

修士論文

令和元年度

アラミド繊維強化 PBS-HAp 複合材料の
力学的特性に及ぼす成型温度の影響

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

栗本 拓弥

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. 繊維強化樹脂材料	16
第3章 実験方法	23
3-1. 材料設計	23
3-2. HAp の合成	31
3-3. プラスチックの粉砕	36
3-4. 繊維表面処理方法	36
3-5. 試験片成型	36
3-6. 曲げ試験	42
3-7. 顕微鏡観察	44
第4章 実験結果および考察	45
4-1. 実験Ⅰ：PBS の力学的特性に及ぼす成型温度の影響	45
4-2. 実験Ⅱ：PBS-HAp 複合材料の力学的特性に及ぼす成型温度の影響	49
4-3. 実験Ⅲ：PBS-AF 複合材料の力学的特性に及ぼす成型温度の影響の評価	55
4-4. 実験Ⅳ：PBS-HAp-AF 複合材料の力学的特性に及ぼす成型温度の影響の評価	63
第5章 結言	67
参考文献	68

第1章 緒言

生体骨の持つ機能として主に躯体の支持・臓器の保護を行う力学的機能と、造血・カルシウムの貯蔵等の生物学的機能がある。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おり、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。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など、力学的強度が要求される部位に使用されており、また、体内で長期的に使用されるものがほとんどである。ただし、長期間にわたり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づけるため、本来の骨再生能が発揮されない。また、生体骨との力学的特性の違いにより骨萎縮が生じるため、力学的安定性にも大きな問題を残している^[1]。最近では、高気孔率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^[2]が開発されているが、上記の力学的機能と生物学的機能を有した人工骨の開発は未だ少ない。生体骨と同程度の力学的強度を有したうえで、生体内に埋入すると骨形成が進み、欠損部分が修復していくと同時に、速やかに分解吸収される材料が理想的である。

当研究室では、上記の二つの機能を有する新しい人工骨の開発を目標として、生分解性プラスチックの中で力学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) に、骨誘導能をもつハイドロキシアパタイト (Hydroxyapatite/HAp) を添加した、PBS-HAp 複合材料を提案してきた。この材料では、生体内で PBS が分解されると同時に、HAp の働き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 複合材料を骨代替材として使用するには力学的強度が不十分であり、力学的強度の向上が不可欠である。PBS-HAp 複合材料の力学的強度を向上させるために、皮質骨の荷重支持構造に着目した。生体骨は大まかに海面骨と緻密骨に分けられ、緻密骨が骨にかかる外力を分散させる役割を持ち、海綿骨が主に外力を支持する役割を持つ。そこで、生体骨は、海綿骨を強化繊維、緻密骨を母材とした繊維強化材料であると考え、PBS-HAp 複合材料を母材とする繊維強化熱可塑性プラスチック (Fiber Reinforced Plastic/FRP) を作製した。この際、強化繊維には他の汎用繊維と比較して延性に優れ、生体不活性であるアラミド繊維 (Aramid Fiber/AF) を用いた。この材料設計では、骨代替材として強度が不十分である PBS-HAp 複合材料への荷重を強化繊維によって支持することで、生体骨と同等の力学的強度を得ることを目標とした。通常、繊維強化熱可塑性プラスチック (Fiber Reinforced Thermoplastic/FRTP) は熔融させた樹脂を繊維に含浸させることによって成型されるため、FRTP の力学的特性は成型温度の影

響を大きく受ける。よって、成型温度が PBS-HAp-AF 複合材料の力学的特性に及ぼす影響を調査することは重要である。PBS-HAp-AF 複合材料は PBS, HAp, AF の三つの要素で構成されており、それぞれの要素で構成された PBS, PBS-HAp 複合材料, PBS-AF 複合材料の力学的特性に大きく依存すると考えられる。よって、これらの複合材料の力学的特性に及ぼす成型温度の影響を調査した上で、PBS-HAp-AF 複合材料の力学特性に及ぼす影響を調査する必要がある。そこで、本研究では PBS の融点温度近傍の 120°C から、一般的な PBS の成型温度の上限にあたる 180°C の間で PBS, PBS-HAp 複合材料, PBS-AF 複合材料, PBS-HAp-AF 複合材料を成型し、試験片に応じて 3 点曲げ試験及び 4 点曲げ試験を行うことで、PBS-HAp-AF 複合材料の力学的特性に及ぼす成型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^[3]。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ることができる。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 (Fig.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^[4]。

