

修士論文

平成 29 年度

アラミド繊維強化 PBS-HAp 複合材料の
力学的特性に及ぼす複合条件の影響

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

浜田 智章

目 次

第 1 章 緒言	1
第 2 章 理論	3
2-1. 生体骨	3
2-2. 生分解性樹脂	8
2-3. 繊維強化プラスチック	16
第 3 章 実験方法	20
3-1. 材料設計	20
3-2. HAp の合成	29
3-3. プラスチックの粉砕	34
3-4. 配向設計	35
3-5. ホットプレス装置による成形	41
3-6. 力学試験	43
3-7. 顕微鏡観察	45
第 4 章 実験結果	46
4-1. 実験Ⅰ：繊維複合割合が複合材料の力学的特性に及ぼす影響	46
4-2. 実験Ⅱ：繊維の配向角度が力学的特性に及ぼす影響	49
4-3. 実験Ⅲ：繊維の機械的処理が力学的特性に及ぼす影響	51
4-4. 実験Ⅳ：繊維の配向制御が力学的特性に及ぼす影響	53
4-5. 実験Ⅴ：繊維層の層間距離が力学的特性に及ぼす影響	55
第 5 章 考察	57
5-1. 実験Ⅰ：繊維複合割合が複合材料の力学的特性に及ぼす影響	57
5-2. 実験Ⅱ：繊維の配向角度が力学的特性に及ぼす影響	58
5-3. 実験Ⅲ：繊維の機械的処理が力学的特性に及ぼす影響	59
5-4. 実験Ⅳ：繊維の配向制御が力学的特性に及ぼす影響	60
5-5. 実験Ⅴ：繊維層の層間距離が力学的特性に及ぼす影響	60

第 6 章 結言	61
参考文献	62
謝 辞	64

第1章 緒言

高齢化社会とされる現代において、骨折や骨粗鬆症といった骨格系の疾患が増加している。骨格系の疾患に対する一般的な治療法として、欠損部に自身の骨や、人工骨を移植・埋入する手術が行われている。その中でも人工骨は、金属材料や、高分子材料、セラミックス材料をもとに人工関節用ステム^[1]や、骨補填材などの欠損部位に応じた人工材料が利用されている。現在用いられている人工骨は、頭部の一部や、躯体の支持を担う大腿骨や腰椎の力学的強度が要求される部位に使用されており、体内で長期的に使用されるものがほとんどである。このため、長期間にわたって生体内に埋入された生体残存型の人工骨はその材料が生体内で残存する限り、異物として生体と炎症反応を発生しつつづける。そのため、骨再生は進まず生体骨の荷重の違いによる骨萎縮や耐摩耗性などの力学的安定性からも様々な問題を残している^[2]。また、近年では高気孔率のセラミックスを用いて、骨組織以外に骨を形成し、体内で分解されるような多孔質構造を有した生体内吸収型の人工骨^[3]が開発されている。しかし、このような力学的機能と生物学的機能を両立させた人工骨の開発は少ない。そのため、できる限り体内に残らず、欠損部分が骨形成され修復していくと同時に、速やかに分解吸収される人工材料が理想的である。そこで、上述した二つの機能を有する新しい骨代替材の開発を行った。

当研究室では、生分解性プラスチックの中で機械的強度が比較的高く、延性特性に優れたポリブチレンサクシネート(Polybutylene succinate/PBS)を母材とし、ハイドロキシアパタイト(Hydroxyapatite/HAp)を添加材として PBS-HAp 複合材料を作製した。この材料設計により体内で PBS が分解されると同時に、HAp により速やかに骨再生されることが期待できる。しかし、PBS-HAp 複合材料の成形体を作製する際に、熔融状態の PBS 中に分散した HAp が自重により成形体下部に偏在し、複合材料の欠陥となり強度が低下した^[4]。ゆえに、PBS-HAp 複合材料の強度向上を目的とし、繊維強化を行った。

PBS-HAp 複合材料の強度を向上するにあたって、皮質骨の荷重支持構造に着目し、コラーゲン線維束を強化材、石灰質を母材とする一方向配向繊維強化材料のモデルが適用できると考え、繊維強化プラスチック(Fiber Reinforced Plastic/FRP)の技術を用いて PBS-HAp 複合材料の強度向上を目指した。繊維材料には高強度で靱性に優れたアラミド繊維(Aramid Fiber/AF)を用いて長手方向に一方向配向し、PBS-HAp-AF 複合材料を作製した。FRP を材料設計する際、様々な因子について検討しなければならない。そのため、HAp の複合割合を一定値とし、AF の複合割合を変化させ複合割合が力学的特性に及ぼす影響を調査した。さらに、母材と繊維の界面接着性が材料の力学的特性に大きな影響をおよぼすため、機械的処理を施して母材と繊維間における接着力の向上を目指した。また、FRP は負荷に対する繊維の配向方向及び配向位置によって強度に異方性が

現れる．ゆえに，複合割合及び繊維の配向角度，位置などの材料設計を行って 2 つの繊維層を有する試験片をホットプレス装置により作製した．作製した試験片に対して三点曲げ試験を行い，力学的特性に及ぼす繊維の複合条件の影響を調査した．

第2章 理論

2-1 生体骨

成人の体内には 206 本の骨が存在し、動物の運動機能に重要な役割を果たしている。例として歩行機能においては、大腿骨骨頭部の形状や内部構造が、股関節から大腿骨骨幹部へと伝達される荷重やひずみに影響されて、その形状が機能的に適応している^[5]。骨は単なる荷重支持にとどまらず、関節に作用する衝撃力を緩和して運動を円滑にするとともに、造血、栄養補給、内分泌の調節などの役割を果たしており、生活過程を持った一種の多機能複合材料とみさすことができる。そのため、人工骨の材料設計を行う際には、骨の特性を理解しておくことは極めて重要である。

2-1-1 生体骨の構造

骨は、表層にある皮質骨と呼ばれる緻密な骨と、内部に存在する骨梁と呼ばれる短い小柱でできた海綿骨と呼ばれるスポンジ状の骨の二つから構成されている（図 2.1）。皮質骨と海綿骨は、多孔度に関してかなり差があるとされている。多孔度とは、その骨組織における非鉱質組織(nonmineralized tissue)を含む割合のことである。皮質骨の場合、その多孔度は 5~30%の範囲であり、海綿骨では 30~90%以上とされている^[6]。

生体骨の構造を巨視的に観察すると、全骨量の約 80%は皮質骨で形成されており、大腿骨を代表とする長管骨の骨幹部は厚い皮質骨で構成されている。海綿骨の多くは椎体、骨盤骨や長管骨の骨幹端などを形成している。骨の強さはその密度に依存するので、密度のより高い皮質骨のほうが海綿骨に比べ強度は高い。骨の形態や、皮質骨と海綿骨の割合は、その骨にかかる力学的環境に応じて形成される^[6]。長管骨を例にとれば、骨幹部は厚い皮質骨からなるのでねじれや屈曲、軸方向の応力に耐えられる。より屈曲性に富み、ひずみに強い海綿骨からなる骨幹端部では急激な衝撃を吸収し骨幹部へ伝えることができる^[6]。皮質骨の密度は $1.85\sim 2.00\text{g/cm}^3$ であり、海綿骨の見かけの密度は $0.15\sim 1.00\text{g/cm}^3$ とされている^[5]。

また、成人の皮質骨は、微視的観察すると図 2.2(a)のような構造を有しており、材料は同じであるが構造が異なる層状骨とハヴァース骨から構成される。いずれもコラーゲン線維とアパタイト結晶からなり、それらの間に骨細胞が存在している。層状骨では $10\sim 20\text{mm}$ の長さの比較的緻密な層と粗な聡が主として骨の外層や内層に円筒状に配向している。ハヴァース骨は、コラーゲン線維とアパタイト結晶が巧みに配向したオステインと呼ばれる骨単位で構成されている図 2.2(b), (c)。このような微視的構造からも分かる通り、骨は有機物と無機物を複合したハイブリット材料といえるので、人工骨の材料設計を行う場合、有機材料と無機材料を組み合わせることが望ましい。

2-1-2 生体骨の力学的特性

(a) 骨の力学モデル^[6]

骨は、ほぼ同体積のコラーゲン線維とハイドロキシアパタイトからなる二相系複合材料で、コラーゲンが鉄筋、ハイドロキシアパタイトがセメント、引張応力はアパタイトで受けているという「鉄筋コンクリートモデル」である。コラーゲンがタンパク質線維であることを考えると、より現代的にはケブラーのような有機繊維で補強されたセラミックスというべきである。いずれにしても、骨の引張強度と圧縮強度の比が鉄筋コンクリートに比べて著しく高く、単純な複合則が成り立たないという事実をこのモデルでは説明できない欠点がある^[6]。

そのため、骨を「繊維強化複合材料」とする力学的モデルが現れる^[6]。これは長さ約 2800 Å のコラーゲンに、長さ約 500 Å のアパタイトが付着して配向しており、引張に弱い脆性のハイドロキシアパタイトから発生したマイクロクラックは、弾性率の低いコラーゲンでその進展が阻止され、結果的に引張に対する強度が増大するというものである。

(b) 骨の機械的強度

骨の機械的性質についてこれまでに様々な研究がなされており、大腿骨及び脛骨などの皮質骨の引張り、圧縮、曲げ、せん断、ねじりを黄^[7]、横尾^[8]、津田^[9]、羽間^[10]、伊吹^[11]らが軸方向に切り出した試験片を用いて、力学試験を行っている。また椎骨と腰椎の海綿骨の引張、圧縮を園田^[12]、横尾^[13]が行った。表 2.1^[14]にこれらの研究者による日本人の乾燥骨の機械的特性をいくつかあげる。

さらに、Evan ら^[15]によって、人の大腿骨各部分から採取した皮質骨の力学的特性に及ぼす水分の影響を調査している。この結果から乾燥骨と比較して湿潤骨は明瞭な降伏現象を示すことが確認されているので、表 2.2^[14]に湿潤骨についての各種力学試験の結果を示した。

(c) 骨の異方性

骨は 2.1.1 節でも述べたように皮質骨と海綿骨からなる。皮質骨は海綿骨と比較して、より剛性が高い。すなわち、皮質骨は応力に対しては強いが、ひずみに対しては弱いといえる。Carter と Hayes の *in vitro* の実験^[16]から、皮質骨は 2%以上のひずみが加わると骨折を起こすが、海面骨の場合は 7%を超えるまで骨折を起こさないと報告している。また、海綿骨は高い多孔度を持つ構造のため、より高いエネルギー蓄積能力を有していると述べている^[6]。

皮質骨と海綿骨は異方性(anisotropic)の性質を持ち、この異方性物質は様々な方向に負荷された場合、それぞれ違った機械的特性を表す。これは、骨組織が横軸方向と縦軸方向とで骨線維の方向が異なるからである。骨の強度は、負荷の方向でかなり変化する。骨の強度と剛性は、通常負荷が最もかかる方向において最高値を示すと考えられている^[6]。図 2.3 はヒト大腿骨皮質骨において、張力を与えた場合における 4 方向の応力—ひずみ曲線を示し、骨強度と剛性を検討したものである。この図から、長軸方向への負荷の場合が最も高い値を示していることがわかる。

2-1-3 生体骨の機能^[6]

骨も皮膚と同じように新陳代謝を繰り返す。骨のしなやかさを保つために、古くなった骨基質を破壊する「骨吸収」と新しい骨基質を作る「骨形成」、このサイクルを繰り返す代謝機能を骨のリモデリング（再構築）と呼ぶ。成長完了後における骨組織の80~90%は皮質骨の微小骨単位であるオステオンや、海綿骨の微小骨単位であるパケットなどで占められており、リモデリングは骨の微小骨単位ごとに行われる。それぞれの微小骨単位の中で骨吸収を行うのは破骨細胞、骨形成を行うものは骨芽細胞とされている。1個の破骨細胞が1日で吸収した骨の量を置換するには、50個の骨芽細胞を要するとされている。成長過程でも同様なことが起こるが、最終的な骨格になるまでをモデリング（構築）と呼び区別している。リモデリングは全骨格3~6%で常に行われているとされており、また成人では10~20%がリモデリングにより新しい骨に入れ替わっているとされる。

皮質骨のリモデリングは先端部分に破骨細胞を持つ円錐形の空洞が骨の長軸方向に骨を吸収し、管腔（管の内側の空洞）を形成していく。次々と破骨細胞が管腔を拡張し、吸収が止まった所がセメント線となる。破骨細胞のあとから血管と骨芽細胞が進んできて、管腔の表面に層状に基質を形成する。また、海綿骨における骨梁のリモデリングは骨梁表面を破骨細胞が吸収し、吸収部に見られる欠損である Howship 小窩を形成する。破骨細胞が移動すると、すぐ骨芽細胞がやってきて類骨を形成し始める。10日後にはこれが仮骨し、リモデリングが完了する。

上述のような、生理的な骨のリモデリングと呼ばれるものは、吸収したほぼ同じ場所に骨の形成される場合をさし、骨の形は変化しない。またこの置換は一生を通じて休みなく行われており、何年か経過すると骨は完全に置き換わる。しかし、高齢になるにつれ、骨吸収の割合が高まり、骨形成が追い付かなくなることによって骨が疎となり脆くなることがある。これが現在大きな問題となっている高齢者に多い骨粗鬆症である。

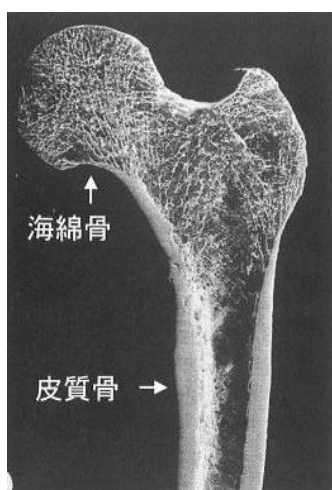


Fig. 2.1 Macroscopic structure of bone^[6]

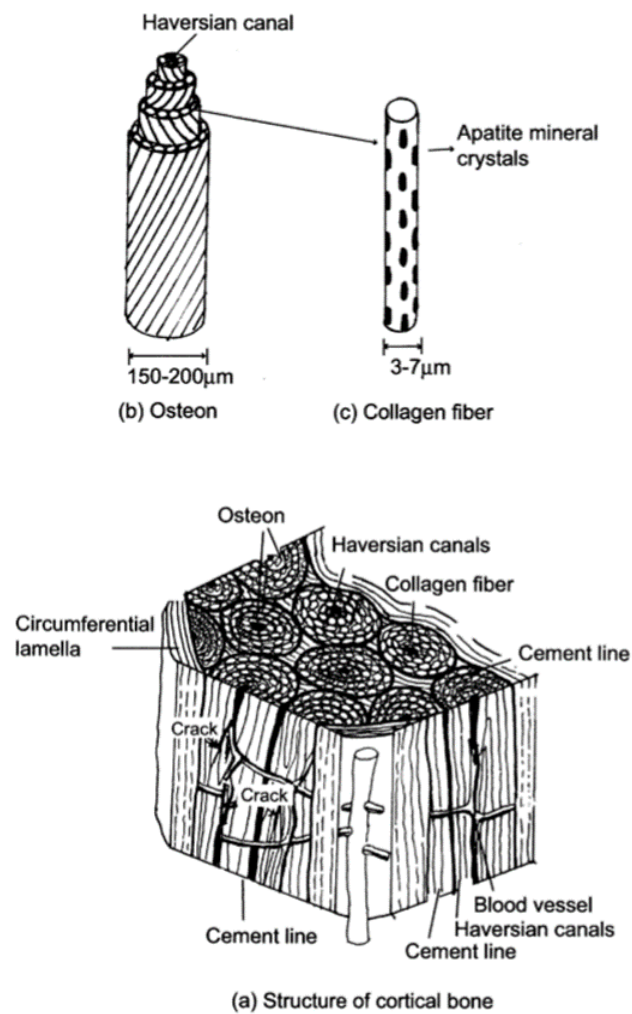


Fig. 2-2 Microscopic structure of bone^[6]

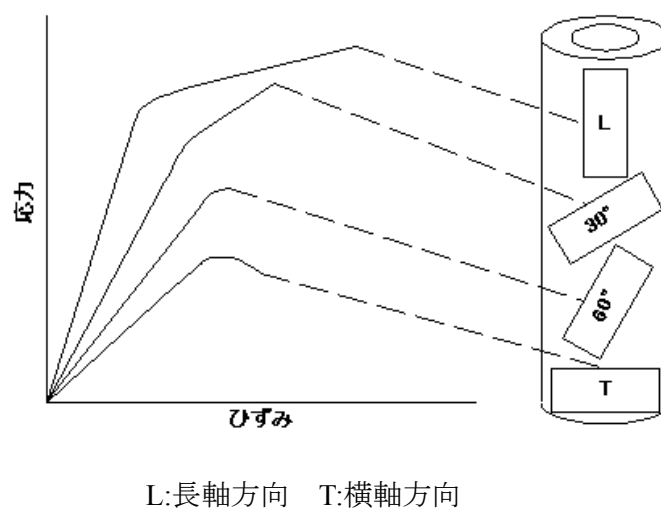


Fig.2.3 Anisotropism of bone in the case of giving the force from four direction^[6]

Table 3.1 Mechanical properties of wet bone^[14]

	皮質骨								海綿骨	
材料試験	引張	圧縮		曲げ		ねじり	せん断		引張	圧縮
報告者	黄 ^[7]	横尾 ^[8]		津田 ^[9]		羽間 ^[10]	伊吹 ^[11]		園田 ^[12]	横尾 ^[13]
骨の種類	脛骨	大腿骨	脛骨	大腿骨	脛骨	大腿骨	大腿骨	脛骨	椎骨	腰椎
数	5	10	7	10	2	6	5	5		2
年齢	20-39	20-39	20-39	20-39	34-54	20-39	20-70	20-70	30-39	40-49
弾性係数[GPa]	18.032	10.388		15.68					0.1862	0.0882
強さ[MPa]	140.14	166.6	158.76	173.46	197.96	235.2	57.036	82.32	1.176	1.862
極限ひずみ[%]	1.5	1.8	1.9						0.58	2.5

