

修士論文

平成 28 年度

積層型繊維強化 PBS-HAp 複合材料の
力学的特性に関する研究

三重大学大学院工学研究科博士前期課程

機械工学専攻

生体システム工学研究室

覺田 聖

— 目 次 —

第 1 章 緒言	1
第 2 章 理論	3
2-1. 生分解性樹脂	3
2-1-1. 医療材料としての生分解性樹脂	3
2-1-2. 生分解性樹脂の種類	4
2-1-3. 分解形式	5
2-1-3(a). 初期加水分解機構	5
2-1-3(b). 後期加水分解機構	8
2-1-4 種々のパラメータの影響	9
2-2. 繊維強化樹脂	12
2-2-1. 繊維強化複合材料の強度	12
2-2-1(a). 複合材料の強度	12
2-2-1(b). 繊維端での応力とひずみ分布	13
2-2-1(c). 繊維引抜き	16
2-2-2. 繊維複合材料の弾性率	17
2-2-3. 繊維複合材料の靱性	18
2-2-3(a). 界面剥離	18
2-2-3(b). 摩擦すべりと繊維の引抜き抵抗	20
2-2-3(c). クラックディフレクション	21
第 3 章 試験片材料	22
3-1. ハイドロキシアパタイト(HAp)	22
3-1-1. ハイドロキシアパタイトとは	22
3-1-2. HAp の力学的特性	23
3-1-3. HAp の化学的性質	23
3-1-4. HAp の結晶構造	23
3-2. ポリブチレンサクシネート(PBS)	25
3-2-1. ビオノーレの製造法及び構造	25
3-2-2. ビオノーレの成形加工特性	26
3-2-3. ビオノーレの一般的性質	26
3-2-4. ビオノーレの生分解性	27
3-3. ポリ乳酸繊維(PLAF)	29
3-3-1. ポリ乳酸の環境循環と再生サイクル	29

3-3-2. 乳酸発酵および重合	29
3-3-3. ポリ乳酸の成形	30
3-4. ガラス繊維(GF)	32
3-4-1. GF の概要	32
3-3-2. GF の特性	32
3-3-3. ガラス長繊維の製法	33
第4章 実験方法	35
4-1. HAp の合成	35
4-2. プラスチックの粉砕	41
4-3. ホットプレス装置による成型	42
4-3-1. PBS-HAp-PLAF 複合材料の作製方法	42
4-3-2. PBS-HAp-GF 複合材料の作製方法	42
4-4. 試験方法	46
4-5. 顕微鏡観察	47
第5章 実験結果	49
5-1. 実験 I	49
5-1-1. 繊維の分散度が複合材料の力学的特性に及ぼす影響	49
5-1-1(a). 試験結果	49
5-1-1(b). 試験片の観察結果	50
5-1-2. 表面処理が複合材料の力学的特性に及ぼす影響	50
5-1-2(a). 繊維表面の観察結果	50
5-1-2(b). 試験結果	51
5-1-2(c). 破断面の観察結果	51
5-2. 実験 II	60
5-2-1. 繊維長の違いが複合材料の力学的特性に及ぼす影響	60
5-1-1(a). 試験結果	60
5-1-1(b). 破断面の観察結果	61
5-2-2. アルカリ処理を施した GF 複合が複合材料の 力学的特性に及ぼす影響	61
第6章 考察	69
6-1. 実験 I ー考察	69
6-1-1. 繊維の分散度が力学的特性に及ぼす影響	69
6-1-2. 繊維の複合割合が力学的特性に及ぼす影響	69
6-1-3. 表面処理が力学的特性に及ぼす影響	70

6-2. 実験Ⅱ－考察	70
6-2-1. 繊維長の違いが複合材料の力学的特性に及ぼす影響	70
6-2-2. アルカリ処理を施した GF 複合が複合材料の 力学的特性に及ぼす影響	71
第7章 結言	73
参考文献	74
謝辞	75

第1章 緒言

生体における骨の代表的な役割は、身体を支持するための力学的機能とそれを果たすために持続的に維持されている代謝的機能の2つである。力学的機能は運動器官の形成や脳や臓器など軟部組織の保護を担っており、代謝的機能はカルシウムやリンなどのミネラル分の貯蔵や造血作用などがある。そのため、骨が事故や病気で欠損した場合、人間の生活を維持する上で大きな障害になる。医学的な骨欠損の治療の一つに、骨代替材の埋入法がある。現在、骨代替材は高強度で生体親和性が高いチタン合金などの金属材料が主に用いられている。しかし、金属材料は生体骨と比べ弾性率が高すぎるため、荷重の伝達不良が生じやすく、骨とインプラント材の間で剥離や骨破壊が起こりやすい。また、金属材料は経年劣化が起こり、インプラント材の寿命は短くなるため、再手術が必要となる場合がある。したがって、生体の代謝形態に適応・融合することや生体組織と一体化することが可能な骨代替材の開発が必要である。

当研究室では、ポリブチレンサクシネート(以下 PBS)を母材にハイドロキシアパタイト(以下 HAp)を添加した PBS-HAp 複合材料を提案してきた。PBS は生分解性樹脂の一種であり、その中で延性特性に優れる材料である。生分解性樹脂は多量の廃棄物の環境問題を解決するために開発されたもので、使用後に微生物や酵素などにより最終的に CO₂ と H₂O に分解される^[1]。生分解性樹脂の中には、生体内で分解、吸収されるものもあり、医療分野では吸収性縫合糸などに利用されている。HAp はバイオアクティブセラミックスの一種で骨誘導能に優れる材料である^{[2][3]}。この特性を有しているため、HAp は金属系骨代替材の表面コーティング材や HAp 焼結体が骨代替材として利用されている。これらの特徴を併せ持つ PBS-HAp 複合材料は体内に埋入すると PBS の分解に伴い HAp によって骨再生が促され、最終的に新生骨に置換されることが期待される。ただし、PBS-HAp 複合材料は腰椎や大腿骨といった大きな負荷を受ける部位に使用できるほど十分な強度を有していない^[4]。そこで、繊維強化法によって PBS-HAp 複合材料の強度向上を試みてきた。使用した繊維は生分解性樹脂の一種で PBS と比べ、高強度、高ヤング率のポリ乳酸繊維(以下 PLAF)である。PLAF を複合することで、複合材料の強度向上に成功した^[5]。しかし、PLAF の複合割合が多くするにつれ、PLAF が偏在し、PBS-HAp 複合材料と PLAF が固着していない部分が確認された。そのため、PLAF の分散度を高め、繊維の偏在を抑制することで更なる強度の向上が望める。また、PLAF の接着性を高める表面処理を行うことで強度の向上が望める。そこで本研究では、繊維の分散度と表面処理が繊維強化された PBS-HAp 複合材料の力学的特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

本研究では、PBS-HAp 複合材料と一方向に配置した PLAF を層状に配置した試験片を作製し、層数を変化させることで、繊維の分散度と力学的特性の関係を評価した。また、PLAF にアルカリ処理を行うことで、繊維の表面処理と力学的特性の関係を評価した。一方で、強度をさらに向上させるため、繊維をガラス繊維(以下 GF)に変更した複合材料を作製し、力学的特性の評価を行った。ガラス材料は生体適合性に優れているため、金属系骨代替材料の金属と HAp を接合させるために使用されている。そのため、PBS-HAp 複合材料に GF を複合することで高い強度を維持しつつ、骨と一体化できる骨代替材が創製できると考えられる。これらの作製した試験片に対して、三点曲げ試験を行うことで力学的特性の評価を行った。また、走査型電子顕微鏡(以下 SEM)を用いて破断面および繊維-母材間の観察を行った。

第2章 理論

2-1. 生分解性樹脂

2-1-1. 医用材料としての生分解性樹脂

近年、世界規模で地球環境への意識が高くなっていることを受け、多くの研究機関において自然循環型の樹脂、すなわち自然環境下にて微生物によって分解される樹脂の研究・開発が行われてきた。そしてある一部の生分解性樹脂については、動物の体内において安全に分解することが認められている。

しかし、医用材料を生体との相互作用面からみた場合、最も重要な要件は生体組織と医用材料との間で異物反応を起こさないことである。生体は、自己以外の人工材料の侵入に対しては、その防御作用として常に異物炎症反応を引き起こし、これを排除しようとするとともに、侵入部位の修復を図ろうとする性質がある。このため、長期間にわたって生体内に埋入された人工材料はその材料が生体内に存続する限り、生体との炎症反応は発生し続けるので、組織治癒は進まず、いつかは問題が起こってくることになる⁶⁾。また、生体器官の多くは、自己修復能力を有しているので、損傷が回復するまでの間だけその手助けをし、あとはすみやかに分解吸収されるものが医用材料として理想的であるといえることができる。

このようなことから、埋入初期だけ生体内に存在し、生体器官が修復された時点で分解吸収される生分解性樹脂が医用材料として近年急速に注目を集めるようになった。しかし、医用材料として考えた場合、生分解性樹脂に要求される最も重要な要件は、埋入初期だけではなく、その分解生成物も生体に対して安全でなくてはならないことである。本章では、現在実際に医用材料として用いられている、あるいは用いることができると考えられる生分解性樹脂を紹介するとともに、それら樹脂の分解の形態を論ずることとする。

2-1-2. 生分解性樹脂の種類

生分解性樹脂の臨床応用は外科用吸収性縫合糸としてポリグリコール酸（以下 PGA と表記）繊維が用いられたことに始まる。生分解性樹脂が、臨床にて安全に用いられるための必要条件は、材料としての機械的特性を満足することだけではなく、生体安全性や生体適合性を満足しなくてはならない。したがって、樹脂が分解された際の生成物である、モノマーやオリゴマーの生体に対する毒性が低くなくてはならない。高分子材料は、天然由来高分子と合成高分子の二つに大別することができる。天然由来高分子の分解の進行は、主に微生物等が出す酵素によるものであり、酵素分解型吸収性材料と呼ばれる。これらは生体反応が強いために、生体材料としての応用は難しく、生活資材用として多用されている。一方、合成高分子の分解の進行は、単純加水分解等による。これらは、非酵素分解型高分子材料と呼ばれ、一般的に生体に対する刺激が小さいとされる。合成高分子は、バルク物性の制御も容易であるため、生分解性材料として急速に発展してきた^[7]。さらに合成高分子は、芳香族と脂肪族に分けることができる。芳香族化合物は分子内に炭素原子の環状配列（ベンゼン環）を有し、環状（不）飽和有機化合物と呼ばれる。その代表例としてフェノールやトルエン等があるが、これらは生体に対する毒性が非常に強いため、芳香族化合物を生体材料として使用することはできない。一方で、脂肪族化合物は、その分子内にベンゼン環を持たず、鎖式（不）飽和有機化合物と呼ばれる。これらは一般的に生体攻撃性が低く、脂肪族ポリエステルである PGA やポリ乳酸（以下 PLA と表記）は実際に臨床において使用されている。表 2-1 に現在医用材料として使用されている生体吸収性材料を示す^[14]。同表に示す天然高分子はいずれも親水性であり、体液に接触すると含水ゲル状を呈する。そのため高い強度が得られず縫合、接合、固定、補強などの目的には適さない。以上のことから、特に大きな強度を必要とする成形素材としては、ポリエステル及びその誘導体の他にはないのが現状である。

Table 2-1 List of bioabsorbable materials.

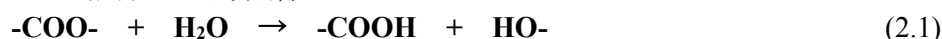
Natural polymers		synthetic polymer
Protein	Polysaccharide	
Collagen	Cellulose (oxide)	Polyglycolic acid
Gelatin (cross-linked)	Starch (cross-linked)	polylactic acid
Fibrin	Chitin	Copolymer of ditto
Albumin	Chitosan	Copolymer of glycolic acid and carbonate
	Hyaluronan (cross-linked)	Polydioxanone
		Cyanoacrylate polymer
		Synthetic polypeptide

2-1-3. 分解形式

本研究に用いた生分解性樹脂はすべて脂肪族ポリエステルであるため、本節で取り上げる分解形式の説明は、基本的に脂肪族ポリエステルを対象とする。上記に示したように、脂肪族ポリエステルの分解形態は、非酵素分解である。すなわち、単純加水分解による生分解が主たる要因であるため、ここでは脂肪族ポリエステルの加水分解を主に取り上げることとする。しかし、非酵素分解型樹脂が酵素分解を受けないかということそうではなくて、酵素分解もするが、相対的に加水分解の速度が大変大きくなるということである。

2-1-3(a). 初期加水分解機構^[8]

生分解性樹脂は、出発原料を脱水縮合重合することにより合成できる。その逆反応は、次式に示すように、エステル結合の加水分解反応になる。



生分解性樹脂の分解初期において、分解は材料全体においてほぼ均一に進む。この分解機構を「塊状加水分解機構」という。この分解機構では、材料全体の分子量が時間の経過と共に低下していく。ポリ乳酸のように、出発原料が単一のモノマーのみから構成される樹脂の場合、エステル結合の切断のされやすさは分子内での位置、すなわち分子の真ん中にあるのか、端にあるのかには依存しない。しかし、分子の末端付近にあるエステル結合のほうが分解されやすいという報告はある。

ところが、材料が結晶化すると、エステル結合の切断の容易さが場所（分子内の位置）により異なるようになる。材料が結晶化すると、材料内部は「結晶領域」と「非晶領域」の二つの領域に分かれる。そのモデルとして図 2-1 を示す。結晶領域の分子鎖は秩序正しく並んでいるため、その内部に分解に必要な水が拡散できない。そのため、結晶領域内にある分子鎖のエステル結合は切断されない。ただ結晶領域の分子鎖のエステル結合は、加水分解されなわけではなく、結晶領域の表面近くのエステル結合が切断されることにより、加水分解が進む。これに対して、分子配列の秩序性の低い非晶領域内への水の拡散は容易であり、そこに存在するエステル結合は容易に切断される。結果として、非晶領域の分子鎖が優先的に分解され、結晶領域内の分子鎖が残存することになる。

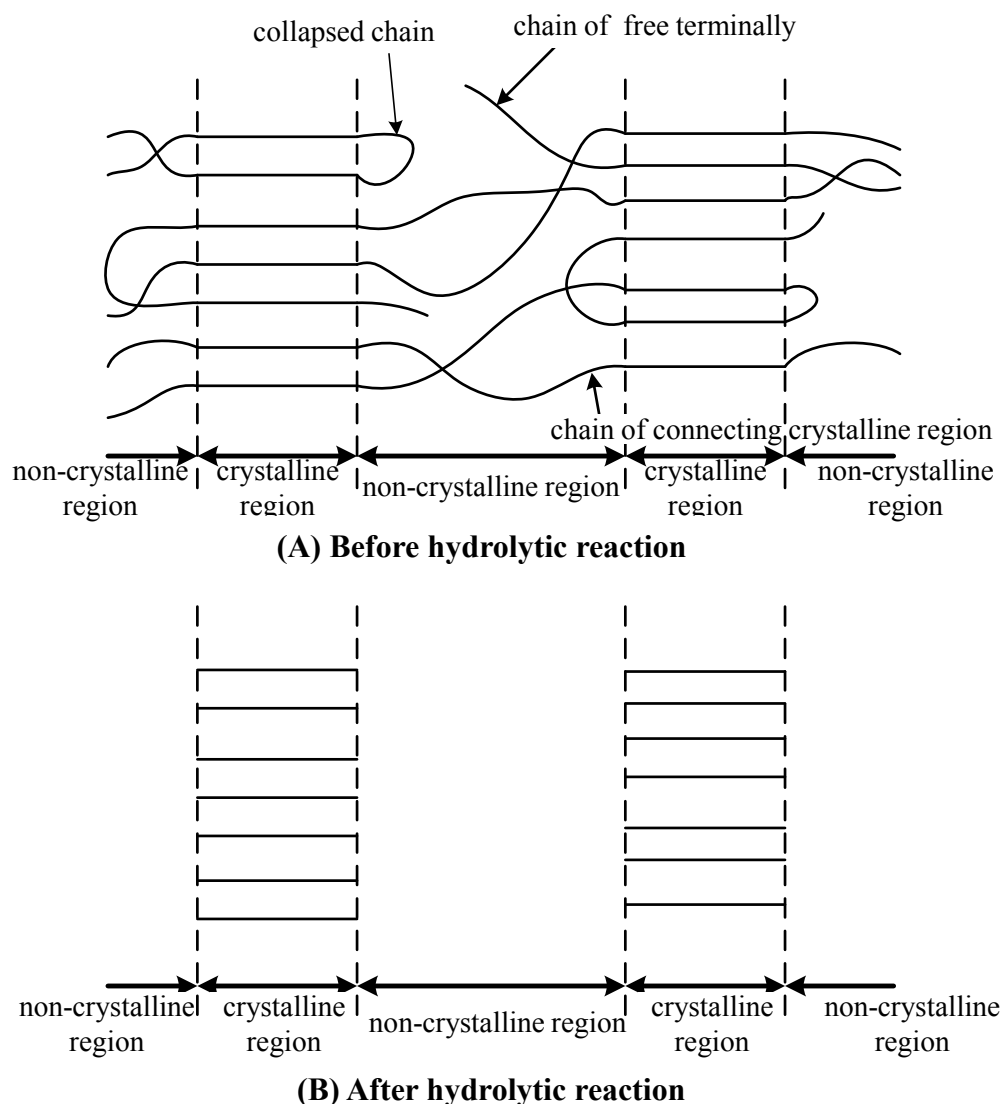


Fig. 2-1 Schematic of degradative mechanism of crystallized resin.

塊状分解機構で加水分解が進む場合、まず分子量低下が誘導期間なく起こる。分子量の高い樹脂は水に溶けないが、分子量が低下し、一定の臨界値を下回ったオリゴマーは水に溶けるようになる。それらは材料外に溶け出すため重量が低下する。すなわち、塊状分解機構では、分子量の低下が先に起こるが重量が低下しない期間が存在する。要するに、分子量変化に誘導期間はないが、重量低下に誘導期間がある場合に、塊状分解機構で分解しているということになる。また、塊状加水分解の特殊なパターンとして、「内部加速塊状分解」がフランスの Vert らにより報告されている。これは、ポリ乳酸系樹脂に関しては、2mm を超える場合に報告されている分解機構である。図 2-2 にその機構を示す。これは色の淡い部分ほど分子量が低下していることを示している。この図のように、最初の段階では、塊状分解機構と同様に材料全体が均一に加水分解されて分子量が低下する。しかし、さらに加水分解が進んで、材料内部に比較的分子量の低い水溶性のオリゴマーやモノマーが生成する段階にくると違いが出てくる。表面近くに存在するオリゴマーやモノマーは、容易に外部に拡散できるが、中心部のものは材料が厚いために、外部に拡散することが難しくなる。オリゴマーやモノマーは加水分解を速くする触媒効果（自己触媒効果）をもつが、これらの濃度が中心部ほど高く

なる。結果として、材料の中心部において加水分解が促進される。最後の段階では、内部は分子量が低く液状化するのに対して、外殻は分子量が高く、固い固体状態のままとなる。そして外部の一部に亀裂が入ると、そこから液状化した内容物（分解生成物）が外部に放出されて外殻だけが残る。

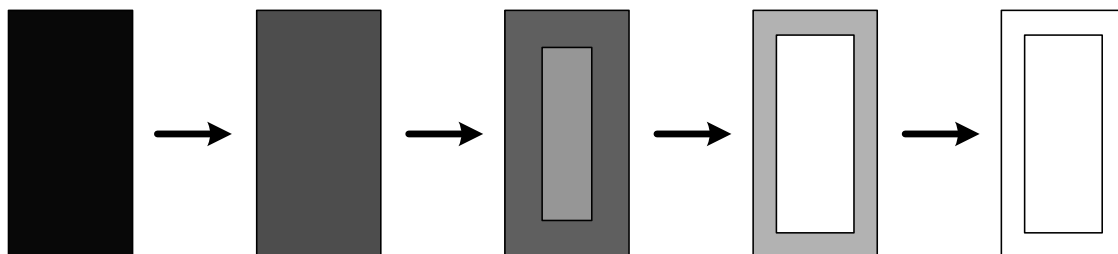


Fig. 2-2 Schematic of mechanism of inner accelerating bulk degradation.

材料レベルでの分解機構としては、塊状分解機構の他に、アルカリ分解や酵素分解の際にみられる「表面分解機構」がある。そのモデルを図 2-3 に示す。アルカリや酵素は、材料の内部に入っていくことができないため、材料表面の分解が、内部の分解と比較して促進される。材料内部と比較して、分解速度が著しく高いために、材料の表面のみで分解が進んでいるように見える。基本的に、材料レベルでの分解機構は、「水の材料内部への拡散速度」と「材料の分解速度」の大小関係で決定される。したがって、

$$\text{「水の材料内部への拡散速度」} \gg \text{「材料の分解速度」}$$

となる場合、塊状分解機構となり、逆の場合は表面分解機構となる。von Burkersroda らは、加水分解する生分解性高分子材料に関して、材料厚によって分解機構がどのように変わるかを検討した。加水分解する生分解性高分子材料は、厚みがある臨界値以上になると、分解機構が塊状分解機構から表面分解機構にかわる。分解機構は、生分解性樹脂材料の「医療用途」や「薬物徐放システム」における性能や特性を左右するため非常に重要である。

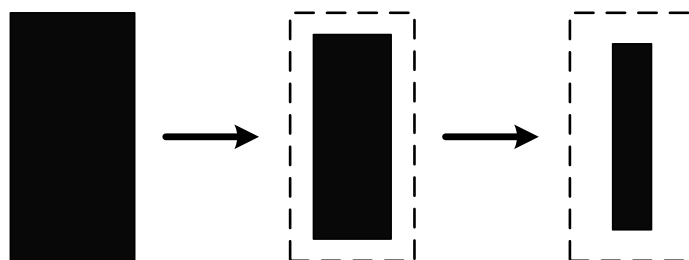


Fig. 2-3 Schematic of mechanism of surface degradation.

2-1-3(b). 後期加水分解機構

前節で述べたように、生分解性樹脂の単純加水分解の初期段階において、非晶領域内の分子鎖の加水分解が進行し、結晶領域が残存する。この残った結晶領域を残存結晶領域と呼ぶ。残存結晶領域には水分子が拡散できないため、その内部に存在する分子鎖は分解されず、結晶領域の表面に存在する分子鎖のみが分解される。そのため、残存結晶領域の分解速度は極めて遅く、長期間残存するという問題点がある。

そこで辻らは、人工的に残存結晶領域を作製したポリ乳酸樹脂を使用して、種々の条件下で残存結晶領域を加水分解することで、後期分解機構の分解速度を検討した。図 2-4 にその結果を示す。ポリマーである樹脂がモノマーである乳酸に分解されるまでに要する時間は、37°Cのリン酸緩衝液中で 1900 日、50°Cでは 360 日、70°Cでは 120 日、97°Cでは 14 日となった。生体材料として、体内での使用を考えた場合、マクロファージ（アメーバ状の白血球の一種で、体内の異物を取り込んで処理する）などの貪食作用に曝されないとする、37°Cでは約 5 年間もの長い間、体内に残存し影響を及ぼし続けることになる。しかし、残存結晶領域は、サイズにもよるが、マクロファージなどに取り込まれる可能性は高いと考えられる。また同研究より、結晶領域における加水分解は、材料の内面や側面ではなく、分子鎖の折りたたみ面から一定速度で分解されることが確認されている。

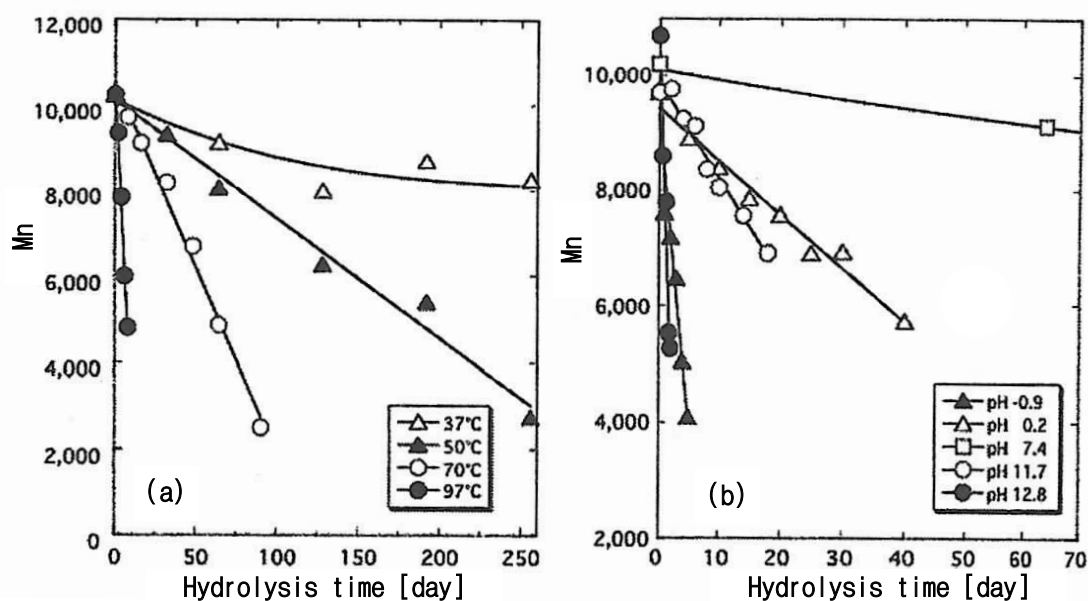


Fig. 2-4 Relationship between hydrolysis time and number average molecular weight.