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^[4]。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^[4]。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^[3]。

また、成人の皮質骨は、微視的観察すると Fig.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 10~20mm 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 Fig.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^[4]

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^[4]。

そのため、骨を「繊維強化複合材料」である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^[5]、横尾^[6]、津田^[7]、羽間^[8]、伊吹^[9]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^[10]、横尾^[11]が行った。表 2.1^[12]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^[13]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 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^[14]から、皮質骨は 2%以上のひずみがか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^[4]。

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^[4]。Fig2-3 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 骨の機能^[4]

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抜け、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で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。

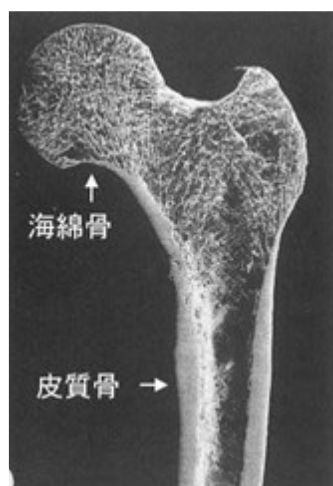


Fig. 2-1 Macroscopic structure of bone.

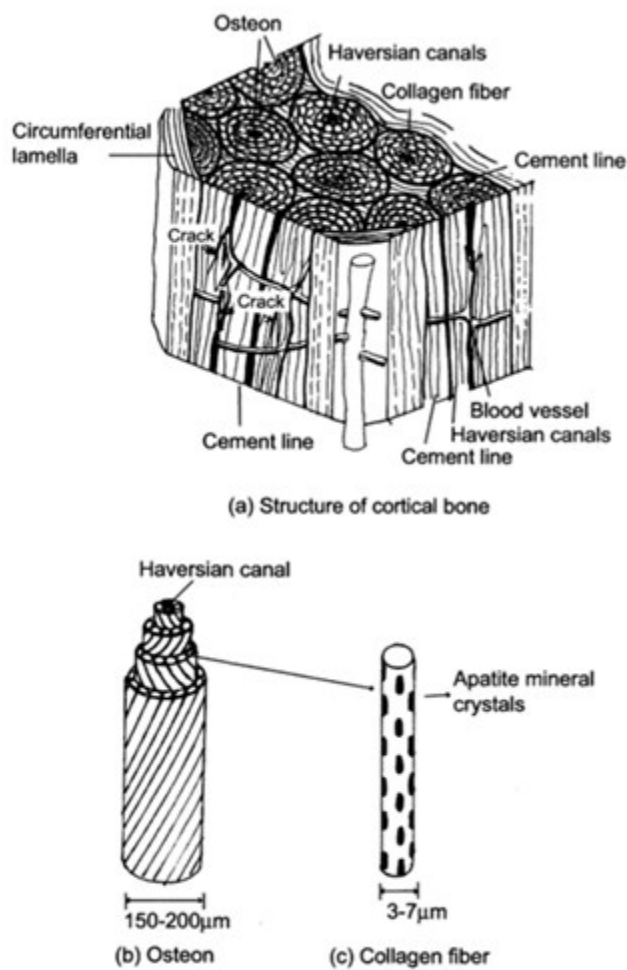


Fig. 2-2 Microscopic structure of bone.

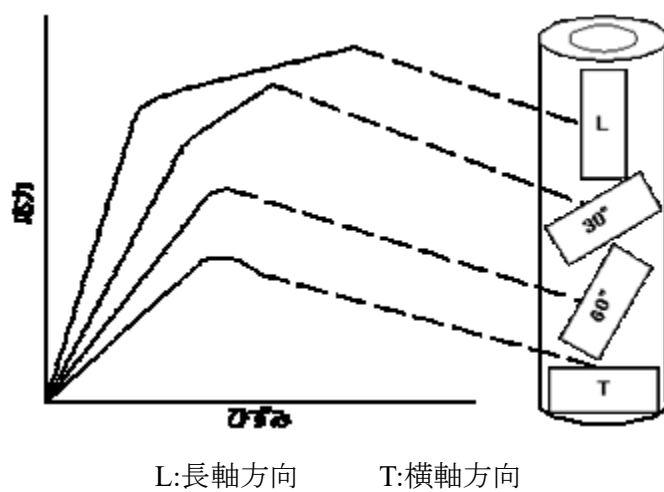


Fig. 2-3 Anisotropy of bone in the case of giving the force from four direction.