Table 3.2 Mechanical properties of dry bone^[14]

	皮質骨							海綿骨	
材料試験	引張		圧縮		曲げ	ねじり	せん断	引張	圧縮
報告者	黄 ^[7]		横尾 ^[8]		津田 ^[9]	羽間 ^[10]	伊吹 ^[11]	園田 ^[12]	横尾 ^[13]
骨の種類	脛骨	腓骨	大腿骨	脛骨	大腿骨	大腿骨	大腿骨	椎骨	腰椎
数	5	5	6	7	1	1			2
年齢	20-39	20-39	20-39	20-39	35	47		30-39	43
弾性係数[GPa]	20.6	21.1	12.6		18.1			0.196	0.166
強さ[MPa]	171	175	198	195	235	55.9	90.2	1.57	3.63
極限ひずみ[%]	1.29	1.38	2.00	2.00				0.680	3.10

2-2. 生分解性樹脂

2-2-1. 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，最も重要な要素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^[17]．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うことができる．

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ことは，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．

2-2-2. 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^[18]．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難しい．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 2-3 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^[19]．同表に示す天然高分子はいずれも親水性

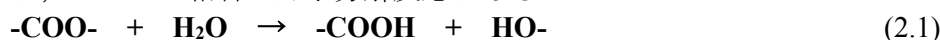
であり、体液に接触すると含水ゲル状を呈する。そのため高い強度が得られず縫合、接合、固定、補強などの目的には適さない。以上のことから、特に大きな強度を必要とする成形素材としては、ポリエステル及びその誘導体の他にはないのが現状である。

2-2-3. 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ところではなくて、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。

(a). 初期加水分解機構^[20]

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 2-4 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にくい。ただ結晶領域の分子鎖のエステル結合は、加水分解されないわけではなく、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。

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 2-5 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。

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 2-6 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困難なため、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。

(b). 後期加水分解機構

前目で述べたように、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 2-7 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℃のリン酸緩衝液中で 1900 日、50℃では 360 日、70℃では 120 日、97℃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と、37℃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。

2-2-4. 種々な因子による影響

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 2-4 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。

(a) 外部要因

(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 2-7）。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 2-6 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なく、表 2-4 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、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。

(b) 内部要因

(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 2-8)。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 2-7 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。

Table 2-3 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

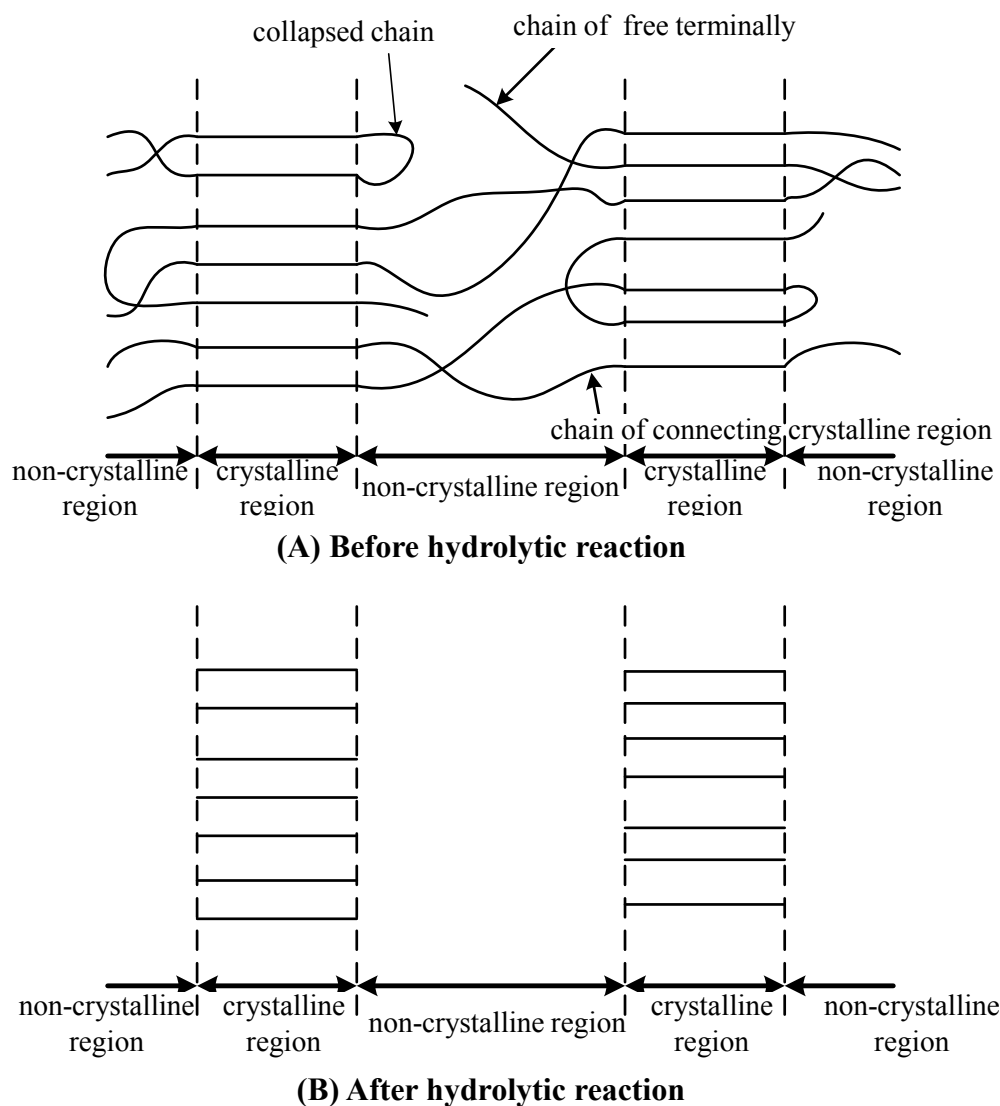


Fig. 2-4 Schematic of degradative mechanism of crystallized resin.

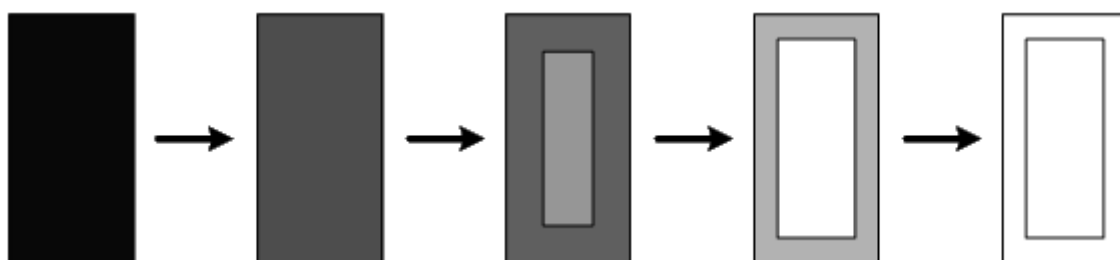


Fig. 2-5 Schematic of mechanism of inner accelerating bulk degradation.

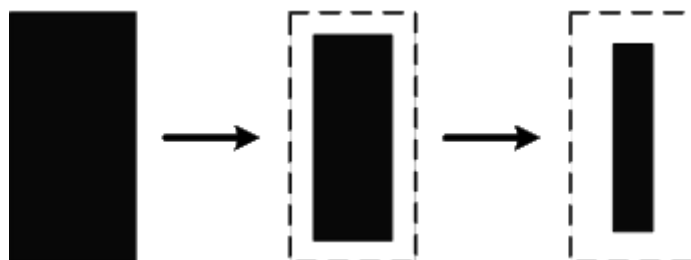


Fig. 2-6 Schematic of mechanism of surface degradation.

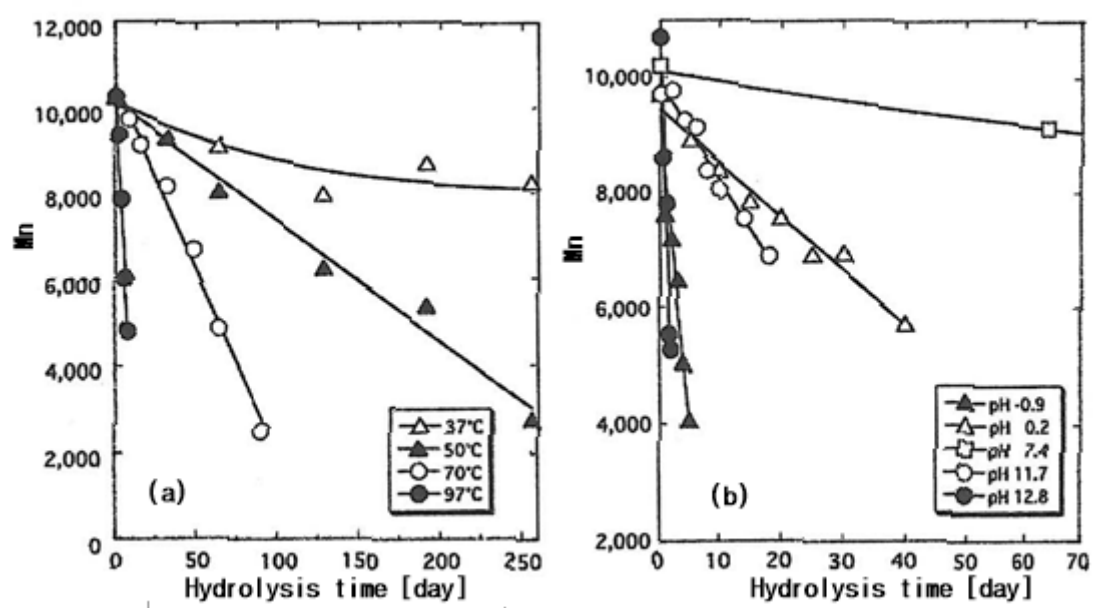
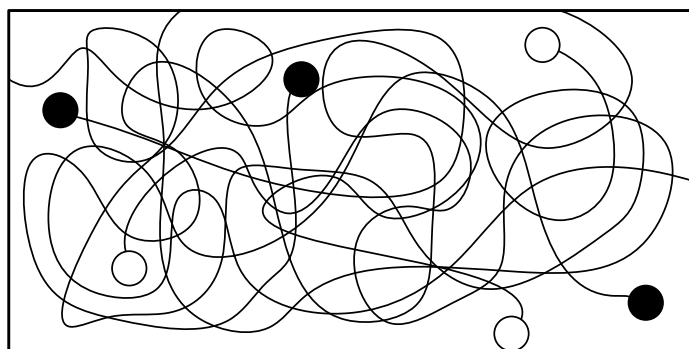
Fig. 2-7 Relationship between hydrolysis time and number average molecular weight^[20].

Table. 2-4 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 ②. Stereoregularity • Optical purity • Distribution ③. Comonomer structure • Composition • Distribution ④. End group ⑤. Branch ⑥. Degree of linking	①. Crystallinity ②. Crystal thickness ③. Crystal dimensions • morphology ④. Degree of orientation ⑤. Composite	①. configuration ②. size ③. Porosification	①. Temperature ②. pH ③. Solute of category and density ④. Enzyme of category and density ⑤. Microbial category • density • culture environment ⑥. Stress

(A) Amorphous state



(B) Crystallization state

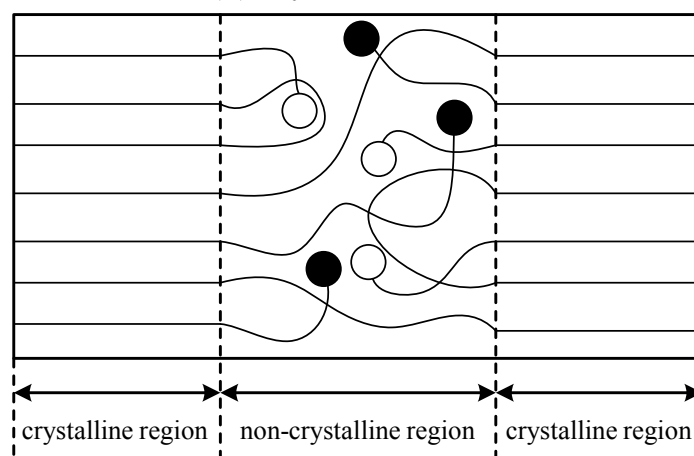


Fig. 2-8 Structure model of (A) amorphous state and (B) crystal state.

2-3. 繊維強化樹脂(Fiber reinforced plastic/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．本研究では複合材料に繊維を使用したため、単位繊維に加わる引張応力およびせん断応力を例にとり、繊維強化樹脂を中心に複合材料の力学的特性について述べる．

(a) 繊維端での応力とひずみ分布^[21]

図 2-9 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高いと仮定する．図 2-10(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、繊維の方が弾性率が高いので、それに引っ張られて図 2-10(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くなる．

また図 2-11 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、

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

$$\therefore \tau = \frac{b}{2} \frac{d\sigma_f}{dx} \quad (2.2)$$

(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、

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

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 2-11 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．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、

$$2\pi r^2 \sigma_{fmax} = 2\pi r l \tau_Y \quad (2.4)$$

$$\therefore \sigma_{fmax} = \frac{\sigma_{fmax}}{\tau_Y} \tau_Y \quad (2.5)$$

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、

$$l_c = \frac{r \sigma_f^*}{\tau_y} \quad (2.6)$$

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 2-12(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。

(b) 繊維の引抜き^[22]

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 2-12(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。

$$\pi r^2 d\sigma = 2\pi r \tau dx \quad \text{または} \quad d\sigma/dx = 2\tau/r \quad (2.7)$$

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 2-13 に模式的に示すように、破損を生じない弾性の場合図 2-12(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

$$W_D = (1/6)\pi r^2 (\sigma_f^*/E_f) \sigma_f^* x \quad (E_f: \text{繊維の弾性率}) \quad (2.8)$$

- ③ 引抜きエネルギー

$$W_e = \pi r x^2 \tau \quad (2.9)$$

(c) 界面剥離^[23]

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 2-14 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。

$$\Delta U = 2\pi x_0 G_{ic} \quad (2.10)$$

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 $x_0 \leq l/2$ 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 $(N dx_0 / l/2)$ 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。

$$G_{cd} = \int_0^{l/2} \frac{N dx_0}{l/2} 2\pi r x_0 G_{ic} \quad (2.11)$$

ここで N は繊維の体積含有率 V_f に関係するもので、 N は

$$N = \frac{V_f}{\pi r^2} \quad (2.12)$$

となる。そこで上式の N を式(2.12)に代入して全仕事量を求めると、 G_{cd} は繊維長さ $l/2$ についてこれを積分して

$$G_{cd} = \frac{4\pi r V_f G_{ic}}{\pi r^2 l} \frac{l^2}{8} \quad (2.13)$$

となり、上式を整理すると G_{cd} は

$$G_{cd} = V_f s G_{ic} \quad (2.14)$$

となる。

(d) 摩擦すべりと繊維の引抜き抵抗^[23]

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(a)で取り扱ったと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。

$$dU = (2\pi r x \tau) dx \quad (2.15)$$

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。

$$\Delta U = \int_0^{x_0} 2\pi r x \tau dx = \pi r x_0^2 \tau \quad (2.16)$$

つぎに、式(2.10)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。

$$G_{cp} = \int_0^{l/2} \frac{2Ndx_0}{l} \pi r x_0^2 \tau \quad (2.17)$$

ここで、上式の N に式(2.11)の関係を適用すると式(2.15)はさらに簡単化され、次式のよう求められる。

$$G_{cp} = V_f s^2 r \tau / 3 \quad (2.18)$$

(e) クラックディフレクション^[19]

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 2-15 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。

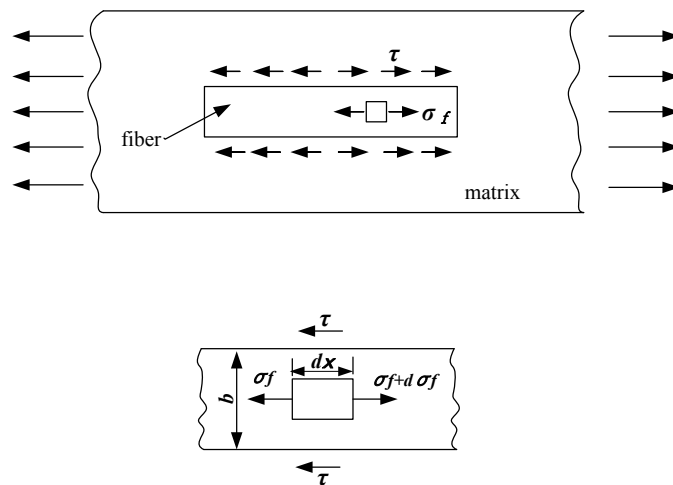
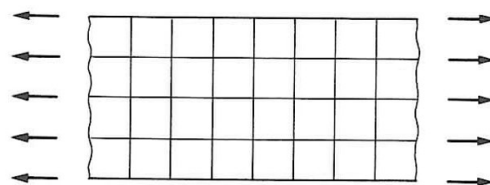
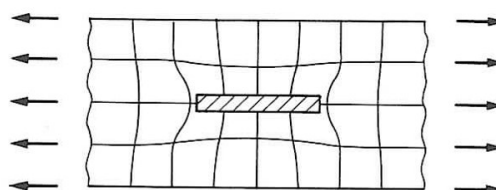


Fig.2-9 Schematic of short fiber reinforcement.



(a) only matrix



(b) fiber in matrix

Fig.2-10 Schematic of strain distribution.

