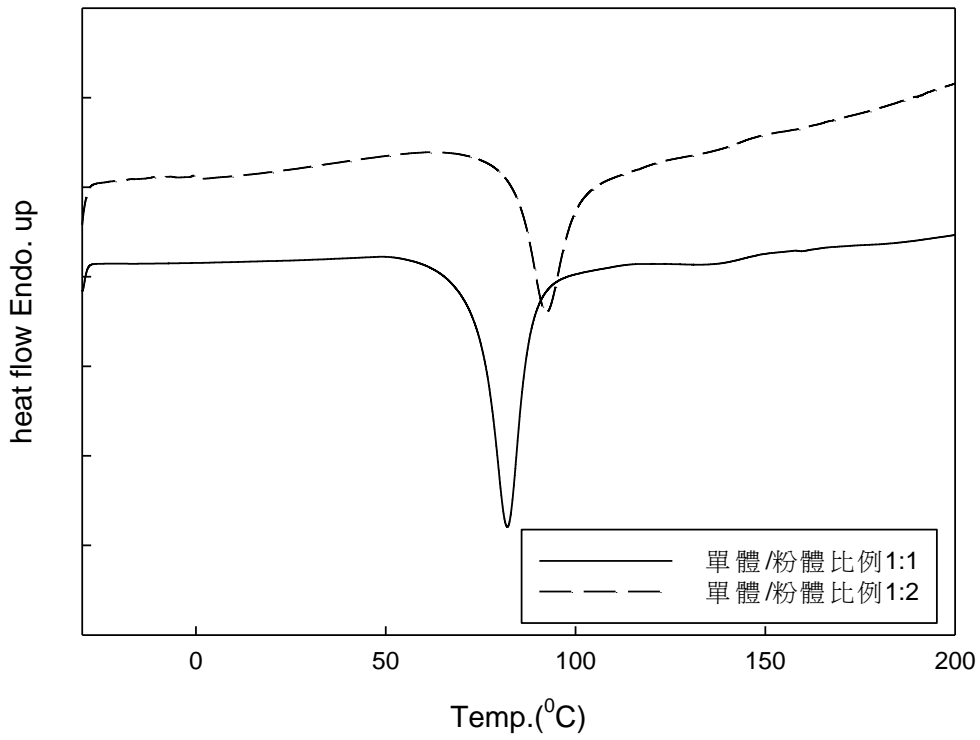


圖 4-37 MB3+MMA (MB3/MMA=1)之 DSC 曲線圖

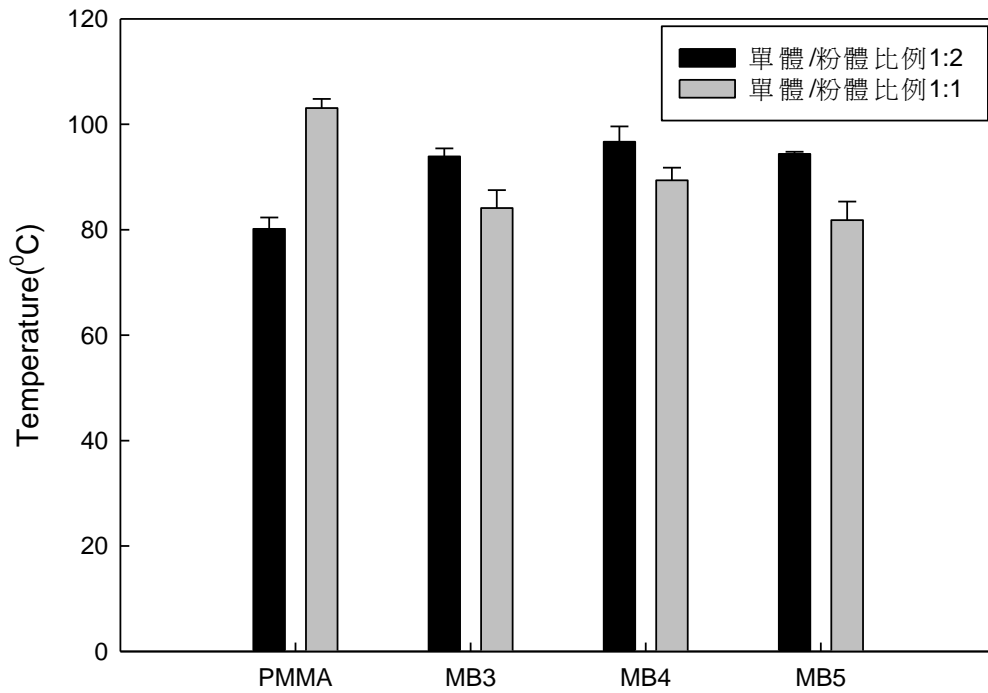


圖 4-38 純 MMA 單體與粉體比例對 Tp 之影響

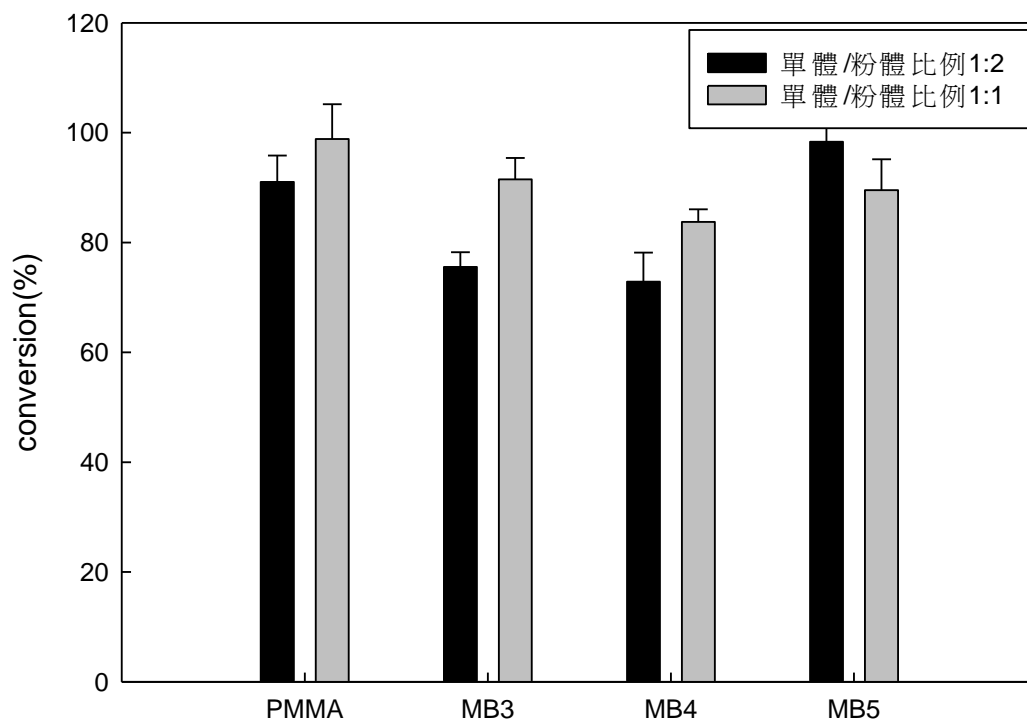


圖 4-39 純 MMA 單體與粉體比例對轉化率之影響

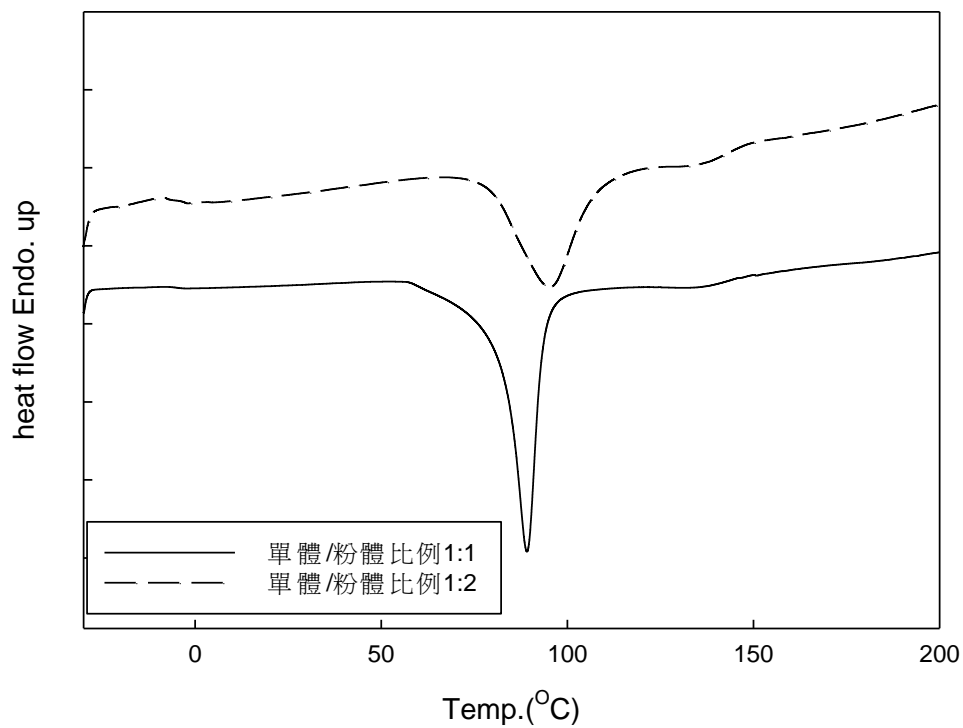


圖 4-40 MB3+50M50B (MB3/單體=1)之 DSC 曲線圖

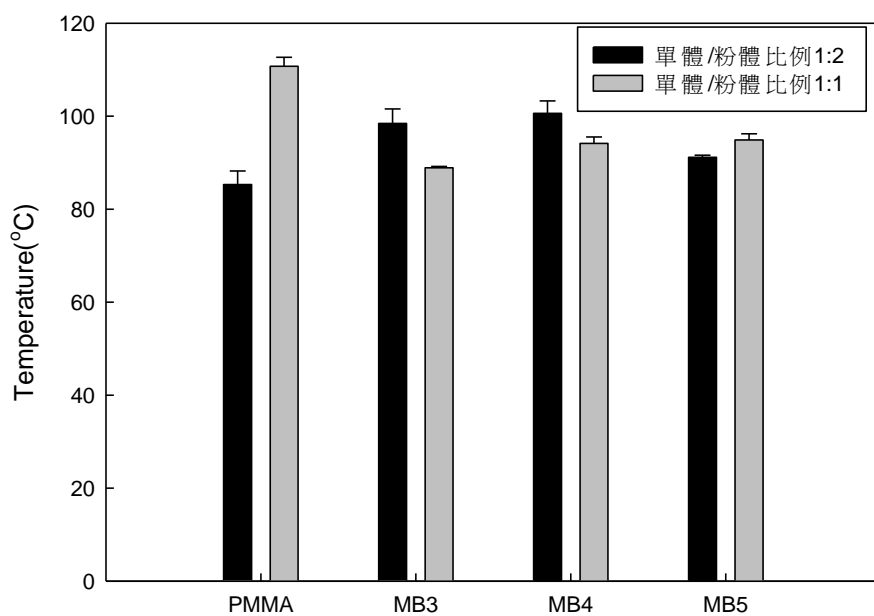


圖 4-41 混合單體中單體與粉末比例對  $T_p$  的影響

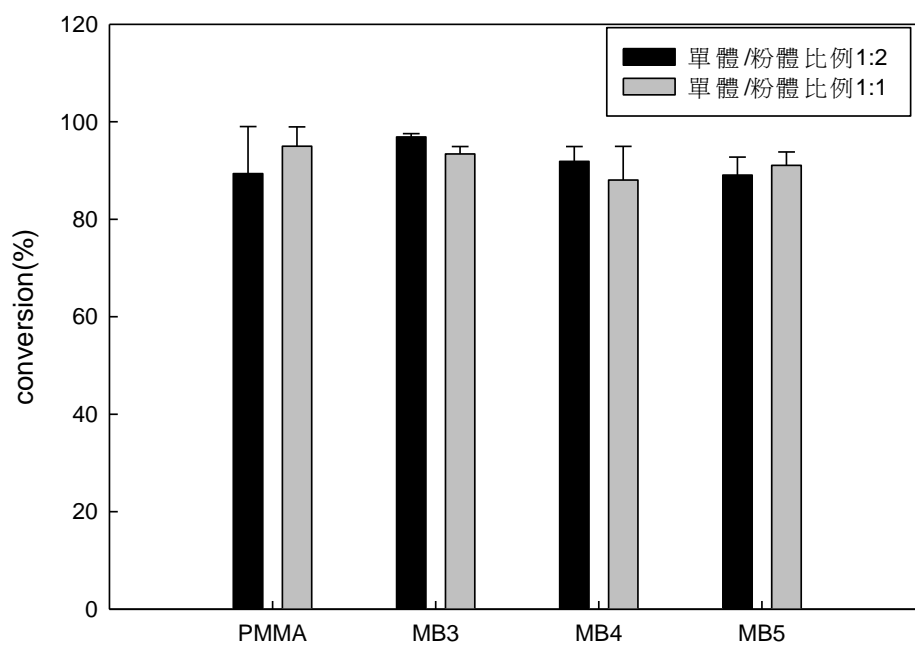


圖 4-42 混合單體中單體與粉末比例對轉化率的影響

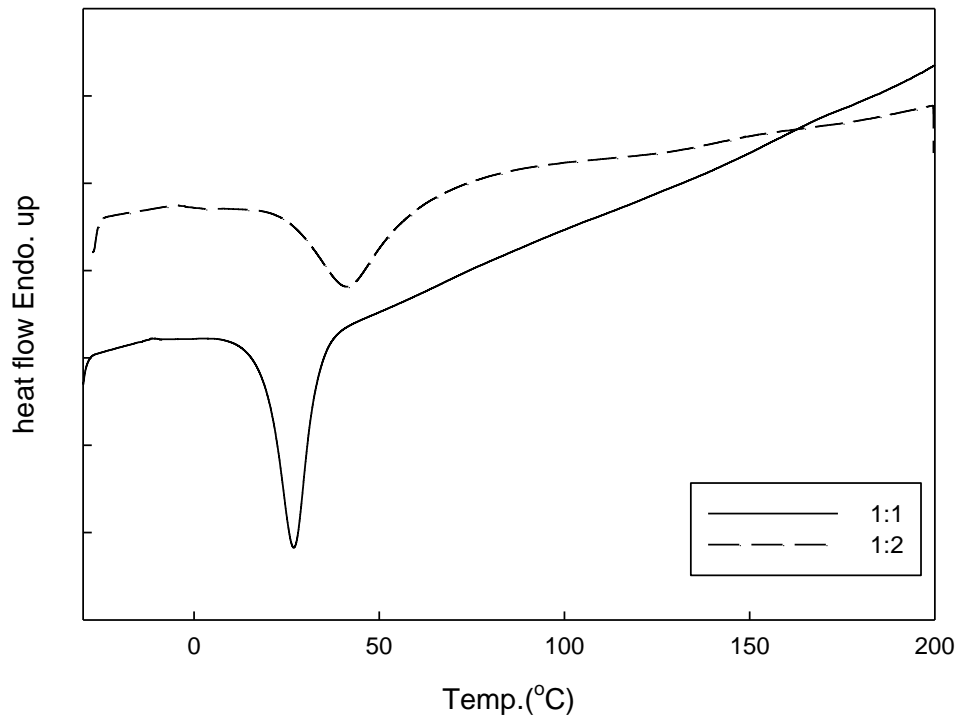


圖 4-43 添加 Dmpt(MB3/MMA=1)之 DSC 曲線圖

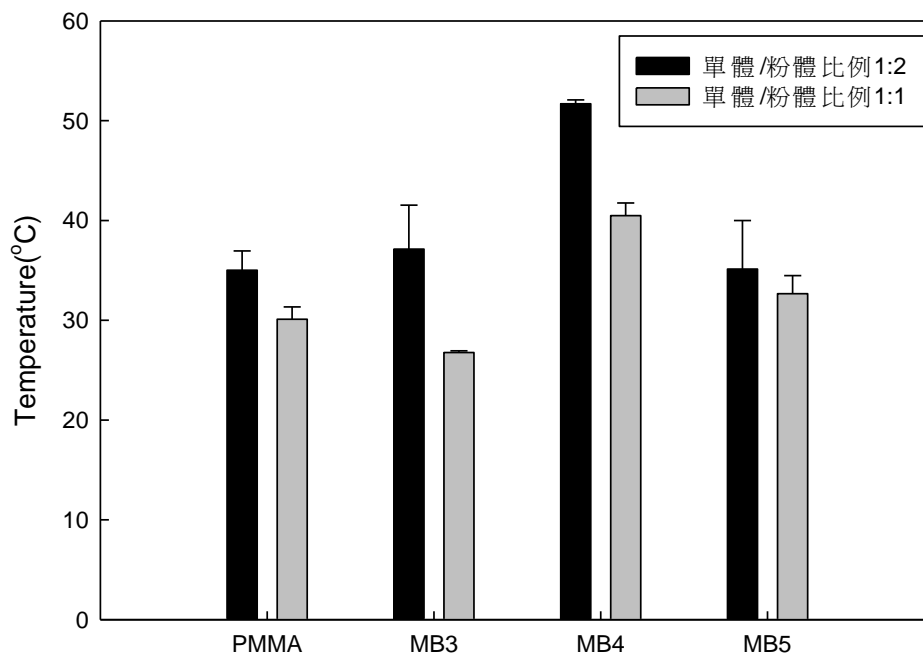


圖 4-44 MMA 單體添加加速劑系統之  $T_p$

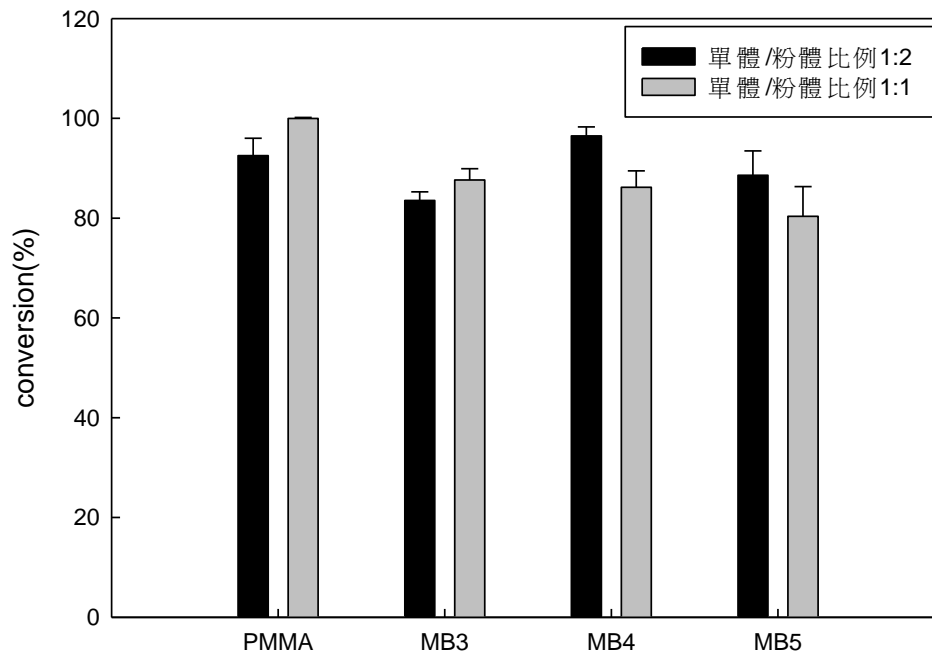


圖 4-45 MMA 單體添加加速劑系統之轉化率

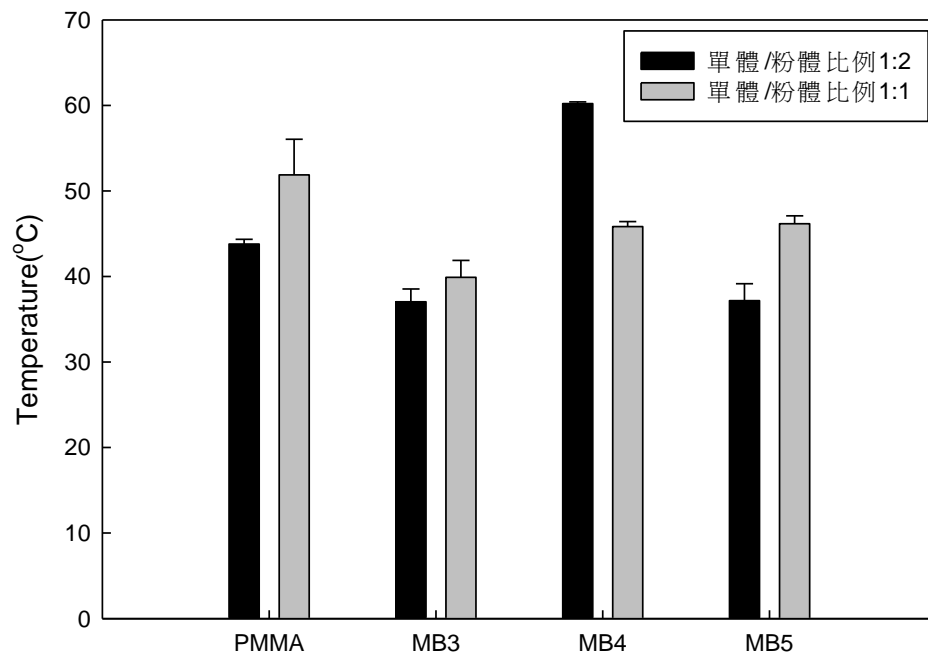


圖 4-46 混合單體添加加速劑之  $T_p$

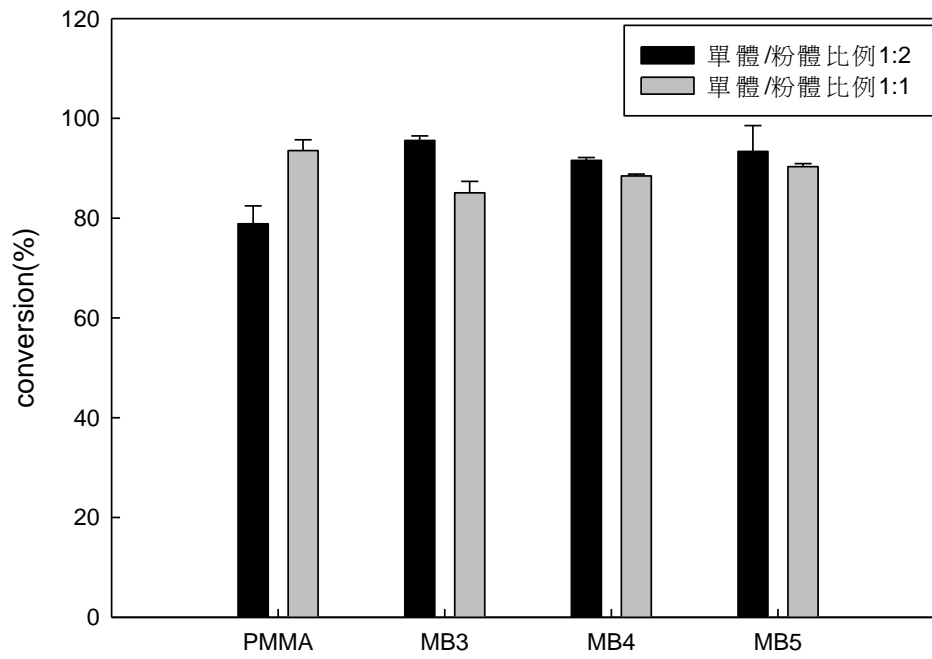


圖 4-47 混合單體添加加速劑之轉化率

#### 4-4 環境溫度對骨水泥反應溫度的影響

骨水泥使用時內部的溫度會因反應的放熱而升高，要注意的問題之一就是聚合時的最高溫度，另外一個就是 Setting time(骨水泥硬化時間)，而溫度對時間的曲線正是這兩樣數據的來源。

首先敘述何謂 Setting time(骨水泥硬化時間)，實驗所得的溫度對時間曲線如圖 2-3，根據 ASTM-F451 所制定的方法[36]：

$$T_{\text{Setting}} = T_{\text{abm}} + (T_{\text{max}} - T_{\text{abm}}) / 2$$

其中： $T_{\text{Setting}}$ ：硬化溫度

$T_{\text{abm}}$ ：聚合之環境溫度

$T_{\text{max}}$ ：聚合之最大溫度

得到  $T_{\text{Setting}}$  之後再回到圖上，利用  $T_{\text{Setting}}$  即可求出 Setting time(骨水泥硬化時間)。

而前面有提到，由於商用比例在骨水泥硬化過程中的第一階段——即混合攪拌階段，粉末在無法完全被單體濕潤時，就產生極高的黏度，導致粉體無法完全溶解於單體之中，因此為了降低混合時的黏度及提升混合的均勻度，我們將粉體與單體的比例由原來的 2：1 改為 1：1，但不改變單體和起始劑比例，即單體和起始劑比例依舊為 37：1，只減少高分子粉末的添加量。

#### 4-4-1 隔熱狀態下反應變化

圖 4-48 為隔熱狀態下所測得各種粉末與 MMA 之反應變化，可以得到聚合時的最大溫度，聚合時的環境溫度為 21°C，因此  $T_{abm}$  為 21°C，再利用 ASTM-F451 可以求出 Setting time，將其結果整理成表 4-8。從圖中可以看到，PMMA 之最大聚合溫度為 42.6°C，其最大反應時間為 13.17min.，經計算所得 setting time 為 11.27min.，MB3 為 39.5°C，在 10min. 到達最大反應時間，setting time 為 7.81min.，MB4 為 41.8°C，最大反應時間為 8.67min.，setting time 為 6.13min.，MB5 則是 31.3°C，最大反應時間為 9.83min.，setting time 為 7.67min.。

從圖中可以看到，當粉末為 PMMA 時，在 8min. 前有一段較為平緩的曲線，8min. 後反應溫度急速上升，在 13min. 達到最大聚合溫度後，反應漸漸變慢，大約到快 80min. 回到室溫。而共聚物部分，在反應開始約 2min. 左右，反應就急速上升，大約在 10min. 左右達到最大聚合溫度，之後反應漸慢，100min. 後回到室溫。