2-1-4. 種々のパラメータの影響

生分解性樹脂の加水分解に影響を与える要因としては、「内部要因」と「外部要因」に分けることができる。それぞれの具体例を表 2-2 に示す。なお、ここでは、外部要因として、温度と酸・アルカリの影響についてのみ記述するものとする。

Table. 2-2 Type of external and internal element.

Ininternal factor			External factor
1. molecular structure	2. higher-order structure	3. material form	4. factor other than material
①. Molecular weight	①. Crystallinity	①. configuration	①. Temperature
②. Stereoregularity • Optical purity • Distribution	②. Crystal thickness	②. size	②. pH
③. Comonomer structure • Composition • Distribution	③. Crystal dimensions • morphology	③. Porosification	③. Solute of category and density
④. End group	④. Degree of orientation		④. Enzyme of category and density
⑤. Branch	⑤. Composite		⑤. Microbial category • density • culture environment
⑥. Degree of linking			⑥. Stress

(i) 温度による影響

生分解性樹脂の状態が変化する相転移点としては、ガラス転移温度、および結晶性の樹脂の場合融点がある。これらの温度を境界として、生分解性樹脂の分解機構や速度が変化する。

まず、ガラス転移点を超えるとミクロブラウン運動、すなわちセグメント（モノマー単位が数個つながったもの）単位の運動が可能となる。そのため、加水分解に必要な水分子が材料内部へ拡散しやすくなる。その結果、分解速度がガラス転移温度以下のミクロブラウン運動のできない状態と比較して、急激に高くなる。さらに温度が高くなり融点を超えると、結晶領域がなくなり、分解されやすい非晶領域のみになるため、平均としての分解速度は上昇するとともに、材料全体が均一に分解されるようになる。その結果、モノマー単位まで分解されるのに要する時間が短くなる。

(ii) 酸・アルカリによる影響

酸やアルカリがエステル結合の加水分解を促進することはよく知られている。このことから、多くのエステル結合をもつ生分解性樹脂の非酵素的な加水分解の触媒として、酸とアルカリが有効であると予測される。しかし、実際に実験を行うと、アルカリは高い触媒効果をもっているが、酸の触媒効果は実験系に依存する。例えば、高分子量のポリ乳酸樹脂に対して、アルカリは高い触媒効果をもつが、酸の触媒効果はこれと比較して、非常に弱いことがわかっている。また、同一の H^+ および OH^- 濃度において比較すると OH^- のほうが高い触媒効果をもっている（図 2-4 参照）。酸、アルカリおよび酵素といった触媒分子は、樹脂材料の表面でのみ働くことができる。その結果、図 2-3 に示すように材料内部は初期状態のまま、表面から薄皮を剥ぐように分解されて薄くなる。

生分解性樹脂の加水分解に影響を与えると考えられる要因は上に示した外部要因だけではなく、表 3-2 にあるように内部要因がある。同表に示す以外にも多くの内部要因があるがあり、各要因もさらに細かい要因に分けることができる。この中で、特に分解速度を大きく左右する要因としては、分子量、結晶化度、結晶厚がある。以下にその概略を示す。

(iii) 分子量の影響

分子量の影響は以下の効果により、分子量が低下するにしたがって、分解速度が上昇する。

- ・ 末端基の密度の上昇
- ・ 運動性の増加
- ・ 水溶性低分子オリゴマーやモノマーの生成する確率の上昇

脂肪族ポリエステルの末端基は、親水性のカルボキシル基、水酸基である。分子量が低いと単位重量あたりの末端基の数が増え、親水性が上昇する。その結果、材料内部への水分子の拡散速度が増大し、材料の吸水率が増加するため、加水分解が促進される。また、分子量が低いと分子の運動性が上昇するため、材料内部への水の供給速度が増加する。さらに、分子量が低い場合、分子鎖が切断される際に水溶性低分子オリゴマーやモノマーの生成する確率が上昇する。したがって、自己触媒効果により、分解速度が上昇する。

(iv) 結晶化度の影響

生分解性樹脂の加水分解に与える結晶化度の影響は、分解媒体の性質により全く逆になる。アルカリや酵素などが存在する媒体において、生分解性樹脂の加水分解は、すでに述べた表面分解機構により進行する。この際に、結晶領域内の分子鎖は加水分解されないため、結晶化度の増加に伴い、加水分解の速度は低下する。しかし、例えばポリ乳酸では、融点以下の中性付近の pH で加水分解した場合のみ通常とは逆の結果となる。すなわち、結晶化度の上昇に伴い加水分解速度が上昇する。これは、材料が結晶化される際に、末端基は欠陥部位であり結晶領域には入れない。ゆえにそれらの間の非晶領域に濃縮される (図 2-5 参照)。このことが以下の3つの効果を非晶領域で引き起こす。

- ・ 自己触媒効果をもつ末端カルボキシル基の濃度が上昇する。
- ・ 末端基が高密度に存在するため、分子鎖の充填状態が疎になり、水分子の拡散速度と濃度が高くなる。
- ・ 親水性の末端基の濃度が高くなるため、水分子の拡散速度と濃度が高くなる。

これらの効果の相乗効果のため、非晶領域にある分子鎖の加水分解速度が著しく高くなると考えられる。

(v) 結晶厚の影響

通常、結晶厚に連動して結晶化度が変化するため、その影響で初期の加水分解速度に影響を与える。結晶厚の直接的な影響は、加水分解の後期において強く出る。分解開始時の結晶厚が大きいと、分解後期に残存する結晶領域も厚くなる。図 2-4 でいうと、スタート時の分子量が高いということになる。そのため、完全に加水分解するためには、長い期間が必要になる。

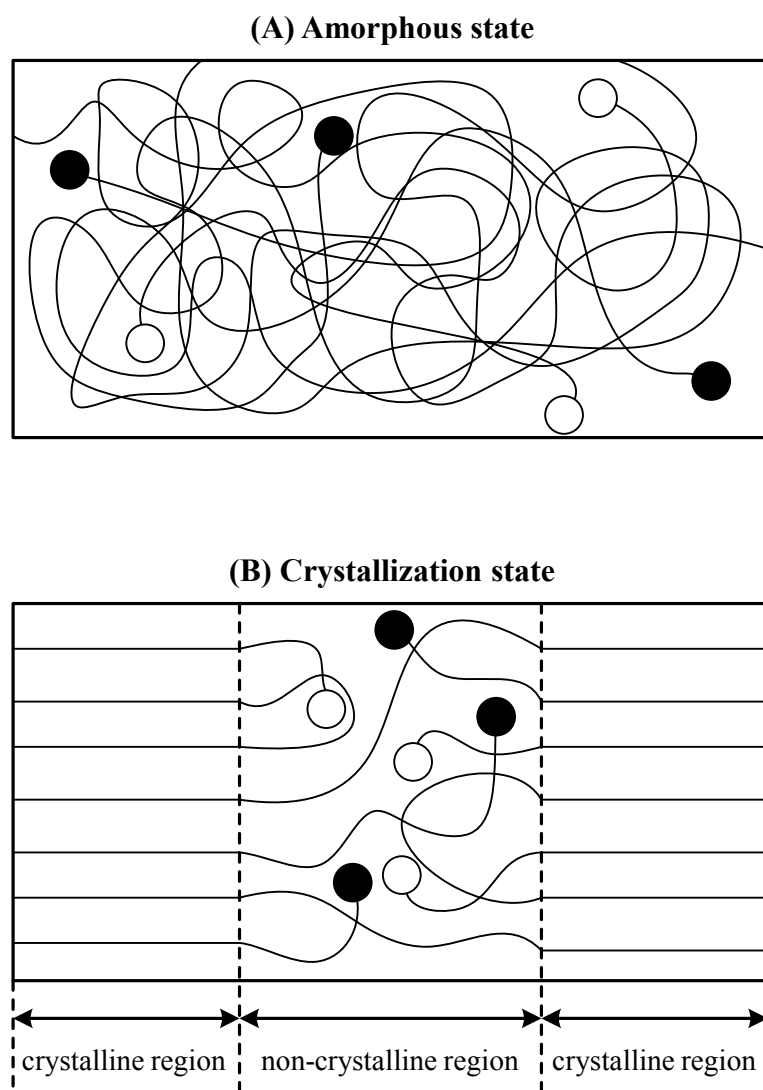


Fig. 2-5 Structure model of (A) amorphous state and (B) crystal state.

2-2. 繊維強化樹脂(FRP)

樹脂は軽量ではあるが、弾性率が低く構造用材料としては適してない。そこで弾性率の高い材料と複合し、軽量で強度の高い材料として用いられている。本研究では繊維を使用したため、繊維強化樹脂を中心に複合材料の強度、弾性率、靱性について述べる。

2-2-1. 繊維強化複合材料の強度

2-2-1(a). 複合材料の強度^[10]

次のように仮定された繊維複合材の繊維方向の強度 σ_c^* は、それを構成する繊維とマトリックスの強度で示すことができる。繊維の体積含有率 V_f 、繊維とマトリックスのひずみをそれぞれ ε_m 、 ε_f とすると、高い V_f を有し、 $\varepsilon_m > \varepsilon_f$ となる通常の FRP の複合材料について考えると、

$$\sigma_c^* = \sigma_f^* V_f + \sigma_m (1 - V_f) \quad (2.2)$$

(σ_c : 複合材料全体の引張強度, σ_f : 繊維の引張強度,

σ_m : マトリックスの引張応力, V_f : 繊維の体積含有率)

が成立する。FRP の強度は繊維の引張強度 σ_f^* で規定され、 σ_f が σ_f^* に達したとき FRP は破壊すると仮定する。

2-2-1(b). 繊維端での応力とひずみ分布^[10]

この節では、単位繊維に加わる引張応力およびせん断応力について考える。図 2-6 に示すようにマトリックス中に一本の短い繊維があり、その繊維方向のマトリックスに引張りが加わるとする。ただし、繊維の方がマトリックスよりも著しく弾性率が大きいと仮定する。図 2-7(a)はマトリックスのみの場合で、このときは格子目で分かるようにひずみが均一に分布している。しかし繊維が入ると、繊維の方が弾性率は大きいので、それに引張られて図 2-7(b)のようになる。ここで格子目がひずんでいるのは、せん断応力が作用していることを示す。そして格子目の変形が大きいほどせん断応力は大きい。マトリックスと繊維の界面のせん断応力 τ は繊維両端で最大で、中央に寄るほど小さい。

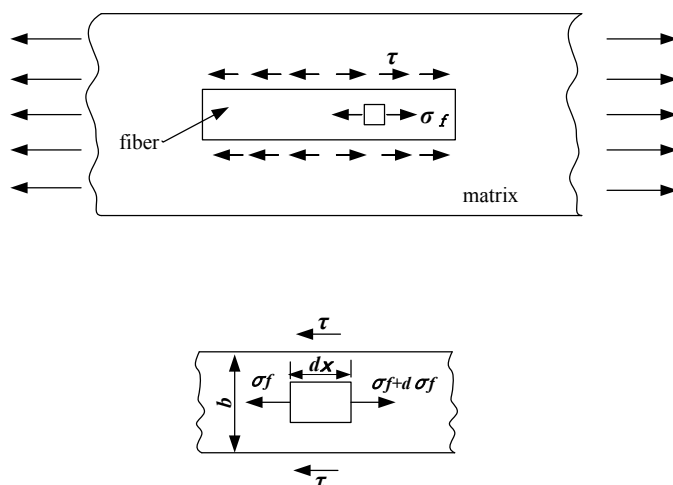


Fig.2-6 Schematic of short fiber reinforcement.

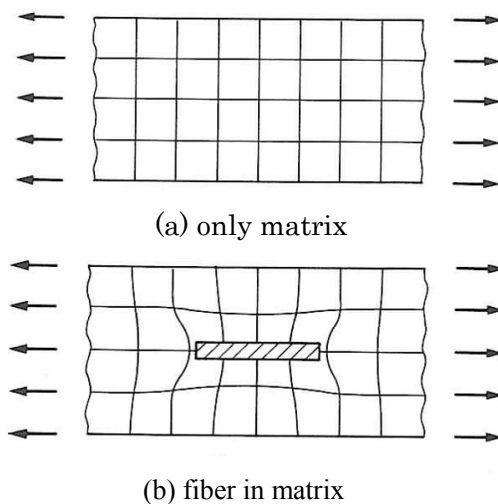


Fig.2-7 Schematic of strain distribution.

また Fig.2.1 より τ の分布について考えてみる．繊維の微小長さ dx の両端における力のつり合いから，

$$b(\sigma_f + d\sigma_f - \sigma_f) = 2\tau dx$$

$$\therefore \tau = \frac{b}{2} \frac{d\sigma_f}{dx} \quad (2.3)$$

(σ_f : 繊維に加わる引張応力, b : 繊維の幅)

となる． σ_f は繊維の両端では零と考えてよい．式(2.2)より，

$$\sigma_f = \frac{b}{2} \int \tau dx \quad (2.4)$$

であるから，端から距離 x が増すにつれて σ_f は増加する．しかし対称性からいって，中央では最大値をとり，かつ $d\sigma_f / dx = 0$ であるはずである．したがって，その分布は定性的に図 2-8 のようになる． τ の分布は同図のように両端で最大となり，中央で 0 となる．連続繊維強化の場合は，繊維端の影響が少ないので σ_f のみを考えればよい．しかし繊維強化では， σ_f の他に τ を考える必要がある．繊維を入れても，その長さが十分でなければ， σ_f が繊維の引張強度に達する前に， τ が界面のせん断強度に達して剥離を生じてしまう．しかも，それだけではなく，その破壊がきっかけとなって複合材料全体が破壊してしまう．すなわち，繊維を入れたことがかえって，マイナスの効果となってしまふ．

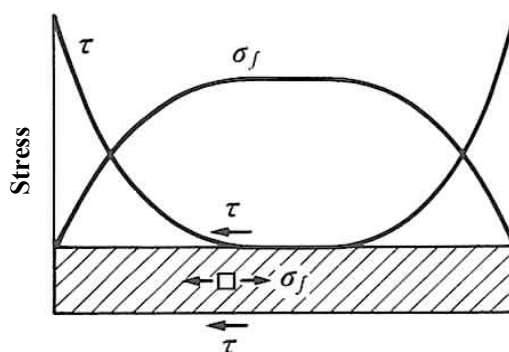


Fig.2-8 Distribution diagram of σ_f and τ .

そこで、繊維の必要な長さについて考えてみる．図 2-9(a)に示すように、低い弾性率のマトリックスに埋め込まれた繊維を想定する．マトリックスと繊維は弾性で界面接着は完全であると仮定する．繊維を直径 $2r$ 、長さ l の丸棒とすると、このときの σ_{fmax} (繊維中央の σ_f) と τ_y (せん断降伏点) との関係は、

$$2\pi r^2 \sigma_{fmax} = 2\pi r l \tau_y \quad (2.5)$$

$$\therefore \sigma_{fmax} = \frac{\tau_y l}{r} \quad (2.6)$$

すなわち、 σ_{fmax} が σ_f^* (繊維の引張強度) に達したときの繊維の長さを l_c とすれば、

$$l_c = \frac{r \sigma_f^*}{\tau_y} \quad (2.7)$$

すなわち、 l が l_c 以上長くないと繊維の引張強さは生かせないのである．繊維の長さ l が l_c より大きくなれば、 σ_f の分布は図 2-9(b) のようになる．この場合、十分に荷重分担していない繊維端の領域は長さ $l_c/2$ である．

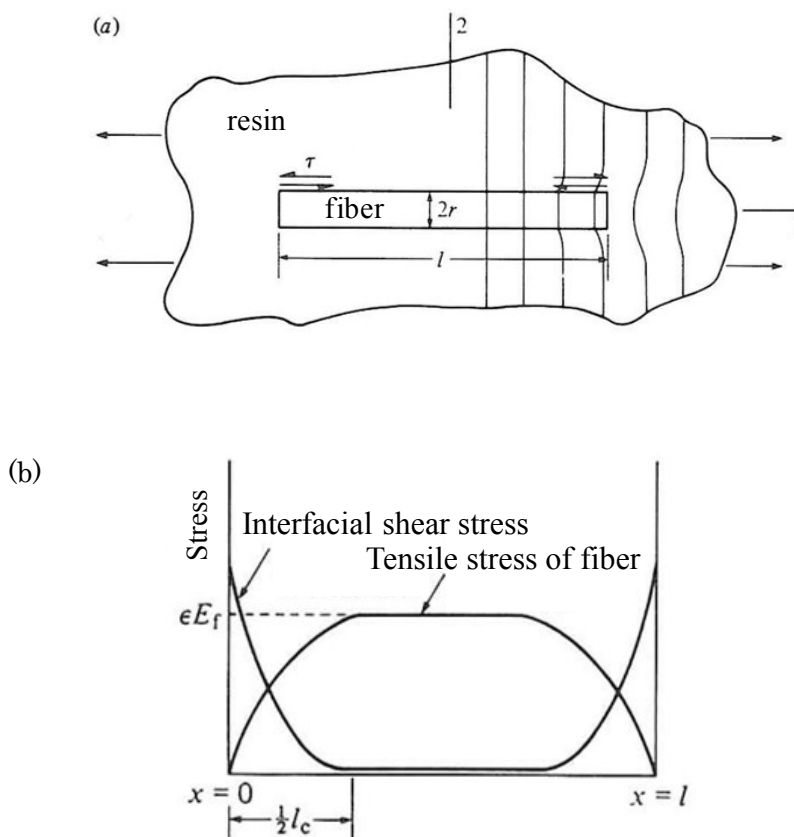


Fig.2-9 (a) schematic of tensile examination (b) distribution diagram of σ_f ($l > l_c$).

2-2-1(c). 繊維引抜き^[1]

繊維剥離および繊維引抜きになされる仕事を推定する。繊維をマトリックスから引抜くとき摩擦力が発生する。そのため、剥離が起こった後でも繊維を引抜くのに要する応力は0にはならないことが実験的に見出されている。

図 2-9(a)に示したような荷重を受ける繊維を考える。剥離はせん断応力の大きい繊維端に発生し、繊維方向に広がる。摩擦力は依然として作用し続けるので、繊維への応力伝達が行われる。摩擦力を一定とすれば、繊維の荷重は次式のように繊維端より直線的に増加する。

$$\pi r^2 d\sigma = 2\pi r \tau dx \text{ または } d\sigma/dx = 2\tau/r \quad (2.8)$$

ただし、 τ は界面の摩擦応力、 σ は引張応力である。この増加率は、図 2-10 に模式的に示すように、破損を生じない弾性的の場合図 2-9(b)よりも低い。平坦部は、連続・非破断繊維が同じ荷重条件を受ける場合の応力レベルに相当し、また l_c は無効長さである。長さ $l < l_c$ の繊維に対しては、最大応力は連続繊維よりも小さく、補強効果は減少する。

Kelly(1970)によれば、破壊仕事の成分は次のものより成る

- ① 脆性である樹脂および繊維の破壊エネルギーによるわずかな寄与
- ② 剥離エネルギー

単一繊維長さ x にわたって剥離する場合には次式のようなになる

$$W_D = (1/6)\pi r^2 (\sigma_f^*/E_f) \sigma_f^* x \quad (E_f: \text{繊維の弾性率}) \quad (2.9)$$

- ③ 引抜きエネルギー

$$W_e = \pi r x^2 \tau \quad (2.10)$$

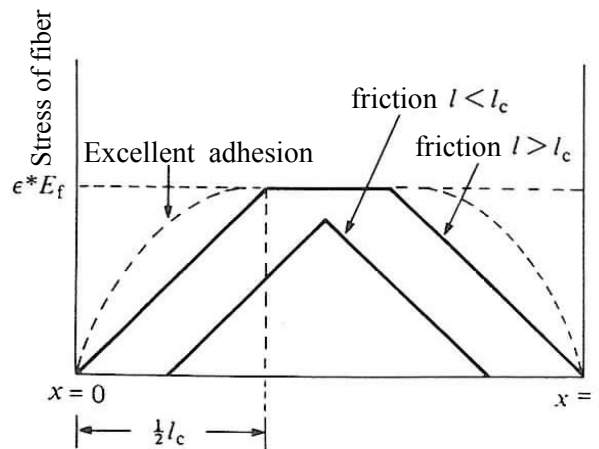


Fig.2-10 Tensile stress of fiber produced by Frictional force.