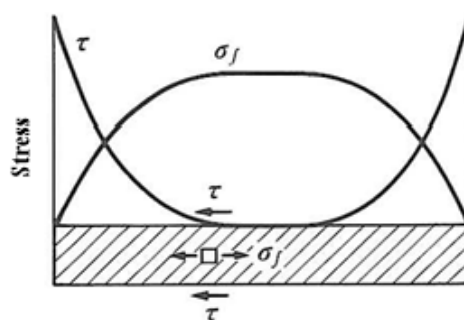


Fig.2-11 Distribution diagram of σ_f and τ . [21]

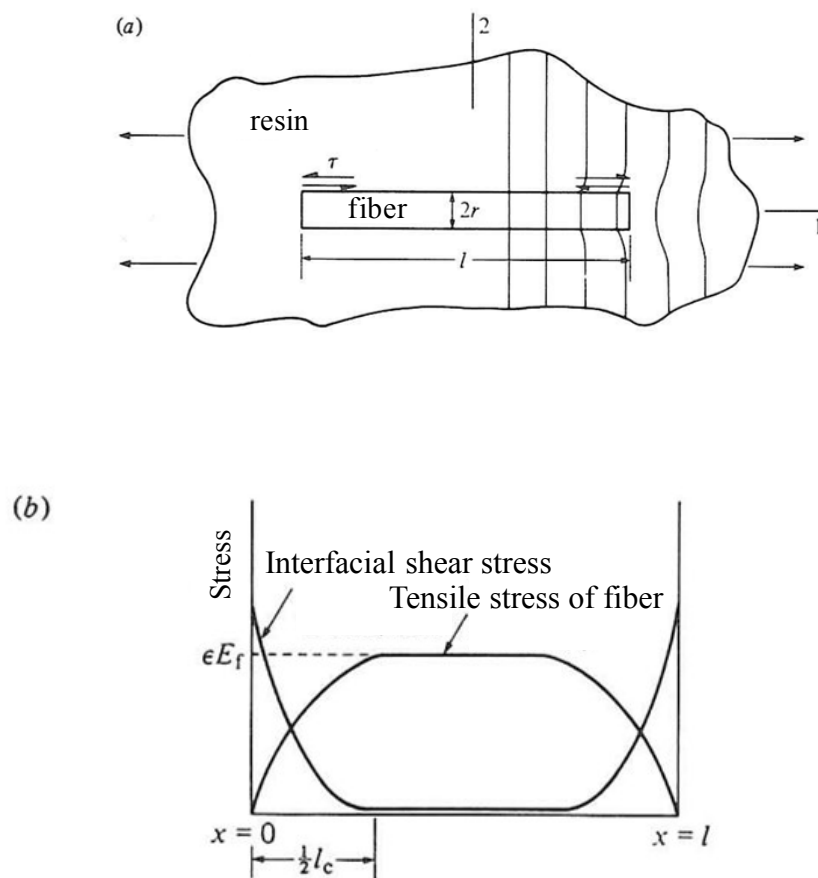


Fig.2-12 (a) schematic of tensile examination (b) distribution diagram of σ_f ($l > l_c$). [22].

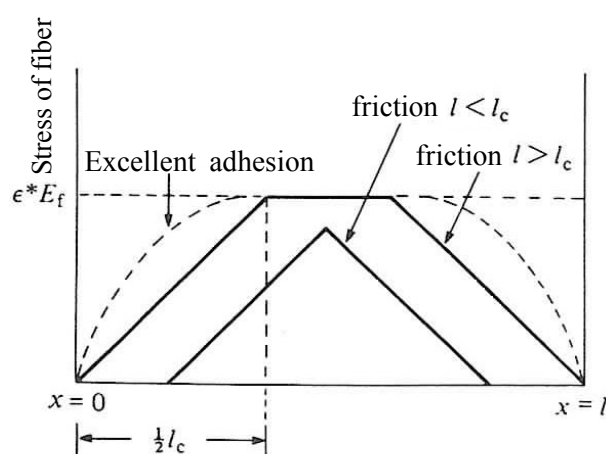


Fig.2-13 Tensile stress of fiber produced by Frictional force [22].

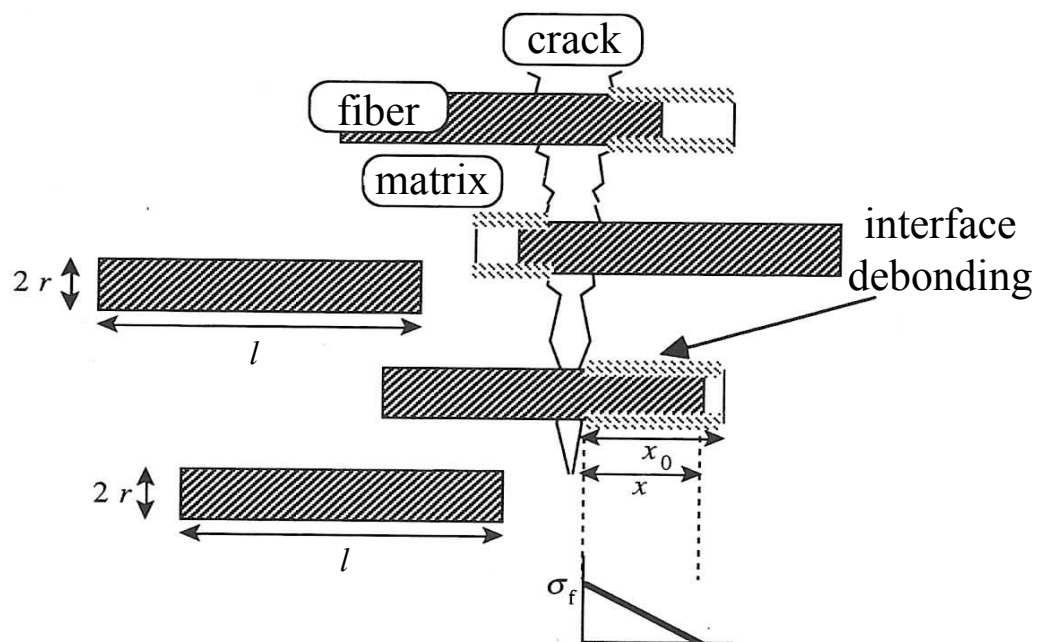


Fig.2-14 Schematic of interface debonding and pull-out of fiber.

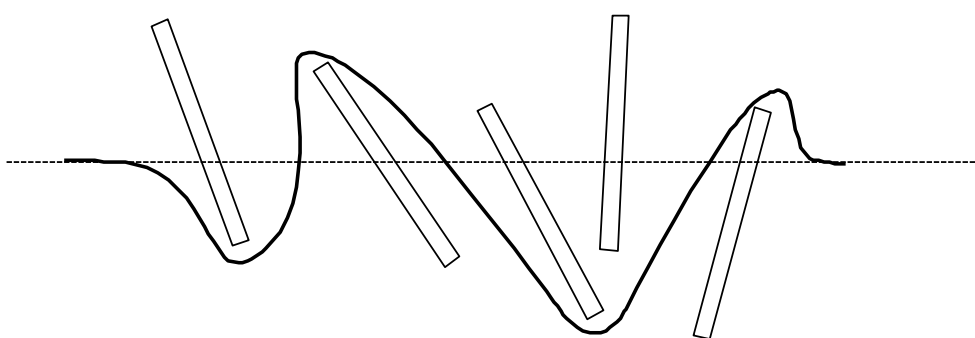


Fig.2-15 Schematic of Stick-shaped grain.

第3章 実験方法

3-1. 材料設計

本研究では、新しい骨代替材料を開発するため、三種類の材料を用いて複合条件の異なる複合材を作製した。近年、医療分野において脂肪族ポリエステルに属するポリ乳酸(Polylactic acid; PLA)が吸収性縫合糸や吸収性骨接合材として使用されている。しかし、ポリ乳酸は高分子鎖が短いため、脆性的な破壊形態を示す^[24]。そのため、長い高分子鎖を有し、延性に優れた脂肪族ポリエステルに属するポリブチレンサクシネート(Polybutylene succinate/PBS)を母材に用いた。PBSは植物由来の生分解性樹脂であるため、自然環境下において微生物が出す酵素により、二酸化炭素と水に分解される材料である。また、生体内においても体液などによる加水分解や生体内の分解酵素により体内で分解されると推定される。生分解性樹脂は体内に埋入後から分解が始まると考えられる。したがって、生分解性樹脂を骨代替材として使用するためには、樹脂の分解が始まるのとほぼ同時に骨再生が開始されるような機能を付与する必要がある。

そこで、PBSに骨再生の能動的駆動体としてバイオアクティブセラミックスであるハイドロキシアパタイト(Hydroxyapatite/HAp)を使用した。HApは結晶構造が脊椎動物の骨材のそれと酷似しているため、体内において骨誘導能を示し、生体骨と直接接合することができる。この二種類の材料を骨インプラントとして骨疾患患部に置換することで、時間の経過と共に樹脂が分解され孔となり生体組織が侵入する。そして、侵入した生体組織とインプラント中HApが接触することで速やかに骨再生が進行する。そのため、分解と骨再生を繰り返すことで、最終的に新生骨のみが体内に残ることを期待した複合材料である。しかし、有機材料であるPBSに無機材料であるHApを複合しているため、生体骨と比較して力学的特性が劣っている。そのため、力学的特性を向上させるため、有機繊維材料のアラミド繊維(Aramid fiber/AF)を複合した。AFはガラス繊維や炭素繊維と比較して延伸性に優れており材料の延性付与に効果的である。またAFは耐腐食性に優れており、生体内でも腐食されにくい。この三種類の材料を用いてPBS-HAp-AF複合材料を作製した。以下に、ポリブチレンサクシネート、ハイドロキシアパタイト及び、アラミド繊維について示す。

3-1-1. ポリブチレンサクシネート (Polybutylene succinate/PBS) ^[25]

本研究では、試験片材料の母材として生体内で生分解するときの安全性を考慮してポリ乳酸と同じ脂肪族ポリエステルのポリブチレンサクシネートを使用した。採用した製品は昭和電工社製の「ビオノーレ#1001」である。

(a) 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(Polycaprolactone/PCL)及びポリ乳酸(polylactic acid/PLA)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 3-1)。

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が確立された。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 3-1)。

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。

(b) 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、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/袋充填し、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(Melt Flow Rate/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℃である。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。

(c) 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 1.2~1.3、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(表 3.1)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・PBT の物性の一部を合わせ持った独自の材料特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。ポリマー物性はグリコール構造の影響が大きいと考えられる。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、後者がプラスチックとして勝っている。よって、そのような理由と融点が高いために、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。

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。しかし、殺菌を行う際に PBS は煮沸すると軟化するため、ホルマリンなどに浸漬させた方がよいと考えられる。

(d) 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。

3-1-2. ハイドロキシアパタイト(Hydroxyapatite/HAp)^[26]

本研究で複合材料に添加したハイドロキシアパタイトは、当研究室で自家合成したものである。

(a) 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) と呼ばれている。HApはバイオアクティブセラミックスの一種であり、骨誘導能に優れるため、骨を損傷した部位の周囲から骨芽細胞を誘導して新生骨を形成することが可能である。また軟組織（皮膚等）とも良好な親和性を持ち、生体骨と直接結合できる。HApは生体との関係がとても深く、生体の硬組織中に多く含まれる。たとえば骨の場合、線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、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。

(b) 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、親和性の点において骨との固着力は他のセラミックスに比べ大きい。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。一般的なセラミックスと比較して弾性率は骨や歯に近いが、硬い材料であり脆性破壊を起こす。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されており、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 HAp と金属材料での界面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 3-2 に各種バイオセラミックスと骨、歯の力学的性質を示す。

(c) HAp の化学的性質

HAp は純水にわずかに溶け、弱アルカリ性 ($\text{pH}=7\sim9$) 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。

(d) HAp の結晶構造

HAp は空間群 $\text{P6}_3/\text{m}$ 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 3-2 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)で移動しやすいイオンである。もう一つは c 軸の周りで $z=1/4$, $z=3/4$ 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 $(0,0,1/4\pm0.06)$ 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。

3-1-3. アラミド繊維(Aramid fiber/AF)^[27]

本研究で複合材料の繊維材料として、アラミド繊維は東レ デュポン株式会社の Kevlar29@ (繊維平均直径 12 μ m, 1 Bundle 1000)を使用した。

(a) アラミド繊維の製造法及び構造

アラミド繊維の正式名は全芳香族ポリアミドといい、脂肪族ポリアミドであるナイロン一種である。脂肪族ポリアミドと芳香族ポリアミドは化学的に観点からは、双方ともアミド基でつながった鎖状の高分子であるが、性質は全く異なっている。脂肪族ポリアミドはアミド結合の間に炭素同士の単結合で結ばれるメチレン鎖によって結合している。メチレン鎖は自由に回転できるため、大変変形しやすい性質を持っている。一方、芳香族ポリアミドはアミド基の間がベンゼン環になっている。そのため、メチレン鎖と違って、変形しにくく、剛直な分子になる。また、アラミド繊維はパラフェニレンジアミン(パラ)系とメタフェニレンジアミン(メタ)系の2種の分子骨格に大別される。本研究で用いるパラ系アラミド繊維の kevlar29@は、100%硫酸に溶解し濃度が20%を超えると液体中で分子が並んだ状態を形成する。この溶液を細孔から押し出すと、分子の鎖は一軸方向に配列するため、水中で固定して繊維を得る液晶紡糸を用いる。高強度、高弾性率の繊維材料を得るためには、繊維に理想的な分子配向構造を持たせる必要がある。そのために剛直な主鎖構造を有する芳香族高分子を用いて分子鎖の折り畳みを妨害して、分子の配向度を高める技術を用いて高強度なアラミド繊維が作製された。

また、AFの比重は1.45でありGFはもちろんCFよりも小さいので、FRPとしての比強度は現用の強化材の中で最も大きい。

(b) アラミド繊維の性質

表3.3にKevlar29、炭素繊維及び、ガラス繊維の引張強度を示す。アラミド繊維は、同じ重量の鋼鉄の約5倍の引っ張り強度があり、ガラス繊維と炭素繊維とともに高分子複合材料の強化材として注目を集めている。アラミド繊維を用いた繊維強化プラスチックであるAFRPは、ガラス繊維や、炭素繊維を用いた、GFRPや、CFRPに比べ高い靱性による衝撃強度が高く、アルミニウムに類似した金属的延性挙動を示す。比重が小さいが引張強度は高いため複合材料の軽量化には最適な繊維である。また、非溶融性、耐薬品性などが挙げられるため、腐食環境下におかれる機械構造用材料の強化材としても利用されている。また、摩擦や繰り返しねじりなどに対し高度にフィルブル化したパルプ状繊維ができるため、大きな表面積でかつ短い繊維が可能である。一方、有機繊維径は、繊維の圧縮特性が無機系あるいは多結晶物質に比べて相対的に低いいため、圧縮応力により約0.5%程度のひずみが生じ、構造欠陥が発生する。近年、このような材料特性から、人工肺用膜や義歯床レジン^[29]などの生体材料への応用がされ始めている。

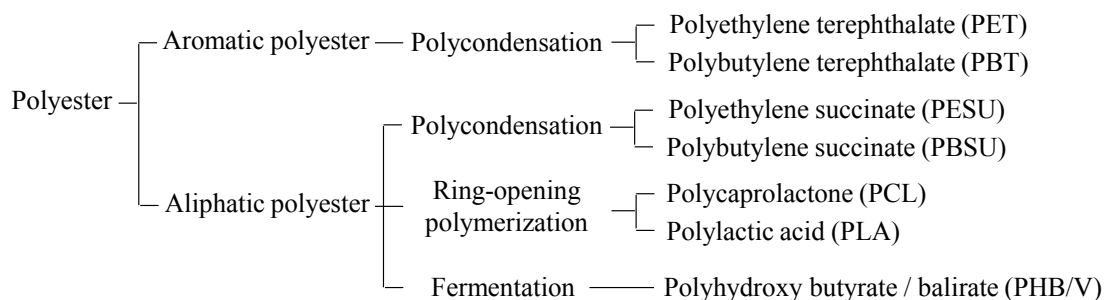


Fig. 3-1 Thermoplastic polyester industrial-scale production method.

Table 3-1 List of basic resin grade of “Bionolle” [25].

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

Table 3-2 Mechanical properties of biomaterial^[26].