我們可以看到，PMMA 的反應溫度最高且達到最高溫度的時間最長，但總反應較快結束，而且反應的區間較小，而共聚物的反應溫度比較低且時間皆較 PMMA 短，但是總反應都超過 80min.，反應的區間較寬，這可能是因為共聚物粉末中的 BMA 成份，形成大的立體障礙，且因為 gel effect 效應，使 MMA 單體分子不易移動，而拉長



了反應的終止速率。

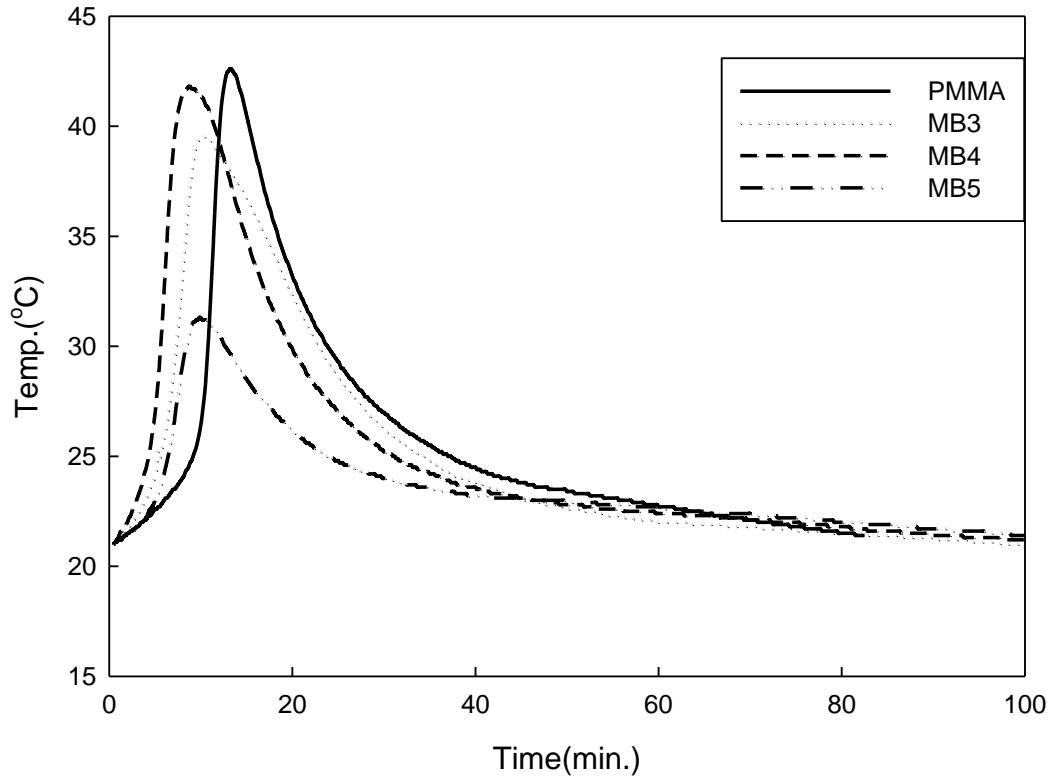


圖 4-48 隔熱狀態下 MMA 系統之反應變化

表 4-8 隔熱狀態下之最大反應溫度及 Setting time

	$T_{\max}$ (°C)	$t_{\max}$ (min.)	$T_{\text{Setting}}$	Setting time(min.)
PMMA	42.6	13.17	33.8	11.27
MB3	39.5	10.00	32.3	7.81
MB4	41.8	8.67	33.4	6.13
MB5	31.3	9.83	28.2	7.67

#### 4-4-2 人體溫度下反應變化

骨水泥混合有四個階段，前兩個階段大部分是在室溫下，而後兩個階段則是在人體中(37°C)，因此我們除了前節在隔熱狀態下所測量的溫度對時間的變化之外，我們再多測量在 37°C 水浴中的溫度對時間曲線，除了想模擬實際使用情形外也更進一步探討環境溫度對骨水泥的聚合溫度和硬化時間的影響。

圖 4-49 為 37°C 水浴中 MMA 單體系統之反應變化， $T_{abm}$  為 37°C，其計算結果整理如表 4-9。從圖中可以看到，PMMA 之最大聚合溫度為 73.2°C，其最大反應時間為 6.33min.，經計算所得 setting time 為 5.87min.，MB3 為 69.6°C，在 6.83min. 到達最大反應時間，setting time 為 5.81min.，MB4 為 57.9°C，最大反應時間為 9.00min.，setting time 為 7.38min.，MB5 則是 41°C，最大反應時間為 6.67min.，setting time 為 4.75min.。由圖中可以看到，由於環境溫度設定為 37°C，PMMA 的圖形分成三個區段，2.5min. 前為環境加溫的作用，曲線較陡，2.5~5min. 這段曲線較為平緩，但 5min. 過後的曲線與隔熱狀態的曲線類似，溫度隨反應慢慢上升，接著會有一段溫度遽增的區段，達到最大聚合溫度後，因為水浴的關係使得溫度下降會比隔熱狀態下要快回到環境溫度。而共聚物部分，在反應開始約 3min. 後，反應就急速上升，大約在 6~9min. 左右達到最大聚合溫度，之後反應漸慢，最慢在

25min.後回到環境溫度，共聚物的反應區段一樣比 PMMA 反應區段還要寬。

從圖中可以發現，在 37°C 水浴下反應，最大聚合溫度和隔熱狀態相比都有上升的趨勢，而反應時間也有減短，這是因為溫度較高使反應速率較快，使得放熱集中讓最大聚合溫度相對較高，另外一點則是較高的環境溫度提供一個較高的起始反應溫度，所以也使最大聚合溫度提高。

圖 4-50 為為 37°C 水浴中混合單體系統之反應變化，其計算結果整理如表 4-10。從圖中可以看到，PMMA 之最大聚合溫度為 46.9°C，其最大反應時間為 17.67min.，經計算所得 setting time 為 15.36min.，MB3 為 44.1°C，在 8.00min.到達最大反應時間，setting time 為 5.89min.，MB4 為 46.1°C，最大反應時間為 14.67min.，setting time 為 11.23min.，MB5 則是 38.4°C，最大反應時間為 8.33min.，setting time 為 6.00min.。由圖中可以看到，PMMA 的圖形一樣分成三個區段，5min.前為環境加溫的作用，曲線較陡，5~10min.這段曲線較為平緩，但 10min.過後的曲線與隔熱狀態的曲線類似，溫度隨反應慢慢上升，接著會有一段溫度遽增的區段，達到最大聚合溫度後，因為水浴的關係使得溫度下降會比隔熱狀態下要快回到環境溫度。而共聚物部分，MB3 在反應開始約 3min.後，反應就急速上升，大約在 8min.左右達

到最大聚合溫度，之後反應漸慢，在 25min.後回到環境溫度；而 MB4 的曲線和 PMMA 類似，一樣有三個區段，3min.前為環境加溫的作用，曲線較陡，3~10min.這段曲線較為平緩，10min.過後的曲線，溫度隨反應慢慢上升，接著會有一段溫度遽增的區段，達到最大聚合溫度後，在 25min.後回到環境溫度；而 MB5 則是從反應開始溫度一路上升，在 8min.左右直接到達最大聚合溫度，在 20min 後回到環境溫度；共聚物的反應區段一樣比 PMMA 反應區段還要寬。