2-2-2. 繊維複合材料の弾性率^[12]

連続繊維の複合材料で繊維方向にのみ引張荷重をうけ、同方向の繊維とマトリックスのひずみ ε が等しいとすると

$$\varepsilon_f = \varepsilon_m = \varepsilon_c \quad (\varepsilon_c : \text{複合材料全体のひずみ}) \quad (2.11)$$

であり、各材料は弾性限内にあるとすると

$$\sigma_f = E_f \varepsilon_f = E_f \varepsilon_c, \quad \sigma_m = E_m \varepsilon_m = E_m \varepsilon_c, \quad \sigma_c = E_c \varepsilon_c \quad (2.12)$$

(σ_c : 複合材料の引張応力, σ_f : 繊維の引張応力, σ_m : マトリックスの引張応力)

E_c : 複合材料の弾性率, E_m : マトリックスの弾性率)

であるので、全荷重 P_c は、

$$\begin{aligned} P_c &= P_f + P_m = \sigma_f A_f + \sigma_m A_m = (E_f A_f + E_m A_m) \varepsilon_c \\ &= E_L A_c \varepsilon_c \end{aligned} \quad (2.13)$$

(A_c : 複合材料の断面積, A_f : 繊維の断面積, A_m : マトリックスの断面積,

P_f : 繊維にかかる荷重, P_m : マトリックスにかかる荷重, E_L : 繊維方向弾性率)

で表わされ、引張荷重の分担は両構成部の伸張剛性に比例し、繊維方向弾性率 E_L は次式で表わされる。

$$E_L = E_f (A_f / A_c) + E_m (A_m / A_c) = E_f V_f + E_m (1 - V_f) \quad (2.14)$$

この式は弾性率の複合則と呼ばれる。

繊維の強化効率は長い繊維に比べて小さいから、短い繊維の弾性率もまた小さくなる。

長さ l の繊維を含む 1 方向の材料に対して、式(2.13)の複合則が、長さ修正係数 η_t によって変形される。すなわち、

$$E_c = \eta_t E_f V_f + E_m (1 - V_f) \quad (2.15)$$

Cox(1952)は η_t に対し次式を導いた。

$$\eta_t = 1 - \left(\tan \frac{1}{2} \beta l \right) / \frac{1}{2} \beta l \quad (2.16)$$

ここで、 β は以下のように与えられる。

$$\beta = \left\{ \frac{2G_m}{E_f r^2 \ln(R/r)} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.17)$$

(G_m : マトリックスのせん断弾性率, R : 繊維の中心間距離の半分)

2-2-3. 繊維複合材料の靱性

2-2-3(a). 界面剥離^[13]

クラックが繊維配列の方向と直角方向に進展したとすると、生じたクラックは界面に到達し、界面で剥離を生じさせる。また界面での剥離は横方向荷重またはせん断荷重のもとで生じる。もし界面破壊エネルギー G_{ic} が分かれば、剥離の発生から全体破壊に至るエネルギーの推定が可能である。

そのような推定法についての基礎は、繊維の配列された図 2-11 の破壊モデルによりその状況を示すことができる。これには簡単なせん断遅れの考えが適用される。もし、繊維アスペクト比 $s(l/r)$ が繊維の破壊する臨界値より小さければ、クラックが交差するすべての繊維は剥離し、マトリックスから繊維が引き抜かれることになる。マトリックスの単繊維が界面剥離をうけるときの仕事量は次式のように示される。

$$\Delta U = 2\pi r x_0 G_{ic} \quad (2.18)$$

ここで x_0 はマトリックス中に埋め込まれた繊維が剥離を生じる限界繊維長さで、繊維長を l とすると剥離は $x_0 \leq \frac{l}{2}$ で生じる。複合材料に関する剥離に要する局所的な仕事量 G_{cd} は、クラックによって横切られた繊維の総和を求めることにより導くことができる。もし繊維が m^2 当たり N 本あると繊維の埋め込み長さ x_0 と (x_0+dx_0) との微小埋め込み長さ dx_0 での m^2 当たりの繊維の分担は $(N dx_0 / \frac{l}{2})$ と与えられる。したがって、剥離によって行われる全仕事量は次のように与えられる。

$$G_{cd} = \int_0^{l/2} \frac{N dx_0}{l/2} 2\pi r x_0 G_{ic} \quad (2.19)$$

ここで N は繊維の体積含有率 V_f に関するもので、 N は

$$N = \frac{V_f}{\pi r^2} \quad (2.20)$$

となる。そこで上式の N を式(2.18)に代入して全仕事量を求めると、 G_{cd} は繊維長さ $\frac{l}{2}$ についてこれを積分して

$$G_{cd} = \frac{4\pi r V_f G_{ic} l^2}{\pi r^2 l \cdot 8} \quad (2.21)$$

となり、上式を整理すると G_{cd} は

$$G_{cd} = V_f s G_{ic} \quad (2.22)$$

となる。

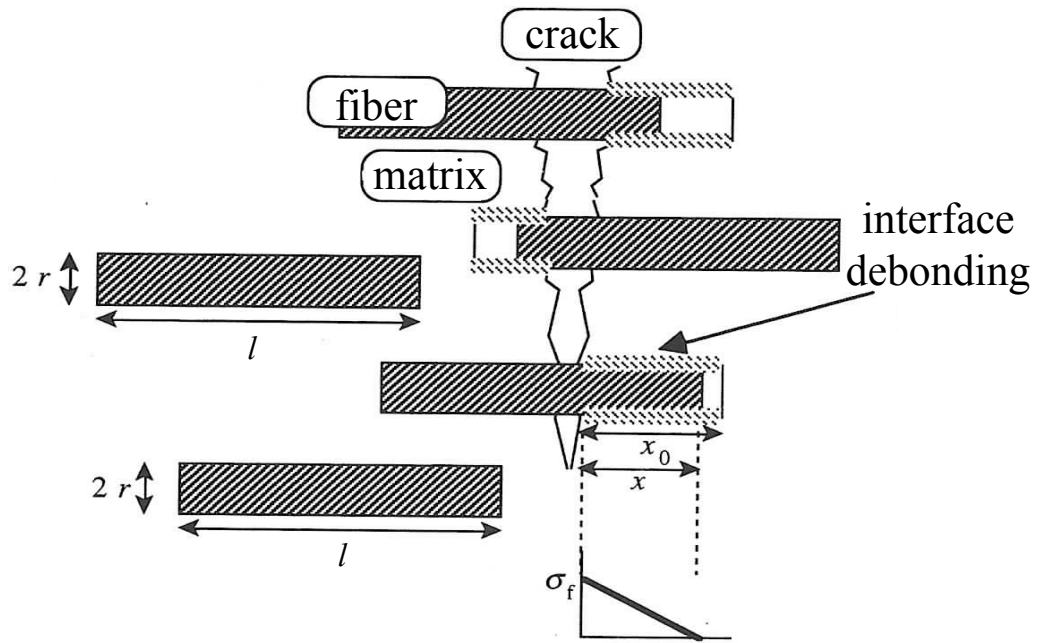


Fig.2-11 Schematic of interface debonding and pull-out of fiber.

2-2-3(b). 摩擦すべりと繊維の引抜き抵抗^[13]

通常の繊維強化複合材料の破壊仕事は、界面で生じる摩擦によるすべりによって行われる。界面の粗さ、接触圧またはすべり距離などにより、破壊のエネルギー吸収量は大きく異なる。最も関心が寄せられていることは、繊維がマトリックスのソケットから引抜かれることである。

引抜きに関する仕事量, 2.3.1 項で取り扱ったと同じ手法により計算することができる。まず埋没している繊維長さを x として、微小長さ dx が引抜かれることを考えると、それに伴って生じる界面での破壊による仕事量 ΔU は、繊維に加えられる力と、破面の拡大長さ dx とを用い、その微小長さ dx の破壊による仕事量 dU は、次のように与えられる。

$$dU = (2\pi r x \tau) dx \quad (2.23)$$

ここで τ はせん断応力を示し、この値は繊維長に沿って一定値として取り扱う。この繊維をマトリックスから完全に引抜くために要する仕事量は次で与えられる。

$$\Delta U = \int_0^{x_0} 2\pi r x \tau dx = \pi r x_0^2 \tau \quad (2.24)$$

つぎに、式(2.19)を導くのに用いたと同じように、これを繊維の全長にわたって積分すると、引抜きによる破壊エネルギー G_{cp} は次のように導くことができる。

$$G_{cp} = \int_0^{l/2} \frac{2N dx_0}{l} \pi r x_0^2 \tau \quad (2.25)$$

ここで、上式の N に式(2.20)の関係を適用すると式(2.24)はさらに簡単化され、次式のように求められる。

$$G_{cp} = V_f s^2 r \tau / 3 \quad (2.26)$$

2-2-3(c). クラックディフレクション^[14]

クラックのディフレクションとは、クラックが材料中を直進せずにジグザグに進展する（偏向する）現象である。図 2-12 に繊維強化のクラックディフレクションのモデルを示す。複合材料でクラックがディフレクションを生じる原因は、マトリックスと第2相（強化相）間の弾性率のミスマッチ、界面効果あるいは熱的なミスマッチによる内部応力の影響、特に内部応力の不均一性や界面とクラックとの相互作用にあると考えられている。このクラックディフレクションによる破壊靱性の向上に対する考え方としては、通常、クラックがジグザグに進むことにより見かけ上、表面積が増加するとともに、クラックの成長に伴ってクラック先端での応力場が変化し、破壊がミクロ的には2つの混合モードになることによるものと考えられる。

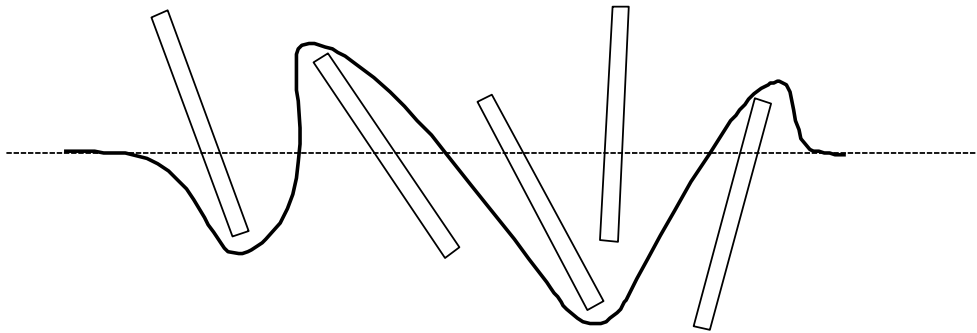


Fig.2-12 Schematic of Stick-shaped grain.

第3章 試験片材料

本研究では、セラミックス材料の中でも代表的なバイオセラミックスに分類されるハイドロキシアパタイトと生分解性プラスチックのポリブチレンサクシネートを試験片材料に用いた。以下にハイドロキシアパタイトとポリブチレンサクシネートについて述べる。

3-1. ハイドロキシアパタイト(HAp)^[15]

3-1-1. ハイドロキシアパタイトとは

アパタイトとは、 $A_{10}(MO_4)_6X_2$ の組成を持つ鉱物の総称である。A, M, Xの各サイトには次のような元素またはイオンが入る。

A = Ca, Ba, Mg, Sr, Na, K, Pb, Cd, Zn, Ni, Fe, Al, La etc.

M = P, As, V, S, Si etc.

X = F, OH, Cl, O 空隙 etc.

その中でも、A, M, Xの各サイトに、A=Ca, M=P, X=OHが入ったものを、ハイドロキシアパタイト (HAp) と言う。HApは生体骨と直接接合するバイオアクティブセラミックスであり、軟組織（皮膚等）とも良好な親和性を持つ。HApは生体との関係がとて深く、生体の硬組織中に多く含まれる。たとえば骨の場合、繊維性タンパクのコラーゲンと約65%の水酸化アパタイトとの複合体であり^[15]、歯の場合、歯の上部表面の硬いエナメル質と呼ばれる部分は、95～97%がハイドロキシアパタイト $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ を主体とした鉱物と、1%以下のエナメルタンパク質、2～4%の水分から出来ている。またエナメル質の内側の象牙質は、約70%のハイドロキシアパタイト、20%のコラーゲン、10%の水分で構成されている^[16]。

3-1-2. HAp の力学的特性

HAp 結晶体の強度は、同じバイオセラミックスであるアルミナ、ジルコニア等の高強度セラミックスには及ばなく、加工性も良好ではない。しかし、生体内に埋入した場合、親和性の点で骨との固着力は他のセラミックスに比べ大きく、群を抜いている。人間の緻密骨と比較すると、弾性率は2倍程度、圧縮強度、引張強度は数倍大きい。曲げ強度は少し劣る。一般のセラミックスに比べ弾性率は骨や歯に近いが、硬い材料であると言え、セラミックスであるため脆性破壊を起こす。また、動的および静的ねじれ強度の測定から、動的では HAp 単体では大きな曲げ応力が作用するような板状や棒状での使用、大きな引張応力が付加される部位での使用は困難である。したがって、ステンレス鋼やチタン合金など材料強度の強い金属にコーティングすることにより、強度と靱性の改善の研究が進められている。しかし、金属の溶出、腐食や界面での剥離等の悪影響を無視することは出来ず、単体もしくは他の方法による複合化による使用が望まれる。表 3-1 に各種バイオセラミックスと骨、歯の力学的性質を示す。

3-1-3. HAp の化学的性質

HAp は純水にわずかに溶解、弱アルカリ性 (pH=7~9) を呈する。また、酸にはよく溶解し、アルカリ性には溶解しにくい。イオン交換能に優れ、 Ca^{2+} の代わりに、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} などの公害金属イオンや、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} などの重金属イオンが容易に置換される。また、F-イオンも置換するが、その置換速度は非常に速い。またカルボキシル基 (COOH) を持つアミノ酸、タンパク質の分離精製に利用されている。

3-1-4. HAp の結晶構造

HAp は空間群 $P6_3/m$ で六方晶系に属し、格子定数は $a=9.43$ 、 $c=6.88$ である。結晶構造を図 3-1 に示す。 Ca^{2+} には結晶学的に二つのサイトがある。一つは c 軸に沿って柱状に並ぶ $\text{Ca}(1)$ (Columnar Ca) で移動しやすい。もう一つは c 軸の周りで $z=1/3$ 、 $z=3/4$ の平面にそれぞれ存在する 2 組の正三角形をなし、各頂点に Ca が存在する $\text{Ca}(2)$ (Screw axis Ca) である。 PO_4^{3-} は $z=1/4$ 、 $z=3/4$ の平面状にあり、 OH^- は c 軸上 (0, 0, $1/4 \pm 0.06$) にある。 OH^- が Ca^{2+} と PO_4^{3-} の c 軸上の位置 ($z=1/4$ 、 $z=3/4$) から、上下に少しずれているのが HAp の特徴である。

Table 3-1 List of mechanical properties of biomaterial

Properties	Bending strength [MPa]	Compressive strength [MPa]	Elastic modulus [GPa]	K_{IC} [$MPa \cdot m^{1/2}$]
Apatite	110-220	510-920	35-115	0.7-1.2
TCP	140-160	460-690	35-90	1.1
Bio glass	85	—	79	0.54
Crystallized glass	180-210	—	120	2.0-2.6
Compact bone	160-180	90-165	16	2.2-4.6
Cancellous bone	—	1.9-7.0	0.18-0.33	—
Tooth dentine	—	380	18	—
Tooth enamel	—	300	82	—

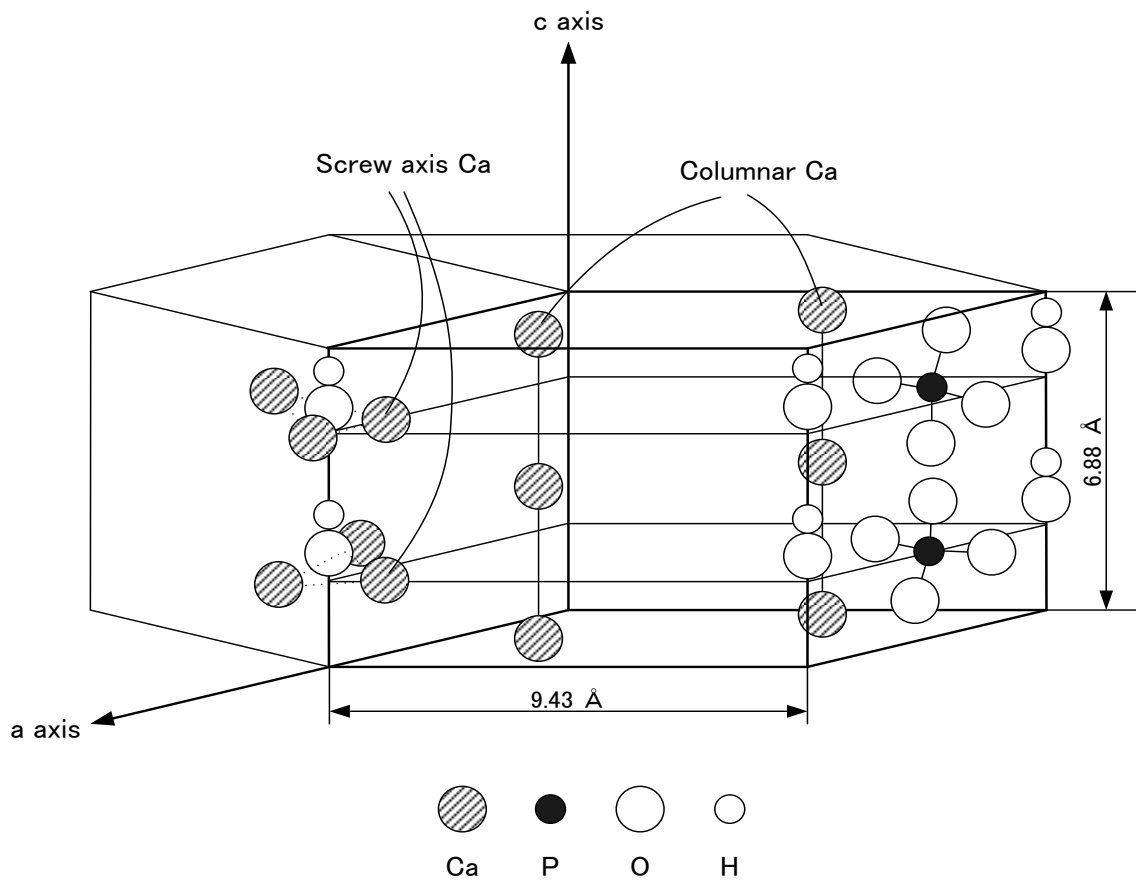


Fig. 3-1 Schematic of crystal structure of HAp.

3-2. ポリブチレンサクシネート(PBS)^[17]

本研究では試験片材料のポリブチレンサクシネートに昭和電工社製の「ビオノーレ #1001」を使用した。

3-2-1. ビオノーレの製造法及び構造

これまでに工業的規模レベルで生産されている脂肪族ポリエステルとその製造法は、開環重合法によるポリカプロラクトン(PCL)及びポリ乳酸(PLLA)であり、醗酵法によるポリヒドロキシブチレート/ヴァリレート共重合体(PHB/V)などが知られている(図 3-2)。

重縮合法による脂肪族ポリエステルの研究は、1930 年前後にカローザスらによって系統的に研究されたが、分子量を 5,000 以上に増大させることができなかった。分子量が低いために、得られたポリマーは脆くて弱く、実用化されなかった。

脂肪族ポリエステル「ビオノーレ」については、幾多の技術障壁を乗り越えることにより、分子量を画期的に増大させ、かつ分子量を自由自在に調節し、分子量分布も制御できる技術を確立された。ビオノーレは、主としてグリコールと脂肪族ジカルボン酸とから構成されている。融点が 90~120℃とポリエチレン並みに比較的高く、成型加工性とポリマー物性のバランスのよい代表例は、Polyethylene succinate 系(PESU 系, #6000 シリーズ), Polybutylene succinate 系(PBSU 系, #10000 シリーズ)及び PBSU とアジピン酸のような他モノマーの共重合体系(#2000 及び#3000 シリーズ)などである(表 3-2)。

ビオノーレは、一般に数平均分子量 M_n が約 1~15 万及び重量平均分子量 M_w が約 5~100 万(GPC 法, HFIPA 溶媒)であり、用途及び機械成型加工法に対応して分子量調節されて、樹脂グレードが設定されている。

3-2-2. ビオノーレの成型加工特性

脂肪族ポリエステル「ビオノーレ」のペレットは、空気中で速やかに吸湿して約 0.4 重量%の水分を含有するが、一方温度 70～90℃・約 3 時間の真空乾燥、又は除湿空気の熱風乾燥で容易に乾燥できる。ペレットは、乾燥されて後に、通常アルミ箔・ポリエチレン・ラミネートの紙袋中に 20kg/袋が充填されて出荷される。成形加工機のホッパー中の滞在時間が数時間以内であれば、窒素パージ無しにそのまま成形できる。

ビオノーレは、ポリエチレンよりも熔融張力がやや大きい程度なので、ポリエチレンの成形機械がそのまま使用できることが多い。成形機の樹脂置換は、融点とメルトフローレート(MFR)の類似した低密度ポリエチレンが好ましい。成形温度は、通常 160～200℃、ただし管理された条件下では 140～240℃であり、射出、押出、中空、発泡等の成形加工をすることができる。

ビオノーレの成形時の安定性を、メルトインデクサー中の滞留時間と MFR の上昇率で判断すると、安定剤を含まぬ場合は、190℃で水分含有量が 0.05 重量%以下であれば安定である。また、微量の安定剤ほかを含む場合は、湿気を多少吸着しても 190℃でも比較的安定であり、特に乾燥ペレットは 200℃以下の融解時に数時間安定である。

3-2-3. ビオノーレの一般的性質

脂肪族ポリエステル「ビオノーレ」の一般的性質は、密度 1.2～1.3g/cm³、吸湿度約 0.4 重量%、燃焼熱 6,000cal/g 以下及び延伸強度が大きいことなど(Table3.3)から判断すると、ポリエチレンよりも芳香族ポリエステルの PET に類似している。一方、融点がポリエチレンと同等でその加工機械でインフレーション・フィルム成形とヒートシールができることから見ると、ポリエチレンに成型加工性が類似してもいる。端的に言えば、ビオノーレは、ポリエチレンの成型加工性と PET や PBT の物性の一部を合わせ持った独自の個性を有する新素材である。

脂肪族ポリエステルとしての PESU と PBSU は、PET と PBT に比較すると、構造的にはコハク酸とテレフタル酸との違いである。ポリマー物性に与える影響は、グリコール構造が大きい。一般的にそれぞれのケースにおいて後者が前者よりも結晶化速度が早いため、それぞれの後者がプラスチックとして勝っている。その理由なためと融点が高いためと、ビオノーレは、PBSU 及び PBSU 共重合体が PESU に優先してプラスチックとして開発されてきた。今後は、PESU 系について開発される予定である(活性汚泥水中ですみやかに生分解される特徴のため)。

ビオノーレは、耐水性であり、また温水ないし熱湯にも安定である。ペレットは、通常の有機溶剤、例えばアルコール、アセトン、エーテル、トルエンなどに常温では溶けないが、40℃以上の温度では影響を受ける場合がある。一方、特定のハロゲン炭化水素、例えばオルト・クロロフェノール、HFIPA などには、常温で容易に熔融する。

3-2-4. ビオノーレの生分解性

脂肪族ポリエステル「ビオノーレ」は、重縮合反応を経由する純合成樹脂であるが、開環重合法のポリカプロラクトン及び微生物醗酵法のポリヒドロキシ・ブチレート・ヴァリレートと同様に遅速の程度は異なるが、十分な微生物分解性を示した。

ASTM法による堆肥中の生分解試験例によると、ビオノーレ#1000は新聞紙と同様、#3000はセルロースより速い生分解性を示した。

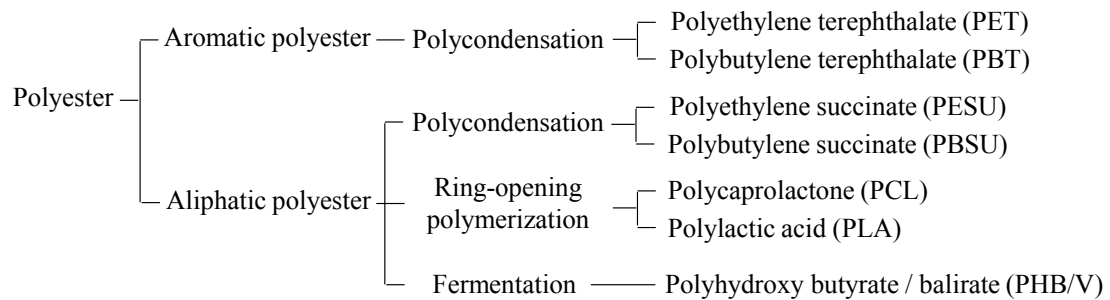


Fig. 3-2 List of thermoplastic polyester industrial-scale production method.

Table 3-2 List of basic resin grade of “Bionolle”.