Properties	Bending strength [MPa]	Compressive strength [MPa]	Elastic modulus [GPa]	K _{IC} [MPa・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	—

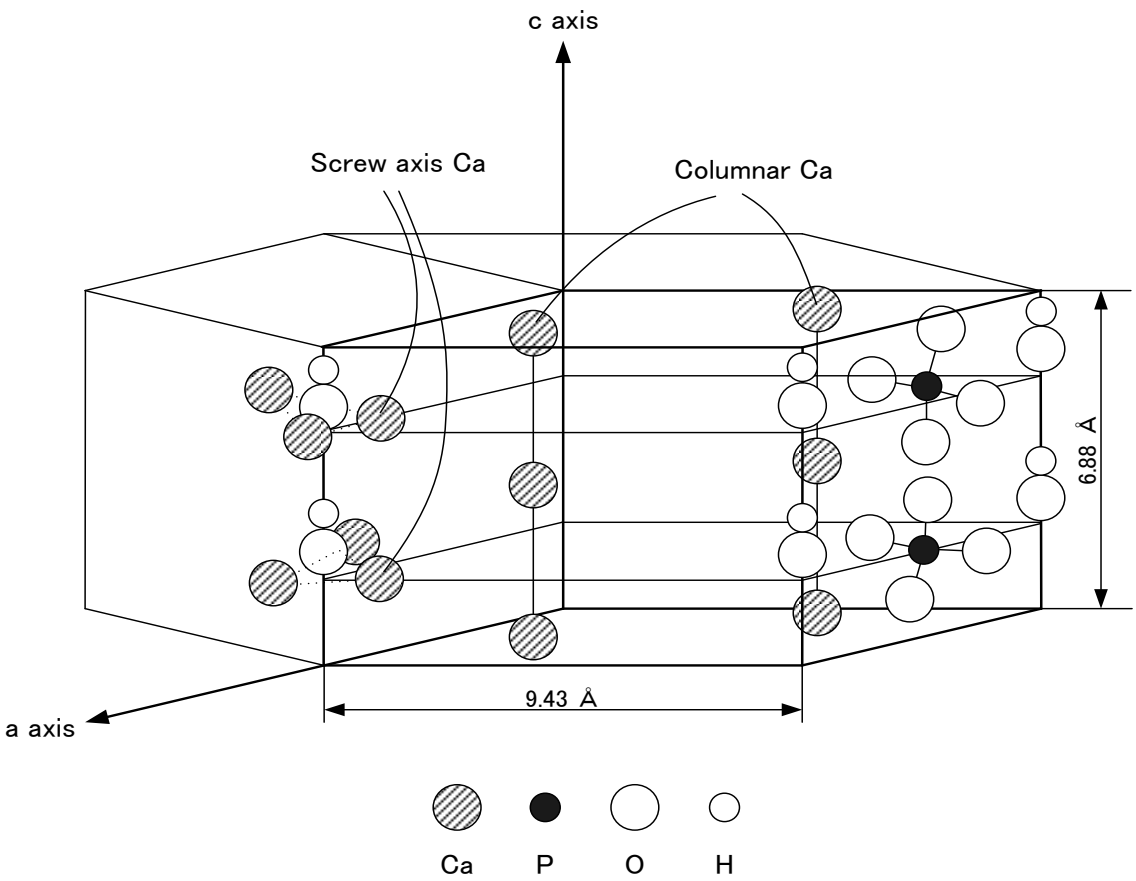


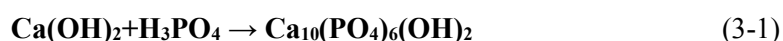
Fig. 3-2 Crystal structure of HAp^[26].

Table 3-3 Physical properties of aramid fiber^[27].

Properties	Kevlar29	Carbon fiber	E-Glass
Density [g/cm ³]	1.44	1.75	2.50
Tensile strength [Gpa]	3.60	3.10	2.40
Tensile modulus [Gpa]	84	225	70
Elongation [%]	4.40	1.25	3.50

3-2. 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を得られるため、一般的に用いられる。合成の化学反応を(3-1)式に示す。



HAp 合成のフローチャートを図 3-3 に、合成装置概略図を図 3-4 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℃に保ち、攪拌をした。pH メーター（METTLER TOLEDO 社製 MP220：図 3-5）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 3-6）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 3-7）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（東京理化器機株式会社製 NDO - 451SD：図 3-8）にて 100℃で 24 時間乾燥し、図 3-9 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 $10\mu\text{m}$ 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^[29]。

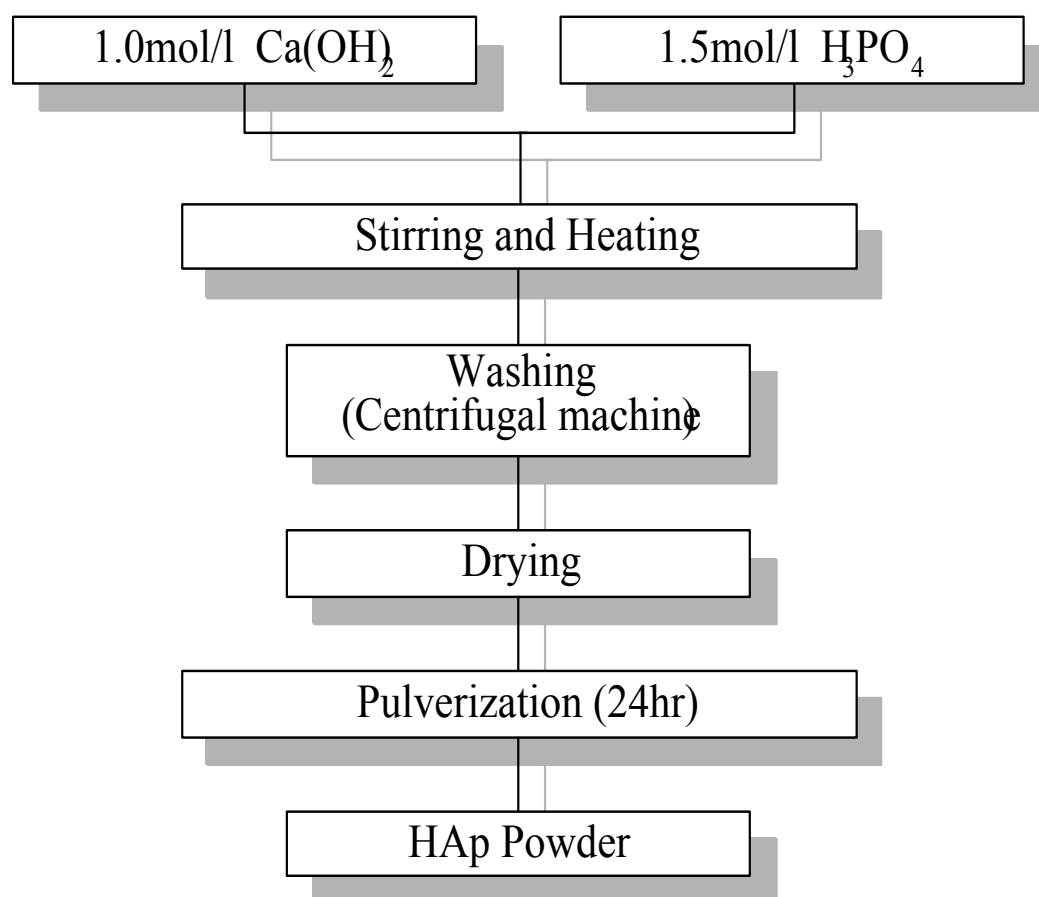


Fig. 3-3 Process list of HAp powder synthesis.

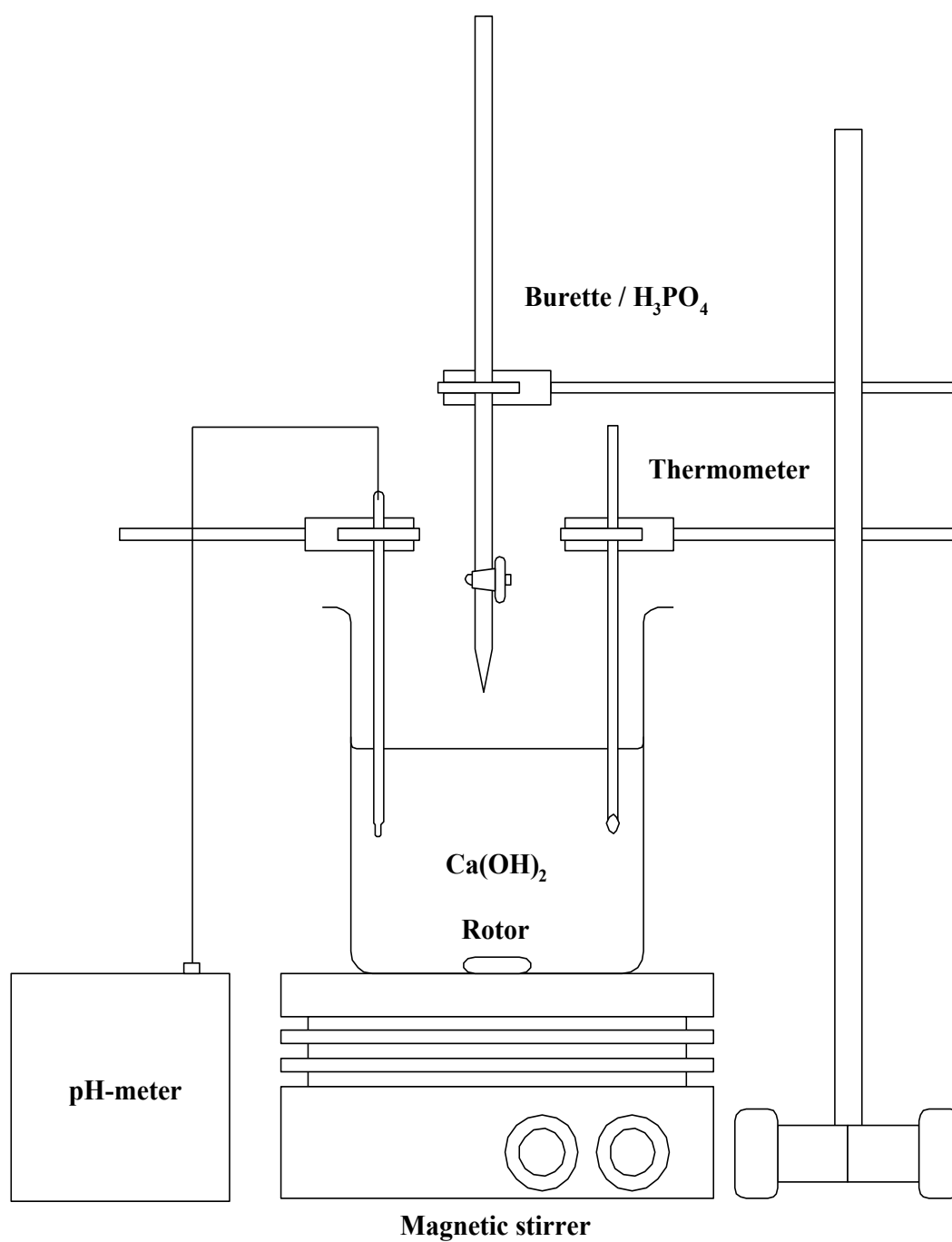


Fig. 3-4 Schematic view of HAp synthesis equipment.



Fig. 3-5 Photographic of pH-meter.

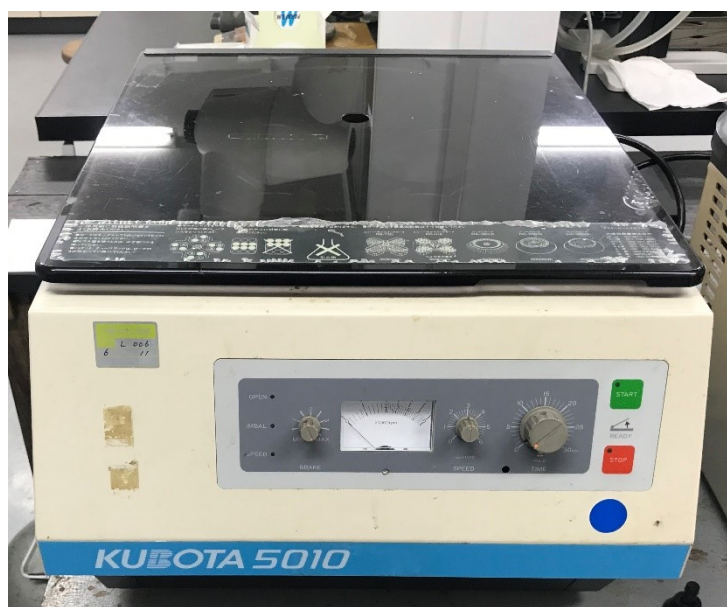


Fig. 3-6 Photographic of centrifugal machine.



Fig. 3-7 Photographic of ultrasonic cleaner.



Fig. 3-8 Photographic of constant temperature drying machine.

3-3. 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。

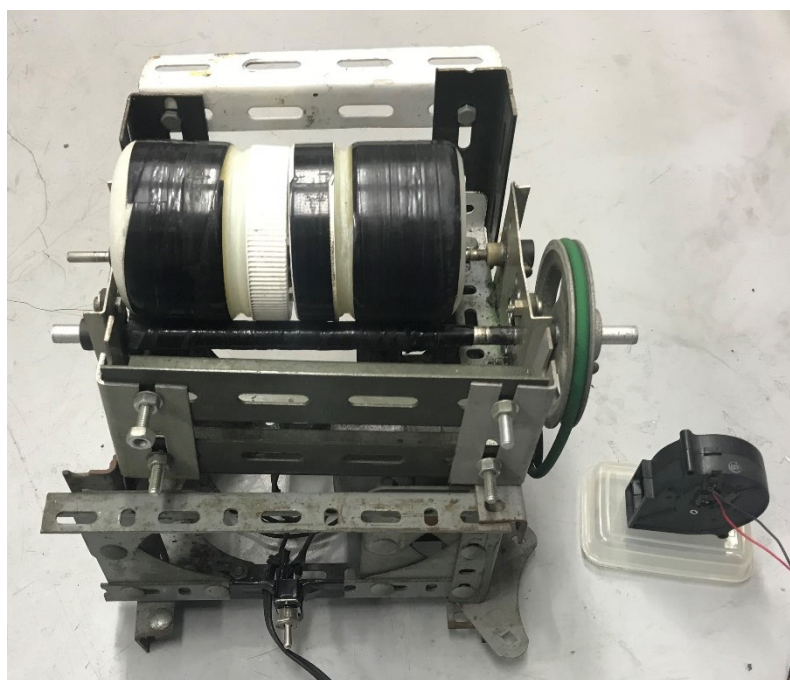


Fig. 3-9 Photographic of ball mill system.

3-4. 配向設計

(a) 実験Ⅰ：材料構成比を変化させた PBS-HAp-AF 複合材料の作製

AF の複合割合は PBS-HAp-AF 複合材料の力学的特性に影響を及ぼす因子の一つであると推定されるので、AF を 5, 10, 15, 20 vol% の割合で複合して試験片を作製した。表 3-4 は作製した PBS-HAp-AF 複合材料の複合割合を示し、サンプル名は AF の複合割合を表記した(AF の複合割合が 20vol% の場合: AF20)。繊維長は切断面が局所的にくびれる Necking 現象が発生するため、繊維を 35mm に切断した。作製手順はシリンダー内に規定量の PBS-HAp 複合材料の粉末を投入し、一方向に AF を手積みで配向した。その作業を交互に繰り返し、ホットプレス装置を用いて試験片の作製を行った。作製した複合材料は PBS と HAp の母材層を 3 層と、AF の繊維層を 2 層の五層構造であり、図 3.10 は所定の寸法に切り出した試験片の模式図を示す。

(b) 実験Ⅱ：異方性に対応した PBS-HAp-AF 複合材料の作製

PBS-HAp-AF 複合材料の母材は繊維と比較して弾性率と強度が非常に高い。そのため、一方向配向の FRP において、負荷軸に対する力学的特性は大きく異なる。このような異方性は従来の金属材料やセラミックス材料には見られない特性であり、FRP を用いて人工骨を作製する際にも十分考慮が必要である。そこで、一方向配向した成形体を切り出す際に、図 3-11 から図 3-12 のように配向角 $\theta = 0^\circ$, 45° , 90° で試験片を切り出し、試験片の配向角度が力学的特性に及ぼす影響を調査した。また、異方性に対応した試験片を作製するため、図 3-12 のように平織構造の AF を複合した PBS-HAp 複合材料を作製した。表 3-4 は平織構造の AF 及び配向角度を変化させた試験片の複合割合を示し、サンプル名は試験片の配向角度及び複合した繊維の構造を表記した(AF の配向角度が 0° の場合: $\theta = 0^\circ$, 平織構造の AF を複合した場合: Mesh)。なお、試験片寸法は図 3-10 と同様である。

(c) 実験Ⅲ：AF に機械的処理を施した PBS-HAp-AF 複合材料の作製

AF は耐腐食性に優れるため、ガラス繊維に用いられるようなシランカップリング処理や、炭素繊維に用いられる酸化処理による表面改質などの実用化された接着改良技術が少ない^[30]。そのため、繊維表面を #100 の紙鱗で一分間研磨して機械的処理(Mechanical Treatment/MT)を施した AF の作製を行った。機械的処理を施した AF を用いて PBS-HAp-AF 複合材料の作製を行い、繊維の機械的処理が力学的特性に及ぼす影響を調査した。表 3-4 は AF の機械的処理を行った試験片の複合割合を示し、サンプル名は表面処理方法と AF の複合割合を表記した(機械的処理を施した AF の複合割合が 20vol% の場合: MT-AF20)。なお、試験片寸法は図 3-10 と同様である。

(d) 実験Ⅳ：AFの配向を制御した PBS-HAp-AF 複合材料の作製

実験Ⅰ,Ⅱ,Ⅲでは35mmのAFを手積み配向することで試験片の作製を行っていた。しかし、成形時に熔融したPBSの影響によって繊維が正確に一方向配向されていないものや、繊維のゆるみなどが発生することで作製した試験片の力学的特性に影響を及ぼした。そこで、繊維の配向を制御し、繊維のたるみなどを抑制するため、予め作製しておいた図3-13(a)のようなPBS-HAp複合材料の成形体に対して、図3-13(b)のようにAFに引張力をかけながら巻き付けてホットプレス成形を行うことで、配向制御を行った。表3-4はAFの配向制御を行った試験片の複合割合を示し、サンプル名は繊維の配向方法で表記した。(繊維の配向制御を行った試験片の場合: Orientation Control. なお、試験片寸法は図3-10と同様である。

(e) 実験Ⅴ：AFの配向位置を変化させた PBS-HAp-AF 複合材料の作製

本研究では、三点曲げ試験によって力学的特性を調査している。そのため、配向位置によって曲げ強度が異なり、三点曲げ試験時の負荷が最もかかる引張・圧縮側に繊維を配向すれば、高強度な試験片の作製が可能であると考えられる。よって、繊維層と繊維層の層間距離を図3-13(a)の成形体の厚みを0.5, 1.5, 2.5 mmになるように研磨して連続繊維を巻きつけることで層間距離を制御した試験片の作製を行った。ゆえに、実験Ⅴでは、繊維の配向位置がPBS-HAp-AF複合材料の力学的特性に及ぼす影響を調査した。なお、試験片寸法は図3-10と同様である。

Table 3-4 Compound ratio of specimen.