Table 2-1 Mechanical properties of wet bone.

材料試験	皮質骨							海綿骨		
	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 2-2 Mechanical properties of dry bone.

材料試験	皮質骨						海綿骨		
	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^[15]。また、生体器官の多くは、自己修復能力を有しているため、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

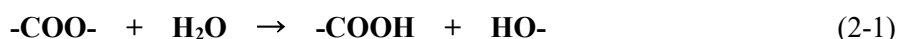
生分解性樹脂の臨床応用は外科用吸収性縫合糸としてポリグリコール酸（以下 PGA と表記）繊維が用いられたことに始まる。生分解性樹脂が、臨床にて安全に用いられるための必要条件は、材料としての機械的特性を満足することだけではなく、生体安全性や生体適合性を満足しなくてはならない。したがって、樹脂が分解された際の生成物である、モノマーやオリゴマーの生体に対する毒性が低くなくてはならない。高分子材料は、天然由来高分子と合成高分子の二つに大別することができる。天然由来高分子の分解の進行は、主に微生物等が出す酵素によるものであり、酵素分解型吸収性材料と呼ばれる。これらは生体反応が強いため、生体材料としての応用は難しく、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^[14]。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^[17]。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ことではなくて、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^[18]

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 Fig. 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。Fig. 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 Fig. 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。Fig. 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°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。

2-2-4. 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 2-4 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 (Fig. 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、Fig. 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はなく、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 (Fig. 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。Fig. 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