從圖 4-50 可以看到 PMMA 的最大反應溫度較晚出現，這是因為加入了混合的單體後所造成的影響，由於 BMA 的反應較 MMA 慢，導致最大聚合溫度延後發生。而加入混合單體後，所有的材料所測得的最大反應溫度皆在 50°C 以下。

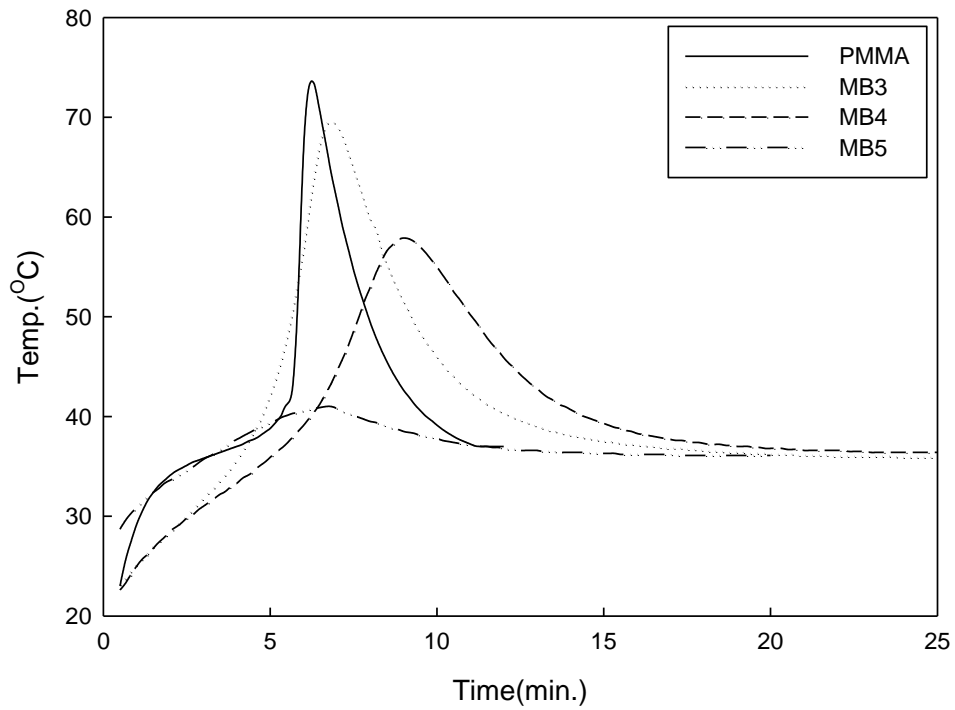


圖 4-49 37°C 水浴中 MMA 單體系統之反應變化

表 4-9 37°C 水浴中 MMA 單體系統之最大反應溫度及 Setting time

	$T_{\max}$ (°C)	$t_{\max}$ (min.)	$T_{\text{Setting}}$	Setting time(min.)
PMMA	73.23	6.33	55.12	5.87
MB3	69.6	6.83	53.3	5.81
MB4	57.9	9.00	47.45	7.38
MB5	41.0	6.67	39.0	4.75

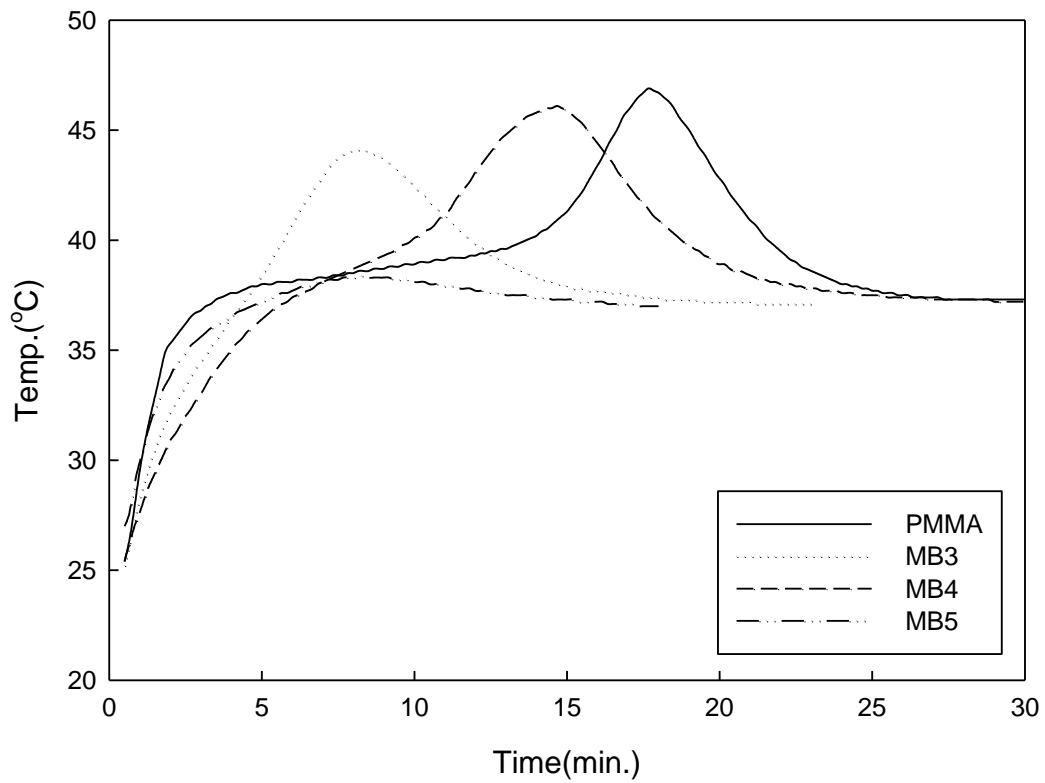


圖 4-50 37°C 水浴中混合單體系統之反應變化

表 4-10 37°C 水浴中混合單體系統之最大反應溫度及 Setting time

	$T_{\max}$ (°C)	$t_{\max}$ (min.)	$T_{\text{Setting}}$	Setting time(min.)
PMMA	46.9	17.67	41.95	15.36
MB3	44.1	8.00	40.55	5.89
MB4	46.1	14.67	41.55	11.23
MB5	38.4	8.33	37.7	6.00

## 4-5 動態機械測試

圖 4-51 為添加 MMA 系統骨水泥在 37°C 環境中硬化之後再利用 DMA 測試的儲存模數的結果，首先我們先看 PMMA 的圖形，從 -30°C 開始，PMMA 的儲存模數為 230MPa，之後隨著溫度上升，模數漸漸下降，到達 Tg 後，模數下降。而 MB3 及 MB4 的圖形也和 PMMA 的類似，在 Tg 點前都有一定強度，但達到 Tg 後的下降曲線較 PMMA 平緩；MB5 的圖形則是從 -30°C 開始，模數為 280MPa，但溫度上升到 30°C 後，模數較為平緩的下降。

在骨水泥混合的四個階段中，前兩個階段大部分是在室溫下，而後兩個階段則是在人體中(37°C)，因此我們將各成份在 25°C 及 37°C 的儲存模數整理成表 4-11 及圖 4-52。由圖表中可以發現，在 25°C 的時候，強度最高的是 MB5，模數為 226MPa，其次為 MB4，模數是 218 MPa，在來是 PMMA，模數為 160 MPa，最低的是 MB3，模數是 138 MPa；到了 37°C 時，強度最高的變成 MB4，模數為 199MPa，其次為 MB5，模數為 171 MPa，第三是 PMMA，模數為 151 MPa，最低的還是 MB3，只有 119 MPa；而比較各組成從 25°C 到 37°C 的下降幅度，PMMA 的下降幅度最小，MB3 及 MB4 其次，MB5 的下降幅度最大。

圖 4-53 為添加 MMA 系統骨水泥在 37°C 環境中硬化之後再利用

DMA 測試的損失模數的結果，從圖中可以發現曲線會在玻璃轉移溫度出現一個峰，因此我們可以由此判斷各組成的玻璃轉移溫度，將其整理成表 4-12，PMMA 的玻璃轉移溫度  $T_g$  為  $103^{\circ}\text{C}$ ，而 MB3 的  $T_g$  為  $74^{\circ}\text{C}$ ，MB4 的  $T_g$  為  $69^{\circ}\text{C}$ ，至於 MB5 可以看到兩個  $T_g$ ，分別在  $30^{\circ}\text{C}$  及  $81^{\circ}\text{C}$ ；從圖表中可以看到，共聚物的玻璃轉移溫度都比 PMMA 低，這是因為純 PMMA 的玻璃轉移溫度在  $105^{\circ}\text{C}$ ，而純 PBMA 的玻璃轉移溫度在  $20^{\circ}\text{C}$ ，共聚物由 MMA/BMA 共聚而成，因此玻璃轉移溫度會介於兩者之間。

圖 4-54 為添加混合單體系統骨水泥在  $37^{\circ}\text{C}$  環境中硬化之後再利用 DMA 測試的儲存模數結果，首先先看 PMMA 的圖形，從圖中可以看到，PMMA 加入混合單體後，大約在  $60^{\circ}\text{C}$  達到軟化點，曲線往下掉，但是坡度較加入 MMA 時要平緩；MB3 及 MB4 的曲線則是和加入 MMA 時的曲線類似，大約在  $60^{\circ}\text{C}$  達到軟化點而曲線往下；至於 MB5，則是在  $30^{\circ}\text{C}$  左右，看到曲線有向下掉的趨勢。我們一樣將各成份在  $25^{\circ}\text{C}$  及  $37^{\circ}\text{C}$  時的儲存模數整理出來，如表 4-13 及圖 4-55，從圖中可以看到，雖然 MB5 的儲存模數曲線是一直慢慢的往下掉，但是不論是在  $25^{\circ}\text{C}$  或是  $37^{\circ}\text{C}$ ，MB5 的模數都是最高的，在  $25^{\circ}\text{C}$  的時候，強度最高的是 MB5，模數為  $225\text{MPa}$ ，其次為 MB4，模數是  $165\text{MPa}$ ，在來是 PMMA，模數為  $133\text{MPa}$ ，最低的是 MB3，模數是  $128$



MPa；到了 37°C 時，強度最高的一樣是 MB5，模數為 172MPa，其次為 MB4，模數為 148 MPa，第三是 PMMA，模數為 124MPa，最低的還是 MB3，只有 110 MPa，比較圖 4-52 及圖 4-55，發現加入混合單體後，模數皆下降，這是由於 BMA 加入，使得 PBMA 的鏈段變多，導致模數下降。

圖 4-56 為添加混合單體系統骨水泥在 37°C 環境中硬化之後再利用 DMA 測試的損失模數的結果，我們一樣從圖中曲線的峰判斷各組成的玻璃轉移溫度，將其整理成表 4-14，PMMA 的玻璃轉移溫度 Tg 為 89.8°C，而 MB3 的 Tg 為 65°C，MB4 的 Tg 為 64°C，至於 MB5 在這裡只看到一個 Tg，在 41°C。比較圖 4-53 及圖 4-56，發現加入混合單體後，其玻璃轉移溫度皆較加入 MMA 時要來得低，原因和前面提到的一樣，由於 BMA 加入的量變多，使 PBMA 的鏈段增加，導致 Tg 下降。

圖 4-57~圖 4-72 為高分子粉末與單體反應經 DMA 測試完後的 sample 之 SEM 圖，由圖中可以看到，當單體與粉體混合完後，還是有部分的顆粒沒有完全被溶解。

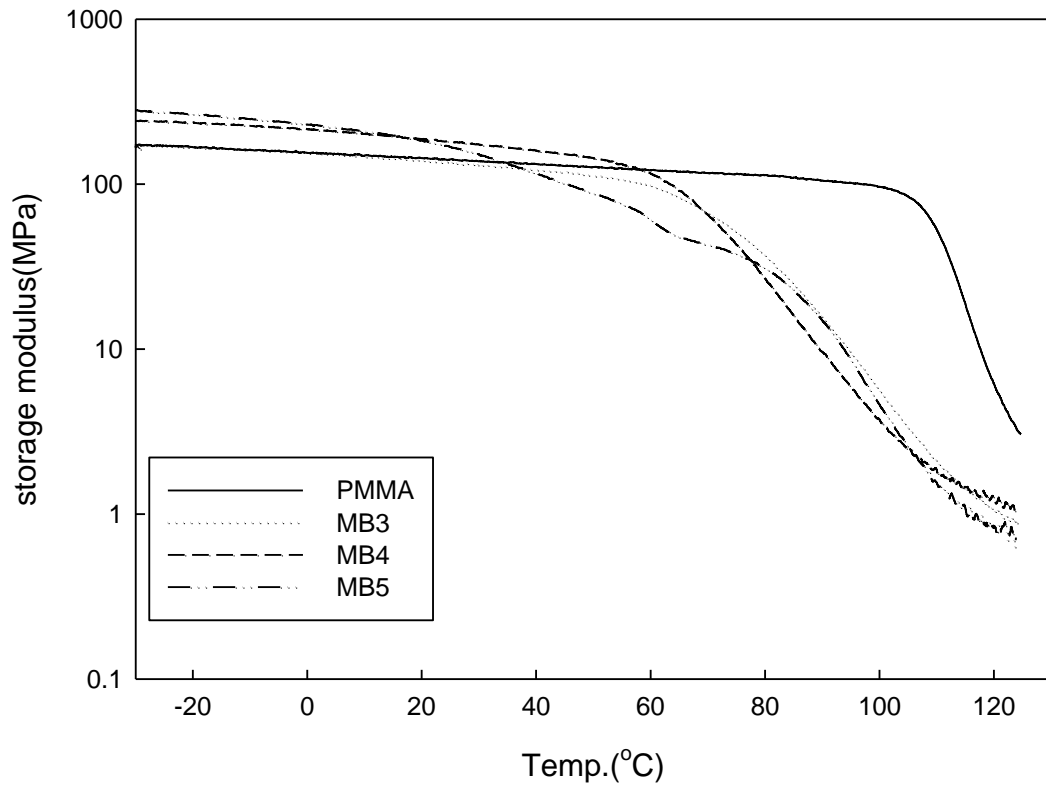


圖 4-51 MMA 系統骨水泥之 DMA 儲存模數

表 4-11 MMA 系統骨水泥在 25°C 及 37°C 之儲存模數(Pa)

MMA	25°C	37°C
PMMA	1.60±0.19 E8	1.51±0.17 E8
MB3	1.38±0.35 E8	1.19±0.22 E8
MB4	2.18±0.37 E8	1.99±0.34 E8
MB5	2.26±0.58 E8	1.71±0.45 E8