	Sample	PBS [vol%]	HAp [vol%]	AF [vol%]
実験Ⅰ	AF20	70	10	20
	AF15	75	10	15
	AF10	80	10	10
	AF5	85	10	5
実験Ⅱ	$\theta=0^\circ$	80	10	10
	$\theta=45^\circ$	80	10	10
	$\theta=90^\circ$	80	10	10
	Mesh	80	10	10
実験Ⅲ	MT-AF20	70	10	20
	MT-AF15	75	10	15
	MT-AF10	80	10	10
	MT-AF5	85	10	5
実験Ⅳ	Orientation Control	80	10	10
	Hand Orientation	80	10	10
実験Ⅴ	2.5mm	80	10	10
	1.5mm	80	10	10
	0.5mm	80	10	10

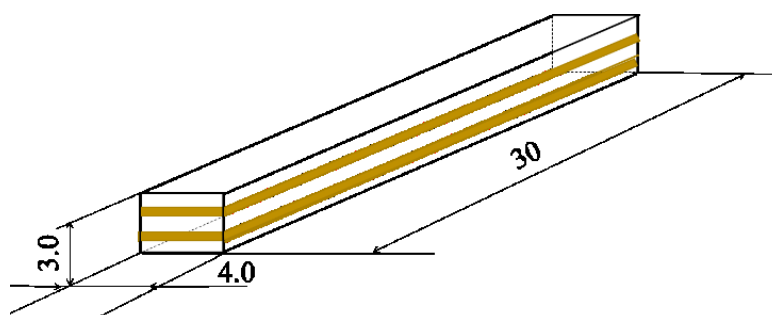


Fig. 3-10 Shape of specimen.

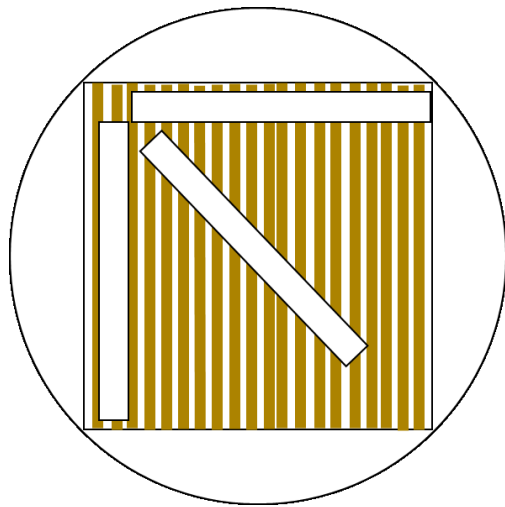


Fig. 3-11 The molded bodies of cutting out for specimens.

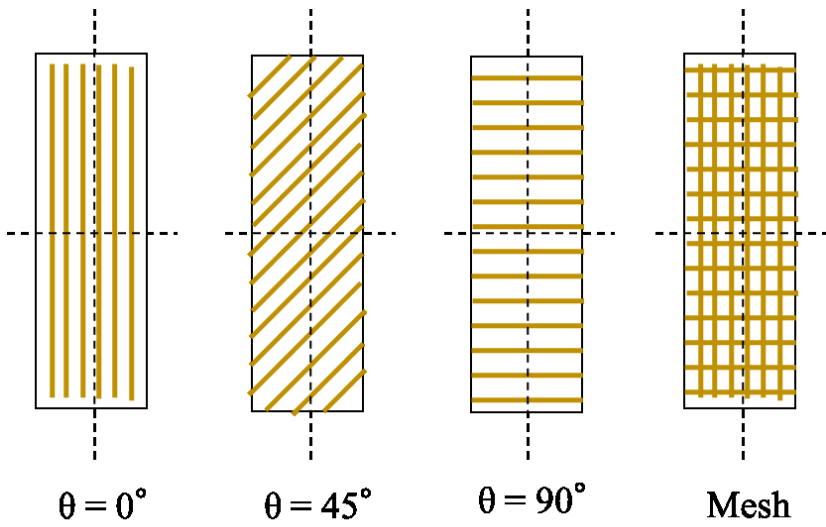


Fig. 3-12 Test specimen of different orientation angle and mesh combined.

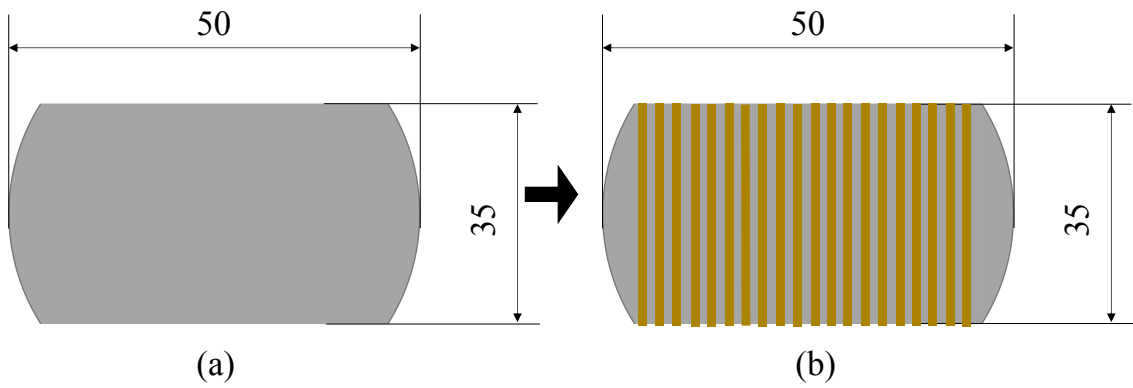


Fig. 3-13 Method of controlling orientation of fibers.

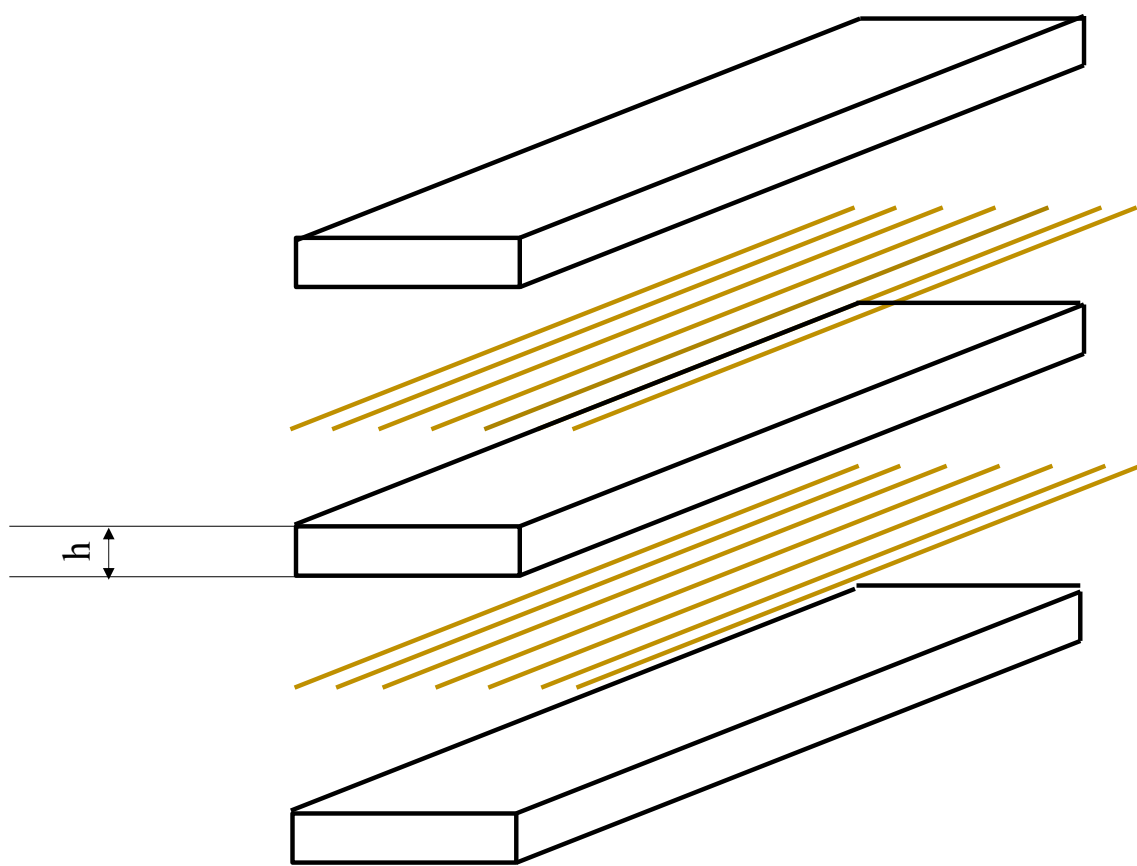
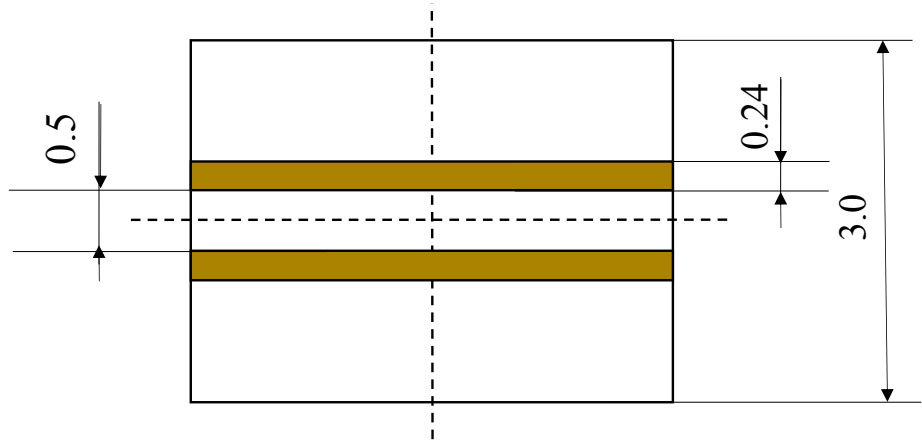
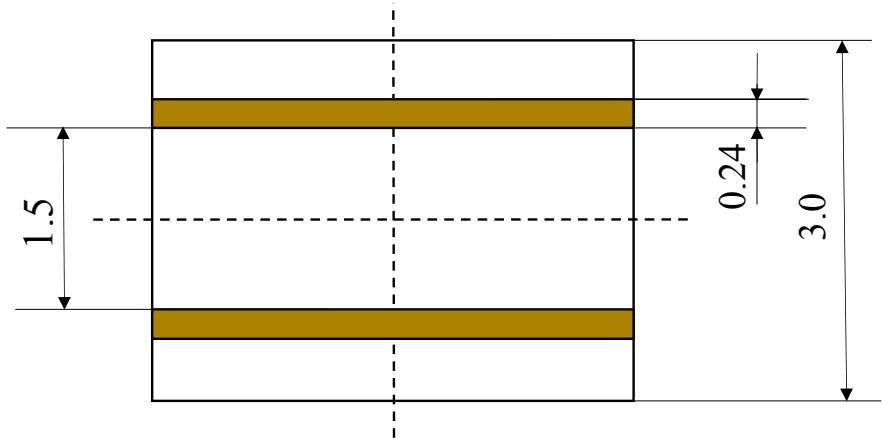


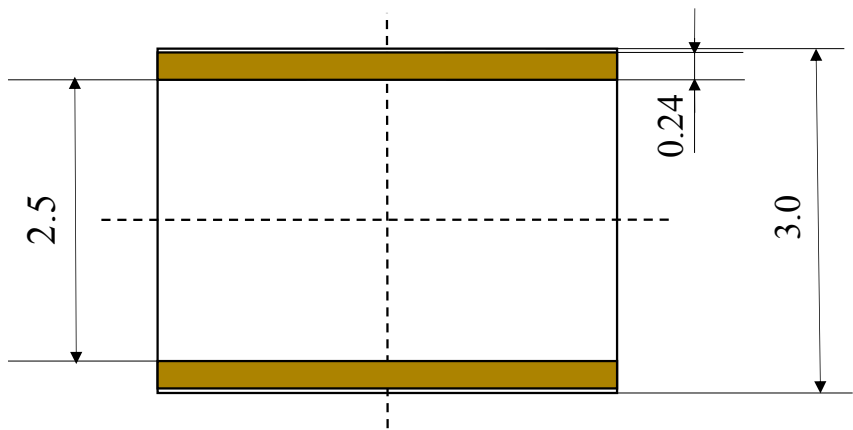
Fig. 3-14 Schematic of specimen of interlayer distance.



(a) 0.5mm



(b) 1.5mm



(c) 2.5mm

Fig. 3-15 Interlayer distance of specimen.

3-5. ホットプレス装置による成形

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 3-16）、圧縮容器および電気炉（図 3-17）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 3-18）を用いて図 3-10 の角柱状に切り出し、三点曲げ試験用の試験片とした。



Fig. 3-16 Photographic of press machine.

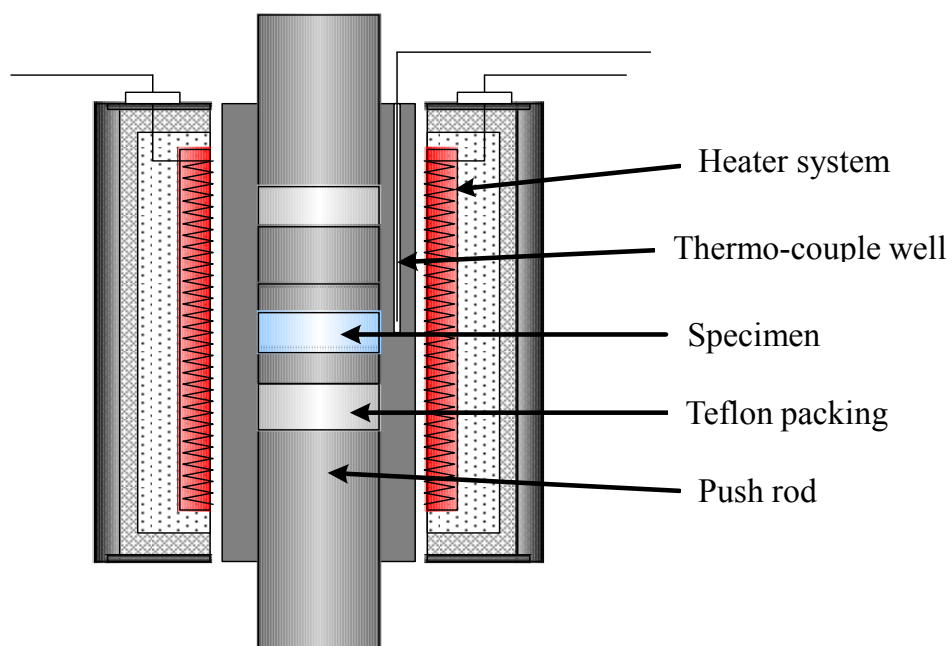


Fig. 3-17 Schematic of compression container and electric furnace.

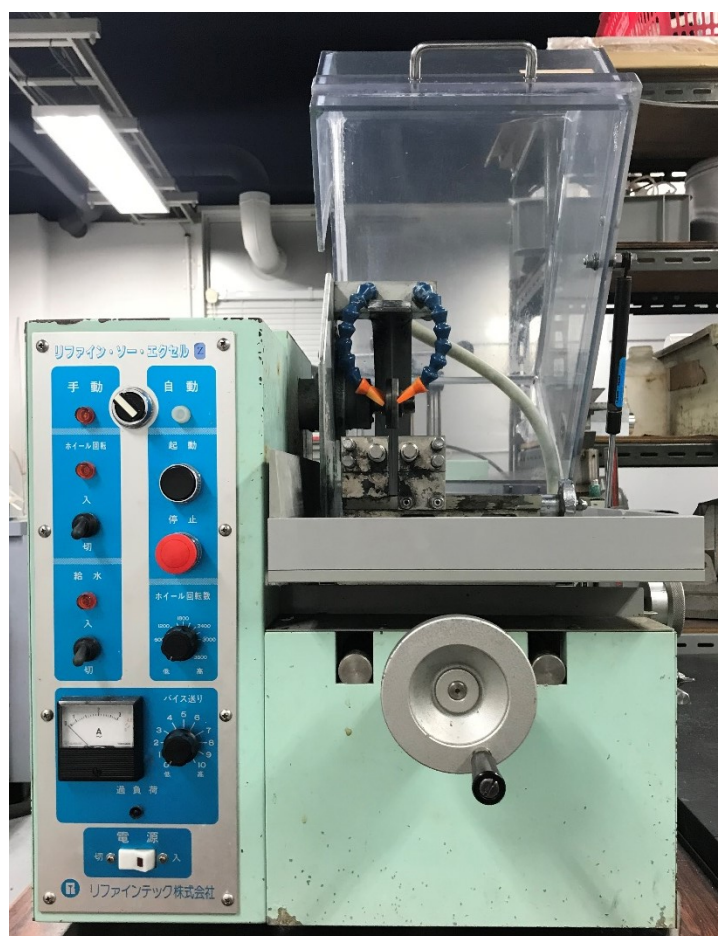


Fig. 3-18 Photographic of cutting machine.

3-6. 力学試験

本研究では、作製した複合材の力学的特性を評価するために、三点曲げ試験を行った。曲げ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 3-19）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 3-20 に示す。三点曲げ試験により得られた荷重値を JIS K7074 炭素繊維強化プラスチックの曲げ試験方法である式 (3-2) に代入し、曲げ応力を算出した。

$$\sigma = \frac{3PL}{2wt^2} \quad (3.2)$$

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. 3-19 Photographic of tabletop type universal testing machine.