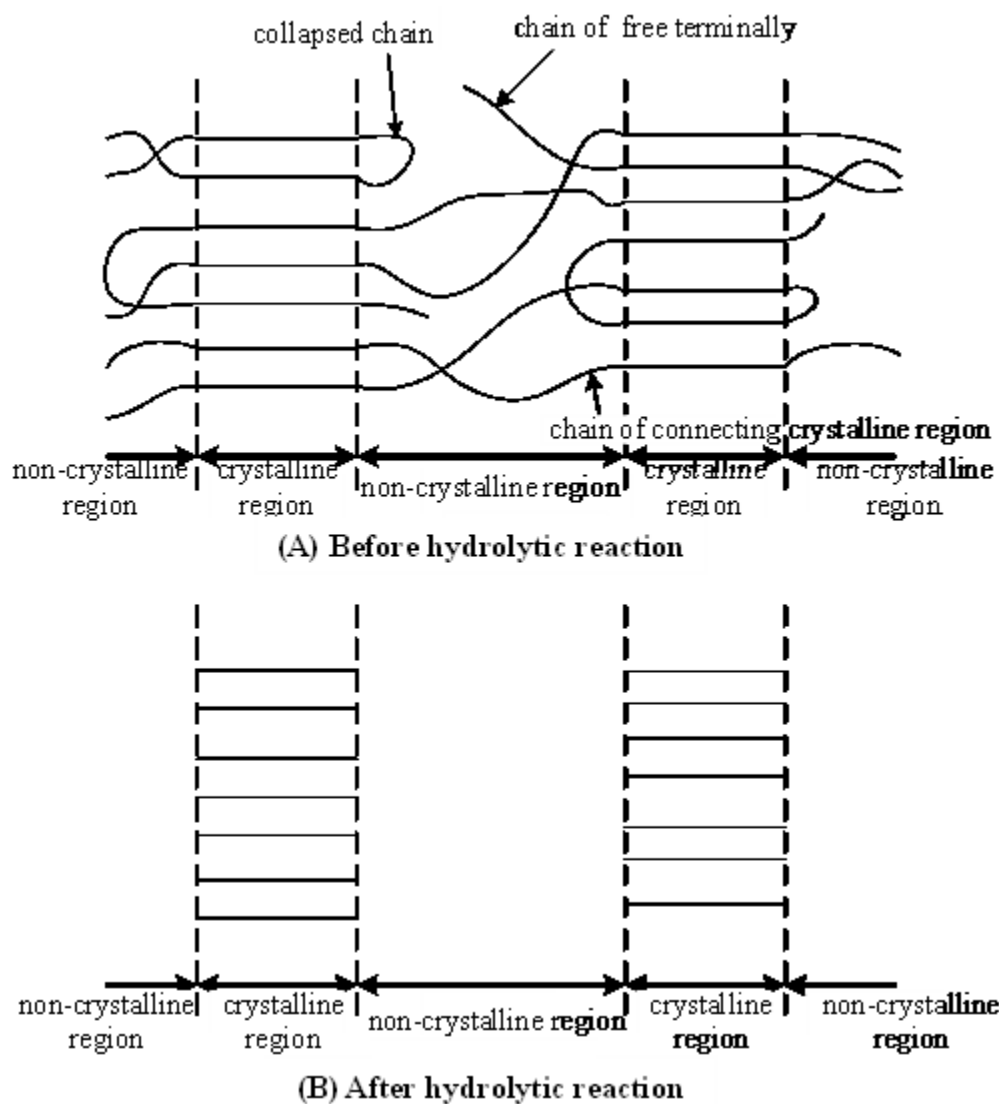


Fig. 2-4 Schematic of degradative mechanism of crystallized resin.

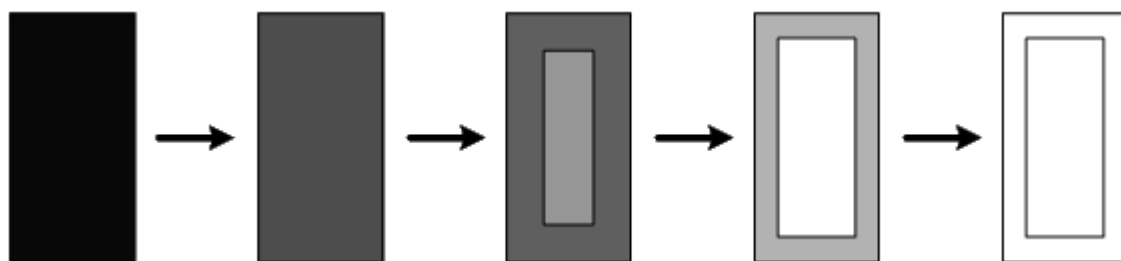


Fig. 2-5 Schematic of mechanism of inner accelerating bulk degradation.

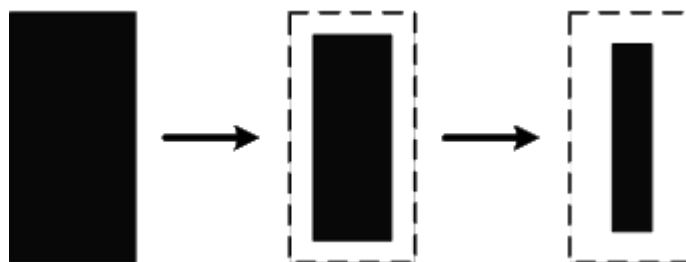


Fig. 2-6 Schematic of mechanism of surface degradation.