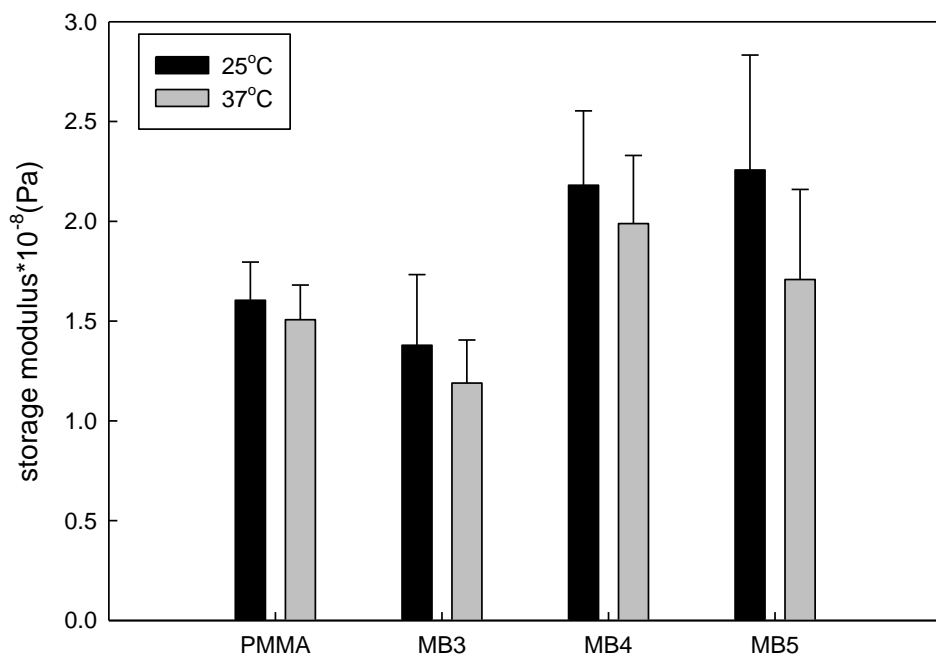


圖 4-52 MMA 系統骨水泥在 25°C 及 37°C 之儲存模數

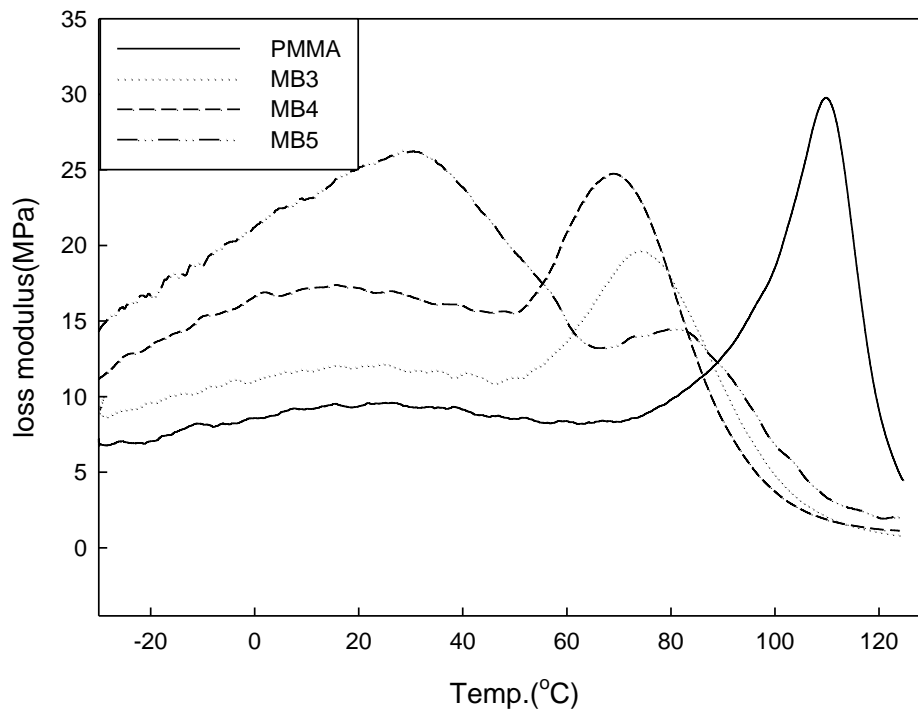


圖 4-53 MMA 系統骨水泥之 DMA 損失模數

表 4-12 MMA 系統骨水泥之玻璃轉移溫度

	玻璃轉移溫度(°C)
PMMA	103.7
MB3	74.2
MB4	69.2
MB5	30.06/81.39

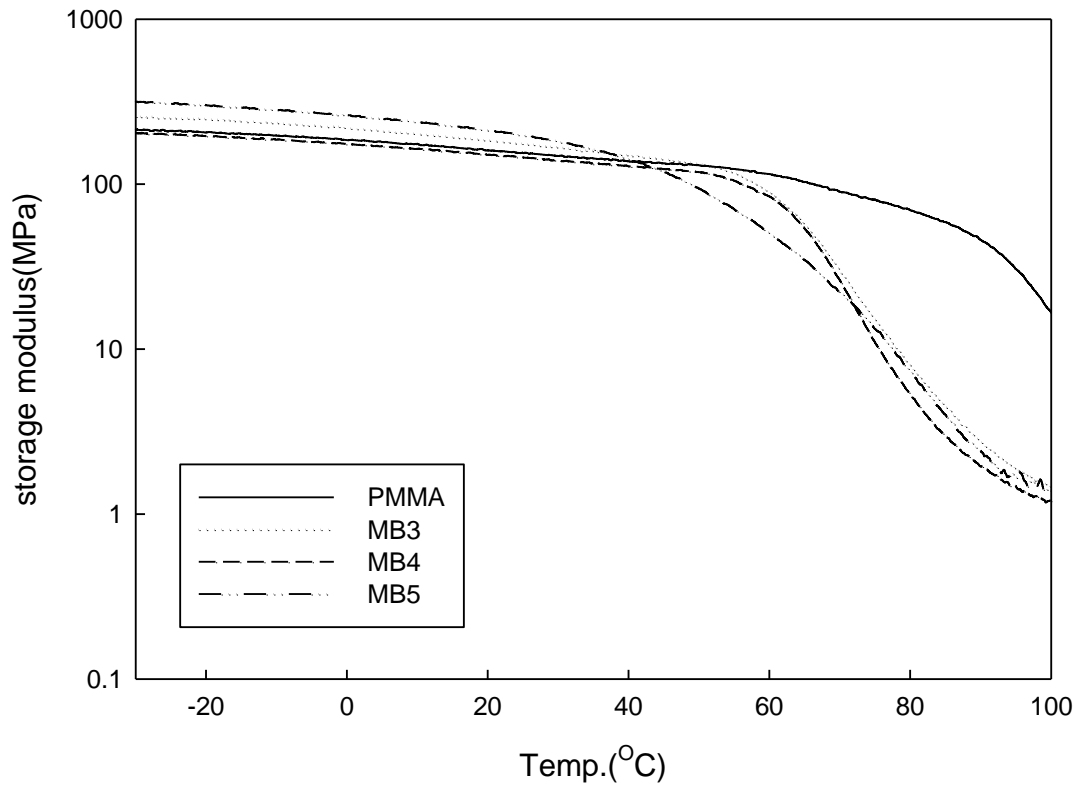


圖 4-54 混合單體系統骨水泥之 DMA 儲存模數

表 4-13 混合單體系統骨水泥在 25°C 及 37°C 之儲存模數(Pa)

50M50B	25°C	37°C
PMMA	1.33±0.21 E8	1.24±0.18 E8
MB3	1.28±0.48 E8	1.10±0.45 E8
MB4	1.65±0.19 E8	1.48±0.13 E8
MB5	2.25±0.28 E8	1.72±0.18 E8

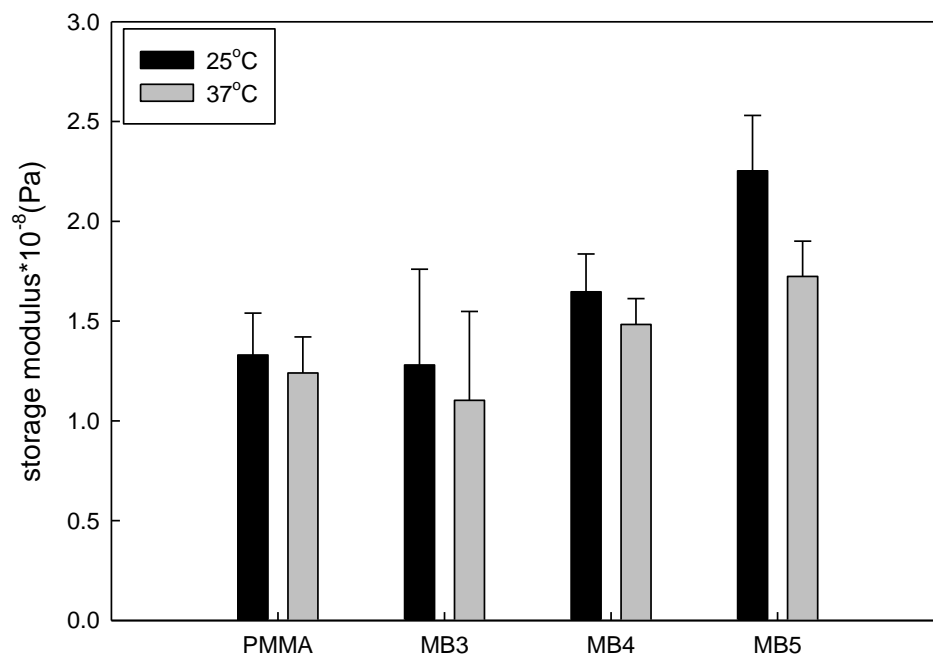


圖 4-55 混合單體系統骨水泥在 25°C 及 37°C 之儲存模數

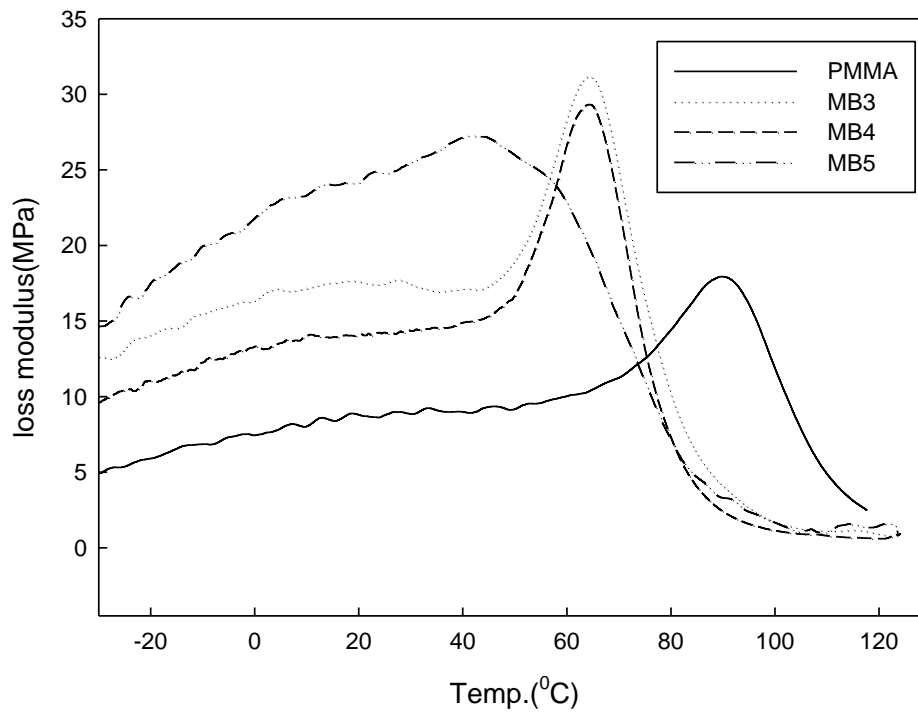


圖 4-56 混合單體系統骨水泥之 DMA 損失模數

表 4-14 混合單體系統骨水泥之玻璃轉移溫度

	玻璃轉移溫度(°C)
PMMA	89.8
MB3	64.8
MB4	64.5
MB5	41.4

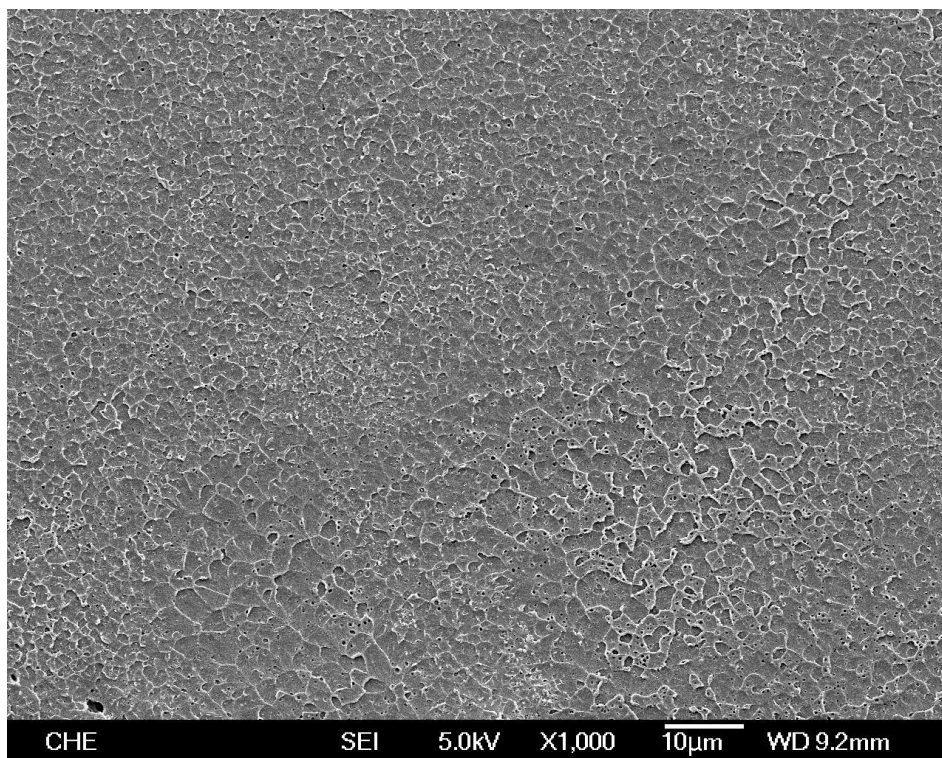


圖 4-57 PMMA+MMA 骨水泥之 SEM 圖(1000 倍)

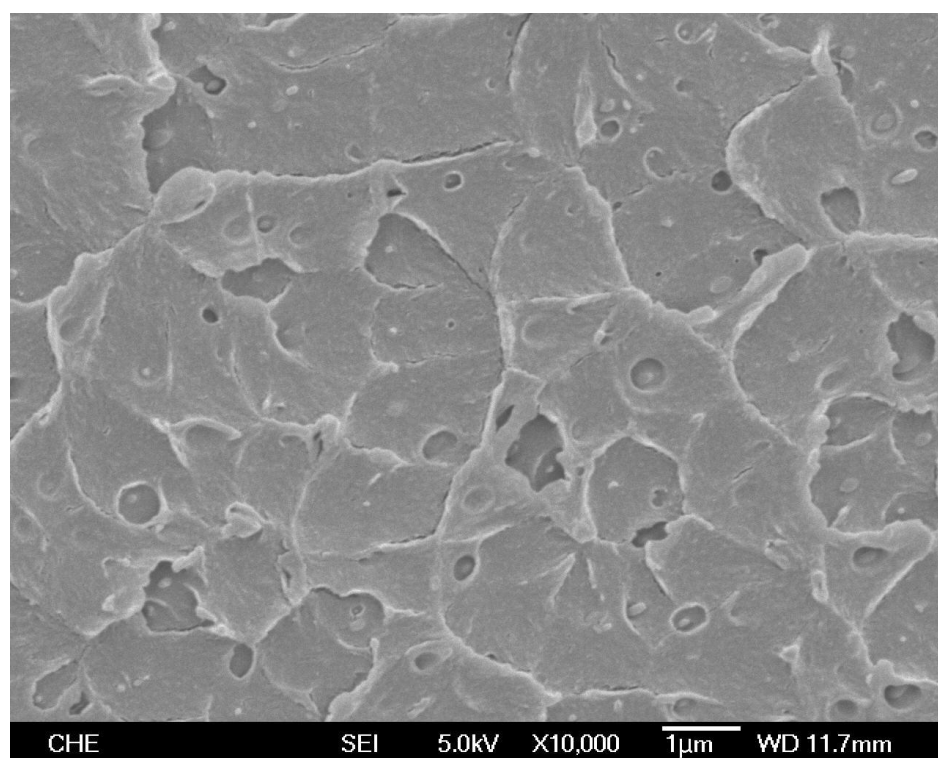


圖 4-58 PMMA+MMA 骨水泥之 SEM 圖(10000 倍)



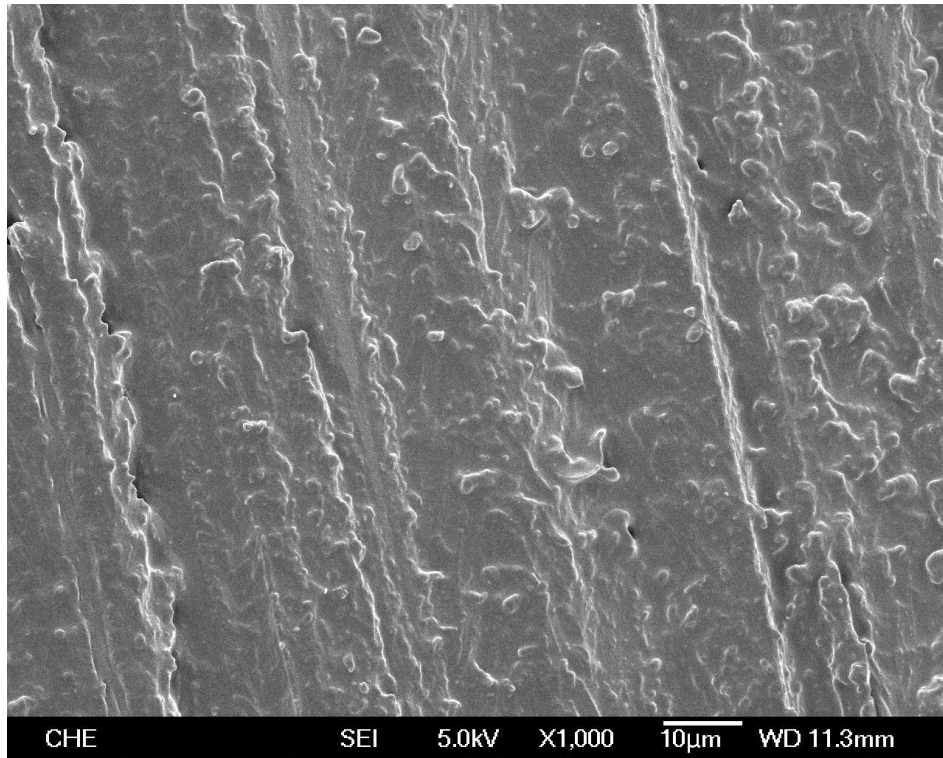


圖 4-59 MB3+MMA 骨水泥之 SEM 圖(1000 倍)