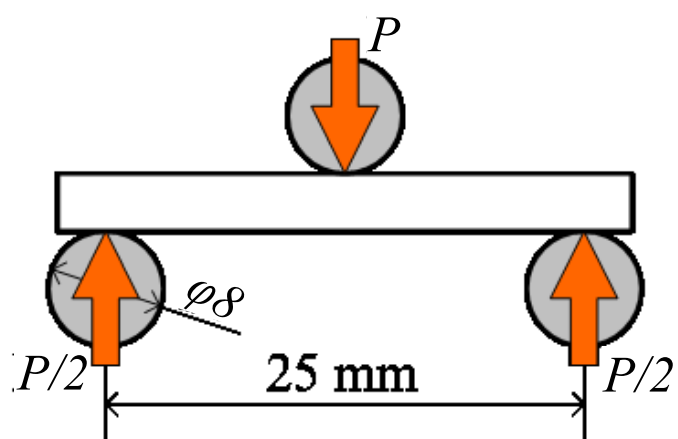


Fig. 3-20 Three point bending examination.

3-7. 顕微鏡観察

三点曲げ試験を実施した試験片に対して、走査型電子顕微鏡（日立製作所製 S-2300S：図 3-21，以下 SEM と表記）を用いて繊維の表面観察を行った。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、PBS、HAp、AF 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 3-22）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. 3-21 Photographic of scanning electron microscope.



Fig. 3-22 Photographic of deposition apparatus.

第4章 実験結果

本章では、以下の五つの実験についての実験結果を述べる。

- 実験Ⅰ： 繊維複合割合が複合材料の力学的特性に及ぼす影響
- 実験Ⅱ： 繊維の配向角度が力学的特性に及ぼす影響
- 実験Ⅲ： 繊維の機械的処理が力学的特性に及ぼす影響
- 実験Ⅳ： 繊維の配向制御が力学的特性に及ぼす影響
- 実験Ⅴ： 繊維層の層間距離が力学的特性に及ぼす影響

4-1. 実験Ⅰ： 繊維複合割合が複合材料の力学的特性に及ぼす影響

実験Ⅰでは 複合割合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、AF の複合割合が力学的特性に及ぼす影響を評価した。なお、試験片の複合割合は HAp の複合割合を 10vol% の一定値とし、AF の複合割合を 5, 10, 15, 20vol% とした。三点曲げ試験から得られた代表的な応力-たわみ線図を図 4-1 に示す。また、グラフのサンプル名は AF の複合割合を表記した(AF の複合割合が 20vol% の場合: AF20)。縦軸は曲げ応力 [MPa]、横軸はクロスヘッドから得られた移動量をたわみ量[mm]とした。図 4-2 は試験片 5 本の最大曲げ応力の平均値を示したグラフであり、エラーバーは標準偏差を表している。さらに図 4-3 には破断後に撮影した各複合割合の試験片を示した。

図 4-1 より、いずれの試験片においても応力-たわみ線図の初期では応力は単調増加型の曲線で線形的に増加するが、母材の曲げ強度付近に達したのち線形領域から離れて緩やかに強度が上昇しながら最大曲げ強度まで達した。破壊の形態は AF5 は試験片の引張側の母材から破壊しはじめ、緩やかに曲げ強度が低下する結果が示された。AF10, AF15, AF20 では、最大曲げ応力直後、急激な曲げ応力の低下が確認された。また、AF10 では引張側で破壊しはじめ、長手方向の亀裂が繊維と母材の界面に沿って急速に広がり曲げ強度が低下した。AF15, AF20 では凹凸が顕著に表れた非線形的な挙動を示しながら、曲げ強度の低下が進行した。

図 4-2 より、AF の複合割合が 5, 10, 15, 20vol% の最大曲げ応力の平均値は、それぞれ約 94, 79, 69, 62MPa となり、繊維強化を施していない PBS90vol%, HAp10vol% の複合割合で作製した試験片の曲げ強度である 33MPa と比較すると、285, 239, 209, 188% の強度向上が確認され、AF5 が実験Ⅰの最大曲げ強度であった。いずれの試験片においても繊維を複合することによって標準偏差が大きくなった。

図 4-3 より、本実験で作製した試験片は AF の増加に伴い、層間剥離が発生しやすくなった。図 4-3(a)では層間剥離は発生せず、試験片のたわみによって引張側の母材に白化現象及びクラックが入っているのが確認された。また、図 4-3(b)では繊維と母材の界面において剥離が発生しており、図 4-3(c), (d)では繊維が偏在して局所変形や繊維層間での剥離が発生する傾向が確認された。

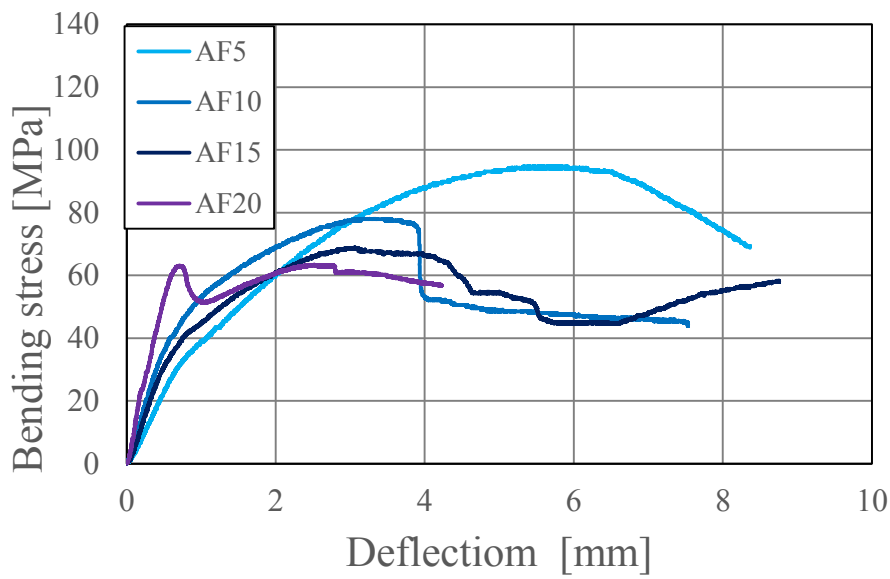


Fig. 4-1 Stress-deflection curves of bending test of experiment I .

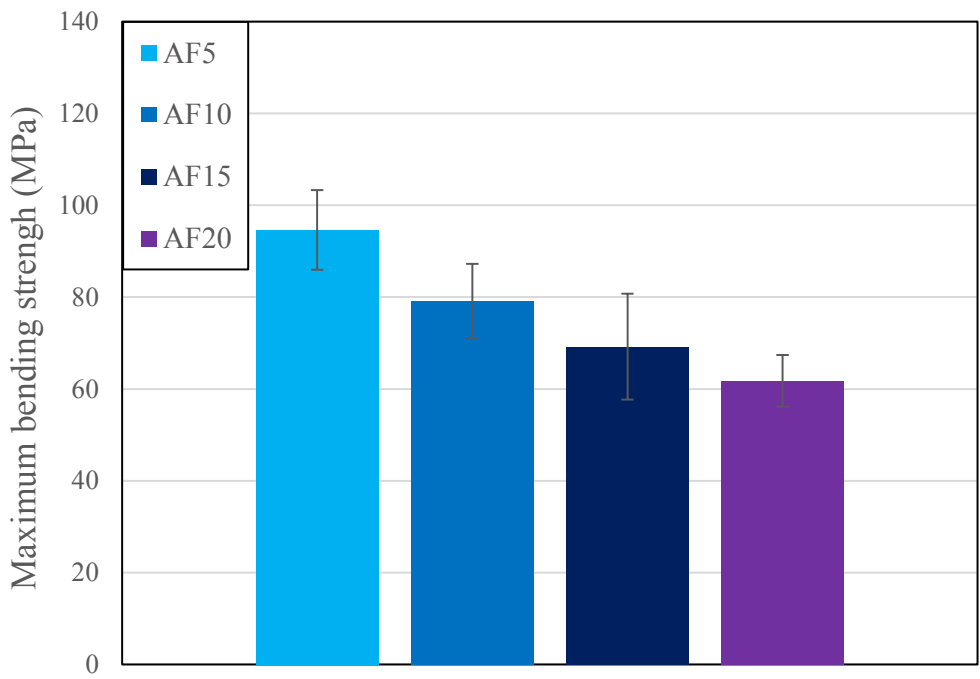


Fig. 4-2 Maximum bending strength of experiment I .

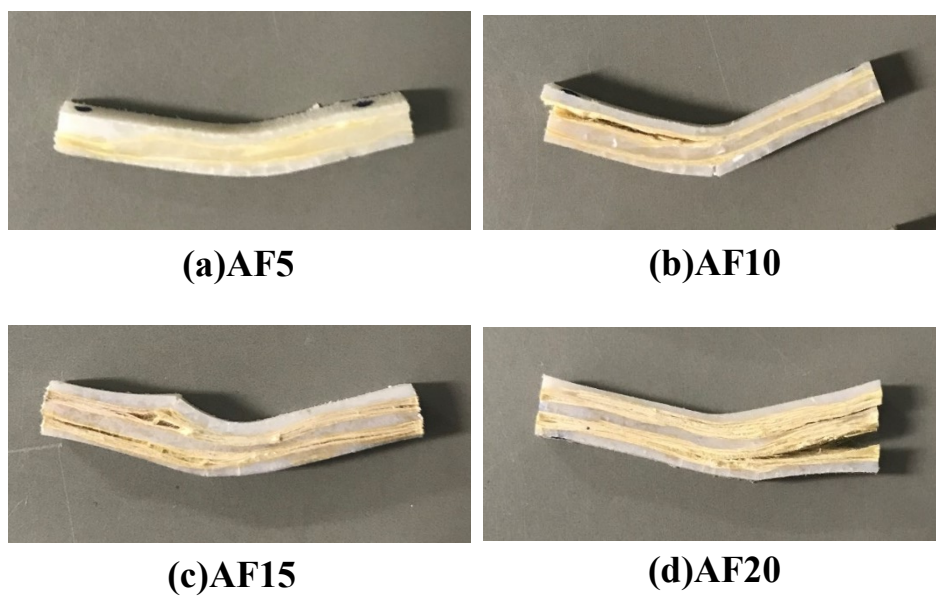


Fig. 4-3 Fractured specimens of the experimental I .

4.2. 実験Ⅱ：繊維の配向角度が力学的特性に及ぼす影響

実験Ⅱでは 繊維の配向角度を長手方向に対して $\theta=0^\circ$, 45° , 90° と変化させた試験片と、2 軸方向の異方性に対応した平織構造の AF を複合した試験片の作製を行った。平織構造の AF 及び配向角度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、AF の配向角度が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%, AF の複合割合を 10vol%の一定値とした。三点曲げ試験から得られた代表的な応力-たわみ線図を図 4-4 に示す。また、グラフのサンプル名は試験片の配向角度及び複合した材料の形状を表記した(AF の配向角度が 0° の場合: $\theta=0^\circ$, 平織構造の AF を複合した場合: Mesh)。縦軸は曲げ応力[MPa], 横軸はクロスヘッドから得られた移動量をたわみ量[mm]とした。さらに、図 4-5 は試験片の最大曲げ応力を示したグラフである。 $\theta=0^\circ$ は実験Ⅰと同一の複合条件で作製した試験片である。

図 4-4 より、配向角度を変化させた試験片の応力-たわみ線図の初期では応力は線形的に増加していった。配向角度が $\theta=0^\circ\sim 90^\circ$ の範囲において配向角度が増加するにつれ、曲げ強度及び線形域の傾きが小さくなる傾向が確認された。 $\theta=45^\circ$ は応力が 10~20MPa の範囲で傾きが緩やかになり、最大曲げ強度まで達したのちに急激な曲げ強度の低下を示して破断していった。 $\theta=90^\circ$ は 10MPa 以下の応力で線形域からはずれて緩やかに曲げ強度が向上していったが、母材の曲げ強度よりも低い値を示した。また、Mesh は $\theta=0^\circ$ のような急激な曲げ強度の低下が抑制されたが、母材強度あたりで応力-たわみ線図の傾きが変化している。

図 4-5 より、繊維の配向角度を $\theta=0^\circ$, 45° , 90° と変化させた試験片の最大曲げ応力は 78, 33, 16MPa であった。繊維を編み込んだ平織構造の Mesh の場合は $\theta=0^\circ$ の曲げ強度と比較すると、強度向上に影響を及ぼすと考えられる長手方向の配向が 1/2 であるにもかかわらず、曲げ強度は約 70MPa を示した。

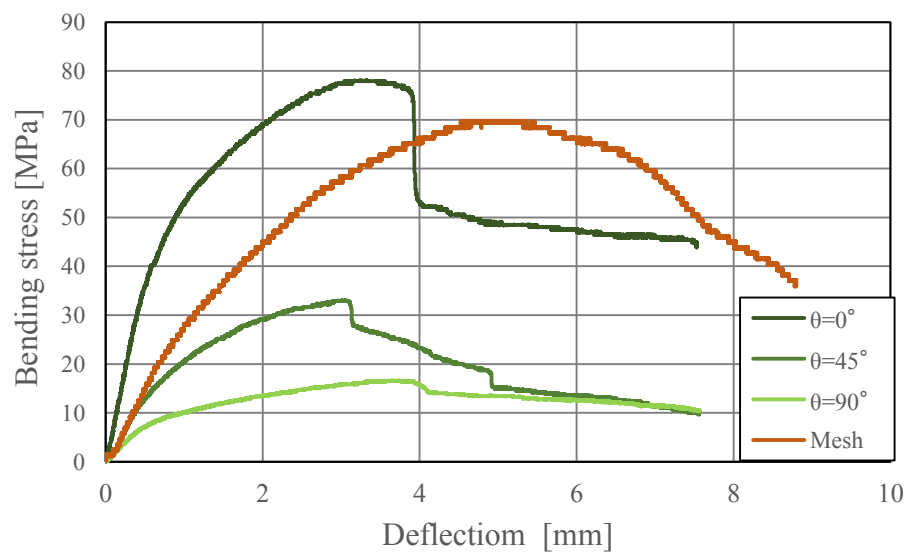


Fig. 4-4 Stress-deflection curves of bending test of experiment II .

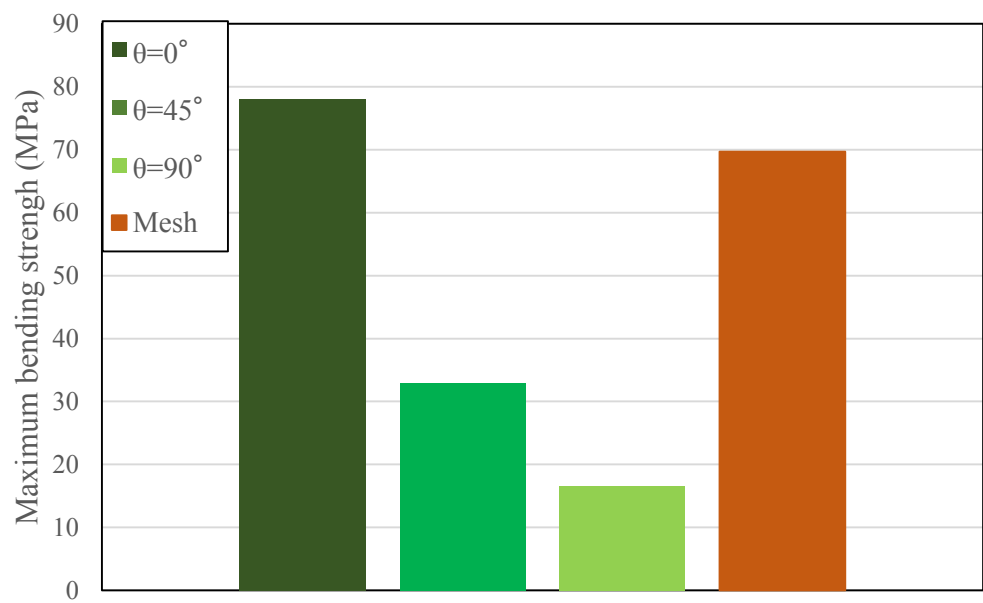


Fig. 4-5 Maximum bending strength of experiment II .