Plastic features (unit)	Normal biodegradation		Flexible	Undersea	Sewage
Grade	#1000		#2000	#3000	#6000
Chemical name(abbr)	PBSU		PBSUco.1	PBSUco.2	PESU
MFR (g/10min)	1.4	5.6	4.0	1.7	3.5
Melting point (°C)	114	115	105	96	104
Density (g/cm ³)	1.26	1.26	1.24	1.23	1.32
Yield strength (kg/cm ³)	336	346	270	172	209
Elongation (%)	560	360	710	860	170
Bending modulus (kg/cm ³)	5600	5900	4200	2800	5900
Izod impact value (kg-cm/cm)					
20°C	30	12	36	>40	10
(notch) -20°C	2.4	2.4	9.7	20	2.5
Combustion heat (cal/g)	5550	5550	5640	5720	4490
Biodegradation rate ^{a)}					
Heat compost	○		◎	◎	◎
Humid soil	○		○	◎	◎
SW	△		○	◎	△
Active sludge(aerobic)	△		△	○	◎

NOTE a) ◎: Fast, ○: Normal, △: Slow

The measured value are the result of pressing or film. So these values aren't guaranteed

3-3. ポリ乳酸繊維(PLAF)^[17]

ポリ乳酸樹脂は、生分解性樹脂のなかで最も歴史が長く、また最も実用化が進んでいる樹脂材料である。医療分野においても、生分解性樹脂として最も早い時期から手術用の縫合糸として採用されており、生体に対する安全性は確立されている。本研究では、ユニチカ(株)製テラマック：84T36-C10を使用した。

3-3-1. ポリ乳酸の環境循環と再生サイクル

乳酸は、食品分野に広く用いられている有機酸のひとつであるが、水酸基とカルボキシル基を有する二官能性物質であり、分子間の脱水縮合反応により重合する。ポリ乳酸は、これまで、医用材料を中心にその分解性および安全性より、生体内吸収性材料として縫合糸や骨接合材として応用されてきた。この乳酸間の結合も他の脂肪族エステル結合と同様に自然環境下で切断され、乳酸に還元される。さらに乳酸は、土中の微生物の代謝反応により、炭酸ガスと水に分解され、再び太陽エネルギーを利用し、植物の光合成と乳酸発酵により乳酸へ変換される(図4-5)。このように乳酸系材料は、自然環境で再生可能な植物原料より得られる発酵乳酸を原料としていることが大きな特徴であり、化石資源を原料としない環境保全型プラスチックである。さらに、ポリ乳酸はそれ自身が乳酸資源であり、成形品から再び熱処理により重合モノマーであるラクチド、あるいはアルカリ処理により乳酸に還元できる。特に熱処理の場合には、添加物を含んだ乳酸樹脂からも高純度のモノマーが回収でき、ポリ乳酸の原料になる。将来は、分別による乳酸樹脂の回収により、ガラスや金属材料のように再生可能原料と同様の再生も可能である。

3-3-2. 乳酸発酵および重合

乳酸は、*Lactobacillus* や *Streptococcus* 等の微生物がグルコースを嫌氣的に発酵することで作られる。乳酸発酵にはホモ発酵と呼ばれ、1molのグルコースから2molの乳酸を生成するものと、乳酸以外に炭酸ガスとエタノールを生成するヘテロ発酵と呼ばれるものがある。乳酸を製造するためには前者の発酵が好ましい。人体中の解糖系で産生される乳酸はL体のみであるが、乳酸発酵でつくられる乳酸には菌株によりD、L、およびDL体がある。ポリ乳酸の物性はLまたはDとDL体では異なるため目的に応じた菌株を選定することが重要である。ポリ乳酸の代表的な物性を表4-3に示す。

乳酸の重合は微生物によらず化学的に行う。そのために、大量生産による大幅なコストダウンおよび分子量分布、共重合等の目的に応じた物性の制御が容易である。重合法としては、直接脱水縮合法と乳酸の環状2量体(ラクチド)の開環重合法による二種類の方法が知られている。ラクチドの開環重合では、数十万から百万程度分子量のものが容易に得られる。また、重合開始剤(アルコール類等)の種類およ

び濃度により，分子量および分子構造の制御が可能であり，乳酸系高分子材料の材料設計の多様性が示唆されるゆえんである．さらにラクチドはカプロラクトン等の環状ラクトン類とのランダム共重合も可能であることが知られている．また，ラクチドにはL-, D-およびDL-ラクチドがあり，これらのランダム共重合体では，その共重合比により結晶性が大きく変化することが知られている．ラクチドは直鎖状の乳酸オリゴマーの熱分解による末端からの分子内環化反応により得られるが，蒸留により回収するために合成時に十分な精製が可能である．そのため，乳酸発酵液中のタンパク質や多糖類の除去が容易であり，樹脂中にこれらの有機物が混入することはない．これもラクチドを経由する開環重合法の特長である．

3-3-3. ポリ乳酸の成形

ポリ乳酸は，融点が 170°C以上であり，脂肪族ポリエステルのなかでは，融点の高い，結晶性熱可塑性高分子である．そのため成形温度と熱分解開始温度が比較的接近しており，成形時の温度制御が重要である．現在，種々の成形加工法について検討しているが，射出成形，フィルム，紡糸が可能である．

Table4-3 List of physicality of polylactic acid.

Measuring method	Result	Measurement item	Measuring method	Result
JIS K6871	1.27	Bending elastic modulus [kgf/cm ²]	AS TMD790	34000
JIS K7209	0.2	Maximum bending stress [kgf/cm ²]	AS TMD790	784
JISK6871	20.9	Izod impact strength [kgf・cm/cm]	JIS K7110	2.7
JIS K7206	52.4	Surface strength (type D)	AS TMD2240	82
AS TMD638	680	Rockwell hardness (scale R)	JIS K7202	77.1
AS TMD638	4	Total calorific value [cal/g]	NOTE 1)	4560

NOTE 1) Heat research adiabatic calorimeter.

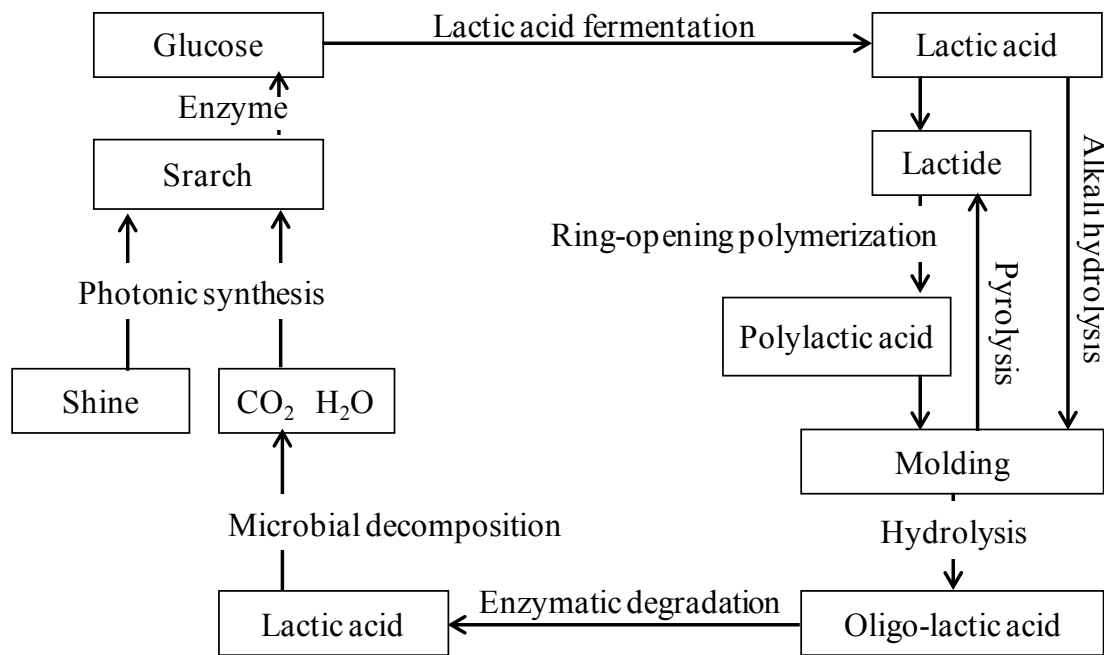


Fig.4-5. Environmental cycling and renewal cycle of polylactic acid.

3-4. ガラス繊維(GF)

本研究で使用した GF は、日本板硝子社製の E ガラス繊維(フィラメント径:9 μ m, フィラメント数:200 本)を使用した。

3-4-1. GF の概要

GF は組成により無アルカリガラス繊維, 含アルカリ繊維に大別される。他に T ガラス繊維, A ガラス繊維などがあるが生産量は少ない。GF は繊維化された後, その用途, 目的に応じた形態に加工されて, 各種の GF 材料となり市販されている。長繊維は主に IC プリント基板用の電気絶縁材, 各種プラスチック・ゴムの補強基材, 建築用コンクリートの補強基材, 漁船などの船体, 家庭用浴槽などに使用されている。また, 短繊維は建築の保湿・断熱・防音材料や, 天然ガスの運搬船の保冷断熱, 蓄電池用のセパレータなどに使用されている。

3-4-2. GF の特性

ガラス材料と異なり, 繊維用のガラスは Na, K などの含有量により, 無アルカリガラスと含アルカリガラスに区別される。長繊維用のガラスはほとんど無アルカリガラスであり, 一般的にはアルカリ含有率 1%以下のボロンシリケートガラス(E ガラス)で作られている。無アルカリガラスは熔融温度が高く, 熔融炉の材料を侵食する性質があり, 熔融作業は困難である。また, ガラスの粘度が高く繊維化が困難となるため, 粘度の低下と耐候性の向上を目的として, ホウ酸を加えることがある。

これに対し短繊維用のガラスには強度要求が少なく, 熔融も容易で繊維化しやすいアルカリ含有率 8~14%のソーダライム系ガラス(C ガラス)が用いられる。含アルカリガラスは, 粘度の温度依存性の低下と耐候性の向上のために, ホウ酸やチタン酸化物が加えられる。各種繊維用ガラスの代表組成を表 4-4 に示す。

GF の繊維化する際に, 温度変化によってガラス材料の粘度変化を利用している。ガラス材料の性質が紡糸温度付近では粘度依存性が小さく, 紡糸温度以下では粘度変化が大きい場合繊維化しやすくなる。長繊維に使用される E ガラスは紡糸温度が 1100~1200°C に設定され, ノズルをでた後, 粘度が急激に上昇する。これに対し, C ガラスのように粘度の温度依存性が小さい場合, ノズル下での冷却条件の影響が強く現れ, 繊維化が難しい。

3-4-3. ガラス長繊維の製法

ガラス長繊維は主に DM(Direct Melt)法により製造されている。これらはガラスを作るタンク窯の先にフォアハースという前桶をつけ、溶けたガラスを冷却しないで直接細孔のあいたブッシングに導き、一気に繊維化する方法である。DM法は溶融ガラスの品質のばらつきが少なく、安定した紡糸が低コストで行えるという利点を持つ反面、装置が高価であり、また少量多品種生産には不向きという欠点がある。チャンネル内ではガラスはガスバーナーで上方から加熱される。E ガラスの場合、温度が上昇するとホウ酸が揮発しやすいため、チャンネルが長くなるにつれ、ガラス中のホウ酸が次第に減少し、ガラスの粘度や失透温度などの特性が変化する。

GFを紡糸するために細い孔が多数開いているノズルの部分をブッシングという。この部分は1100~1200°Cの高温ガラスに接触するため、耐熱性に優れる白金と路地有無(10~20%)の合金でできている。ノズルの孔はチップと称し、各社特有の形状と製造法による突起がついている。ノズルチップからの溶融ガラスの吐出はガラスの自重により行われるため、吐出量はノズルの径、長さ、ガラス粘度の他にブッシング上の溶融ガラスの深さにも影響される。この深さは通常50cmである。深さを大きくすると吐出量は増加するが、チャンネル内のガラス表面温度を高く保つ必要がある。

GFの紡糸には粘度の管理が重要である。そこでフォアハースに流れてきたガラスをブッシングの部分で加熱することで温度を一定に保ち、ノズルからでてくるガラスの量を制御することで、フィラメント径を一定にする必要がある。ブッシングの温度はブッシング部を直接加熱することによって、 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 以内に制御される。

GFを引き取る際に、ノズルからでてきたガラスの一端を回転ドラムなどに固定し、1000~4000m/minの速さで引き伸ばす。温度を上げ、引き取り速度を上げれば生産性は増大するが、引き取りに最適な粘度と温度範囲があり、この範囲外ではフィラメントの切断が起こる。長繊維の紡糸においては、繊維化したフィラメントを多数合わせたストランドに収束剤を塗布し、これを巻き取る。また、1つあたりのブッシングのノズル数が多くなり、これを何系統かに分離したものを平行に多量に巻き取る装置が使用される場合がある。ワインダは自動で、一方のコレットが満杯になると他方のコレットへ自動的にストランドは移動し、紡糸行程は停止することなく継続される。

Table4-4 Composition of glass fiber

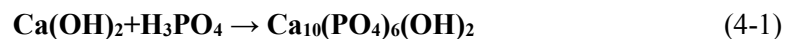
Component	E-glass	C-glass	Alkali-resistant glass	High-strength T-glass	High elasticity YM-31-A	Short fiber glass
SiO ₂	52~56	65.0	71.0	64.3	53.7	72.0
Al ₂ O ₃	12~16	4.0	1.0	24.3		0.6
CaO	16~25	14.0		<0.01	12.9	10.0
MgO	0~6	3.0		10.3	9.0	2.5
B ₂ O ₃	8~13	6.0		<0.01		
R ₂ O	0~3	8.0	11.0	0.3		14.2
FeO					0.5	
ZrO ₂			16.0			
Li ₂ O			1.0		3.0	
Be					8.0	
TiO ₂					2.0	
ZnO					3.0	

第4章 実験方法

本研究では、積層型繊維強化 PBS-HAp 複合材料に対して三点曲げ試験を行い力学的特性の評価を行った。本章では試験片の作製方法及び実験方法について述べる。

4-1. HAp の合成

本研究で用いた HAp は全て当研究室で自家合成したものである。HAp の合成方法には、種々ある合成方法の中でも安価で、比較的簡単な装置で一度に多量の HAp を合成することができる湿式合成法を採用した。湿式法は水溶液中で原料を反応させ、HAp を沈殿物として得る方法で、その粉体特性は微細で均一な粉体が得られるため、一般的に用いられる。合成の化学反応を(4-1)式に示す。



HAp 合成のフローチャートを図 4-1 に、合成装置概略図を図 4-2 に示す。まず、1.5mol/l の水酸化カルシウム（ナカライテスク社製）水溶液を、ホットプレートスターラー（CORNING 社製 PC-420）にて溶液の温度を 80°C に保ち、攪拌をした。pH メーター（METTLER TOLEDO 社製 MP220：図 4-3）を用いて pH=9 になるまで、ビュレットで 1.0mol/l のリン酸（和光純薬工業社製）水溶液をゆっくり滴下し HAp 懸濁液を作製した。作製した HAp 懸濁液を 24 時間攪拌した後、1.0mol/l のリン酸水溶液を再度滴下して pH=8.0 になるように調整し、24 時間安置熟成した。熟成させた後、HAp 懸濁液を遠心分離器（久保田製作所製 KUBOTA5010：図 4-4）によって遠心分離し、超音波洗浄器（アズワン株式会社製 USD - 1：図 4-5）を用い、蒸留水で HAp 沈殿物を洗浄し、再び遠心分離を行うことで不純イオン除去を行った。再び得られた HAp 沈殿物を恒温乾燥器（東京理化工機株式会社製 NDO - 451SD：図 4-6）にて 100°C で 24 時間乾燥し、図 4-7 に示すボールミル装置でボールミル（アルミナ球 $\phi=15\text{mm}$ ）粉砕を 24 時間行い、粒子径 10 μm 前後の HAp 粉体を得た。過去の研究において、この方法で合成された粉末が HAp であることが、X 線回折解析により確認されている。

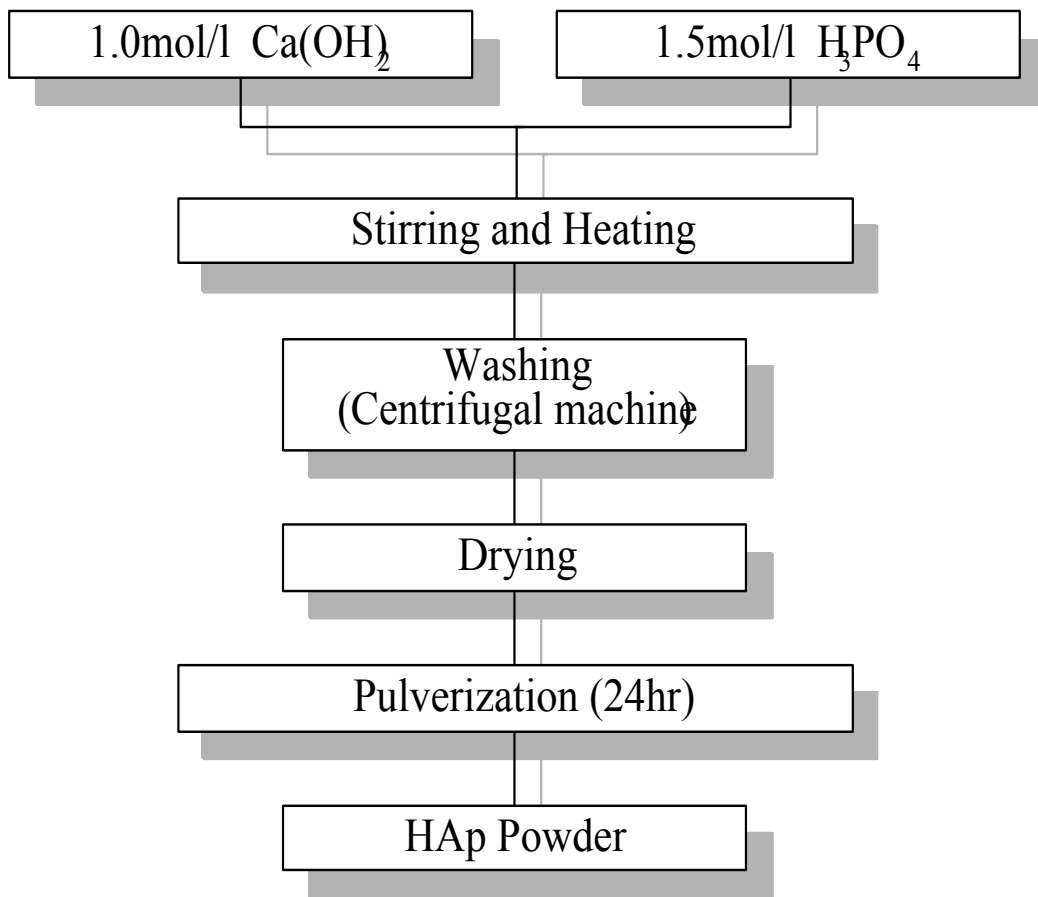


Fig. 4-1 Process list of HAp powder synthesis.

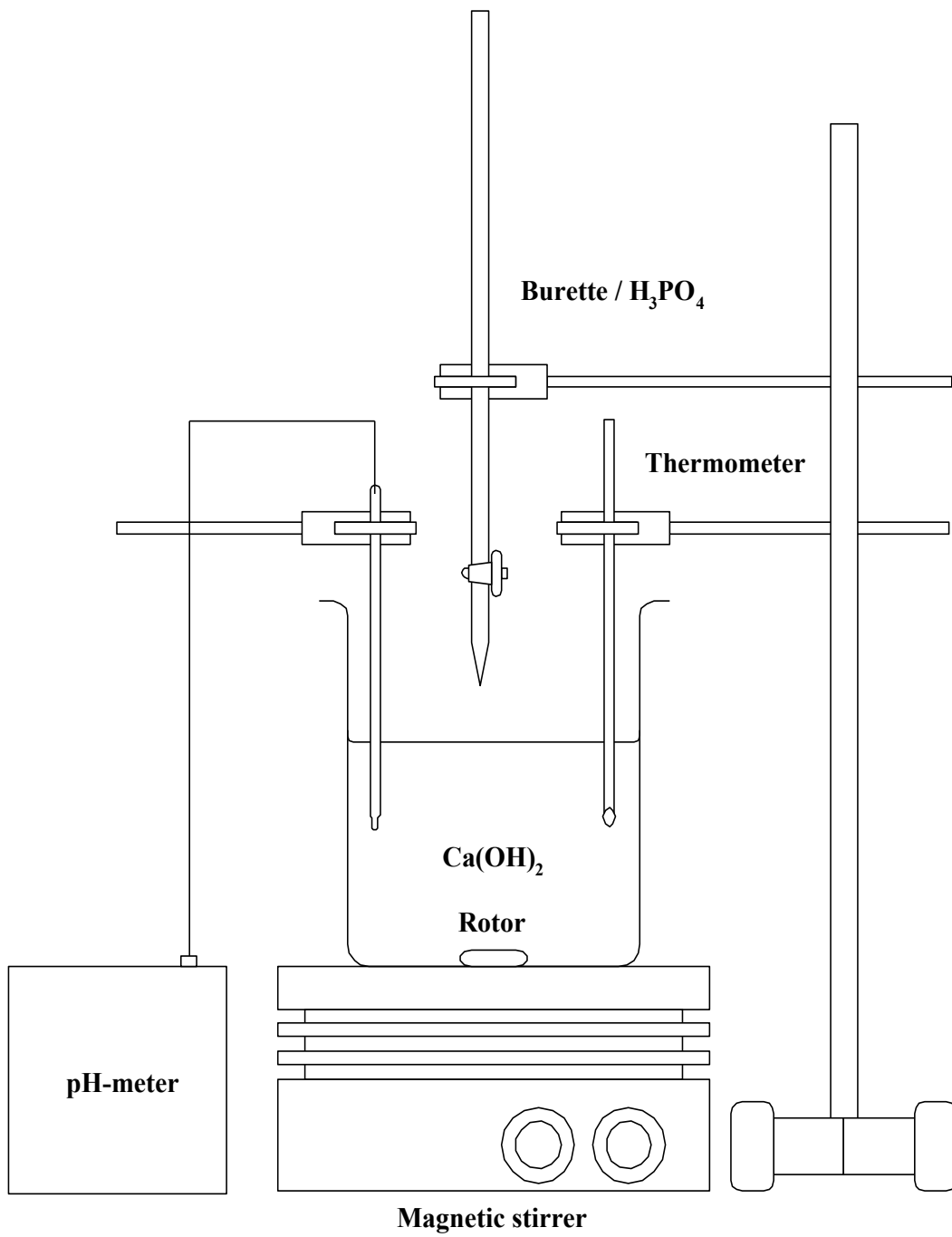


Fig. 4-2 Schematic view of HAp synthesis equipment.



Fig. 4-3 Photographic of pH-Meter.



Fig. 4-4 Photographic of centrifugal machine.



Fig. 4-5 Photographic of ultrasonic cleaner.



Fig. 4-6 Photographic of constant temperature drying machine.

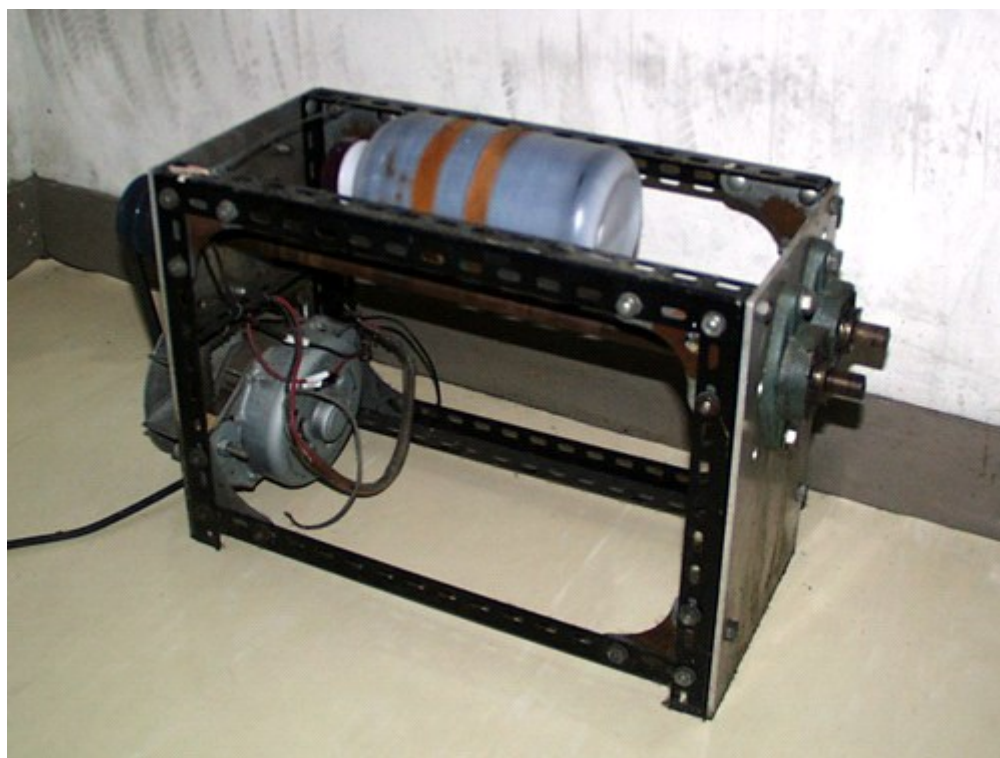


Fig. 4-7 Photographic of ball mill system.