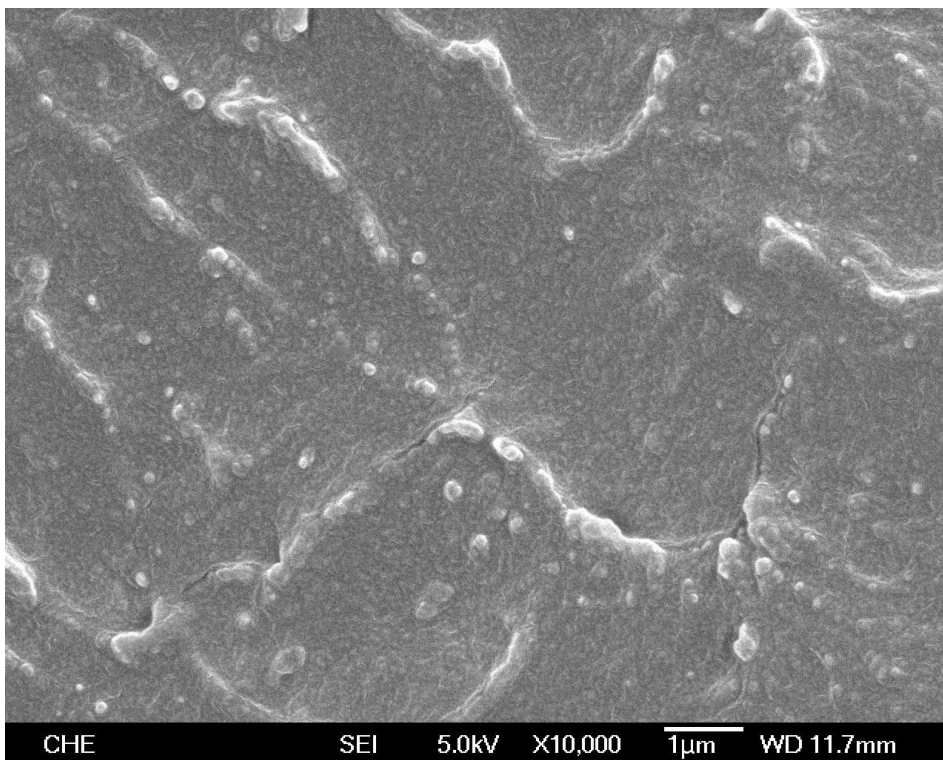


圖 4-60 MB3+MMA 骨水泥之 SEM 圖(10000 倍)

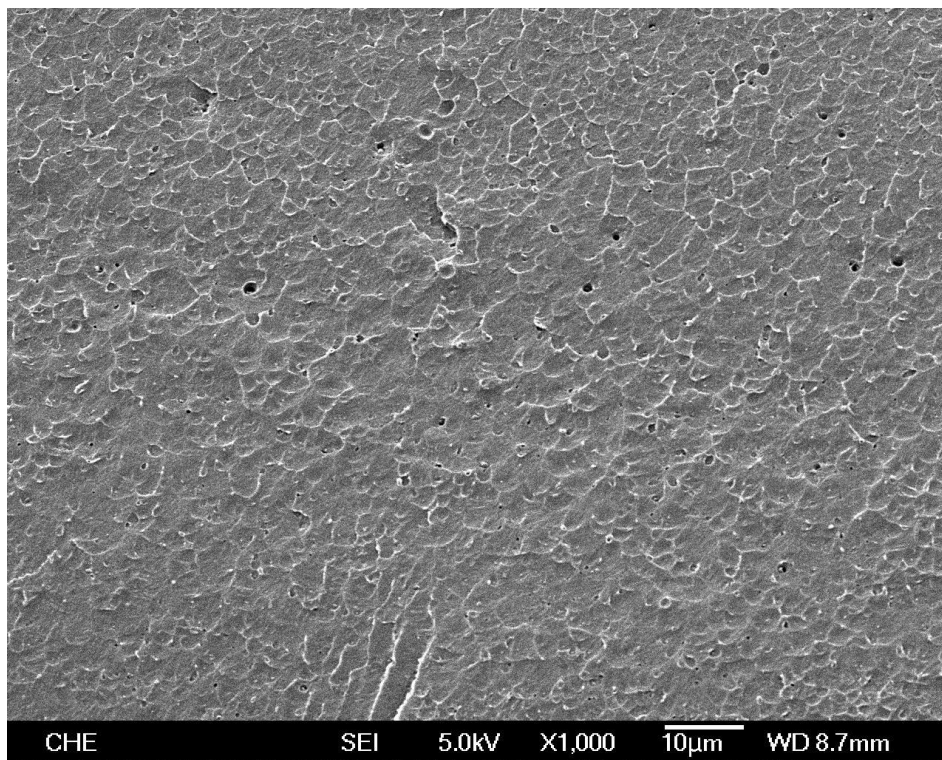


圖 4-61 MB4+MMA 骨水泥之 SEM 圖(1000 倍)

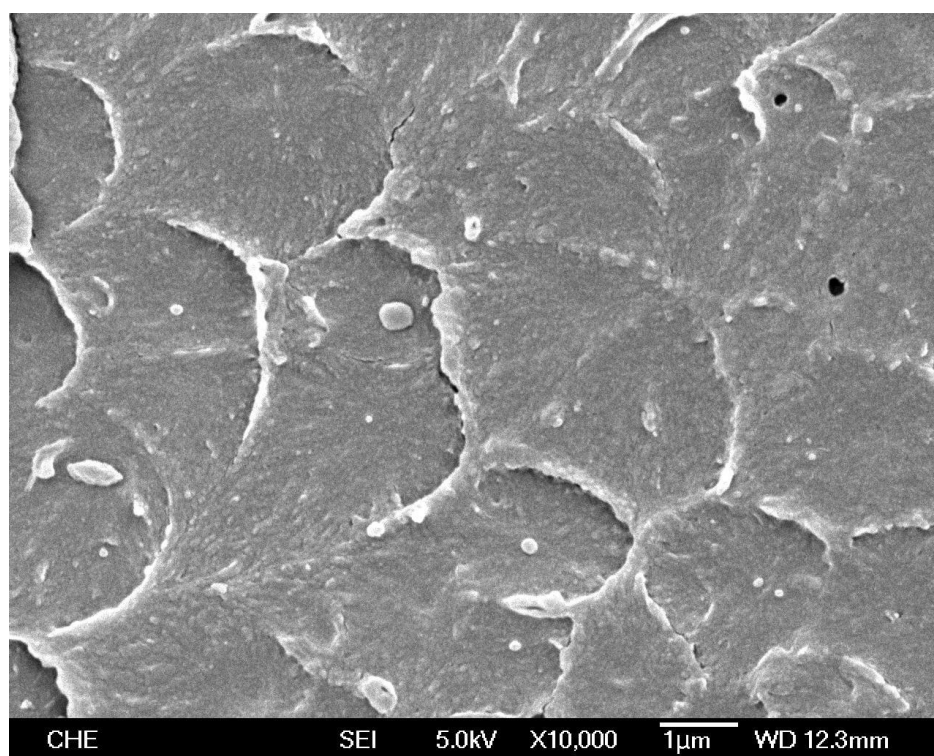


圖 4-62 MB4+MMA 骨水泥之 SEM 圖(10000 倍)

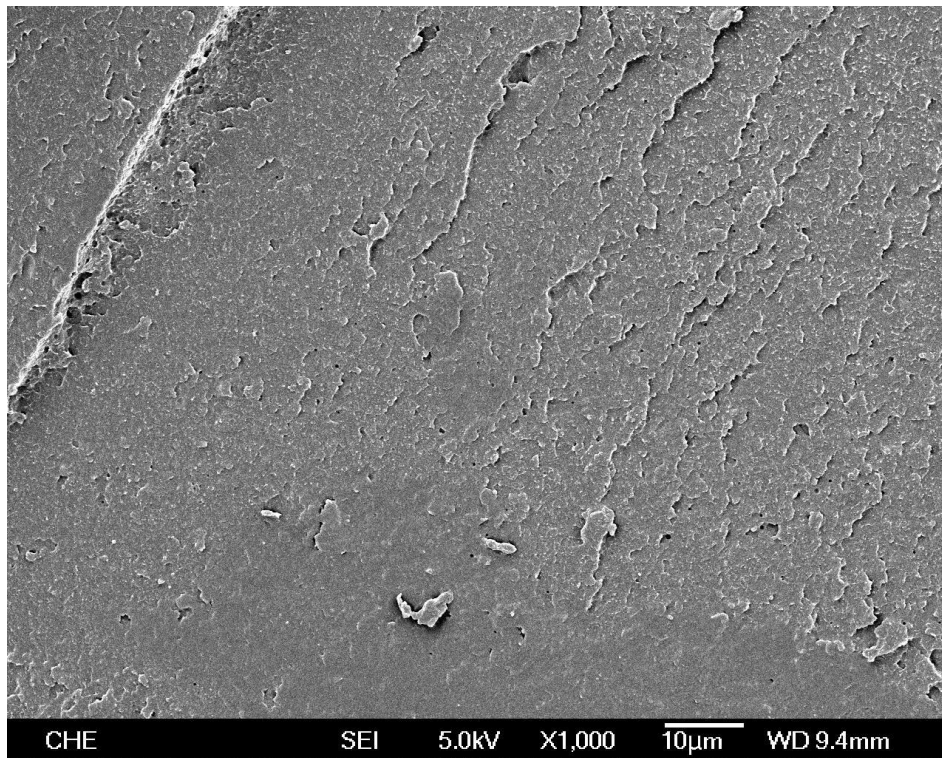


圖 4-63 MB5+MMA 骨水泥之 SEM 圖(1000 倍)

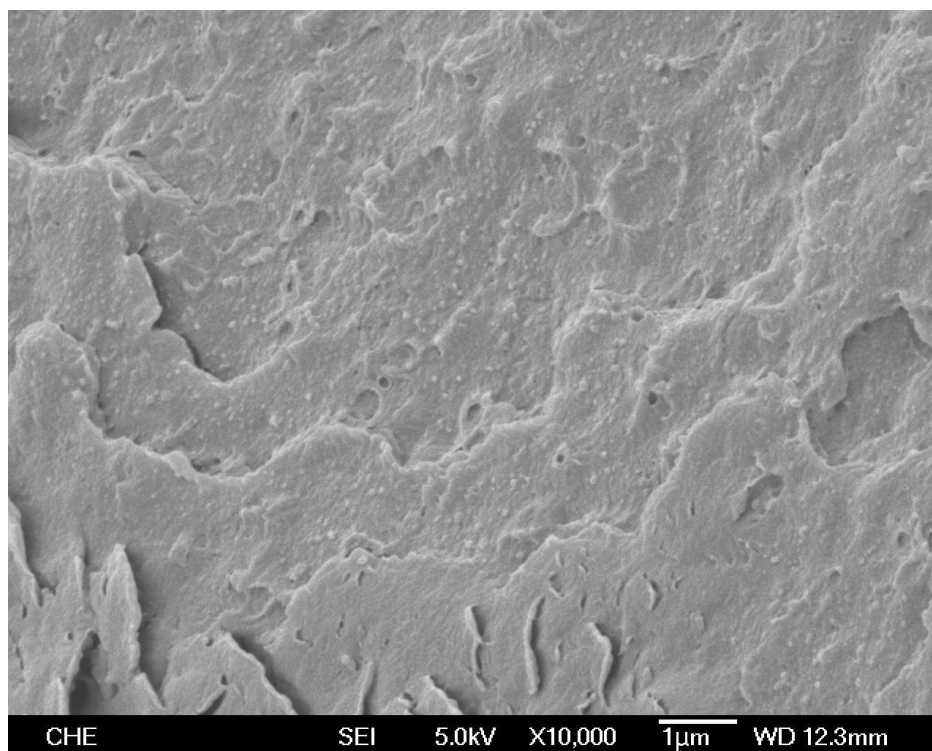


圖 4-64 MB5+MMA 骨水泥之 SEM 圖(10000 倍)

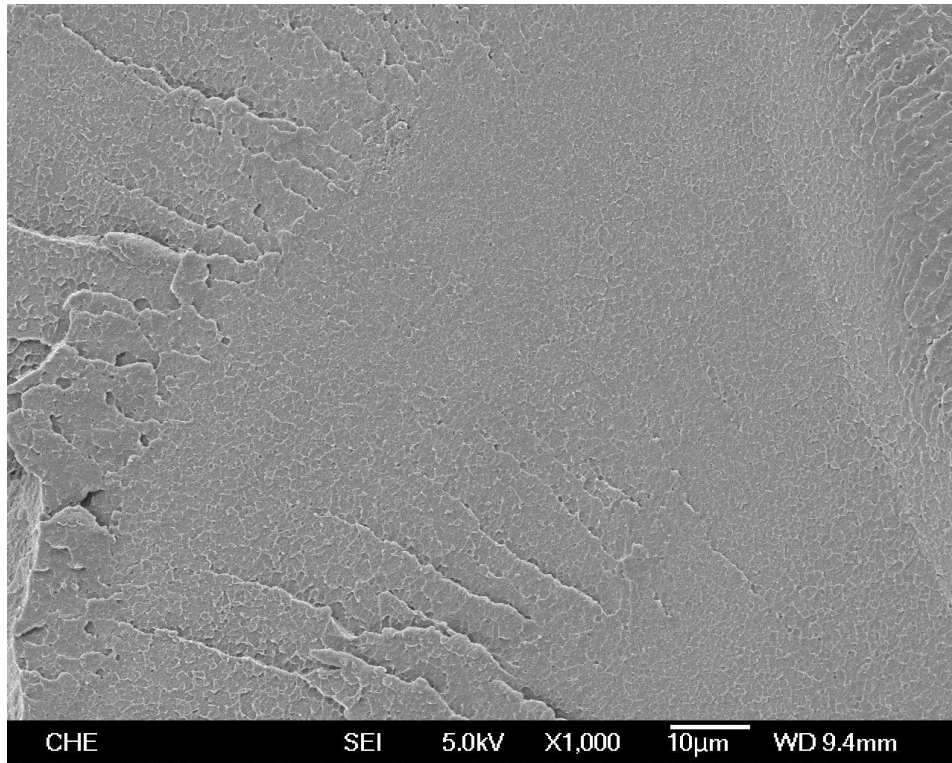


圖 4-65 PMMA+混合單體骨水泥之 SEM 圖(1000 倍)

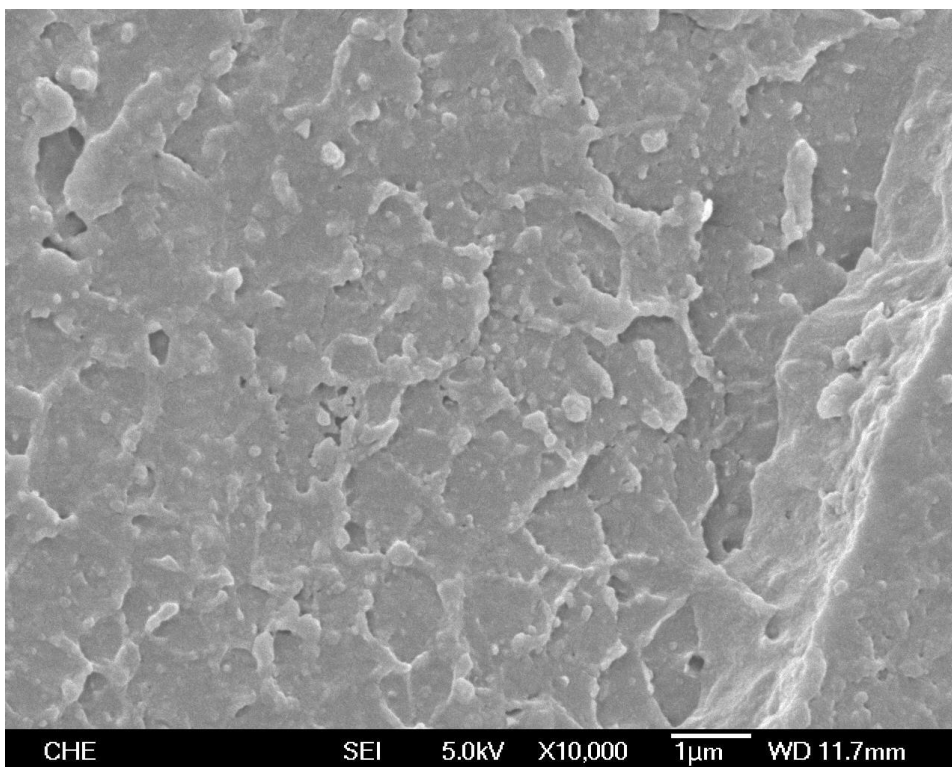


圖 4-66 PMMA+混合單體骨水泥之 SEM 圖(10000 倍)