4-3. 実験Ⅲ：繊維の機械的処理が力学的特性に及ぼす影響の評価

実験Ⅲでは 表面に機械的処理を施した AF の複合割合が異なるそれぞれの試験片に対して三点曲げ試験を行い、繊維表面への機械的処理が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%の一定値とし、AF の複合割合を 5, 10, 15, 20vol%とした。三点曲げ試験から得られた代表的な応力-たわみ線図を図 4-6 に示す。また、グラフのサンプル名は機械的処理を施した AF の複合割合を表記した(機械的処理を施した AF の複合割合が 20vol%の場合: Mechanical Treatment-Aramid Fiber 20vol%/MT-AF20)。縦軸は曲げ応力[MPa]、横軸はクロスヘッドから得られた移動量をたわみ量[mm]とした。図 4-7 は試験片 5 本の最大曲げ応力の平均値を示したグラフであり、エラーバーは標準偏差を表している。

図 4-6 より、いずれの試験片においても、未処理の AF の複合を行った実験 I と比較して曲げ強度が向上した。応力-たわみ線図の形状は初期では応力は線形的に増加するが、40~60MPa の範囲で線形域からはずれて緩やかに応力が上昇傾向を示し、最大曲げ強度まで達した。また、実験 I より未処理の AF を複合した試験片では AF の複合割合増加に伴って応力-たわみ線図の線形域の傾きが大きくなるのに対し、機械的処理を施した試験片ではたわみ量に 1mm 程度の差はみられるが、線形部分の傾きに大きな差異は確認されなかった。AF5, AF10 では引張側で白化現象が発生して最大曲げ応力に達したのち緩やかに曲げ強度が低下し、三点曲げ試験によって与えられた変形が元に戻ろうとするスプリングバック効果によって試験機から試験片が外れて試験終了となった。AF15, AF20 では、最大曲げ応力に達したのち、破壊形態は凹凸が顕著に表れた非線形的な挙動を示しながら、曲げ応力の低下が進行していった。

図 4-7 より、AF 複合割合が 5, 10, 15, 20vol%の最大曲げ応力の平均値は、約 105, 116, 93, 84MPa となり、繊維強化を施していない PBS-HAp 複合材料と比較すると、318, 351, 281, 254%の強度向上が確認された。また、AF を 10vol%複合した試験片が実験Ⅲにおいて最大曲げ強度を示した。また、いずれの試験片においても機械的処理を施していない試験片と比較して標準偏差が大きくなった。

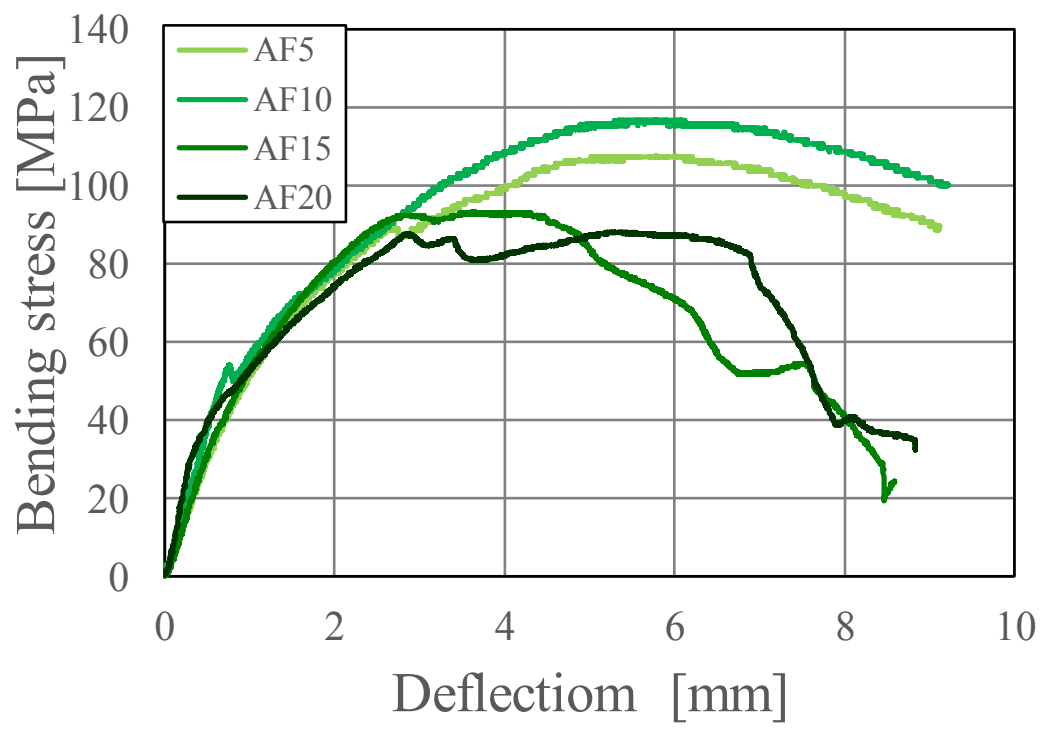


Fig. 4-6 Stress-deflection curves of bending test of experimentⅢ.

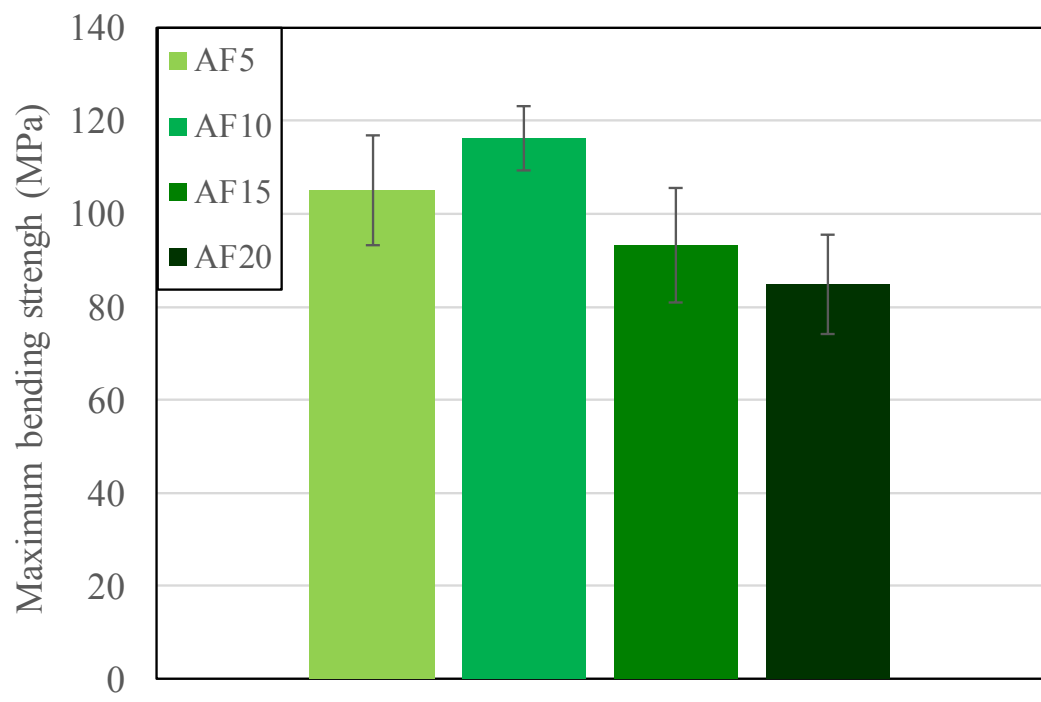


Fig. 4-7 Maximum bending strength of experimentⅢ.

4-4. 実験Ⅳ：繊維の配向制御が力学的特性に及ぼす影響の評価

実験Ⅳでは機械的処理を施して繊維の配向方向を揃えた試験片と、従来の手積み配向によって繊維を配向した試験片と比較し、繊維の配向制御が力学的特性に及ぼす影響を評価した。なお、試験片の複合割合は HAp の複合割合を 10vol%，AF の複合割合を 10vol% の一定値とした。三点曲げ試験から得られた代表的な応力-たわみ線図を図 4-8 に示す。また、グラフのサンプル名は繊維の配向方法で表記した。(繊維の配向制御を行った試験片の場合: Orientation Control/Control)。縦軸は曲げ応力[MPa]、横軸はクロスヘッドから得られた移動量をたわみ量[mm]とした。図 4-9 は試験片 5 本の平均最大曲げ応力を示したグラフであり、エラーバーは標準偏差を表している。本実験で用いる手積み配向によって作製した試験片は実験Ⅲの MT-AF10 の曲げ試験のデータを使用した。

図 4-8 より、繊維配向を制御した試験片は手積み配向の試験片と比較して、曲げ強度が向上した。同一の複合割合であるにもかかわらず、配向制御によって線形域の傾きに大きな違いが認められ、従来の配向方法を用いた複合材料よりも剛性が向上したと考えられる。また、配向制御では塑性域において、凹凸を示す非線形挙動があらわれたのち、緩やかに強度が上昇していき最大曲げ強度まで達した。

図 4-9 より、配向制御を施した試験片の最大曲げ強度の平均値は約 160MPa であり、従来の作製方法である手積み配向で作製した試験片の曲げ強度と比較すると約 150% 強度が向上した。

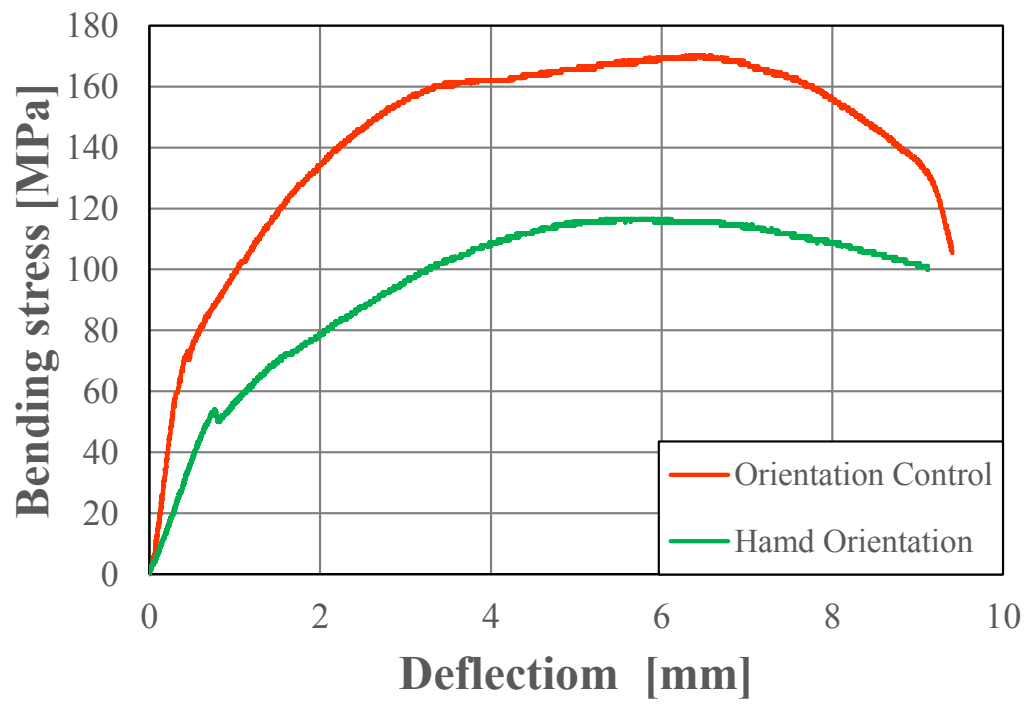


Fig. 4-8 Stress-deflection curves of bending test of experimentIV.

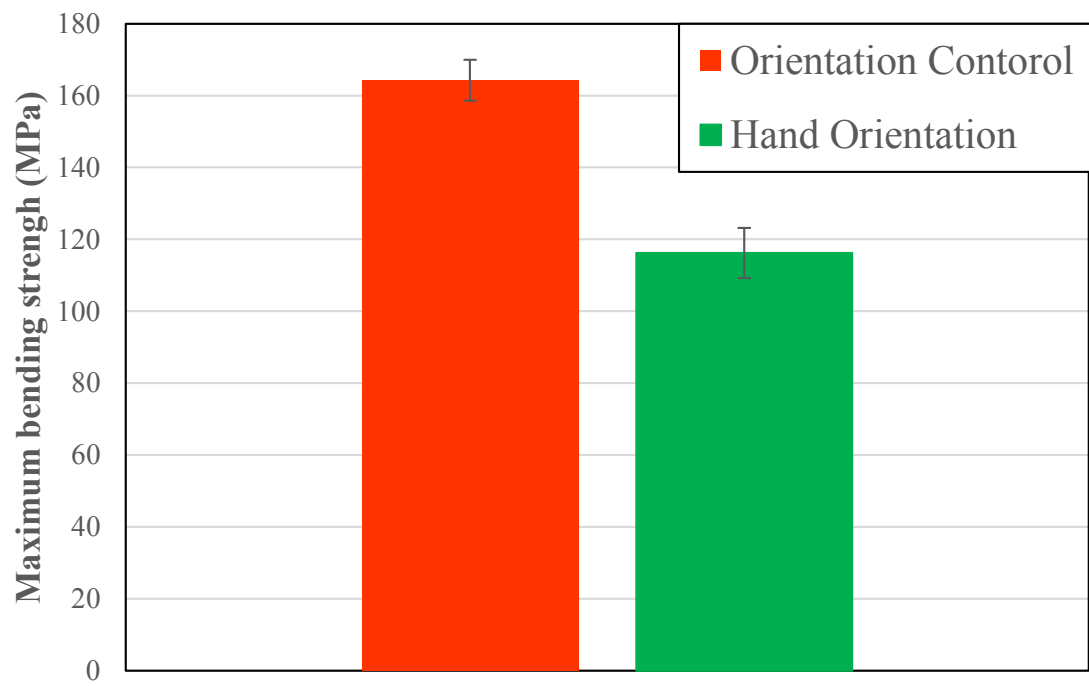


Fig. 4-9 Maximum bending strength of experimentIV.

4-5. 実験V：繊維層の層間距離が力学的特性に及ぼす影響の評価

繊維強化複合材料では、繊維層と繊維層の配向位置によって、三点曲げ試験時に加わる応力状態が変化する。そのため、本実験では実験IVの配向方法を用いて繊維層と繊維層の層間距離が 0.5mm, 1.5mm, 2.5mm である試験片の作製を行い、繊維層と繊維層の層間距離が力学的特性に及ぼす影響を評価した。なお、試験片の複合割合は HAp の複合割合を 10vol%, AF の複合割合を 10vol%の一定値とした。三点曲げ試験から得られた代表的な応力-たわみ線図を図 4-10 に示す。また、グラフのサンプル名は繊維層と繊維層の層間距離で表記した。(繊維層の層間距離が 1.0mm の試験片の場合: 1.0mm)。縦軸は曲げ応力[MPa], 横軸はクロスヘッドから得られた移動量をたわみ量[mm]とした。図 4-11 は試験片 5 本の最大曲げ応力の平均値を示したグラフであり、エラーバーは標準偏差を表している。本実験で用いる層間距離が 1.5mm の試験片は実験IVの Control の曲げ試験のデータを使用した。

図 4-10 より、1.0mm は緩やかな曲線を描いて強度とたわみが上昇していき最大曲げ強度まで達した。急激な曲げ強度の低下は認められず、最大曲げ強度後も緩やかに強度が低下していき試験片が破断した。しかし、繊維を複合したにも関わらず、曲げ強度は繊維複合施していない試験片とほぼ同等の曲げ強度を示した。2.5mm では圧子のあたりはじめにおいて、片当たりのような挙動を示したのち、線形的に増加していき三層目の母材に白化現象が発生して線形域が緩やかになり、最大曲げ強度まで達した。その後、三層目にクラックが入って曲げ強度が低下したのち、繊維層と母材の界面が剥離して急激な曲げ強度低下が発生した。

図 4-11 より、繊維層間距離が 1.0mm, 1.5mm, 2.5mm の最大曲げ応力の平均値は、約 36, 159, 119MPa となり、繊維強化を施していない PBS-HAp 複合材料と比較すると 37, 482, 360%の曲げ強度の向上が確認され、層間距離が 1.5mm の試験片が実験 V において最大曲げ強度を示した。

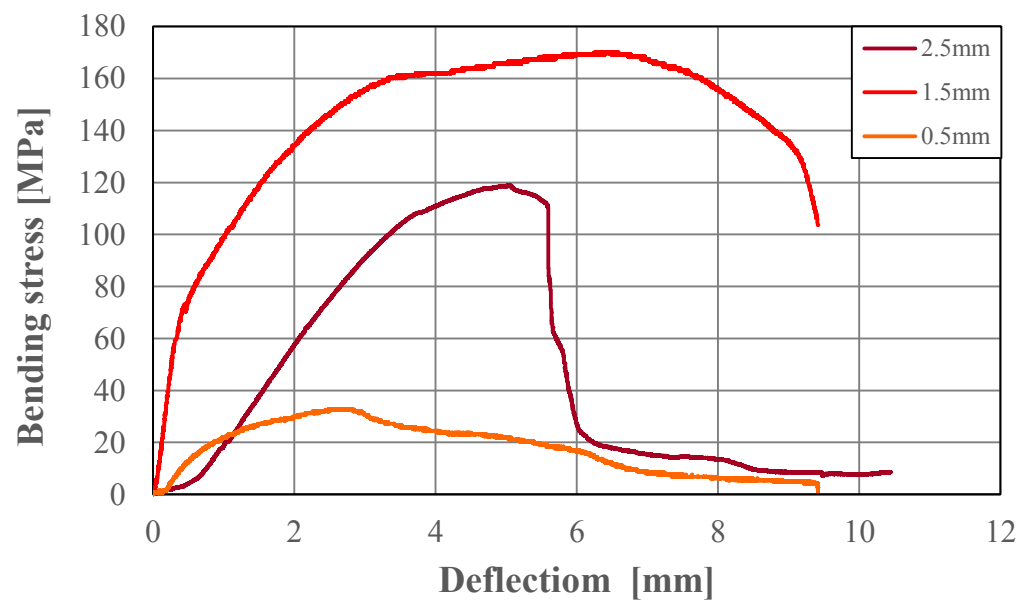


Fig. 4-10 Stress-deflection curves of bending test of experiment V .

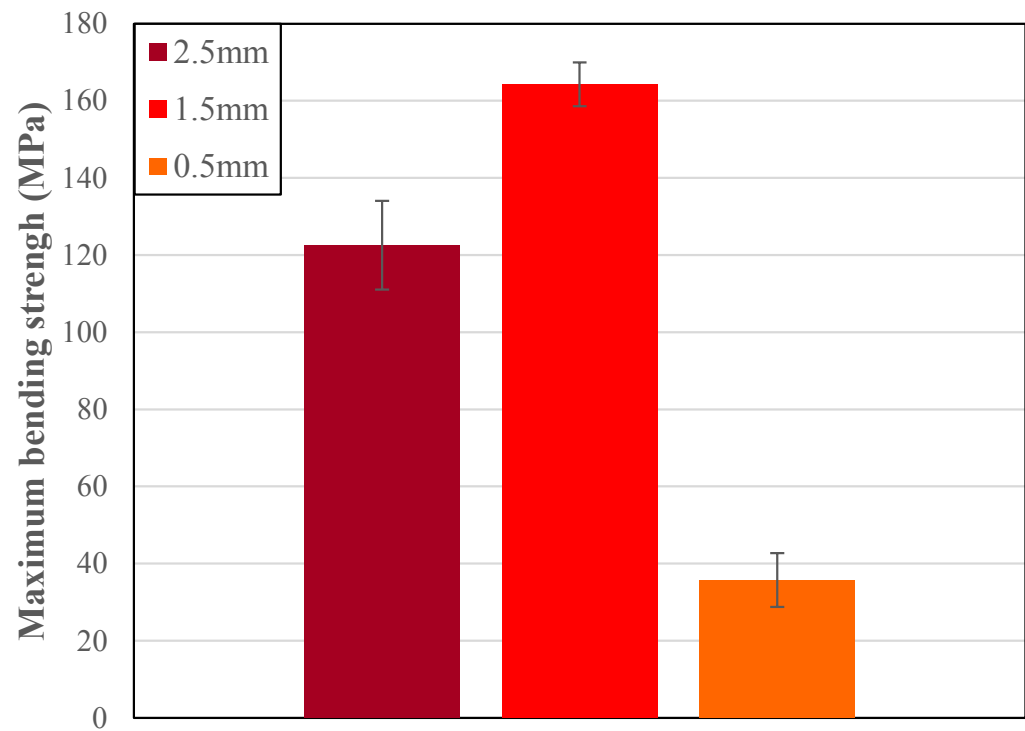


Fig. 4-11 Maximum bending strength of experiment V .