4-2. プラスチックの粉碎

本研究では、試験片の母材に生分解性プラスチックの PBS（昭和電工製 ビオノーレ #1001）を用いた。PBS は顆粒状で供給されるが、顆粒状のままでは試験片の作製が難しいため、粉碎機（大阪ケミカル株式会社製 WB-1）で粉碎し、粉末状とした。なお、粉碎中の熱による粉末状の PBS の溶解を防ぐため、PBS を液体窒素で凍結した後に粉碎を行った。

4-3. ホットプレス装置による成型

本研究では、試験片作製にホットプレス装置を使用した。使用したホットプレス装置は当研究室にて構築されたもので、油圧プレス機（東京衡機製：図 4-8）、圧縮容器および電気炉（図 4-9）から構成される。圧縮容器はピストン-シリンダー系装置から構成される。シリンダーは内径 50mm のステンレス製の円筒であり、温度制御を行うための熱電対用の穴が設けられている。ピストン部分には、外部に溶融物が漏れないようにテフロン製のパッキンが施されている。電気炉は電熱線式加熱炉を用い、温度制御装置（アズワン株式会社製 TS-K）にて一定温度に保持できるようになっている。

体積割合で設定した量の試験片材料をボールミル装置で 2 日間混合した後、シリンダー内に投入した。電気炉にて 130℃まで加熱し、設定温度に達した時点で加圧を開始した。圧力を 25MPa まで負荷し、加熱と加圧をした状態で一定時間保持し、徐冷をした後に成型体を取り出した。

得られた成型体は薄い円筒形状であるため、精密砥石切断機（リファインテック社製 RCO-971：図 4-10）を用いて 30mm×4mm×3mm の角柱状に切り出し、三点曲げ試験用の試験片とした。

4-3-1. PBS-HAp-PLAF 複合材料の作製方法

本研究で作製した PLAF 強化の試験片は PBS-HAp 複合材料と PLAF を交互に配置された構造である。作製手順はシリンダー内に規定量の PBS-HAp 複合材料粉末を投入、一方向に PLAF 配置する作業を特定の回数繰り返し、その後ホットプレス装置を用いて作製した。本実験で作製した試験片の層数は 5 層、9 層、13 層である。また、作製した試験片の模式図をそれぞれ図 4-11(a), (b), (c)に示す。また、PLAF へのアルカリ処理は 5.0mol/l の NaOH 水溶液 150ml に PLAF を入れ、3 時間浸漬させた^[18]。その後 PLAF を蒸留水で十分洗浄させ、高温乾燥機を用い 3 時間乾燥させたものを使用した。

4-3-2. PBS-HAp-GF 複合材料の作製方法

本研究で作製した GF 繊維強化試験片は PBS-HAp 複合材料と GF を交互に配置された構造である。試験片は繊維長が 5mm の GF をランダムに配置した試験片と 30mm の GF を一方向に配置した試験片の 2 つを作製した。繊維長 5mm の試験片の模式図を図 4-12 に示す。繊維長 5mm の試験片の作製手順はボールミル後 PBS-HAp 複合材料と GF をミキサーで混合し、その混合粉末をシリンダー内に投入し作製した。繊維長 30mm の試験片の作製手順は前節で述べた作製方法と同じである。ただし、GF 強化の試験片は層数を 5 層のみ作製した。また、GF へのアルカリ処理は 1.0mol/l の NaOH 水溶液 150ml に GF を入れ、24 時間浸漬させた^[19]。その後 GF を蒸留水で十分に洗浄させ、高温乾燥機を用い 24 時間乾燥させたものを使用した。



Fig. 4-8 Photographic of press machine.

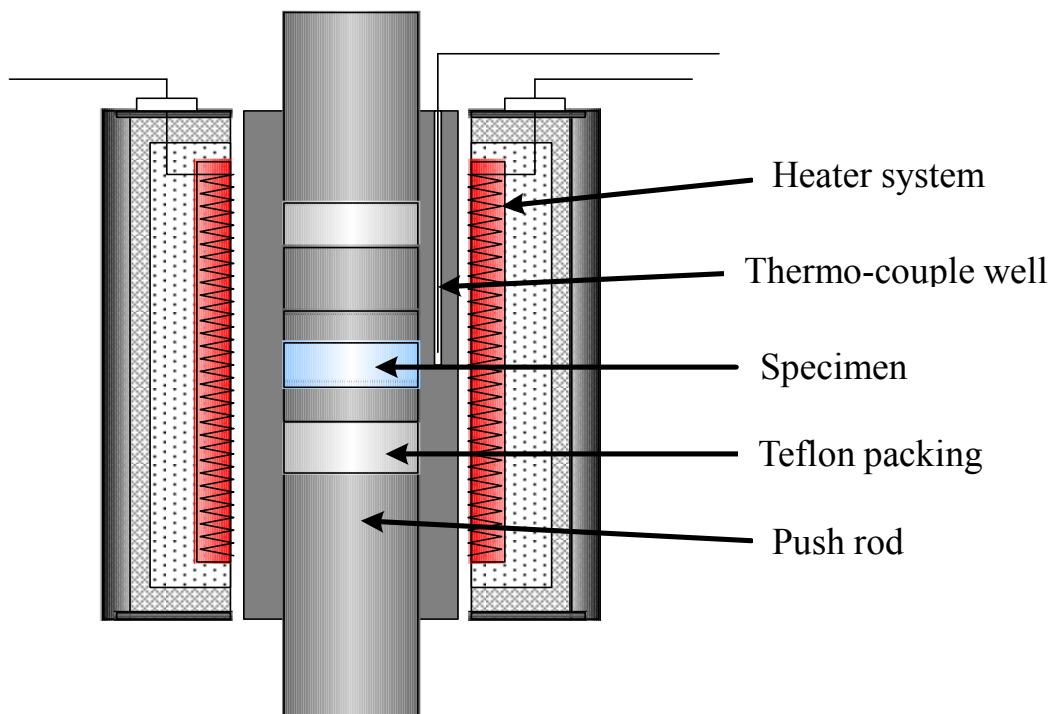


Fig. 4-9 Schematic of compression container and electric furnace.



Fig. 4-10 Photographic of cutting machine.

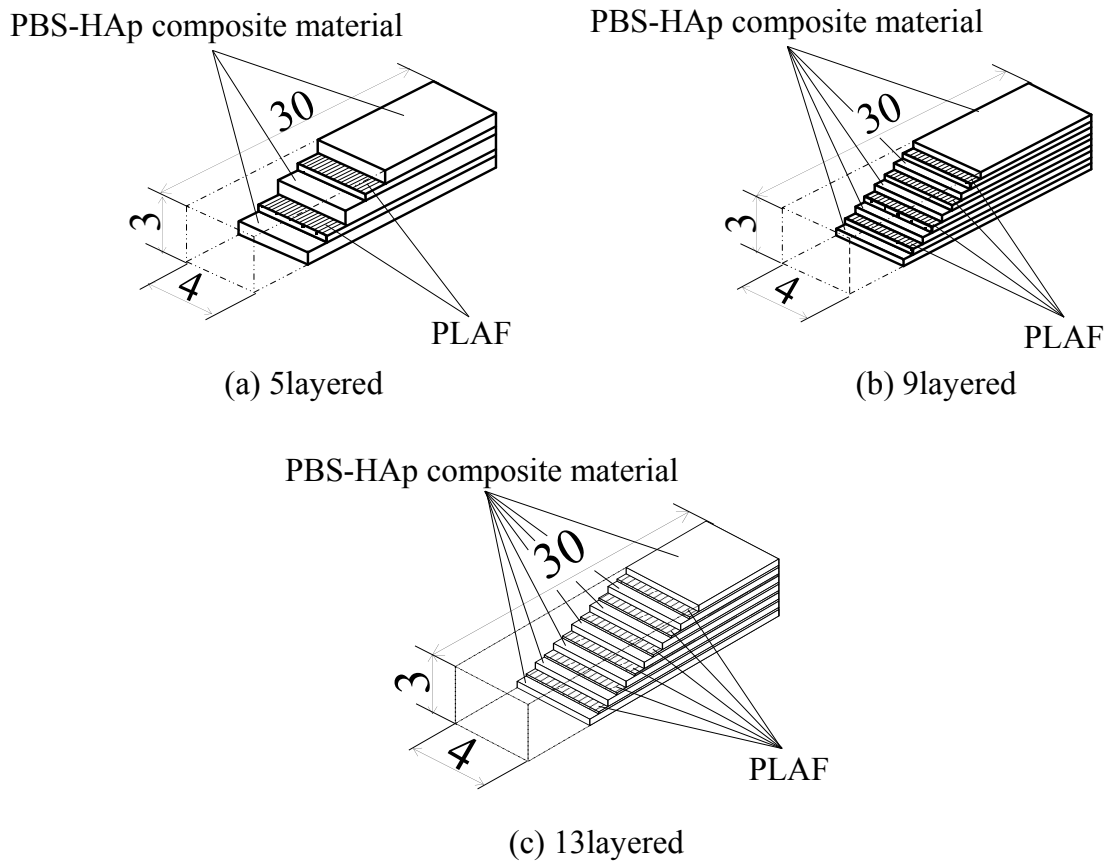


Fig. 4-11 Schematic view of the laminating type specimen of (a) 5layered , (b) 9layered and (c)13layered.

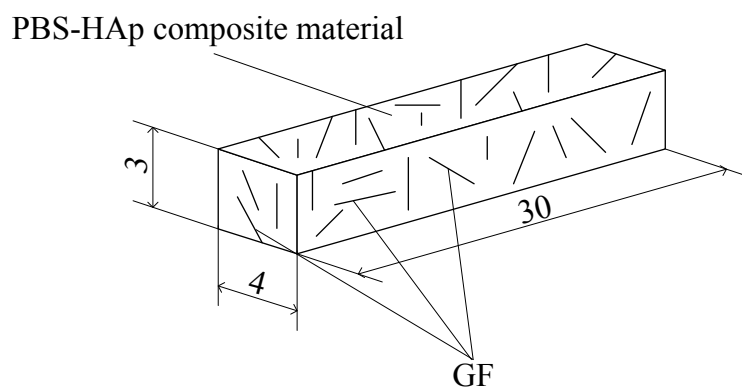


Fig. 4-12 Schematic view of random orientation specimen.

4-4. 試験方法

作製した複合材料の力学的特性を評価するために、三点曲げ試験を行った。試験機には定速荷重型小型万能試験機（JT トーシ製 LSC-1/200-SP : 図 4-13）を用いた。試験条件は、下部支点間距離を 25mm、クロスヘッドスピードを 0.5mm/min とした。三点曲げ試験の概略図を図 4-14 に示す。三点曲げ試験により得られた荷重値を次式{(4.2) : JIS R1601} に代入し、曲げ応力を算出した。

$$\sigma = \frac{3PL}{2wt^2} \quad (4.2)$$

P : 負荷荷重[N], L : 下部支点間距離[mm], w : 試験片幅[mm], t : 試験片高さ[mm]

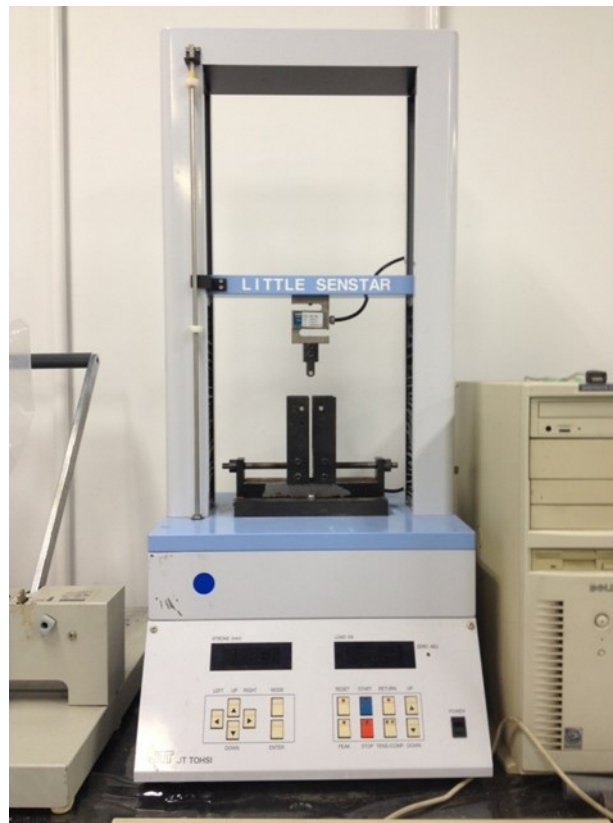


Fig. 4-13 Photographic of tabletop type universal testing machine.

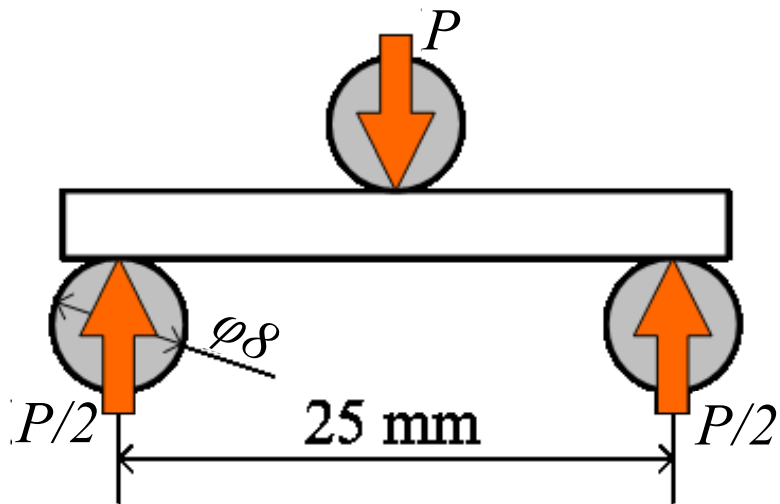


Fig. 4-14 Three point bending examination.

4-5. 顕微鏡観察

三点曲げ試験を実施した試験片断面に対して、走査型電子顕微鏡（日立製作所製 S-2300S：図 4-15，以下 SEM）を用いて破断面の観察を行った。SEM は観察物質から放出される 2 次電子を検知することで画像を得る。なお、樹脂および HAp には導電性がないため、観察面に Au イオン蒸着装置（サンヨー電子株式会社製 VPS-020：図 4-16）を用いて Au イオンを蒸着させ、導電性を付与し観察を行った。



Fig. 4-15 Photographic of scanning electron microscope.



Fig. 4-16 Photographic of deposition apparatus.

第5章 実験結果

本章では、以下の二つの実験についての実験結果を述べる。

- 実験Ⅰ : 繊維の分散度と表面処理が複合材料の力学的特性に及ぼす影響の評価
実験Ⅱ : GF 複合が複合材料の力学的特性に及ぼす影響の評価

5-1. 実験Ⅰ：繊維の分散度と表面処理が複合材料の力学的特性に及ぼす影響

実験Ⅰでは PBS-HAp-PLAF 複合材料の力学的特性に繊維の分散度と表面処理が及ぼす影響の評価を行った。PLAF を複合した試験片に対して、三点曲げ試験を実施し、得られた試験結果および試験片、繊維表面の観察結果を以下に示す。

5-1-1. 繊維の分散度が複合材料の力学的特性に及ぼす影響

5-1-1(a). 試験結果

層数の異なるそれぞれの試験片に対して三点曲げ試験を行い、PLAF の分散度の違いが複合材料の力学的特性に及ぼす影響を評価した。なお、本実験での試験片の複合割合は HAp の複合割合を 10vol% とし、PLAF の複合割合を 10vol%、20vol%、30vol% とした。図 5-1 から図 5-6 に実験結果を示す。また、グラフのサンプル名は試験片の層数および PLAF の複合割合で表記している(試験片の層数が 5 層で PLAF が 20vol% の場合:5layered_PL20%)。図 5-1、図 5-3、図 5-5 は最大曲げ応力の平均値を示したものである。図 5-2、図 5-4、図 5-6 は曲げ応力とたわみ量の関係を示したものであり、縦軸は曲げ応力[MPa]、横軸はたわみ量[mm]である。まず、図 5-1 より PLAF 複合割合が 10vol% の場合、最大曲げ応力の平均値は 5 層では約 42MPa、9 層では約 48MPa(5 層と比較すると 14% 増加)、13 層では約 54MPa (27% 増加)となり、層数の増加に伴い曲げ応力の向上が確認された。次に図 5-3 より PLAF 複合割合が 20vol% の場合、最大曲げ応力の平均値は 5 層では約 52MPa、9 層では、約 59MPa(14% 増加)、13 層では約 67MPa(31% 増加)となり、PLAF 10vol% と同様に層数の増加に伴い曲げ応力の向上が確認された。次に図 5-5 より PLAF 複合割合が 30vol% の場合、最大曲げ応力の平均値は 5 層では約 61MPa、9 層では約 73MPa(19% 増加)、13 層では約 85MPa(39% 増加)となり、他の試験条件と同様に層数の増加に伴い曲げ応力の向上が確認された。

次に、図 5-2、図 5-4 および図 5-6 より PLAF の複合割合が 30vol% で 13 層の試験片を除いて、層数の増加に伴い最大曲げ応力に達した後の急激な応力低下の抑制が認められた。また、最大曲げ応力時のたわみ量は全ての複合割合において変化がみられなかった。

5-1-1(b). 試験片の観察結果

各層における破壊のメカニズムを解明するために、試験後の試験片の SEM 観察を行った。試験片の SEM 画像をそれぞれ図 5-7(a), (b), (c)に示す。各層における PLAF の複合割合は 30vol%である。まず、図 5-7(a)は 5 層の試験片側面部の SEM 画像である。図 5-7(a)より PLAF 層外側は PBS-HAp 複合材料と繊維間がしっかりと固着していることが確認できるが層の中心部は場所によっては母材が含浸していない部分を確認された。次に、図 5-7(b)は 9 層の試験片側面部の SEM 画像である。図 5-7(b)より PLAF 層に PBS-HAp 複合材料が広範囲にわたって含浸しており、5 層と比べて PBS-HAp 複合材料と PLAF の固着している部分の増加を確認された。しかしながら、一部で PBS-HAp 複合材料が PLAF に含浸していない部分も確認された。最後に図 5-7(c)は 13 層の試験片側面部の SEM 画像である。図 5-7(c)より、PLAF 層に PBS-HAp 複合材料が全体的に含浸しており、PBS-HAp 複合材料と PLAF の大部分が固着していることが確認された。

5-1-2. 表面処理が複合材料の力学的特性に及ぼす影響

5-1-2(a). 繊維表面の観察結果

アルカリ処理による PLAF 表面の変質を観察するために、アルカリ処理前後の PLAF に対して SEM 観察を行った。アルカリ処理前と後の PLAF の SEM 画像をそれぞれ図 5-8(a), (b)に示す。図 5-8(a)より、アルカリ処理前の PLAF 表面は滑らかであった。対して、図 5-8(b)より、処理後の PLAF 表面に凹凸が確認された。そのため、アルカリ処理によって PLAF 表面の溶解が認められた。

5-1-2(b). 試験結果

アルカリ処理を施した PLAF を複合した試験片に対して三点曲げ試験を行い、PLAF の表面処理が複合材料の力学的特性に及ぼす影響を評価した。なお、本実験での試験片の複合割合は HAp の複合割合を 10vol%、PLAF の複合割合を 30vol%とした。図 5-9~図 5-14 に実験結果を示す。グラフのサンプル名は表面処理の有無および試験片の層数で表記している(アルカリ処理有で試験片の層数が 9 層の場合:Treated fiber_9layered)。図 5-9, 図 5-11, 図 5-13 は最大曲げ応力の平均値を示したものである。図 5-10, 図 5-12, 図 5-14 は曲げ応力とたわみ量の関係を示したものであり、縦軸は曲げ応力[MPa], 横軸はたわみ量[mm]である。まず、図 5-9 より試験片の層数が 5 層のとき、最大曲げ応力の平均値は約 69MPa(処理なしと比較すると 13%増加)となり、アルカリ処理によって曲げ応力の向上が確認された。次に図 5-11 より試験片の層数が 9 層のとき、最大曲げ応力の平均値は 81MPa(12%増加)となった。5 層の試験片と同様にアルカリ処理によって曲げ応力の向上が確認された。最後に、図 5-13 より試験片の層数が 13 層のとき、最大曲げ応力の平均値は 89MPa(5%増)となった。13 層の試験片は他の層数の試験結果とは異なり、アルカリ処理を施していない試験片とほとんど変わらない値であることが確認された。

次に、図 5-10, 図 5-12, 図 5-14 の応力-たわみ線図より、アルカリ処理を施した全ての試験条件で層数の増加に伴い最大曲げ応力に達した後の急激な応力低下の抑制が認められた。また、曲げ応力の向上に伴いたわみ量の向上が確認された。

5-1-2(c). 破断面の観察結果

表面処理による破壊のメカニズムを解明するために、アルカリ処理を施した PLAF を複合した試験片の破断面の観察を行った。図 5-15 (a)にアルカリ処理を施していない PLAF を複合した試験片の破断面の SEM 画像を示し、図 5-15(b)にアルカリ処理を施した PLAF を複合した試験片の破断面の SEM 画像を示す。なお、図 5-15(a), (b)の SEM 画像は 13 層の試験片の破断面である。図 5-15(a), (b)よりアルカリ処理の有無に関らず PLAF に PBS-HAp 複合材料の付着が確認された。また、アルカリ処理を施した PLAF と処理を施していない PLAF を比較すると処理を施した PLAF の方が PBS-HAp 複合材料の付着量が増加していることが確認された。

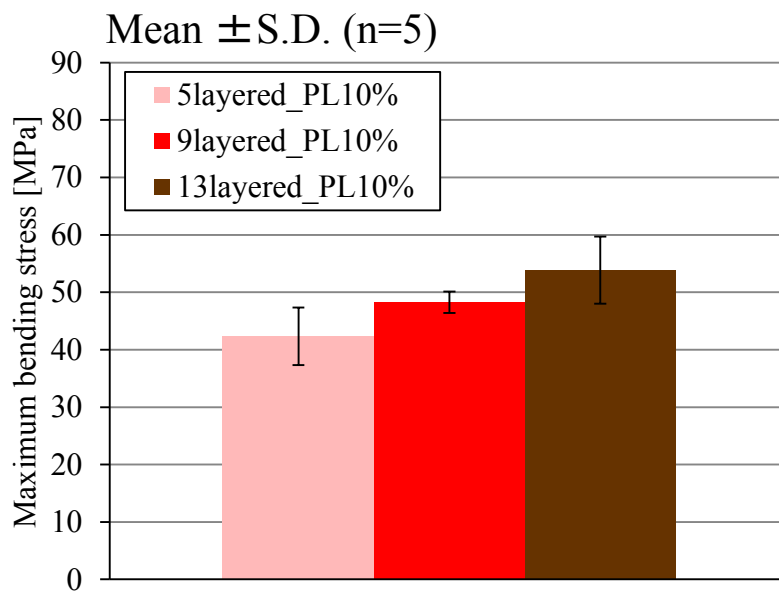


Fig. 5-1 Maximum bending strength of ‘5layered_PL10%, 9layered_PL10% and 13layered_PL10%’.