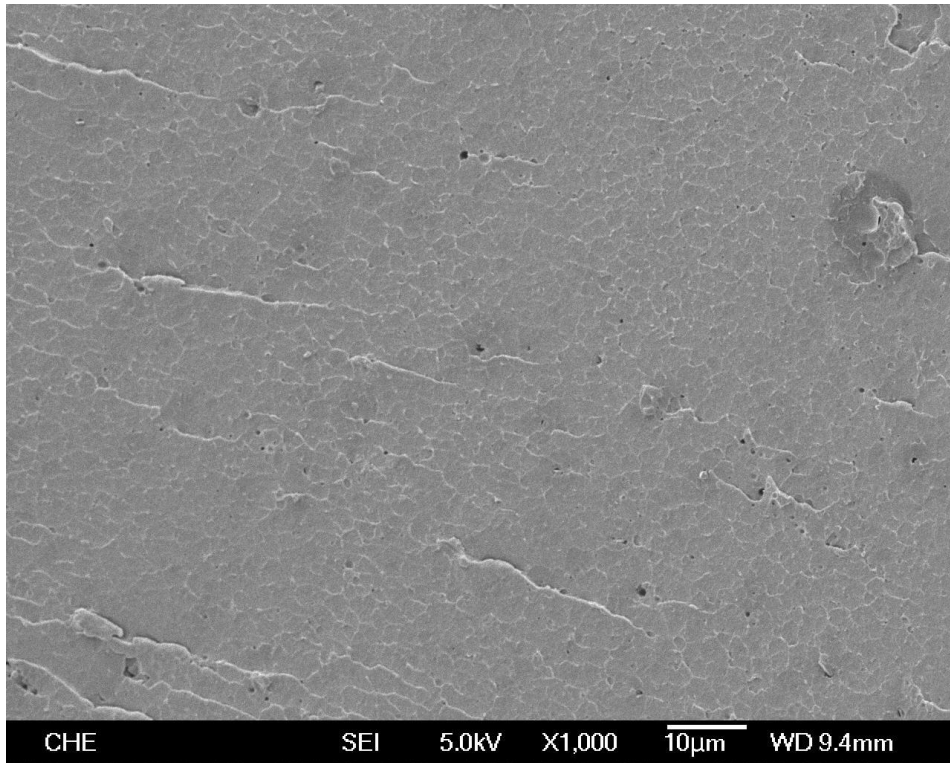


圖 4-67 MB3+混合單體骨水泥之 SEM 圖(1000 倍)

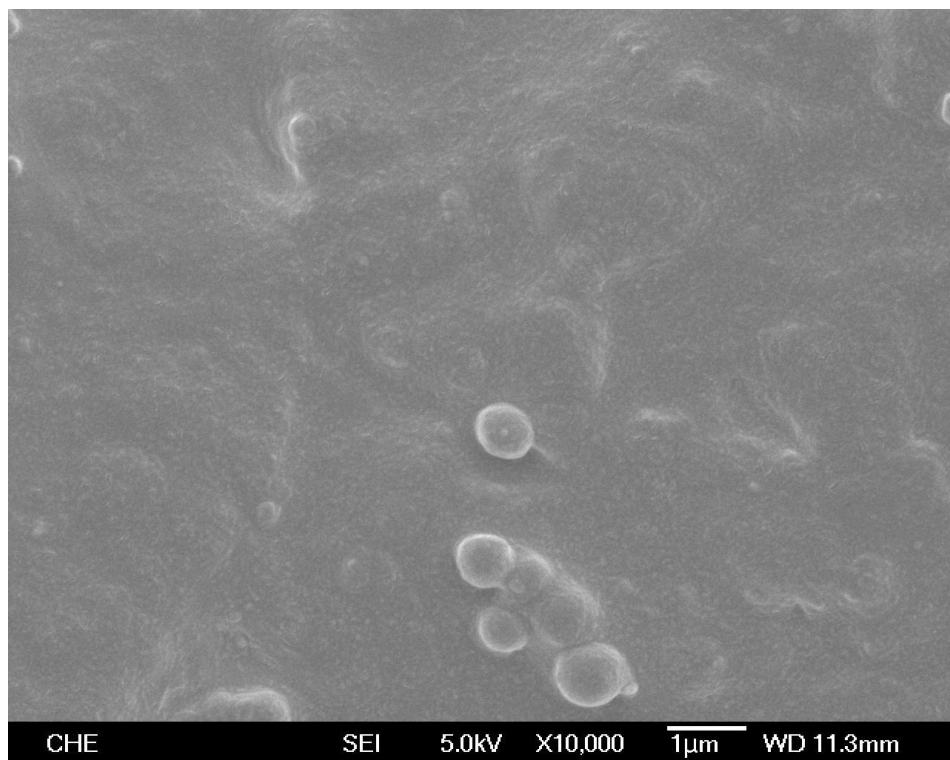


圖 4-68 MB3+混合單體骨水泥之 SEM 圖(10000 倍)

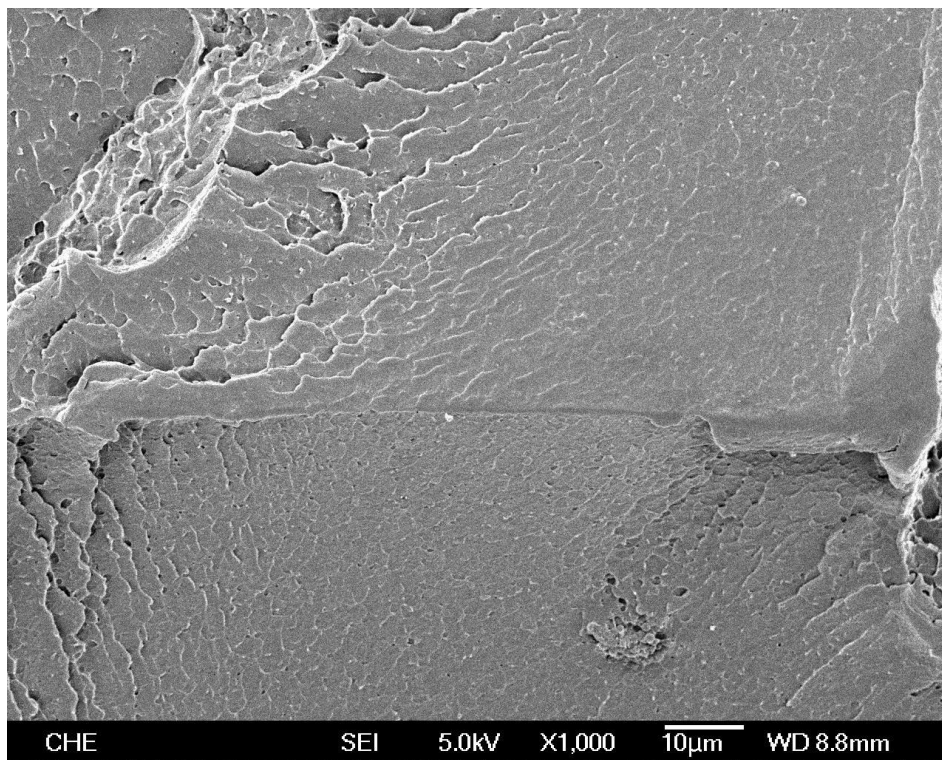


圖 4-69 MB4+混合單體骨水泥之 SEM 圖(1000 倍)

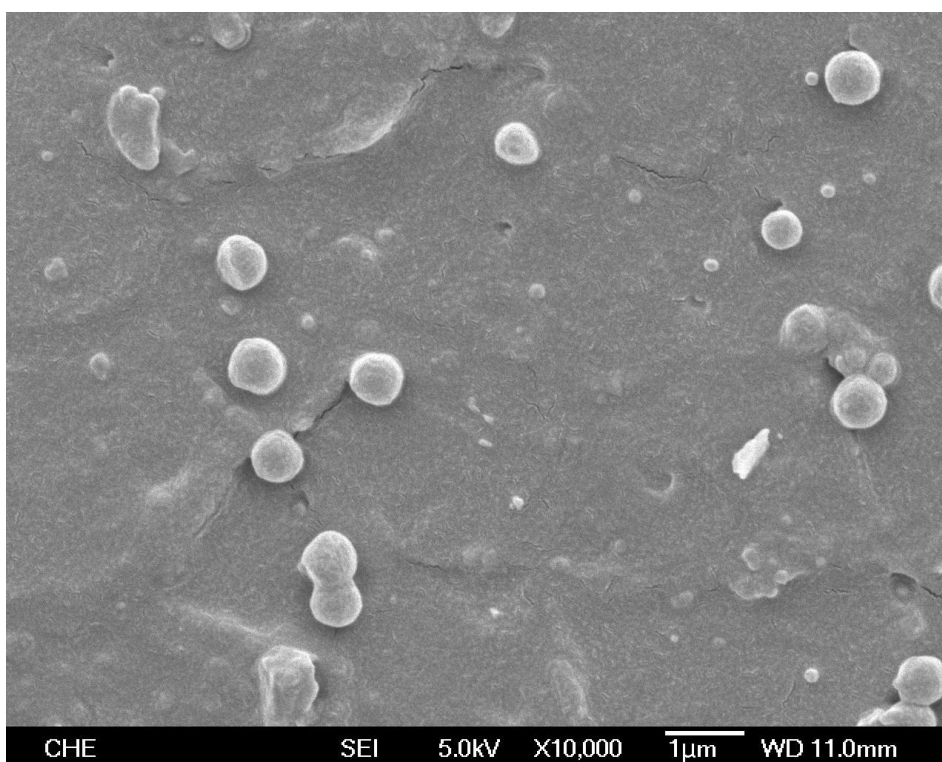


圖 4-70 MB4+混合單體骨水泥之 SEM 圖(10000 倍)

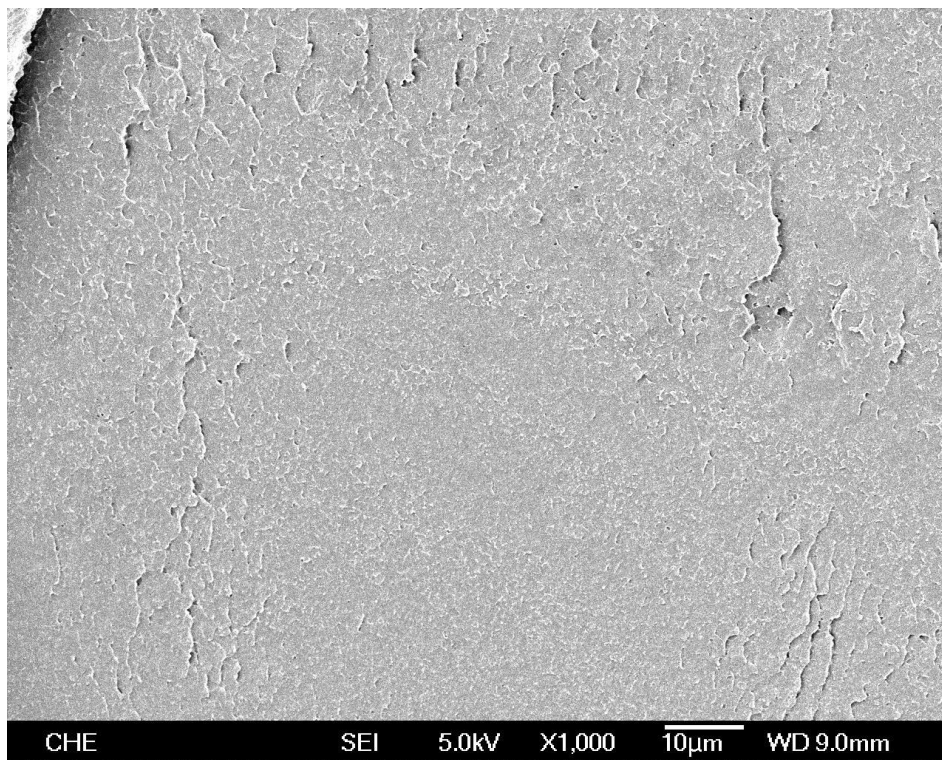


圖 4-71 MB5+混合單體骨水泥之 SEM 圖(1000 倍)

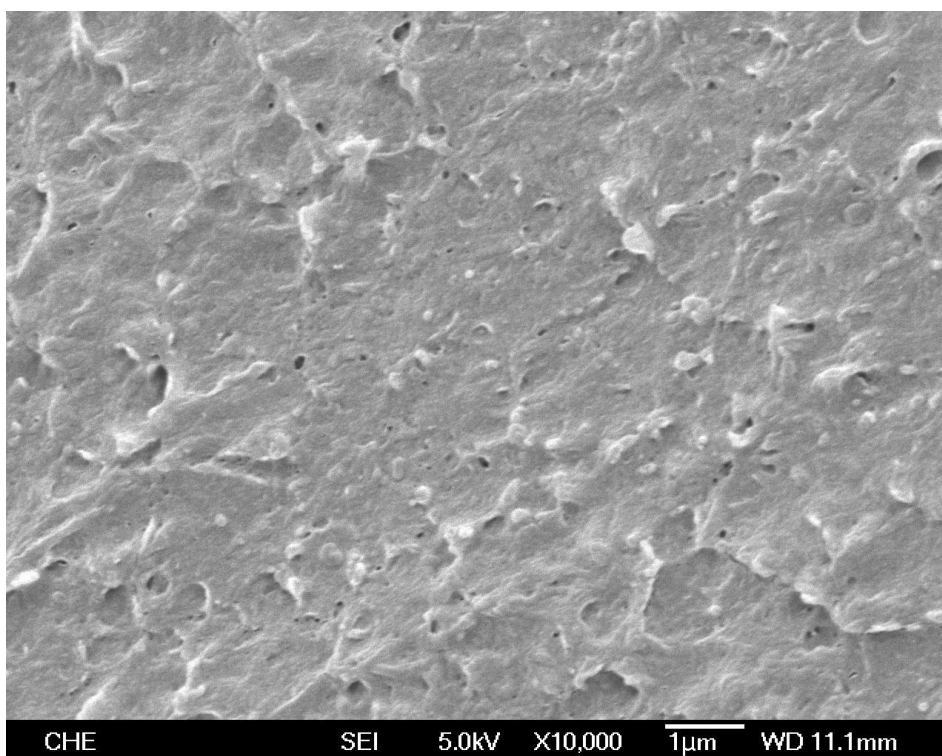


圖 4-72 MB5+混合單體骨水泥之 SEM 圖(10000 倍)

## 伍、結論

本實驗探討改變骨水泥中的粉體與單體，對於降低骨水泥放熱量及維持強度，發現如下：

1. 以無乳化劑乳化聚合法合成的顆粒粒徑分佈平均，且從 SEM 圖可看出顆粒都為圓形的微球，但 MB5 有結塊現象，可能和乾燥方法有關。
2. 由 DSC 圖中發現，單體 BMA 的自加速效應相較於 MMA 是不明顯的。
3. 以不同粒徑大小的顆粒做為骨水泥的粉體時，發現當粉體的顆粒越小，其轉化率越高。
4. 未添加加速劑時，起始反應溫度約在 60~70°C，加速劑的添加則可使起始反應溫度下降至 0~10°C。
5. 骨水泥聚合時的環境溫度升高對骨水泥硬化時間有加速的效應，最大聚合溫度也會隨環境溫度升高而提升。
6. 混合單體的添加會降低骨水泥的玻璃轉移溫度。

以共聚物做為骨水泥粉體時，發現如下：

1. 以共聚物 MB3 及 MB4 為粉體時，加入 MMA 單體其轉化率較低，而 MB5 轉化率在 90% 以上。



2. 共聚物 MB3 及 MB4，加入混合單體後，轉化率大幅上升，代表此兩種共聚物與混合單體能有效相容，使骨水泥反應更完全。
3. MB5 在加入混合單體後，雖然轉化率較加入 MMA 單體時低，但仍有 90% 的轉化率。
4. 以 MMA 為單體時，共聚物 MB3 及 MB4 在改變單體與粉體的比例後，能有效提升骨水泥的均勻度，使反應更完全而轉化率提升。
5. 共聚物在加入混合單體時，改變單體與粉體的比例後，轉化率沒有太大變動。
6. 共聚物與混合單體反應能降低骨水泥的最大聚合溫度，而 BMA 的加入會增加骨水泥的硬化時間。
7. 混合單體的添加會降低骨水泥的儲存模數，但使用共聚物做為粉體時，因兩者能有效相容而使骨水泥能在軟化點前維持一定強度。
8. 不論加入何種單體，共聚物 MB4 及 MB5 的機械強度比 PMMA 的機械強度高

## 陸、参考文献

1. J. Charnley, Anchorage of the femoral headprosthesis to the shaft of the femur, *J. Bone Jt. Surg.*, **42B**, 28 (1960).
2. J. Charnley, Acrylic cement in orthopaedic surgery, *J. Bone Jt. Surg.*, **46B**, 518 (1994).
3. A.K. Ray, S.J. Romine and A.M. Pankovich, Stabilization of Pathogenic Fractures with Acrylic Cement, *Clin. Orthop Press* (1993).
4. S.S. Hass, G.M. Brauer and G. Dickson, *J. Bone Joint*, **57A**, 380 (1975).
5. J. Charnley, *Acrylic Cement in Orthopaedic Surgery*, E.S. Livingstone, Edinburgh (1970).
6. Klaus-Dieter Kühn, *Bone Cements*, Springer, (2000).
7. E.J. Harper, J.C. Behiri, W. Bonfield, Flexual and fatigue properties of a bone cement based upon polyethylmethacryate and hydroxyapatite, *J. Mat. Sci.: materials in medicine*, **6**, 799 (1995).
8. A. Borzacchiello, L. Ambrosio, L. Nicolais, E.J. Harper, K.E. Tanner, W. Bonfield, Isothermal and non-isothermal polymerization of a new bone cement, *J. Mat. Sci.: materials in medicine*, **9**, 317 (1998).
9. A. Borzacchiello, L. Ambrosio, L. Nicolais, E.J. Harper, K.E. Tanner, W. Bonfield, Comparison between the polymerization behavior of a new bone cement and a commercial one: modeling and in vitro analysis, *J. Mat. Sci.: materials in medicine*, **9**, 835 (1998).
10. M.J. Dalby, L. Di Silvio, E.J. Harper, W. Bonfield, In vitro adhesion and biocompatibility of osteoblast-like cells to poly(methylmethacrylate) and poly(ethylmethacrylate) bone cements., *J. Mat. Sci.: materials in medicine*, **13**, 311 (2002).