第5章 考察

本章では、実験Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ，Ⅳ，Ⅴにおいて得られた実験結果について考察する。

5-1. 実験Ⅰ：繊維複合割合が複合材料の力学的特性に及ぼす影響

実験Ⅰにおいて、生分解性を有した熱可塑性樹脂である PBS と骨誘導能に優れた HAp を用いた複合材料に対して、高強度の AF を複合することで、いずれの複合割合においても曲げ強度が向上した。工業用材料として用いられている FRP は一般的に熱硬化性樹脂が使用されており、繊維層に樹脂が含浸しやすく高強度な FRP を作製することが可能である。母材に用いた PBS は熱可塑性樹脂であり、MFR は 1.4～5.6 と小さい値である。ホットプレス装置を用いて加圧と加熱を同時に行うことにより、繊維層に樹脂を含浸させながら成形することが可能であった。また、AF は芳香族骨格のみで構成されるポリアミドでありガラス繊維や炭素繊維と比較して優れた耐衝撃性を示すため、複合材料の靱性も向上したと考えられる。また、線形域からはずれたのちに、繊維が母材から引き抜かれにくくなるクラックブリッチング効果によって、緩やかに曲げ強度が向上していった。

PBS-HAp-AF 複合材料は AF の複合割合が 5vol% から 20vol% と高くなるにつれ、最大曲げ強度は低い値を示した。AF15、AF20 で固定層である樹脂層に対する繊維層の割合が増加し、繊維層に含浸する樹脂量も低下するため、応力-たわみ線図の最大曲げ強度後に繊維のたるみや緩みから発生する非線形挙動である波打ち現象を示しながら曲げ強度が低下した。また、AF15、AF20 は繊維の偏在性が高く、繊維と母材、繊維と繊維の界面にマイクロクラックが存在し、塑性変形していくにしたがってクラックが経時的に成長したため、AF5 のような曲げ特性を示さなかったと考えられる。

実験Ⅰの複合割合の範囲において、AF15 以外は弾性率が複合割合に伴って増加した。AF15 は配向位置が他の複合割合と異なっていたため、弾性率が AF10 よりも低かったと考えられる。また、繊維間の界面接着力が低いため AF15、AF20 ではリファインカッターで成形体から切り出すときに、せん断力で層間が剥離し、水分を含んだ繊維層を有する試験片が作製されたことも、強度が目標値まで向上していなかった原因であると考えられる。結果として樹脂層に対する繊維層の割合が低下することによって密着性が低下し、強度低下に至った。

5-2. 実験Ⅱ：繊維の配向角度が力学的特性に及ぼす影響

繊維の配向角度を長手方向に対して $\theta=0^\circ$, 45° , 90° として曲げ試験を行った結果、78MPa, 33MPa, 17MPa であった。 $\theta=0^\circ$ から 45° に配向角度を変化させることで曲げ強度が約 60% 低下する結果となり、 $\theta=90^\circ$ で曲げ強度が最小値を示した。 $\theta=90^\circ$ は三点曲げ試験の圧子に対して繊維が平行に配向しているため、圧子直下の引張部分に偏在している HAp がクラックとして成長するのを助長し、PBS-HAp 複合材料よりも曲げ強度が低下したと考えられる。

また、応力-たわみ線図が非線形挙動を示している箇所は、繊維を配向していることによって、クラックブリッチング効果が発現し、PBS-HAp 複合材料よりもたわみが向上したと推察される。 $\theta=45^\circ$ においては負荷に対して、繊維が荷重支持を受けにくい配向角度であったため、繊維複合による強度向上が確認されなかった。

また、Mesh は表面の凹凸によって接着面積が増加して繊維が試験片から引き抜けにくくなったため、急激な曲げ強度が抑制された。一方向の配向方法と比較して長手方向への繊維の配向率は 1/2 であるが、曲げ強度は 10% 程度の低下率にとどめることが可能となった。

実験Ⅱにおいて、 $\theta=0^\circ$ とした試験片は不連続な繊維を手積みによって配向している。そのため、本実験の結果から成形時に熔融した PBS により一方向に配向された繊維のばらつきが複合材料の力学的特性に大きな影響を与えと考えられるので、 $\theta=0^\circ$ の実際の値は 80MPa より高くなると示唆される。

5-3. 実験Ⅲ：繊維の機械的処理が力学的特性に及ぼす影響

繊維表面に機械的処理を施すことで、未処理の AF を複合した試験片と比較していずれの複合割合でも曲げ強度が向上する結果となった。繊維表面を観察した図 5-1 の SEM 画像から機械的処理により繊維がフィブリル化するため、摩擦によって繊維が叩解し、繊維表面にフィブリルが形成された。AF は高分子が一方向に配向されたフレキシブルな化学構造を有しているため、表面研磨による繊維のフィブリル化が発生しやすい。そのため、応力-たわみ線図の線形域からはずれた際に、母材と繊維との界面で繊維がより大きく摩擦抵抗することによって、ひび割れを一層強く架橋するスナッピング効果が発生し、荷重が繊維に効果的に伝達したため曲げ強度が向上した。しかし、機械的処理による繊維のフィブリル化のバラツキによって、未処理の AF を複合した試験片よりもバラツキが大きくなった。

また、いずれの複合割合の応力-たわみ線図は一定の範囲において、MT-AF20 の最大曲げ強度に達するまでは、大部分が一致する線図を描いていた。実験Ⅰから、複合割合が増加するにつれ線形域の傾きは大きくなったが、実験Ⅲにおいては機械的処理によって形成された繊維層の隙間によって、樹脂が含浸しやすくなり母材と繊維の界面強度が向上して AF10 が実験Ⅲの最大値となった。しかし、AF15 や AF20 は繊維層が厚いため繊維層の中心まで樹脂がいきわたらず母材の組織形成が不十分で、試験片の成形性が低いためと考えられる。

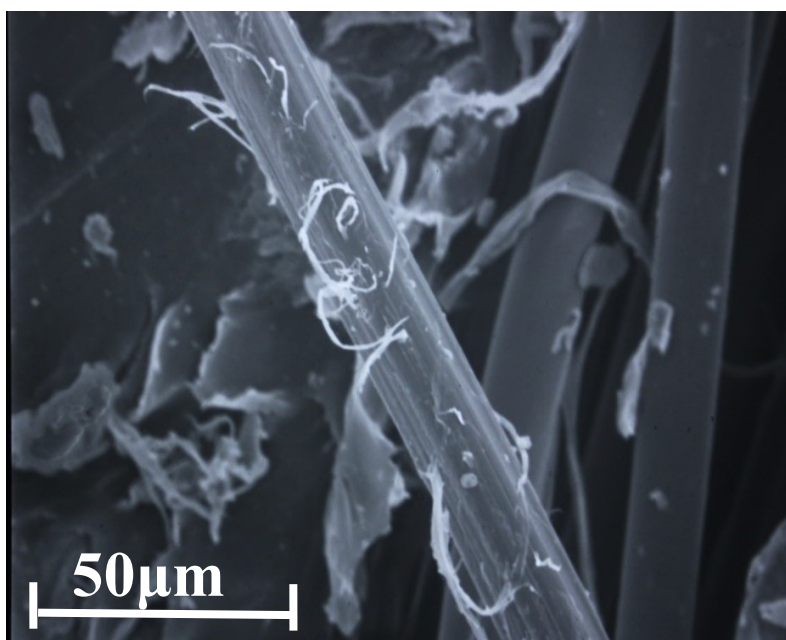


Fig. 5-1 SEM image of fiber surface

5-4. 実験Ⅳ：繊維の配向制御が力学的特性に及ぼす影響

実験Ⅱから、 $\theta=0^\circ$ とした試験片は不連続な繊維を手積みによって配向しているため、成形時に熔融した PBS により一方向に配向された繊維のばらつきや繊維の緩みによる強度低下が示唆された。ゆえに、予め切り出した PBS-HAp 複合材料の成形体に連続繊維を引っ張りながら巻き付け、繊維の配向の精度を向上させることで曲げ強度が約 150%向上した。従来の 35mm に切り出した AF は繊維端が均一に伸びず、局所的にくびれが生ずる Neking 現象が発生するため、手積み配向では配向位置のバラツキに十分考慮しなければならない。しかし、連続繊維を巻き付けることで繊維が簡易的に延伸された状態で配向されたことによって、バラツキが抑制され曲げ強度が向上したと考えられる。しかし、手積み配向と比較すると繊維が長手方向に均一に配向制御されているため引き抜けやすく、応力-たわみ線図の線形域からはずれる際に、繊維と界面の間での剥離が応力-たわみ線図の線形域に凹凸を示す挙動として顕著に表れたと推察される。配向を精密に制御して試験片を作製することで、強度向上が確認されたことから、繊維配向の技術水準を吟味すれば大きな強度向上が可能であることが示唆された。

5-5. 実験Ⅴ：繊維層の層間距離が力学的特性に及ぼす影響

三点曲げ試験の矩形断面の応力状態は試験片の位置によって変わるため、実験Ⅳの配向方法を用いて繊維層間を制御することによって、層間距離の違いが力学的特性に大きな影響を及ぼした。まず、1.0mm は PBS-HAp 複合材料と同等の曲げ強度を示した。曲げ試験時において中立軸近傍が最もせん断力が加わるため、繊維層が中立軸に近い配置である 1.0mm はせん断力による界面剥離によって、繊維複合による強度向上の効果が確認されなかった。1.5mm は効果的に繊維を配向することができ、平均で約 160MPa という最大曲げ強度を示して急激な曲げ強度の低下を抑制することが可能となった。延伸状態の AF を用いて一方向配向を行ったため、繊維と母材の間において微小な損傷が発生し、応力-たわみ線図からも確認できるような非線形挙動を示した。また、2.5mm では圧子の当りはじめにおいて繊維が外側に配向しているため、片当たりのような挙動を示している。また、3 層目の母材にクラックが入り破壊したため、2.5mm の母材中の HAp が破壊領域部分に凝集し、偏在したためクラックが助長された。また、クラックが入ったのちに荷重支持力が低下し、繊維と母材の界面に応力が集中することにより、層間剥離が発生して破断に至った。そのため、試験片の最外層の位置に繊維を配向する事が効率的な強化方法であると考えたが、繊維強化複合材料(Fiber Reinforced Composite/FRC)においては繊維の配向設計において繊維の層間距離が重要な設計因子として示唆された。試験片の繊維の局在化によって力学的特性に影響を及ぼすため、繊維層の維持固定化が出来れば、更なる強度向上が可能であると示唆された。

第6章 結言

本研究では材料の複合割合及び繊維の配向角度、機械的処理、配向制御、層間距離などの材料設計を行い、複合条件が力学的特性に及ぼす影響を調査した。作製した PBS-HAp-AF 複合材料に対して三点曲げ試験を行い、力学的特性を評価した。その結果、以下の知見が得られた。

1. AF を 5,10,15,20vol%の複合割合で作製した試験片は AF の複合割合が低くなるにつれ、高い曲げ強度を示す傾向がみられた。MFR が低い PBS は繊維層に含浸しにくいため、層間剥離などにより曲げ強度が急激に低下した。よって、本複合材料は複合割合に反して曲げ強度が低下する結果となった。
2. 繊維の配向角と強度の関係を調査するため、繊維の配向角を変更することで、曲げ強度が約 60~85%低下する結果となった。また、異方性改善のため平織構造の AF を配向して複合材料を作製した。平織構造の AF は一方向配向の配向方法と比較して長手方向への配向率は 1/2 であるが、織物表面の凹凸によって曲げ強度の低下率を約 10%に留めることが可能となった。
3. 繊維に表面研磨などの機械的処理を施すことによって曲げ強度が向上した。機械的処理によって繊維表面がフィブリル化し、線形域から外れたのちに力学的摩擦によるエネルギー散逸及び母材から繊維への荷重の伝達効率が上昇したため曲げ強度が向上したと考えられる。
4. 繊維の配向制御を行うことによって、PBS-HAp-AF 複合材料は繊維のたるみや、ホットプレス時の PBS の流動による繊維の分散が抑制され、バラツキが小さくなり曲げ強度が向上した。また、繊維に引張力を加えながら繊維を配向して繊維がわずかに延伸された状態で成形されたため、手積み配向と比較して曲げ強度が向上したと推察される。
5. 繊維の配向位置の違いによる力学的特性の影響は、荷重に対して効果的に配向した試験片である層間距離 2.5mm よりも、1.5mm の試験片が高い曲げ強度を示した。層間距離が広がるにつれ、母材である PBS-HAp 複合材料の HAp 粒子が凝集しやすくなることによってクラックの成長を助長し、曲げ強度が低下すると考えられる。

以上の結果から PBS-HAp 複合材料の繊維複合条件が力学的特性に及ぼす影響が明らかになった。実験 V で得られた PBS-HAp-AF 複合材料の最大曲げ強度は、ヒト大腿骨の皮質骨の比強度と比較してほぼ同等の曲げ強度を示した。よって、本研究の結果は、繊維強化複合材料の骨代替材としての応用において有益な情報を与えるものと考えられる。

参考文献

- [1] 菅野伸彦, 人工関節の歴史と人工関節最新デザインコンセプト, 人工臓器, Vol.40, No.1, (2011).
- [2] 高澤弘明, 生体吸収性高分子の医療材料への応用, 繊維機械学会誌, Vol.49, No.2, (1996).
- [3] 寺岡啓, 微小人工骨ユニットによる集積による自由な人工骨の設計と製造, 産総研, (2006).
- [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] 林紘三郎, バイオメカニクス, コロナ社, (2000).
- [6] 立石哲也, 生体力学, 日本機械学会, オーム社, (1991).
- [7] 黄令熹, 人の四肢長骨の緻密骨質の引張試験, 京府医大誌, Vol.53, (1953), PP.503-525.
- [8] 横尾定美, 人の四肢長骨の緻密骨質及び骨幹の圧縮試験, 京府医大誌, Vol.51, (1952), 291-313.
- [9] 津田弘太郎, 人の緻密骨質の曲げ及び衝撃曲げ強度に関する研究, 京府医大誌, Vol.61, (1957), PP.1001-1025.
- [10] 羽間啓恵, 人の緻密骨質の捩り強度に関する研究, 京府医大誌, Vol.60, (1956), PP.167-184.
- [11] 伊吹幸寛, 人及び動物の緻密骨質の剪断強度に関する研究, 京府医大誌, Vol.73, (1964), PP.495-512.
- [12] 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, (1990), PP.1-4.
- [13] 園田武治, 人の脊椎の強度, 京府医大誌, Vol.71, (1962), PP.659-702.
- [14] 横尾定美, 海綿骨質の圧縮試験, 京府医大誌, Vol.51, (1952), PP.273-276.
- [15] 木村賛, 長骨の強さについて, Society of Biomechanisms Japan (SOBIM) NII-Electronic Library Service, (1973).
- [16] Carter,D,R & Hayes, W.C., J.Biomech, Vol.9, (1976), PP.27.
- [17] 筏義人, 生分解性高分子, 高分子刊行会, (1994), PP.1-2,174-180.
- [18] 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, (1995), PP.676-680,582-592,576-581.
- [19] 八田博志, 香川豊, セラミックス複合材料, アグネ承風社, (1990), PP.145-150.
- [20] 辻秀人, ポリ乳酸, 米田出版, (2008), PP.74-92.
- [21] 島村昭治, 宮入裕夫, 複合材料, 実教出版, (1994), PP.91-95.
- [22] D.ハル, 複合材料入門, 培風館, (1984), PP.130-133.

- [23] D.ハル, T.W.クライン, 複合材料入門, (2003), PP.187-191.
- [24] 望月政嗣, 脂肪族ポリエステル構造と生分解性, 「生分解性ポリマー」Vol.52, No.5 , (1996).
- [25] 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, (1995), PP.676-680,582-592,576-581.
- [26] 片岡一則, 生命材料工学, 裳華房, (1991), PP.103-112.
- [27] 東レ・デュポン株式会社 HP, <http://www.td-net.co.jp/kevlar/index.html>.
- [28] 古菌勉, 岸田晶夫, 明石満, 新しい医用材料アラミド・シリコーン樹脂の開発, 気体透過性と血液適合性の検討, 人工臓器, Vol.22, No.2, (1993), PP.370-375.
- [29] 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).
- [30] 高田忠彦, アラミド繊維補強 FRP(ArFRP)の界面とその問題, 「複合材料と界面」特集, Vol. 44, No. 2, (1998).

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週のミーティングにて，研究に関する様々なアドバイスをしていただき誠に感謝いたします．ミーティングや研究発表の際に，様々な観点からアドバイスして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準教授に感謝します．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 年の伊藤遼太君，北村優季さん，篠田直史君，中川愛海さん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．

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 30 年 3 月吉日

浜田 智章