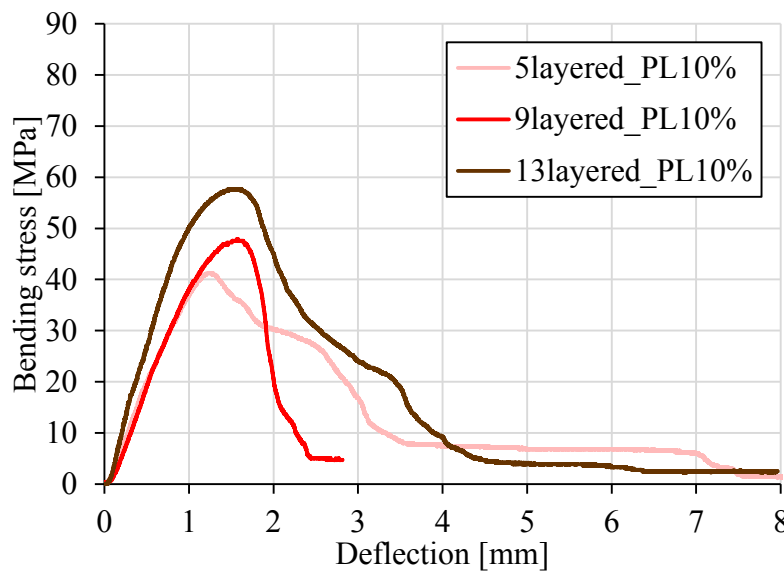


Fig. 5-2 Stress-deflection curves of bending examination of ‘5layered_PL10%, 9layered_PL10% and 13layered_PL10%’.

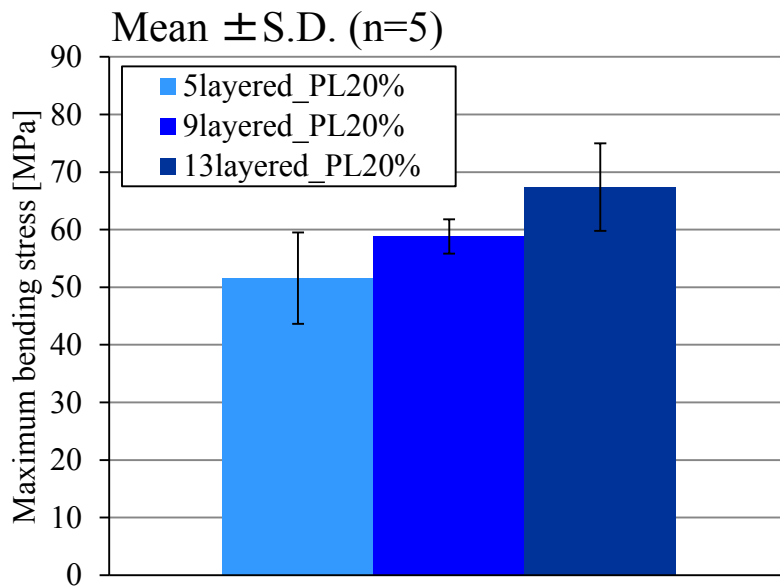


Fig. 5-3 Maximum bending strength of ‘5layered_PL20%, 9layered_PL20% and 13layered_PL20%’.

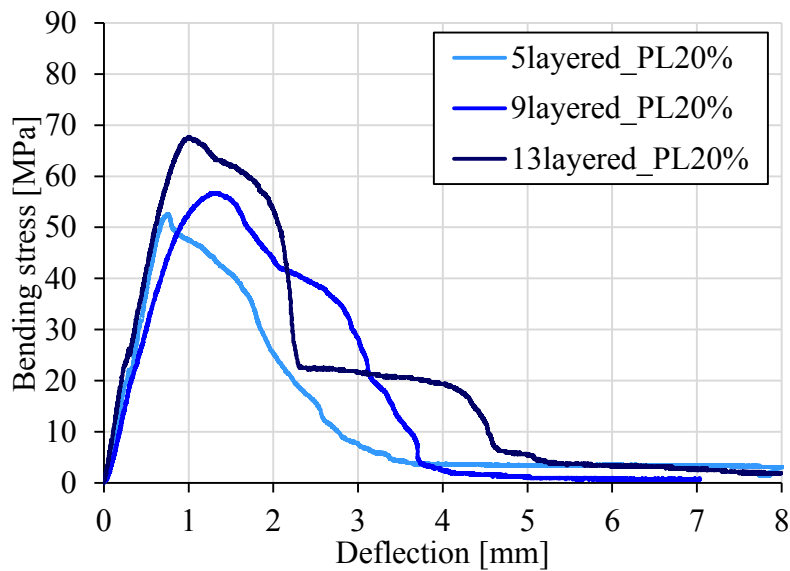


Fig. 5-4 Stress-deflection curves of bending examination of ‘5layered_PL20%, 9layered_PL20% and 13layered_PL20%’.

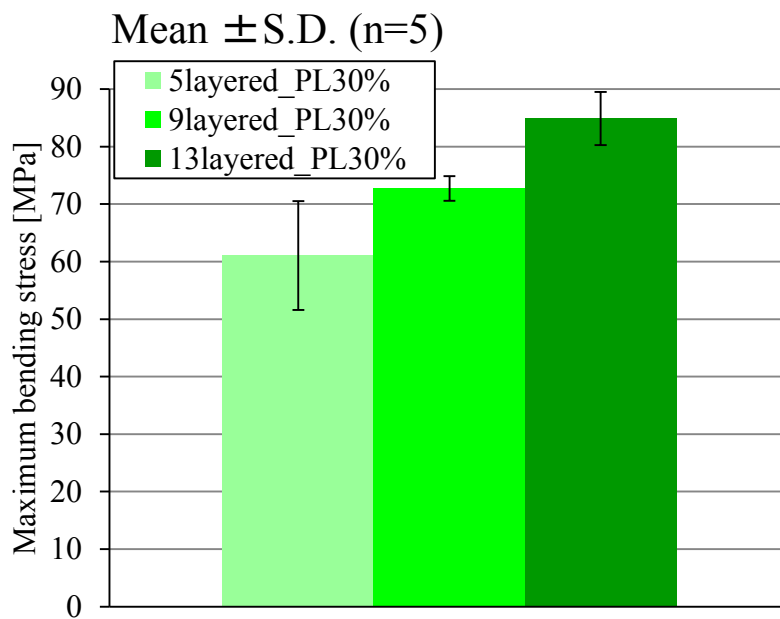


Fig. 5-5 Maximum bending strength of ‘5layered_PL30%, 9layered_PL30% and 13layered_PL30%’.

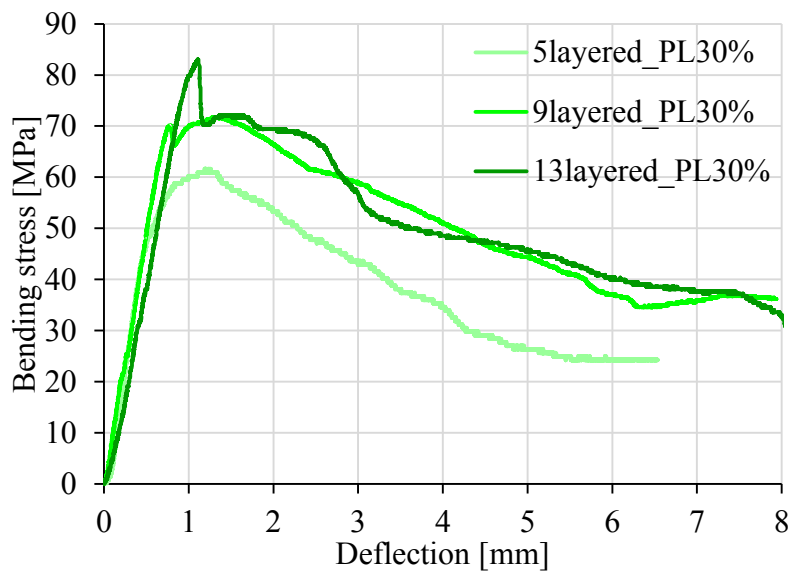


Fig. 5-6 Stress-deflection curves of bending examination of ‘5layered_PL30%, 9layered_PL30% and 13layered_PL30%’.

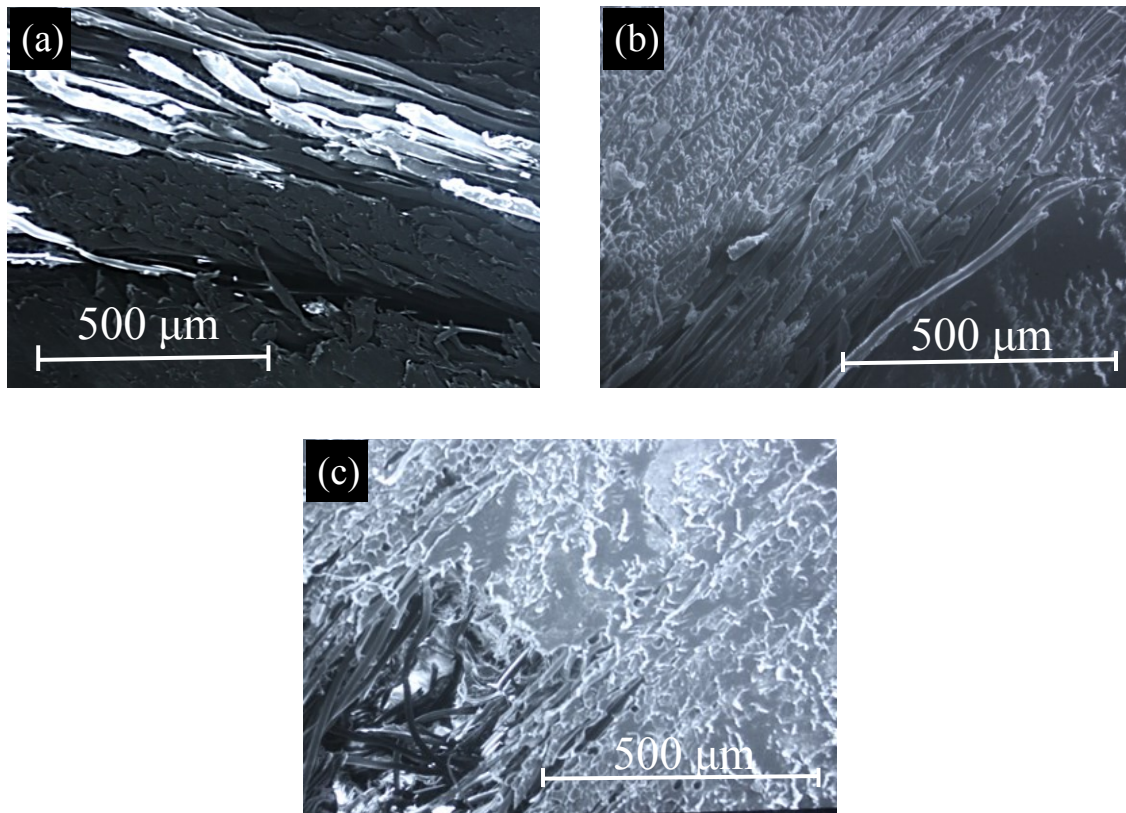


Fig. 5-7 SEM image of fracture surface of (a) 5layered, (b) 9layered, (c) 13layered.

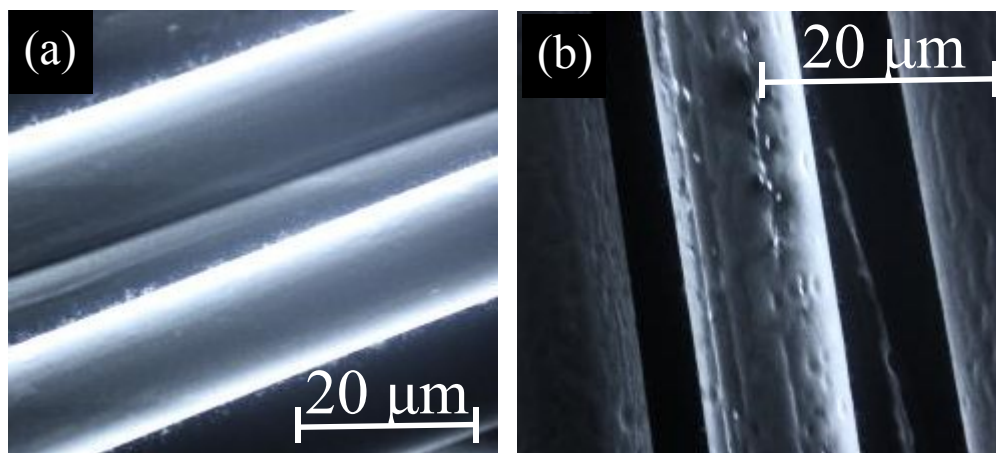


Fig. 5-8 SEM image of of fracture surface of Fiber of (a) virgin fiber, (b) treated fiber.

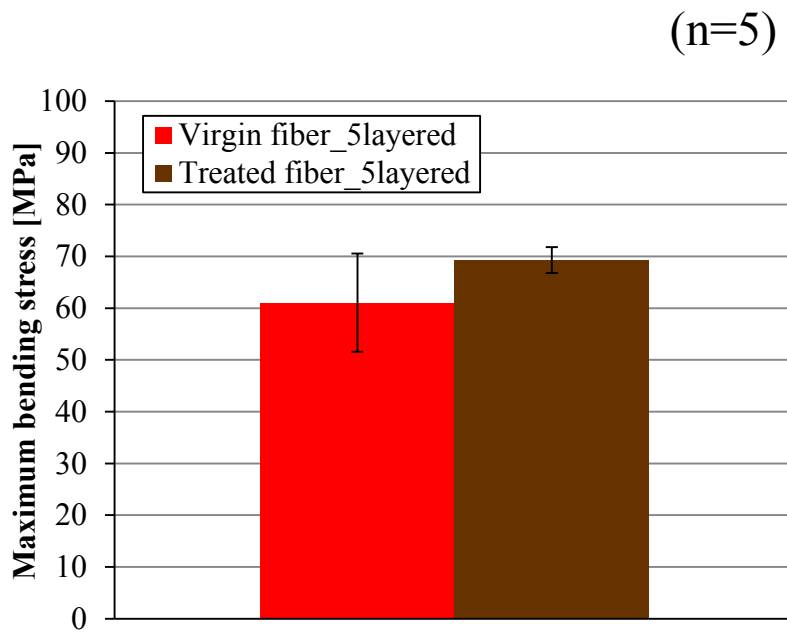


Fig. 5-9 Maximum bending strength of ‘Virgin fiber_5layered, Treated fiber_5layered’.

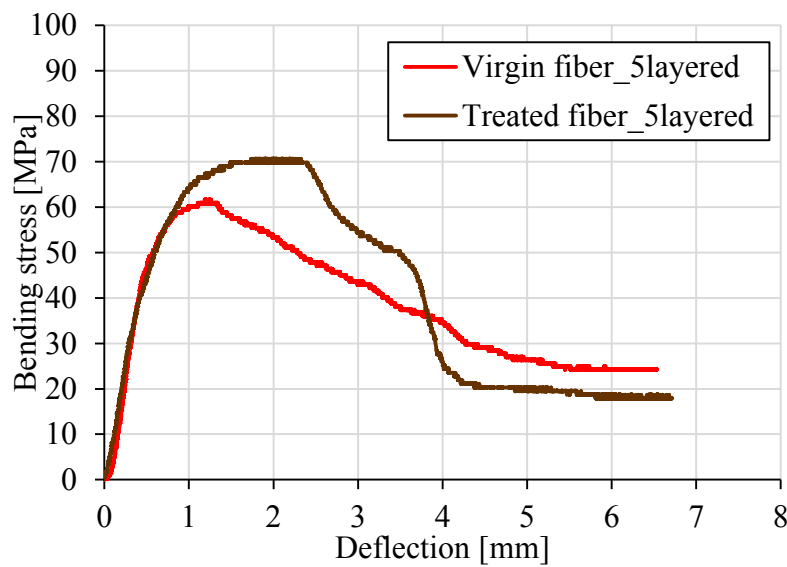


Fig. 5-10 Stress-deflection curves of bending examination of ‘Virgin fiber_5layered, Treated fiber_5layered’.

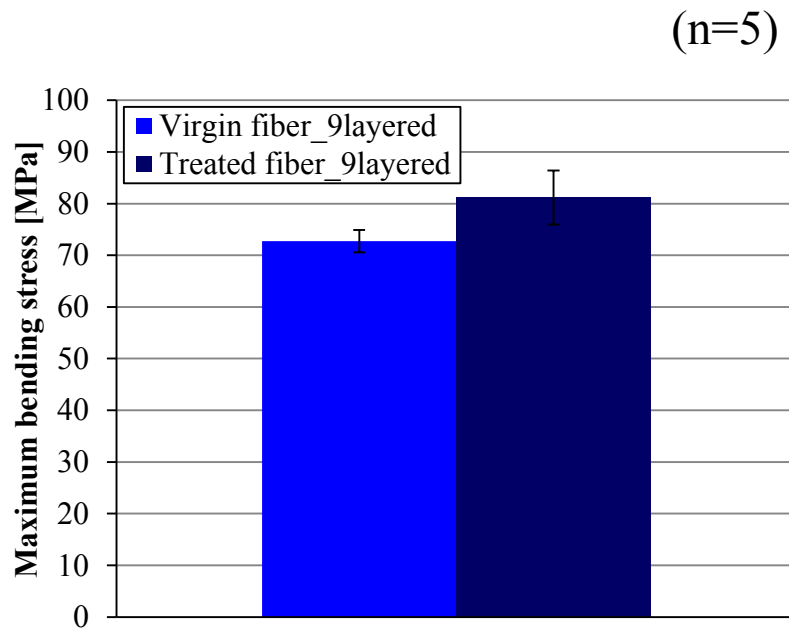


Fig. 5-11 Maximum bending strength of ‘Virgin fiber_9layered, Treated fiber_9layered’.

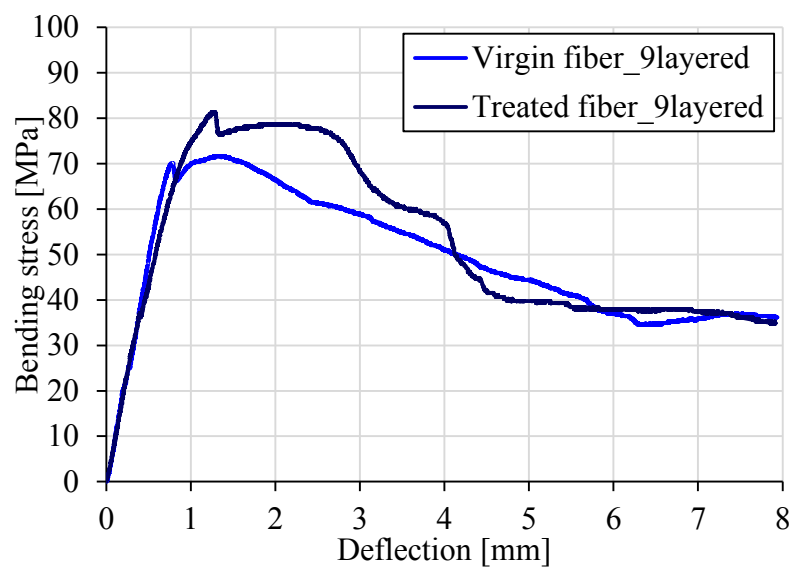


Fig. 5-12 Stress-deflection curves of bending examination of ‘Virgin fiber_9layered, Treated fiber_9layered’.

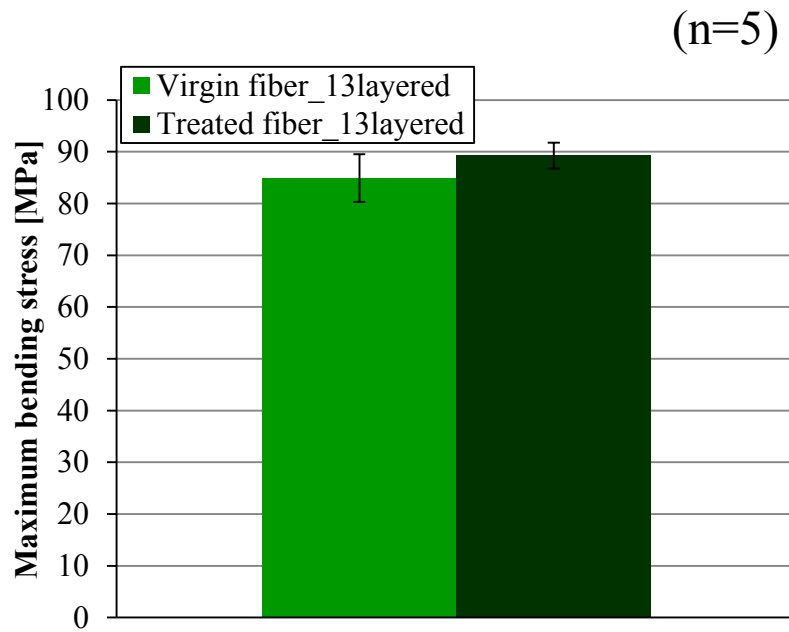


Fig. 5-13 Maximum bending strength of ‘Virgin fiber_13layered, Treated fiber_13layered’.

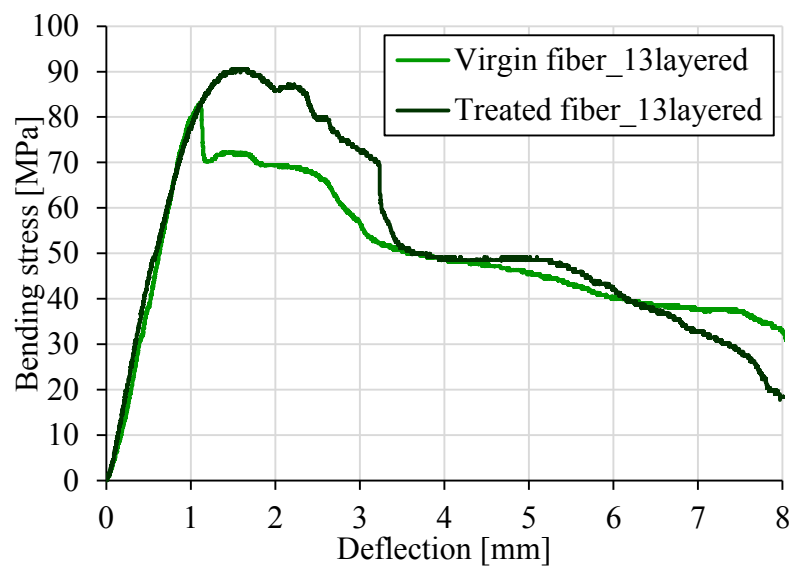


Fig. 5-14 Stress-deflection curves of bending examination of ‘Virgin fiber_13layered, Treated fiber_13layered’.