11. P.A. Revell, M. Braden, M.A.R. Freeman, Review of the biological response to a novel bone cement containing poly(ethyl methacrylate) and n-butyl methacrylate, *Biomaterials*, **19**, 1579 (1998).
12. 呂常興，壓克力系骨水泥之改良，碩士論文，國立台灣工業技術學院纖維及高分子工程技術研究所(1995)。
13. 廖志豪，有機黏土改質壓克力系骨水泥基材研究，碩士論文，東海大學化工所(2005)。
14. A. Castaldini, A. Cavallini, Setting properties of bone cement with added synthetic hydroxyapatite, *Biomaterials*, **6**, 55 (1985).
15. T.N. Gerhart, A.A Renshaw, R.L. Miller, R.J. Noecker. and W.C. Hayes, In vivo histologic and biomechanical characterization of a biodegradable particulate composite bone cement, *Journal of Biomedical Materials Research*, **23**, 1 (1989).
16. Y.K Liu. and J.B. Park, Bone-particle-impregnated bone cement: an in vivo weight-bearing study, *Journal of Biomedical Materials Research*, **25**, 141 (1991).
17. Y.K Liu. and J.B. Park, Inorganic bone and demineralized bone matrix impregnated bone cement: A preliminary in vivo study, *Journal of Biomedical Materials Research*, **27**, 277 (1993).
18. J.M. Yang, C.S. Lu, Y.G. Hsu., Effect of tri-calcium phosphate, hydroxyethyl methacrylate and ethylene glycol dimethacrylate on the mechanical properties of acrylic bone cement, *Die Angewandate Makromolekulare Chemie*, **245**, 49 (1997).
19. M.D. Vlad, E.V. S\_indilar, M.L. Marinoso , I. Poata , R. Torres, J. Lopez, M. Barraco, E. Fernandez, Osteogenic biphasic calcium

- sulphate dihydrate/iron-modified  $\alpha$ -tricalcium phosphate bone cement for spinal applications: In vivo study, *Acta Biomaterialia*, **6**, 607–616, (2010)
20. J.M. Yang, Polymerization of acrylic bone cement using differential scanning calorimetry, *Biomaterials*, **18**, 1293 (1997).
  21. J.M. Yang, H.M. Li, M.C. Yang, C.H. Shih, Characterization of acrylic bone cement using dynamic mechanical analysis, *Journal of Biomedical Materials Research*, **48**, 52 (1999).
  22. K. Ishihara, H. Arai, N. Nakabayashi, Adhesive bone cement containing hydroxyapatite particle as bone compatible filler, *Journal of Biomedical Materials Research*, **26**, 937 (1992).
  23. M. Otsuka, M. Sawada, Y. Matsuda, T. Nakamura and T. Kokubo, Antibiotic delivery system using bioactive bone cement consisting of Bis-GMA/TEGDMA resin and bioactive glass ceramics, *Biomaterials*, **18**, 1559 (1997).
  24. W.R. Walsh, M.J. Svehla, J. Russell, M. Saito, T. Nakashima, Cemented fixation with PMMA or Bis-GMA resin hydroxyapatite cement: effect of implant surface roughness, *Biomaterials*, **25**, 4929 (2004).
  25. Tadashi Tsukeoka, Masahiko Suzuki, Chikara Ohtsuki, Atsushi Sugino, Yoshikazu Tsuneizumi, Jin Miyagi, Kouichi Kuramoto, Hideshige Moriya, Mechanical and histological evaluation of a PMMA-based bone cement modified with g-methacryloxypropyltrimethoxysilane and calcium acetate, *Biomaterials*, **27**, 3897–3903 (2006)
  26. MC Rusu, DL Rusu, M Rusu, and IC Ichim, Properties of acrylic bone cements modified with poly(butyl methacrylate), *journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **12**, 339 (2010)
  27. J.M. Yang, Study of polymerization of acrylic bone cement: effect of

- HEMA and EGDMA, *Journal of Biomedical Materials Research*, **43**, 54 (1998).
28. J.M Yang., P.Y. Huang, M.C. Yang, S.K. Lo, Effect of MMA-g-UHMWPE grafted fiber on mechanical properties of acrylic bone cement, *Journal of biomedical materials research*, **38**, 361 (1997)
29. J.M. Yang, C.S. Lu, Y.G. Hsu, C.H. Shih, Mechanical properties of acrylic bone cement containing PMMA-SiO<sub>2</sub> hybrid sol-gel material, *Journal of Biomedical Materials Research*, **38**, 143 (1997).
30. 林博中，PMMA/膨潤土奈米複合材料之至倍及其在骨水泥之應用，碩士論文，淡江大學化學工程所(2001)。
31. H. A. Samad and M. Jaafar, Effect of Polymethyl Methacrylate(PMMA) Powder to Liquid Monomer (P/L) Ratio and Powder Molecular Weight on the Properties of PMMA Cement, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*,**48**:544-560(2009).
32. T.Liptakova, H. Lelovics, and L. Necas, Variations of temperature of acrylic bone cements prepared by hand and vacuum mixing during their polymerization, *Acta of Bioengineering and Biomechanics*, Vol. **11**, No.3(2009)
33. M. Iida, K. Furuya, S. Kawachi, E. Masuhara, J. Tarumi., New improved bone cement (MMA-TBB), *Clinical orthopaedics and related research*, **100**, 279 (1974).
34. Ture Kindt-Larsen, Lydia D. thomsen, Bone Cement, *United states patent-Patent* NO. 4910259, Mar. 20, 1990.
35. Puska Mervi A., Kokkari Anne K., Narhi Timo O., Vallittu Pekka K., Mechanical properties of oligomer-modified acrylic bone cement, *Biomaterials*, **24**, 417 (2003).

36. Drahoslav Lim, David Arthur Gough, Andrea M. Rourke, Polymers from Vinylic Monomer(s) Peroxide and Amines, *United states patent-Patent* NO. US6348429B1, Feb. 19, 2002.
37. W. H. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 2548 (1929).
38. 杜逸虹，*聚合體學*，(1978)。
39. E. Charles, Jr. Carraher, *Polymer Chemistry*, (2000).
40. George Odian, *Principles of polymerization*, (1970).
41. ASTM designation F451-86. Standard Specification for Acrylic Bone Cement.
42. T. RAMANATHAN, H. LIU, L.C. BRINSON, Functionalized SWNT/Polymer Nanocomposites for Dramatic Property Improvement, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, **43**, 2269 (2005).
43. I-Kuan Yang, Chi-Cheng Hu, Preparation and rheological characterization of poly(n-butyl methacrylate)/montmorillonite composites, *European Polymer Journal*, **42**, 402 (2006).
44. P. J. Flory, *Principles of polymer chemistry*, (1953).
45. T. Matsumoto and A. Ochi, *Kobunshi Kagaku*, **22**, 481 (1965)
46. M. Arai, K. Arai and S. Saito, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 3655 (1979).
47. M. Arai, K. Arai and S. Saito, *ibid.*, **18**, 2811 (1980).
48. D. Munro, A. R. Goodall, M. C. Wilkinson, K. Randle and J. Hearn, *J. Colloid Surface Sci.*, **1**, 1 (1979).
49. G. W. Ceska, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 427 (1974).

50. Z. Shen., *Synth. Rubber Ind.*, **4**, 248 (1987).
51. M. S. Juang and I. M. Krieger, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**,2089 (1976).
52. R. H. Ottewill and J. N. Shaw, *Kolloid-Z. Z. Polym.*, 215, 161 (1966).
53. R. M. Fitch and C. H. Tsai, *Polym. Colloids, Plenum press*, New York (1971).
54. R. M. Fitch, *Br. Polym. J.*, 5, 467 (1973).
55. J. W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho and R. H. Ottewill, *Brit. Polym. J.*,**5**, 347 (1973).
56. A.R. Goodall, M.C. Wilkinson, J. Hearn, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **15**, 2193 (1977)
57. F.K. Hansen, J. Ugelstad, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **17**, 3033 (1979)
58. Brandrup, J./Immergut, E. H./Grulke, Eric A.,*Polymer handbook*(1999)
59. 薛東益，壓克力骨水泥之改質，碩士論文，私立東海大學化學工程研究所(2007)。

# 柒、附錄

## 附錄一

以下圖為以無乳化劑乳化聚合法所製成的 PMMA 及共聚物顆粒的 GPC 圖形，圖 7-2 為商用 PMMA(Sigma-Aldrich 所提供)的 GPC 圖形。