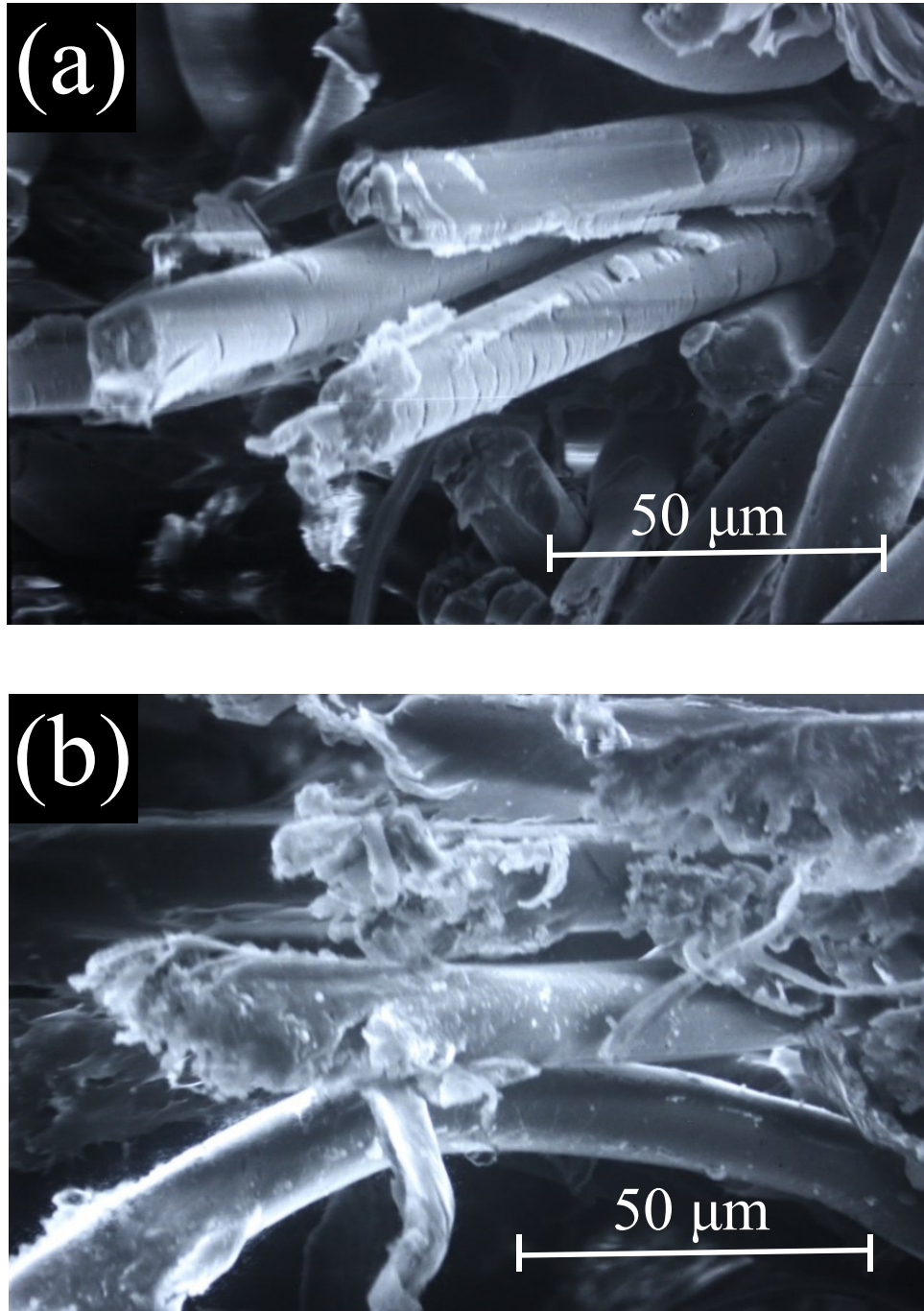


Fig. 5-15 SEM image of fracture surface of (a) Virgin fiber_13layered, (b) Treated fiber_13layered.

5-2. 実験Ⅱ:GF 複合が複合材料の力学的特性に及ぼす影響の評価

実験Ⅱでは、PBS-HAp-GF 複合材料の力学的特性に GF 複合が及ぼす影響の評価を行った。GF を複合した試験片に対して、三点曲げ試験を実施し、得られた試験結果および試験片、繊維表面の観察結果を以下に示す。

5-2-1. 繊維長の違いが複合材料の力学的特性に及ぼす影響の評価

5-2-1(a). 試験結果

繊維長の異なる GF を複合した試験片に対して三点曲げ試験を行い、繊維長が繊維強化 PBS-HAp-GF 複合材料の力学的特性に及ぼす影響を評価した。なお、本実験での試験片の複合割合は HAp の複合割合を 0vol%, 10vol%, 20vol%とし、GF の複合割合を 5vol%とした。図 5-16 から図 5-21 に実験結果を示す。グラフのサンプル名は繊維長および HAp の複合割合で表記し(短繊維の GF 複合で HAp 複合割合が 10vol%の場合:short fiber_H10%), 繊維を複合していないものに関しては HAp の複合割合のみで表記している(HAp 複合割合 10vol%の場合:H10%)。図 5-16, 図 5-18, 図 5-20 は最大曲げ応力の平均値を示したものである。図 5-17, 図 5-19, 図 5-21 は曲げ応力とたわみ量の関係を示したものであり、縦軸は曲げ応力[MPa], 横軸はたわみ量[mm]である。図 5-16 より HAp を複合していない場合、最大曲げ応力の平均値は、GF を複合していない PBS 単体の試験片では、約 72MPa となった。短繊維、長繊維の GF を複合した場合、それぞれ約 88MPa(PBS 単体と比較して 22%増加), 約 58MPa(20%減少)となった。短繊維を複合した試験片では、最大曲げ応力が向上したのに対し、長繊維の試験片では、最大曲げ応力の低下が確認された。次に図 5-18 より HAp の複合割合が 10vol%の場合、最大曲げ応力の平均値は HAp のみ複合した試験片では約 37MPa となった。短繊維、長繊維の GF を複合した場合、それぞれ約 72MPa(HAp のみ複合した試験片と比較して 96%増加), 約 81MPa(119%増加)となった。HAp を複合していない場合とは異なり、HAp の複合割合が 10vol%の場合、長繊維、短繊維を複合することで最大曲げ応力の向上が確認された。次に図 5-20 より、HAp の複合割合が 20vol%の場合、最大曲げ応力の平均値は HAp のみ複合した試験片では、約 28MPa となった。短繊維、長繊維の GF を複合した場合、それぞれ約 48MPa(HAp のみ複合した試験片と比較して 68%増加), 約 62MPa(117%増加)となった。HAp の複合割合が 10vol%の場合と同様に、短繊維、長繊維の GF を複合することで最大曲げ応力の向上が確認された。

図 5-17 の応力-たわみ線図より、HAp を複合していない場合、GF を複合した試験片で最大曲げ応力時のたわみ量が低下した。図 5-19 および図 5-21 の応力-たわみ線図より、HAp を複合した場合、短繊維もしくは長繊維の GF を複合することで最大曲げ応力時のたわみ量の向上および最大曲げ応力に達した後の急激な応力低下の抑制が認められた。また、短繊維と長繊維の試験片の試験結果を比較すると、HAp の複合割合に関らず長繊維の試験片のほうが最大曲げ応力時のたわみ量が低い値を示し、より最大曲げ応力に達した後の応力低下の抑制が認められた。

5-2-1(b). 破断面の観察結果

試験片の曲げ試験における破壊のメカニズムを解明するために、破断面の SEM 観察を行った。図 5-22 に PBS に長繊維の GF のみ複合した試験片の SEM 画像を示す。図 5-22 より、GF の表面が滑らかで PBS-HAp 複合材料が GF に付着していないことが分かる。図 5-23 に HAp 複合割合が 10vol% で、長繊維の GF を複合した試験片の SEM 画像を示す。図 5-23 より、図 5-22 とは異なり、GF の表面に PBS-HAp 複合材料が全体的に付着していることが分かる。

5-2-2. アルカリ処理を施した GF 複合が複合材料の力学的特性に及ぼす影響

アルカリ処理を施した GF を複合した試験片に対して三点曲げ試験を行い、アルカリ処理を施した長繊維の GF が PBS-HAp-GF 複合材料の力学的特性に及ぼす影響を評価した。図 5-24 から図 5-29 に実験結果を示す。グラフのサンプル名は繊維処理の有無および HAp の複合割合で表記している(繊維処理有りで HAp の複合割合が 10vol% の場合:Treated fiber_10%)。図 5-24, 図 5-26, 図 5-28 は最大曲げ応力の平均値を示したものである。図 5-25, 図 5-27, 図 5-29 は曲げ応力とたわみ量の関係を示したものであり、縦軸は曲げ応力[MPa]、横軸はたわみ量[mm]である。図 5-24 より HAp を複合していない場合、最大曲げ応力の平均値は約 112MPa となり、処理前と比べ 94% 増加した。また繊維を複合していないものと比較すると、曲げ応力が 57% 増加し、アルカリ処理を施した GF を複合することによって HAp を複合していない場合でも最大曲げ応力の向上が確認された。図 5-26 より HAp の複合割合が 10vol% の場合、最大曲げ応力の平均値は 96MPa となり、処理前と比べ曲げ応力が 19% 増加し、HAp を複合していない場合と同様に、最大曲げ応力の向上が確認された。また、図 5-28 より HAp の複合割合が 20vol% の場合、最大曲げ応力の平均値は 70MPa となり、処理前と比べ曲げ応力が 14% 増加し、他の複合割合と同様に最大曲げ応力の向上が認められた。

図 5-25 の応力-たわみ線図より、アルカリ処理を施した GF を複合することで、最大曲げ応力時のたわみ量の向上およびより最大曲げ応力に達した後の応力低下の抑制が認められた。図 5-27, 図 5-29 の応力-たわみ線図より、アルカリ処理を施した GF を複合することで、最大曲げ応力時のたわみ量の向上が確認された。また HAp を複合した場合、最大曲げ応力に達した後急激な曲げ応力の低下が確認された。

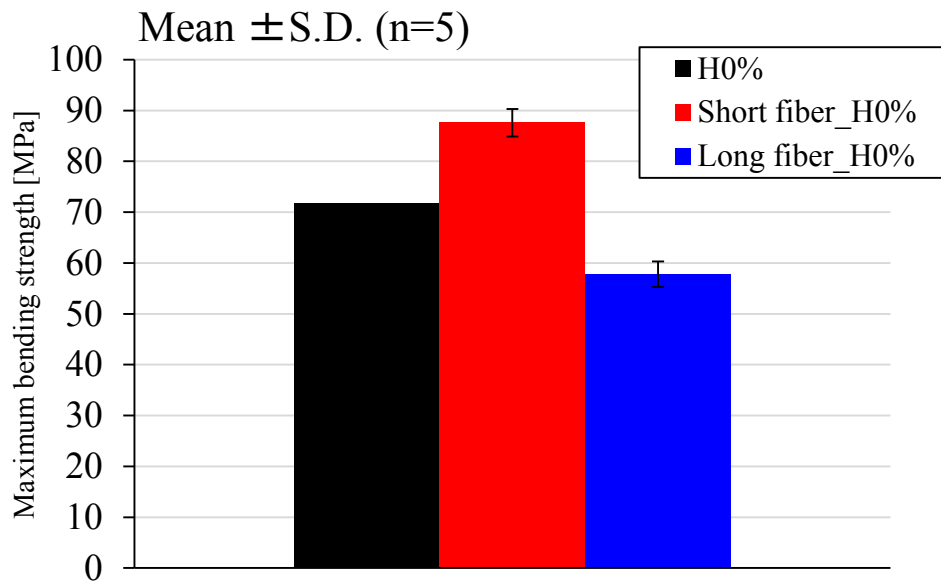


Fig. 5-16 Maximum bending strength of ‘H0%, short fiber_H0% and Long fiber_H0%’.

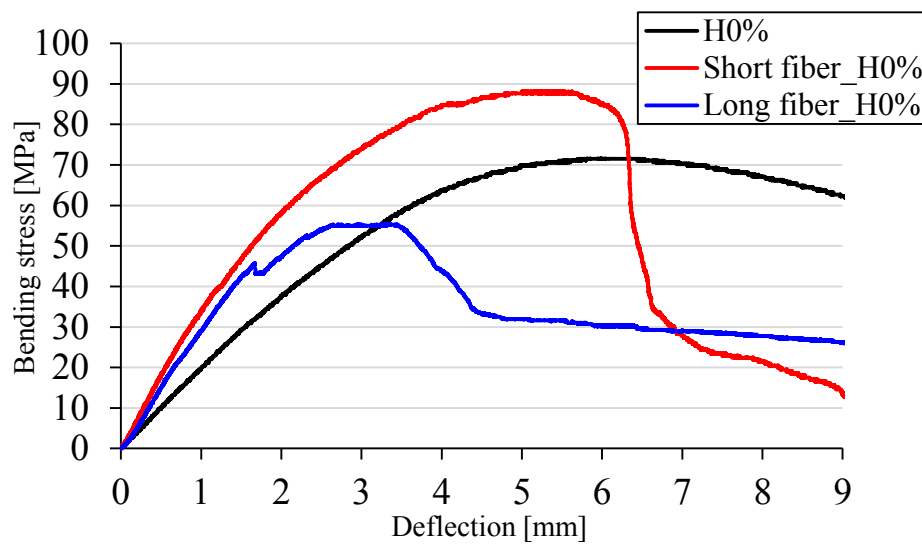


Fig. 5-17 Stress-deflection curves of bending examination of ‘H0%, short fiber_H0% and Long fiber_H0%’.

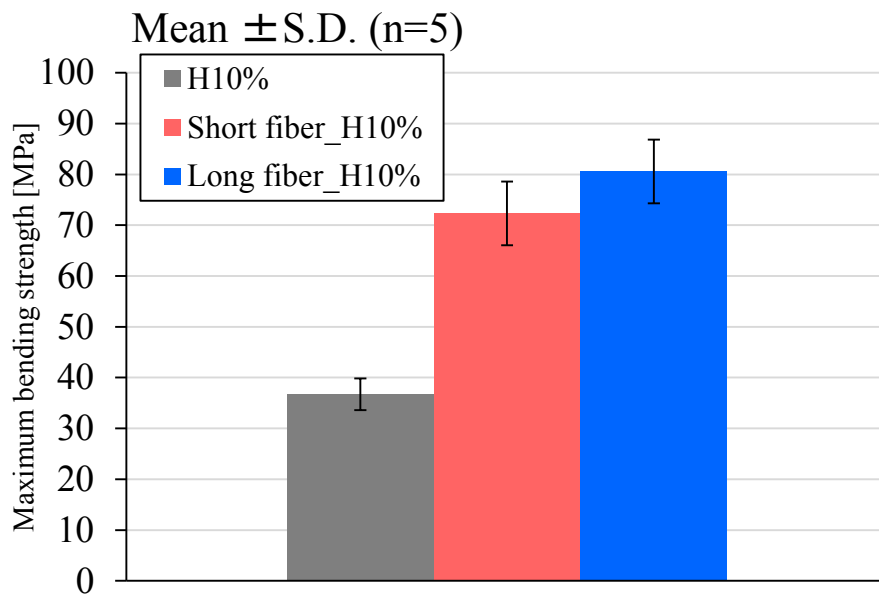


Fig. 5-18 Maximum bending strength of ‘H10%, short fiber_H10% and Long fiber_H10%’.

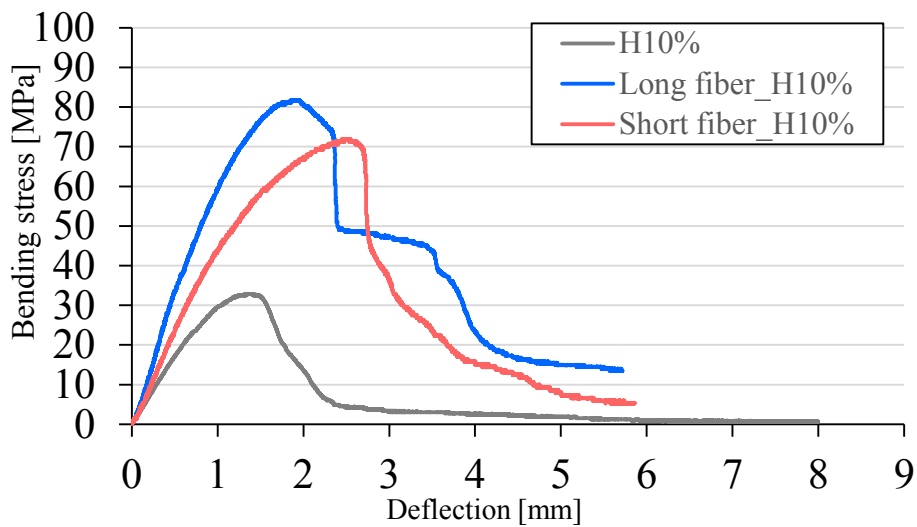


Fig. 5-19 Stress-deflection curves of bending examination of ‘H10%, short fiber_H10% and Long fiber_H10%’.

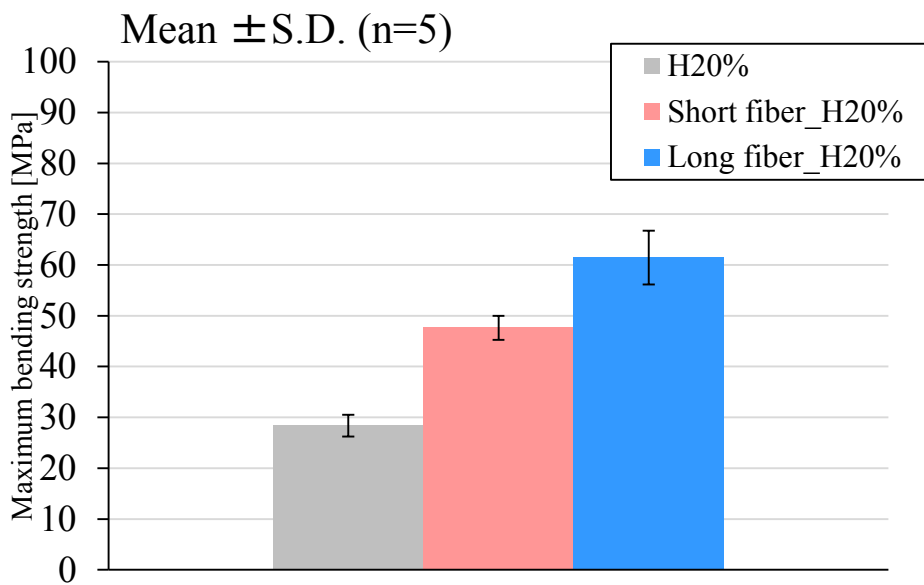


Fig. 5-20 Maximum bending strength of ‘H20%, short fiber_H20% and Long fiber_H20%’.

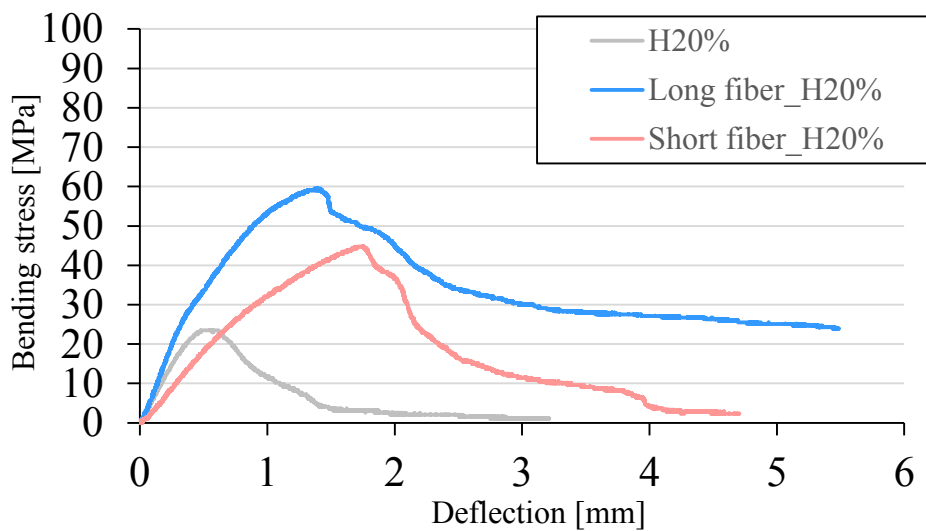


Fig. 5-21 Stress-deflection curves of bending examination of ‘H20%, short fiber_H20% and Long fiber_H20%’.

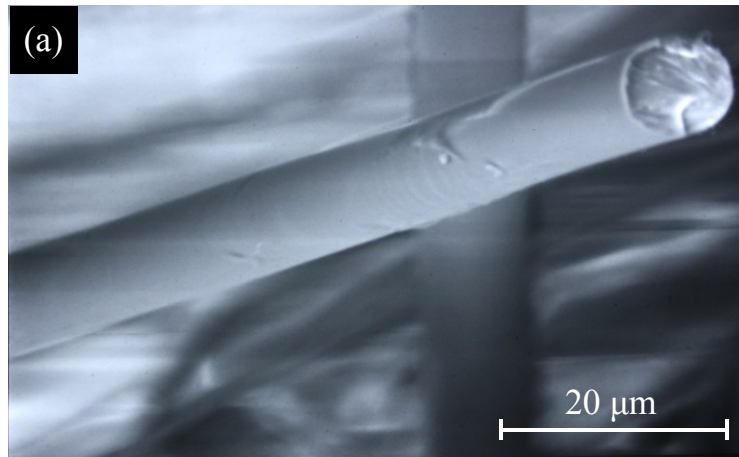


Fig. 5-22 SEM image of fracture surface of 'Long fiber_H0%'

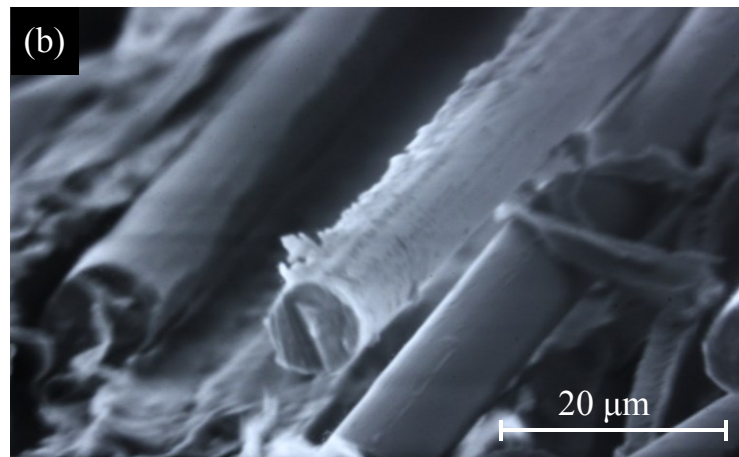


Fig. 5-23 SEM image of fracture surface of 'Long fiber_H10%'

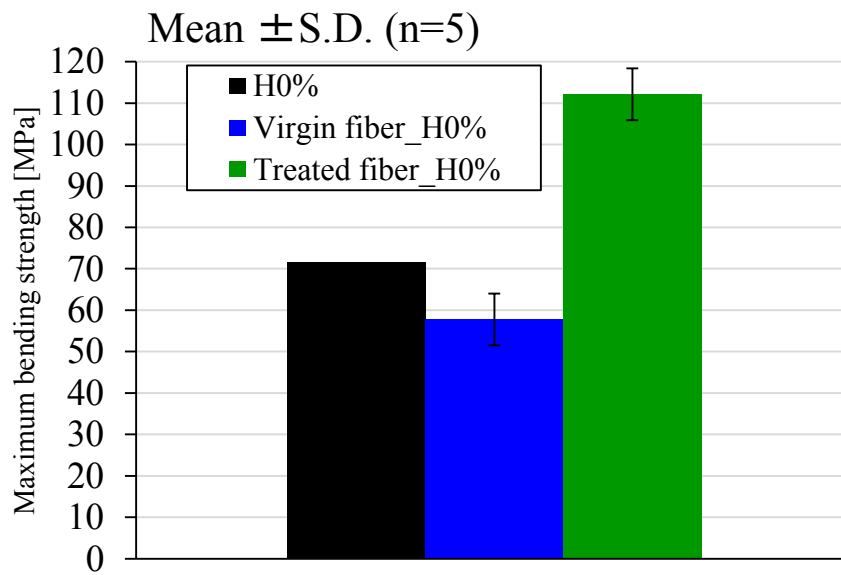


Fig. 5-24 Maximum bending strength of ‘H0%, Virgin fiber_H0% and Treated fiber_H0%’.

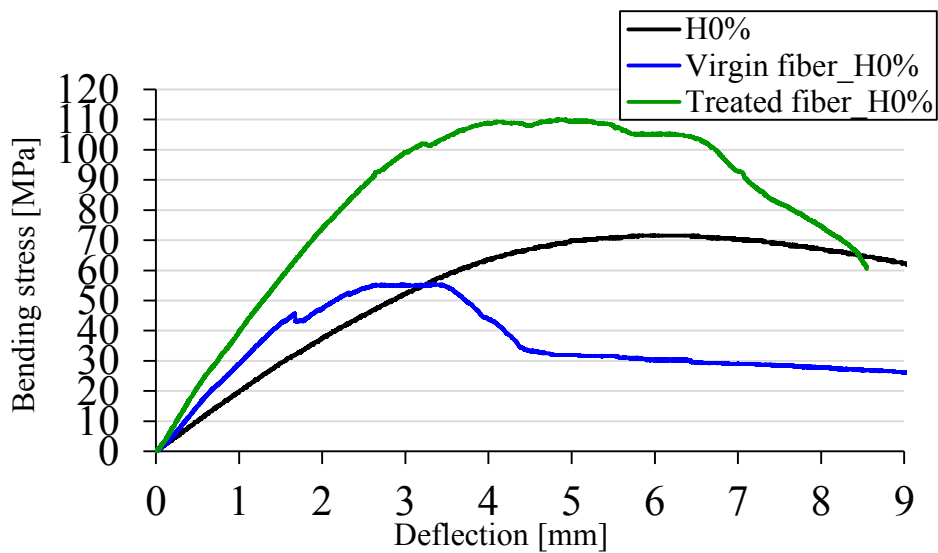


Fig. 5-25 Stress-deflection curves of bending examination of ‘H0%, Virgin fiber_H0% and Treated fiber_H0%’.

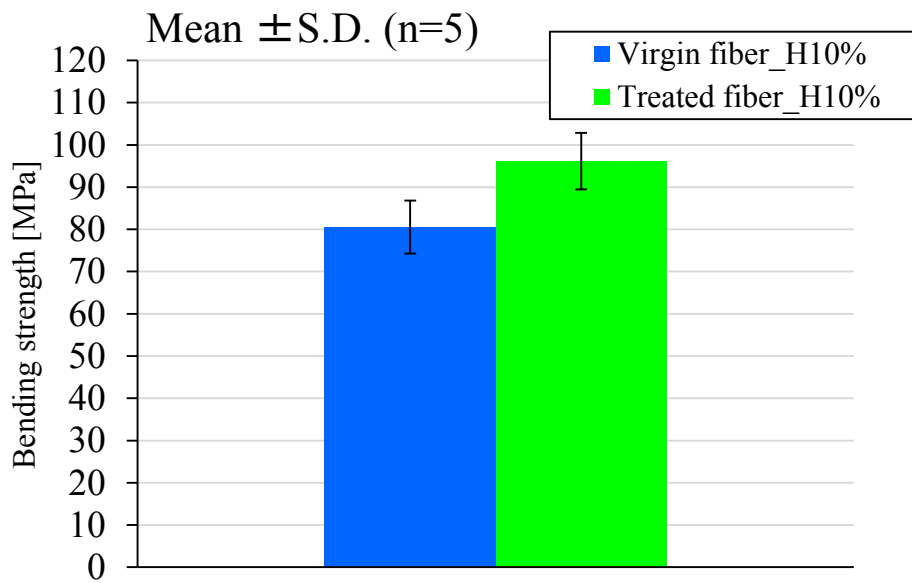


Fig. 5-26 Maximum bending strength of ‘Virgin fiber_H10% and Treated fiber_H10%’.

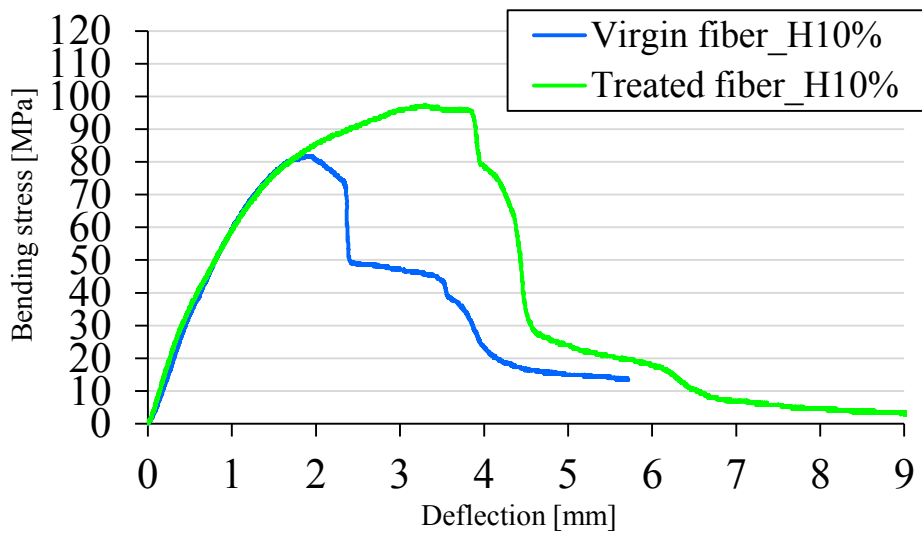


Fig. 5-27 Stress-deflection curves of bending examination of ‘Virgin fiber_H10% and Treated fiber_H10%’.

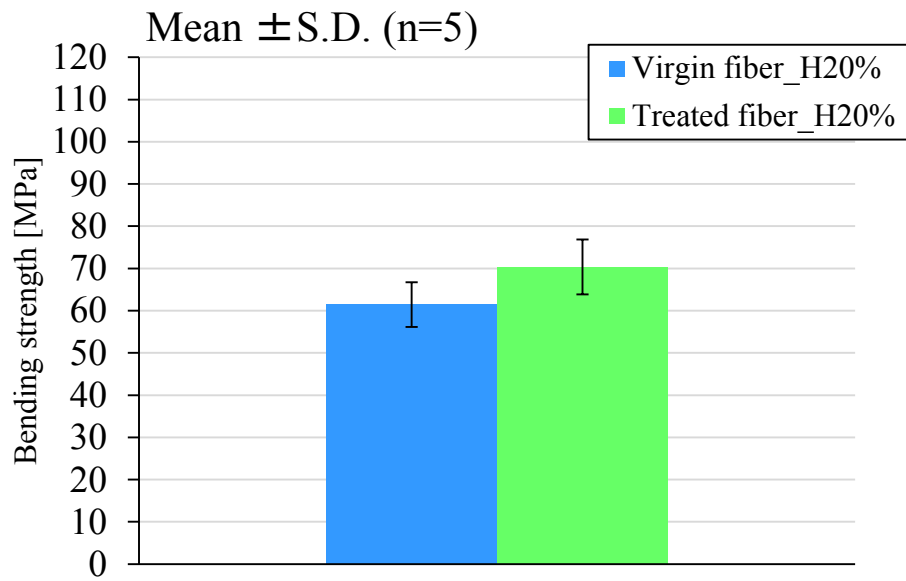


Fig. 5-28 Maximum bending strength of ‘Virgin fiber_H20% and Treated fiber_H20%’.

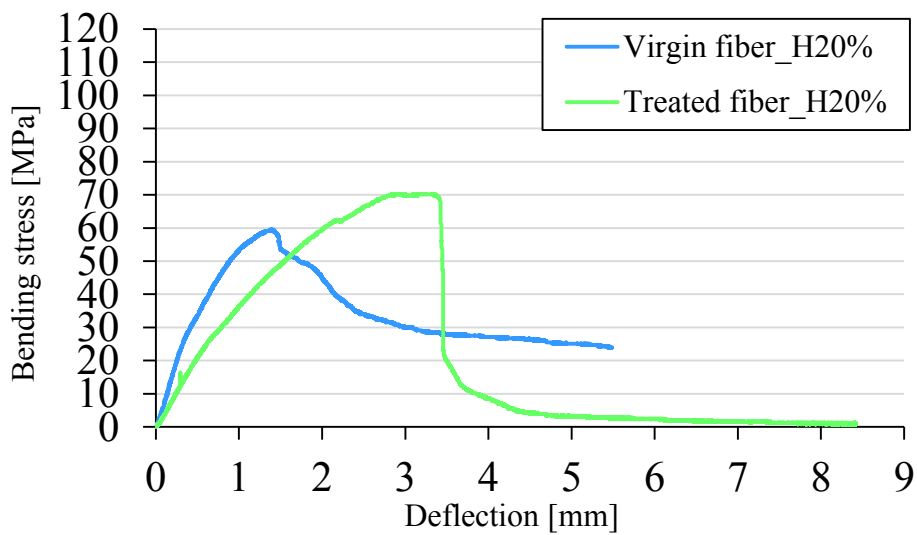


Fig. 5-29 Stress-deflection curves of bending examination of ‘Virgin fiber_H20% and Treated fiber_H20%’.

第6章 考察

本章では、実験Ⅰ、実験Ⅱで得られた実験結果について考察を示す。

6-1. 実験Ⅰ－考察

6-1-1. 繊維の分散度が力学的特性に及ぼす影響

繊維を複合によるアンカー効果やクラックブリッジング効果といった繊維効果は繊維と母材の接着力をより強固にすることによって、効果を高めることができる。5-1-1. 節の実験結果より、試験片の層数を増やすことで最大曲げ応力の向上および層数の増加に伴い最大曲げ応力に達した後の急激な応力低下の抑制が認められた。最大曲げ応力の向上が確認されたのは、層数を増加させることで PLAF 一層の厚みが薄くなり、PBS-HAp 複合材料が PLAF 層の中心部まで入り込みやすくなった。そのため、PBS-HAp 複合材料と PLAF の接着面が増加し、PBS-HAp 複合材料と PLAF の接着力が向上したためであると考えられる。また、層数を増やすことで試験片のより外側に PLAF が配置され、曲げ荷重に対して効果的な配置になったためであると考えられる。図 6-1 に最大曲げ応力と試験片の層数の関係を示す。図 6-1 より最大曲げ応力は層数の増加に伴い線形的に向上していることが分かる。ただし、図 5-7 より、13 層の試験片で PBS-HAp 複合材料と PLAF が大部分固着していることが分かる。そのため、PBS-HAp 複合材料と PLAF の層数を更に増加させても直線的に最大曲げ応力が上昇せずに、ある一定の値に漸近すると考えられる。

急激な応力低下の抑制が確認されたのは、繊維の接合面が増加したことと関係があると考えられる。なぜなら、母材と繊維間の接合面が増加することによって、クラックブリッジング効果に関わる繊維の本数が増大し、より効果的に効果を発揮させたためであると考えられる。そのため、PLAF 複合によって、HAp 複合による脆性的な破壊を抑制し、生体骨の破壊形態に近付いたと考えられる。

6-1-2. 繊維の複合割合が力学的特性に及ぼす影響

図 6-2 に本実験で得られた PLAF の複合割合と最大曲げ応力の関係を示す。図 6-2 より、全ての層数で PLAF 複合割合増加に伴い最大曲げ応力の向上が確認された。そのため、本実験で得られた PLAF 複合の試験片は繊維強化法によって最大曲げ応力が向上したと考えられる。ただし、繊維の複合割合には限度があるので、各層数での繊維の複合割合の限度とその際の破壊形態を把握することで生体骨の力学的特性に近付けることができると考えられる。

6-1-3. 表面処理が力学的特性に及ぼす影響

5-1-2.節の実験結果より、アルカリ処理を施した PLAF を複合することで最大曲げ応力の向上が確認された。繊維にアルカリ処理を行うことによって、繊維表面を粗くなり、母材と繊維間の接着性が向上したためであると考えられる。また、急激な応力低下を抑制したのは、繊維の接着性が向上したことで、前節と同様にクラックブリッジング効果を効果的に発揮させたためであると考えられる。

6-2. 実験Ⅱ－考察

6-2-1. 繊維長の違いが複合材料の力学的特性に及ぼす影響

5-2-1.節の実験結果より、PBS に長繊維の GF を複合した試験片では、最大曲げ応力の低下が確認された。本実験では、試験片作製時にホットプレス装置を用いて母材と繊維を圧着させていたが、この接着方法のみの場合、母材と繊維間の接着が不十分であると考えられる。そのため、作製時のホットプレス装置の温度、圧力を高くすること、繊維に表面処理を行うことや繊維の表面に接着助剤を塗布することで、母材と繊維間の接着をより強固にする必要があると考えられる。しかしながら、HAp と長繊維の GF を複合した試験片では最大曲げ応力が大きく向上していることが確認された。これは GF がアルカリ性の物質に対して容易に反応することが主な要因であると考えられる。HAp はアルカリ性の物質であるため、偶発的に GF にアルカリ処理が施され、GF 表面が粗くなったと考えられる。そのため、HAp を複合していない試験片と比べ母材と繊維間の接着が強固になり、最大曲げ応力が大きく向上したと考えられる。ゆえに、アルカリ処理を作為的に行うことで母材と繊維間の接着を強固にさせ、HAp 複合の有無に関係なく繊維強化によって曲げ応力を向上させることができると考えられる。

短繊維の GF を複合した試験片と比べ長繊維の GF を複合した試験片の方が高い曲げ応力を示すのは、長繊維の方が曲げ荷重に対して効果的に繊維を配置させたためであると考えられる。また、たわみ量は反対に長繊維の方が繊維によって試験片の変形が抑制されたため、長繊維複合の試験片の方が低くなったと考えられる。

繊維複合によって急激な応力低下を抑制したのは、繊維複合によって、クラックブリッジング効果が発現したためであると考えられる。また、長繊維複合の試験片が短繊維よりも応力低下をより抑制したのは、クラックブリッジング効果に関わる繊維の表面積が多くなり、顕著に効果を発揮したためであると考えられる。

6-2-2. アルカリ処理を施した GF 複合が複合材料の力学的特性に与える影響

5-2-2 節の実験結果より GF にアルカリ処理を施した GF を複合することで、全ての試験片で HAp 複合の有無にかかわらず、最大曲げ応力の向上が認められた。それに伴い、たわみ量の向上も認められた。最大曲げ応力およびたわみ量の向上したのは GF にアルカリ処理を行うことによって、繊維表面を粗くなり、母材と繊維間の接着がより強固になったためであると考えられる。

HAp、アルカリ処理を施した GF を複合した試験片のみ最大曲げ応力に到達後、急激な応力低下が認められた。これはアルカリ処理によって繊維が劣化し、繊維自体の強度が低下する一方で、母材と繊維間の接着性が向上したことで試験片が最大曲げ応力に達した後、試験片下部の PBS-HAp 複合材料と GF がほぼ同時に破断したためであると考えられる。また、HAp を複合していない試験片は PBS が延性特性に優れた材料であるため、最大曲げ応力に到達後急激な低下が起こらず、緩やかに曲げ応力が低下していったと考えられる。

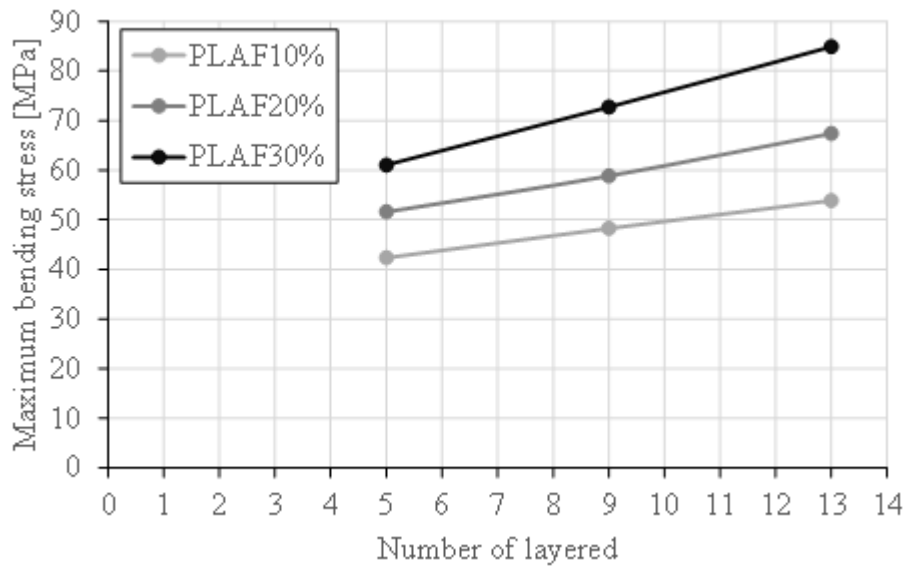


Fig.6-1 Relationship between Number of layered and maximum bending stress of ‘PLAF10%, PLAF20%, PLAF30%’.

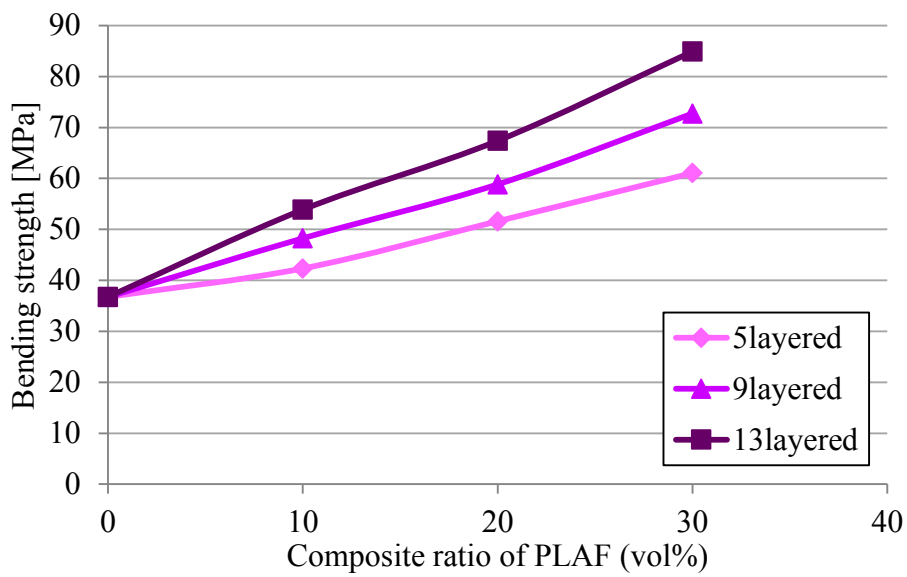


Fig.6-2 Relationship between composite ratio of PLAF and maximum bending stress of ‘5layered, 9layered, 13layered’.

第7章 結言

本研究では繊維の分散度と表面処理が PBS-HAp-PLAF 複合材料の力学的特性に及ぼす影響を評価した。また、GF 複合が PBS-HAp-GF 複合材料に及ぼす力学的特性の評価を行った。そのために、母材と繊維の層数が異なる試験片、アルカリ処理を施した繊維を複合した試験片および GF を複合した試験片を作製した。これらの試験片に対して三点曲げ試験を行い、力学的特性を評価することで、以下の知見が得られた。

1. 繊維の分散度を向上させることで、繊維と母材間の接着面が増加し、曲げ応力の向上および最大曲げ応力到達後の急激な応力低下の抑制が可能である。13 層の試験片では大部分で PLAF と PBS-HAp 複合材料の固着が確認され、繊維強化に曲げ応力がより高い値を示す。
2. PBS-HAp 複合材料に GF を複合することで曲げ応力の大幅な向上が認められた。さらに、30mm の試験片に対して、繊維長 5mm の GF を使用するよりも、繊維長 30mm の GF を使用することでより曲げ応力の向上および最大曲げ応力到達後の急激な応力低下の抑制が可能である。
3. HAp によって偶発的に繊維が表面処理されていたが、GF および PLAF にアルカリ処理を施し、作為的に繊維に表面処理を行うことで、PBS-HAp 複合材料と繊維間の接着がより強固になり、最大曲げ応力を向上させることが可能である。
4. PLAF は GF と比べて強度は低いが生分解性を有するため、体内で次第に分解され消失する。対して GF は PLAF と比べて強度は高いが、体内不活性材料であるため、体内に残り続ける。そのため、2 種類の繊維を複合したそれぞれの実験結果から、繊維強化複合材料を骨代替材料として利用する場合、使用部位によって繊維の使い分けが可能である。

本研究から、繊維の分散度を上昇させること、繊維に表面処理を行うことおよび繊維を変更することで繊維強化複合材料の力学的特性の向上が可能であることが示唆された。本研究で得られた結果は、生分解性樹脂を用いた骨代替材料を開発する上での一助になると考えられる。

参考文献

- [1] 土肥義治：分解性プラスチックの開発，株式会社シーエムシー，pp.1-4 (1990).
- [2] 田中順三，角田方衛，立石哲也：バイオマテリアル 材料と生体の相互作用，内田老鶴圃，pp.101-106 (2008).
- [3] (社)日本セラミックス協会：生体材料，日刊工業新聞社，p.61 (2008).
- [4] 桐生拓明：HAp 複合生分解性樹脂材料の強度特性に関する研究，三重大学大学院工学研究科修士論文 (2009).
- [5] 鎌田将司：HAp 複合繊維強化生分解性樹脂材料の力学的特性に関する研究，三重大学大学院工学研究科修士論文 (2012).
- [6] 筏義人：生分解性高分子，高分子刊行会，pp.1-2,174-180 (1994).
- [7] 生分解性プラスチック研究会：生分解性プラスチックハンドブック，エヌ・ティー・エス，pp.676-680,582-592,576-581 (1995).
- [8] 辻秀人：ポリ乳酸，米田出版，pp.74-92 (2008).
- [9] D.ハル：複合材料入門，培風館，pp.182-184, (1984).
- [10] 島村昭治，宮入裕夫：複合材料，実教出版，pp.91-95 (1994).
- [11] D.ハル：複合材料入門，培風館，pp.130-133, (1984).
- [12] 林毅：複合材料工学，日科技連出版社，pp.532-533(1982).
- [13] D.ハル，T.W.クライン：複合材料入門，pp.187-191 (2003).
- [14] 八田博志，香川豊：セラミックス基複合材料，アグネ承風社，pp145-150 (1990).
- [15] 片岡一則：生命材料工学，裳華房，pp.103-112 (1991).
- [16] 牧島亮男，青木秀希：バイオセラミックス，技報堂出版，pp.1-5,24-25,55-57 (1984).
- [17] 生分解性プラスチック研究会：生分解性プラスチックハンドブック，エヌ・ティー・エス，pp.676-680,582-592,576-581 (1995).
- [18] 大井克彦：HAp 複合生分解性樹脂材料の創造プロセス改善と材料特性評価，三重大学大学院工学研究科修士論文 (2011).
- [19] 魚本健人，宮崎太：プレストレストコンクリート用 FRP 緊張材の特性(7)-アルカリによるガラス繊維劣化のモデル化-，生産研究，pp.679-682 (1993).
- [20] 竹川善博：積層構造を考慮した PBS-HAp 複合材料の力学的特性に関する研究，三重大学大学院工学研究科修士論文 (2014).

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、貴重なお時間を割いてご指導してくださった首都大学東京の八木一夫名誉教授に心より感謝し、御礼を申し上げます。また、当研究室 OB である都立産業技術大学の杉本聖一准教授には毎回のミーティングに参加していただき、研究に関するさまざまなアドバイスをいただき感謝します。ミーティングや研究発表のときにさまざまなアドバイスをいただいた稲葉忠司教授、研究に関して適切な指摘をしていただいた吉川高正准教授に感謝します。また、実験装置の操作指導、研究に関するアドバイスをいただいた中村昇二技官に感謝します。

修士 2 年の井田健太君、井上隆将君、大久保和也君、成瀬貴野君とは研究室に配属されてからの 3 年間、いろいろな話をしたり、旅行に行ったり楽しく過ごすことができ、感謝します。また、本研究室の修士 1 年、学部 4 年のみんなには研究室を盛り上げてもらい、大変居心地のよい環境をつくっていただき感謝しております。同じ材料チームで修士 1 年の浜田智章君、篠田直史君、中川愛海さんには、ミーティング等で大変お世話になり、感謝します。

最後に、大学・大学院の 6 年間学生生活を支えてくださった両親に心から感謝します。

以上で謝辞とさせていただきます。

平成 29 年 3 月
覺田聖