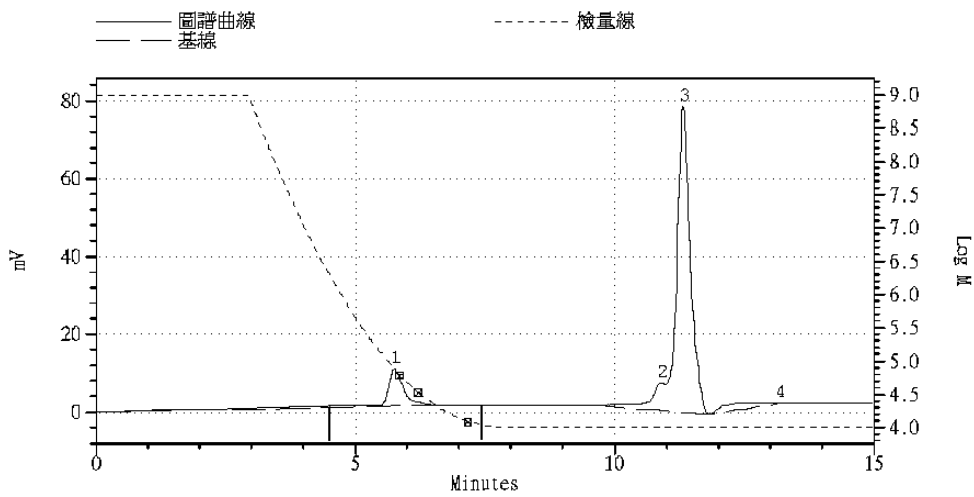


圖 7-1 1µmPMMA 之分子量曲線

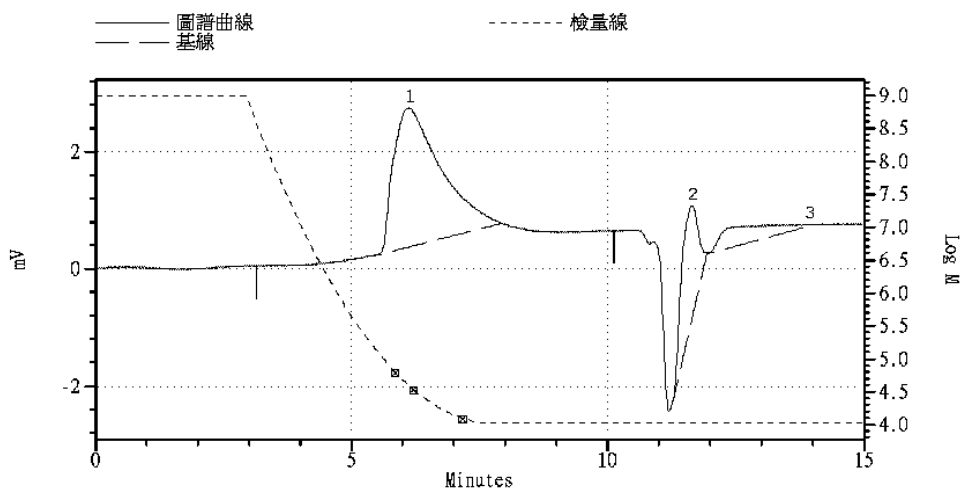


圖 7-2 61µmPMMA 之分子量曲線



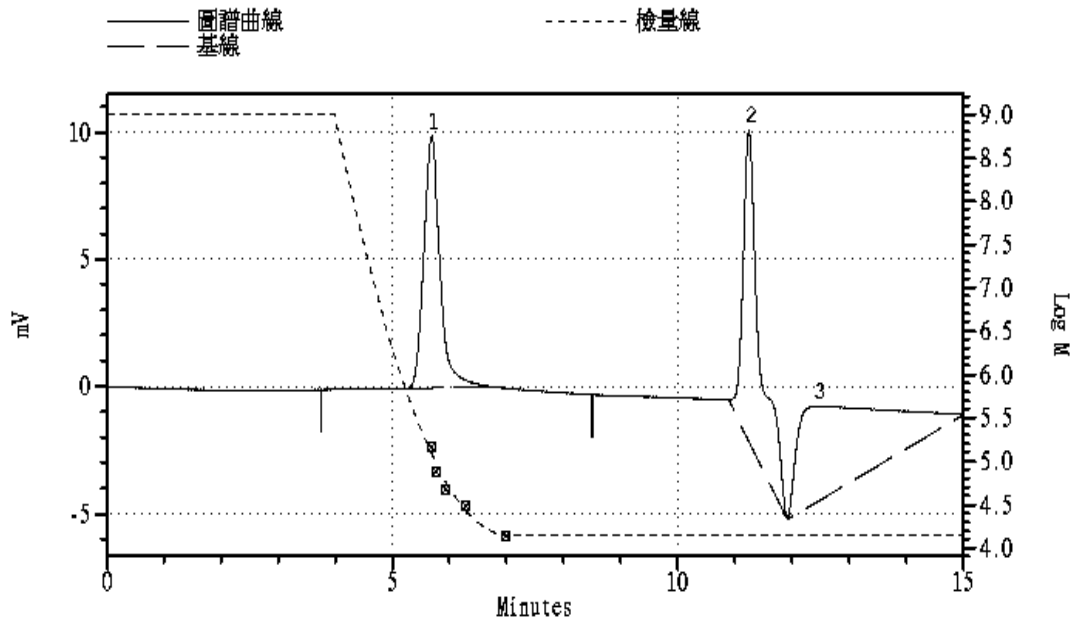


圖 7-3 MB3 分子量曲線圖

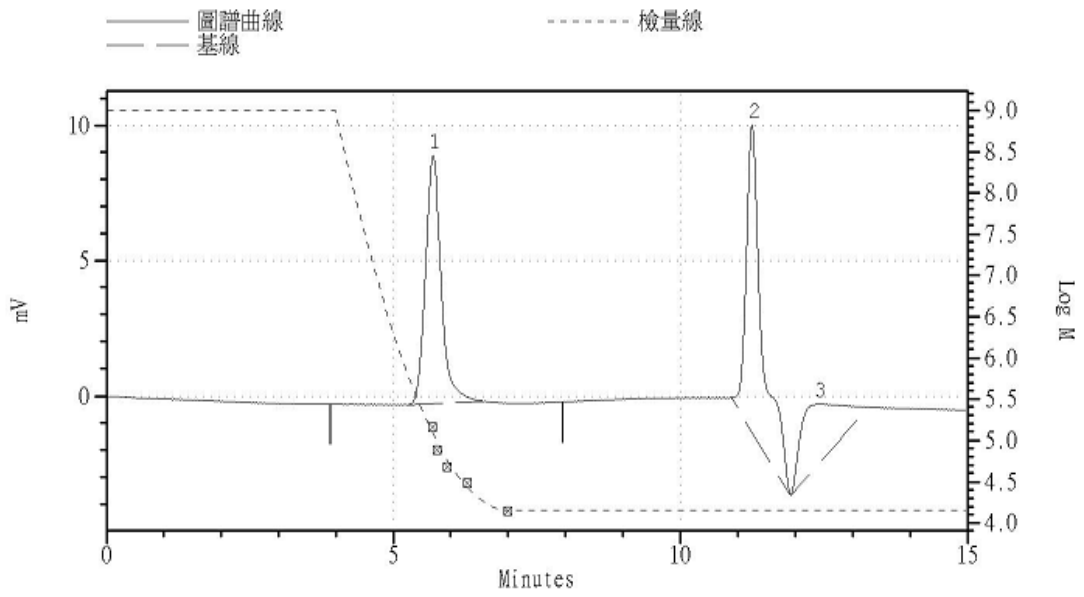


圖 7-4 MB4 分子量曲線圖

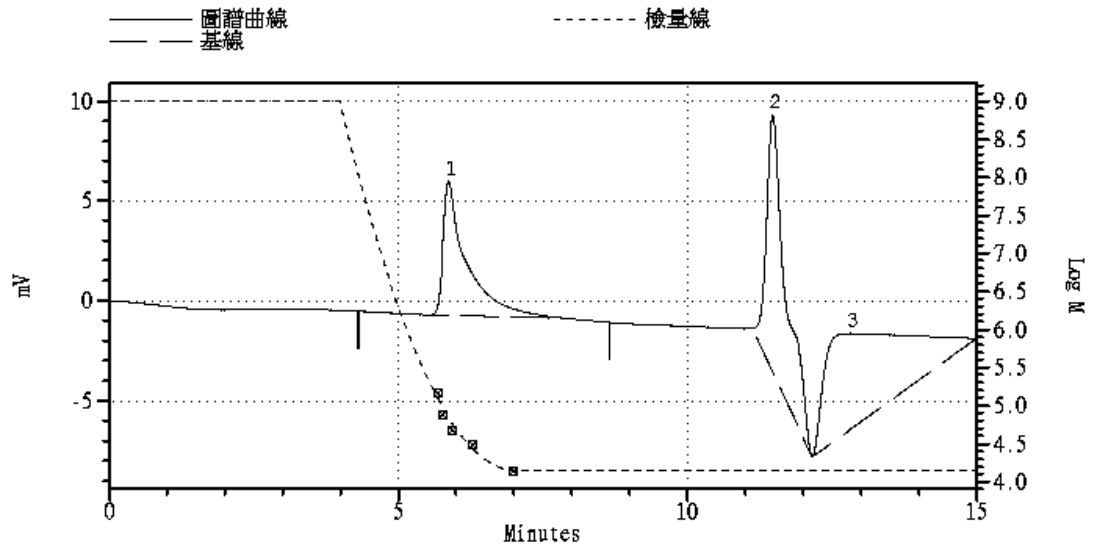


圖 7-5 MB5 分子量曲線圖

## 附錄二

Simplex 公司所生產壓克力系骨水泥，其粉末材料為 PMMA，我們將其以商用配方混合後，在 37°C 下硬化，並以 SEM 觀察其斷面，將其 SEM 圖列於下。

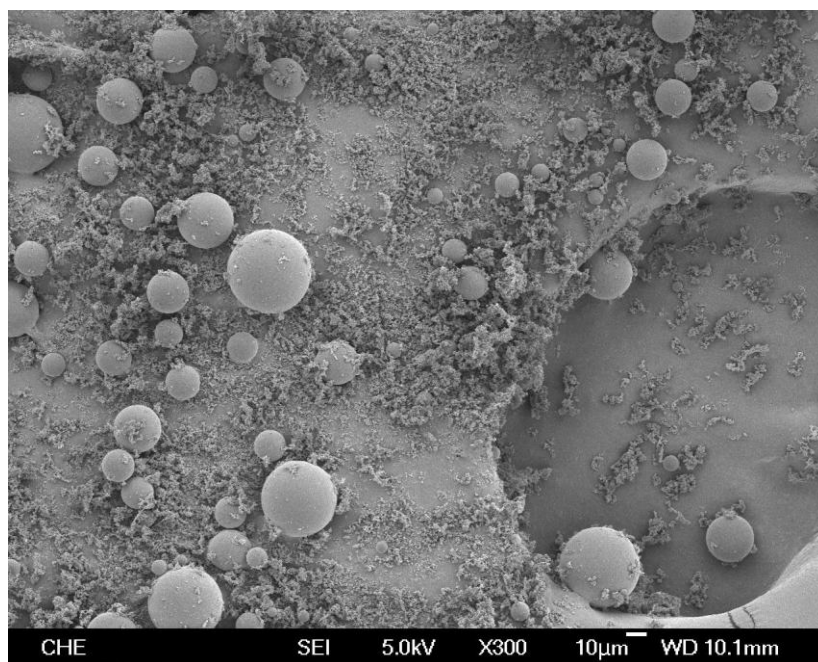


圖 7-6 Simplex 公司骨水泥粉末之 SEM 圖(300 倍)

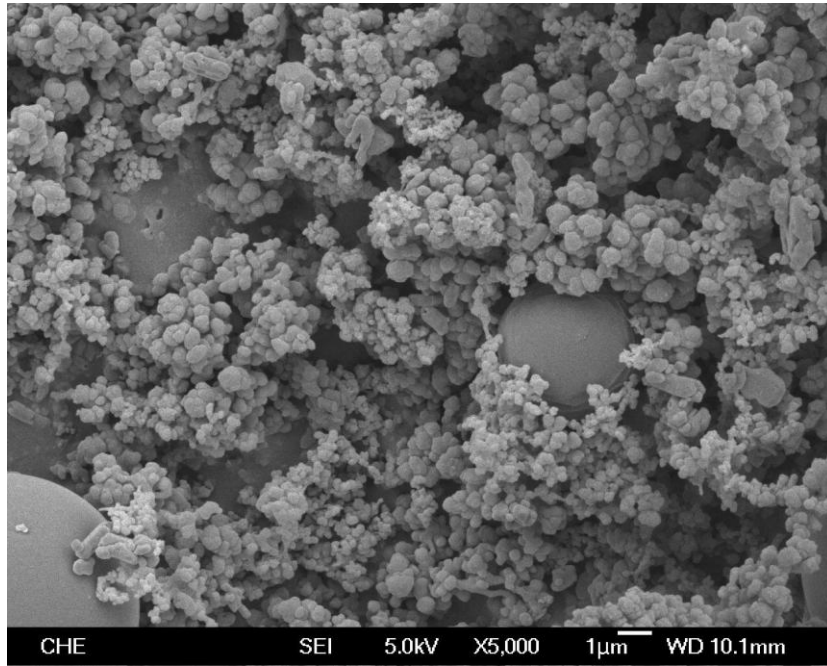


圖 7-7 Simplex 公司骨水泥粉末之 SEM 圖(5000 倍)

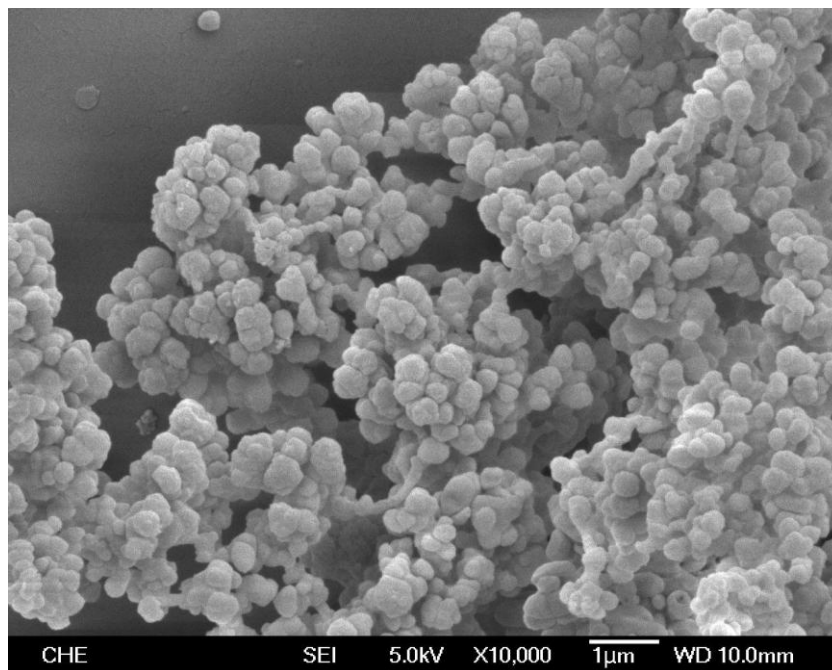


圖 7-8 Simplex 公司骨水泥粉末之 SEM 圖(10000 倍)

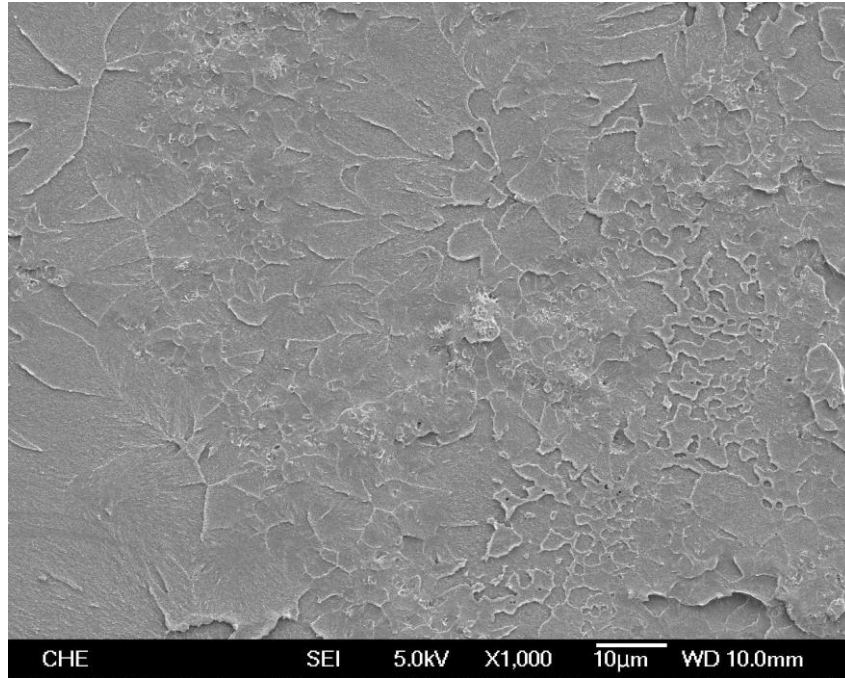


圖 7-9 商用粉末+MMA 在 37°C 下硬化後之 SEM 圖(1000 倍)

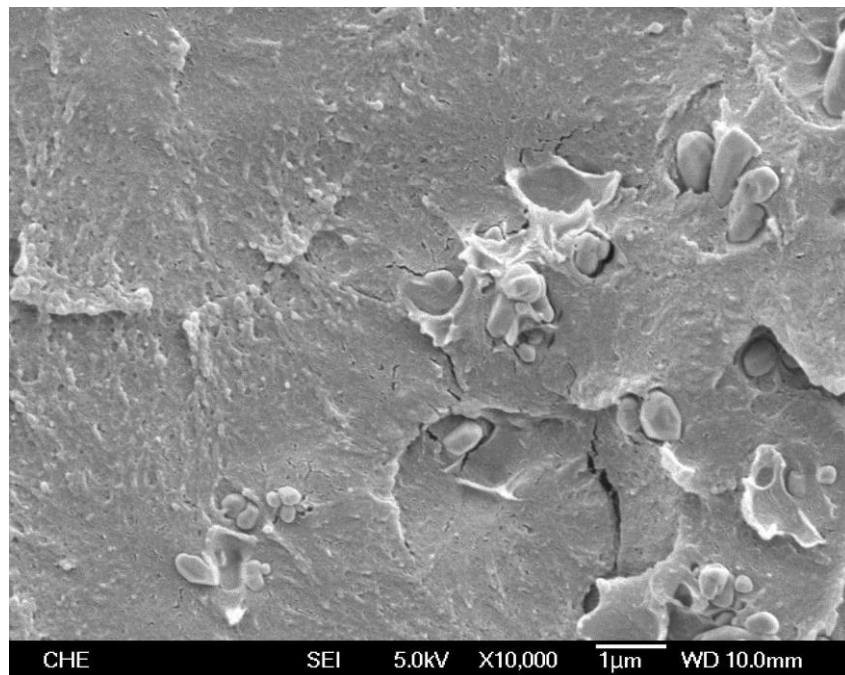


圖 7-10 商用粉末+MMA 在 37°C 下硬化後之 SEM 圖(10000 倍)

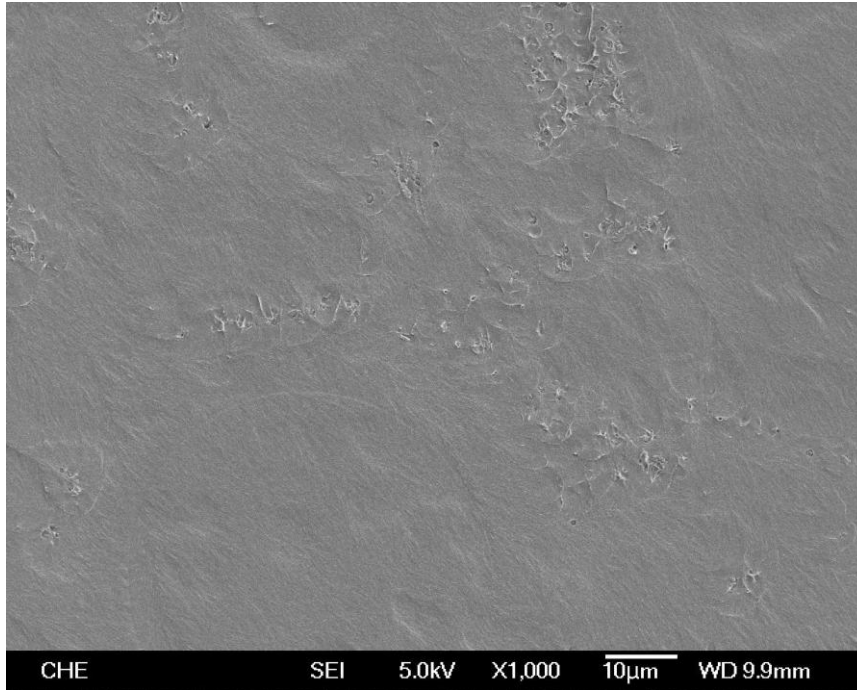


圖 7-11 商用粉末+混合單體在 37°C 下硬化後之 SEM 圖(1000 倍)

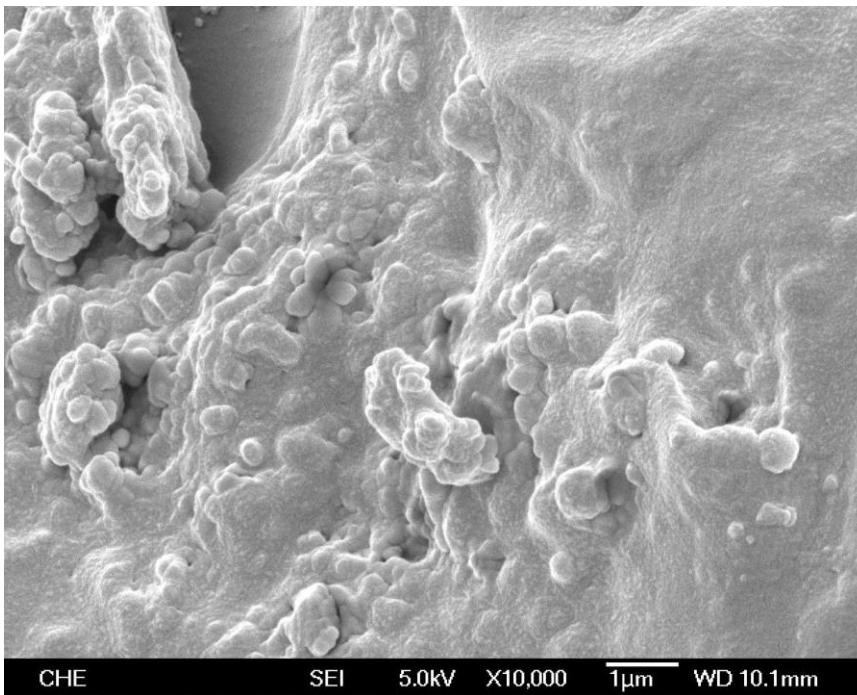


圖 7-12 商用粉末+混合單體在 37°C 下硬化後之 SEM 圖(10000 倍)