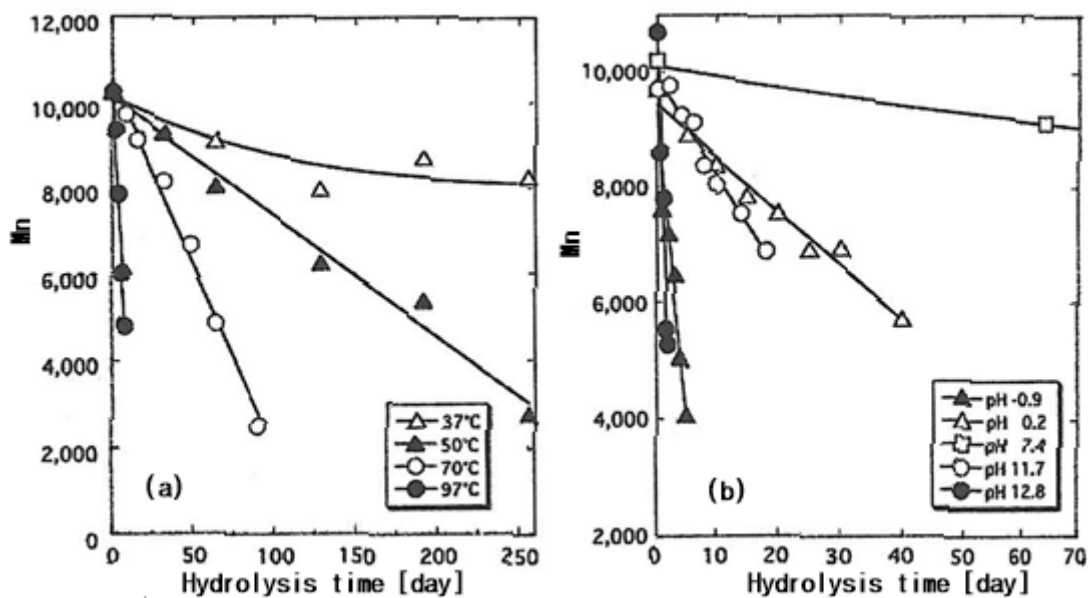


Fig. 2-7 Relationship between hydrolysis time and number average molecular weight.

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	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

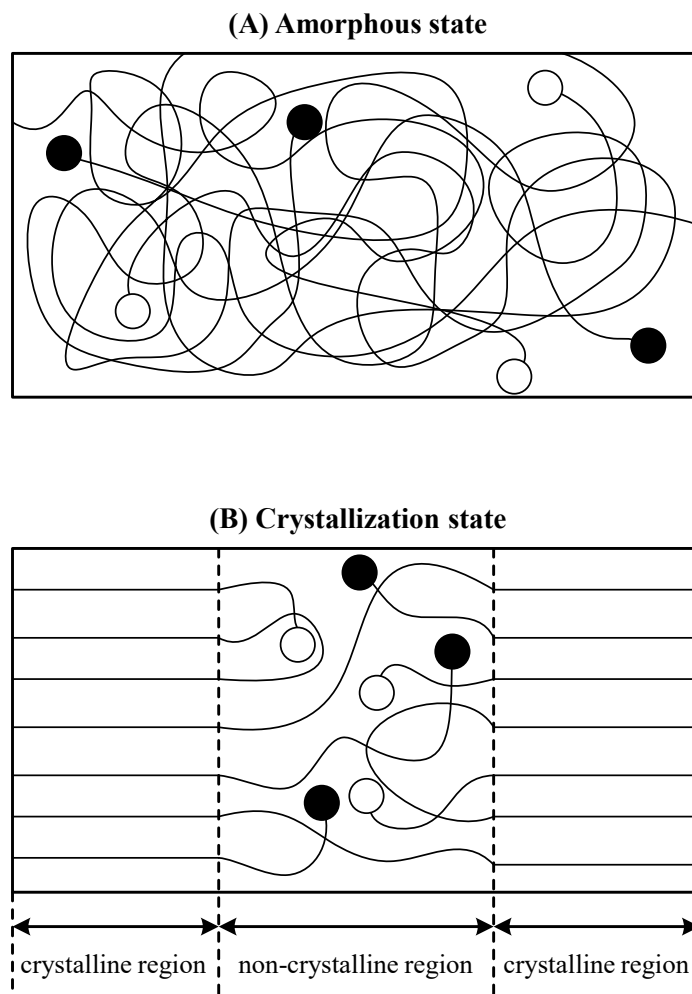


Fig. 2-8 Structure model of (A) amorphous state and (B) crystal state.

2-3. 繊維強化樹脂材料(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いない。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^[19]

Fig.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大きいと仮定する。Fig. 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、繊維の方が弾性率は大きいので、それに引っ張られて Fig. 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 Fig. 2-8 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、

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

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

(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 Fig.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。Fig. 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、

$$2\pi r^2 \sigma_{fmax} = 2\pi r l \tau_y \quad (2-4)$$

$$\therefore \frac{\sigma_{fmax}}{\tau_y} = \frac{l}{r} \quad (2-5)$$

すなわち、 σ_{max} 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Fig. 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^[20]

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。

Fig. 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、Fig.2-13に模式的に示すように、破損を生じない弾性の場合 Fig.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^[21]

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 Fig.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 $(N dx_0/l)$ 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(2.18)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

$$G_{cd} = \frac{4\pi r V_f G_{ic} l^2}{\pi r^2 l \cdot 8} \quad (2-13)$$

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。

(b) 摩擦すべりと繊維の引抜き抵抗^[21]

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)節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。

$$G_{cp} = \int_0^{l/2} \frac{2N dx_0}{l} \pi r x_0^2 \tau \quad (2-17)$$

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、次式のように求められる。

$$G_{cp} = V_f s^2 r \tau / 3 \quad (2-18)$$

(e) クラックディフレクション^[17]

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。Fig. 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。

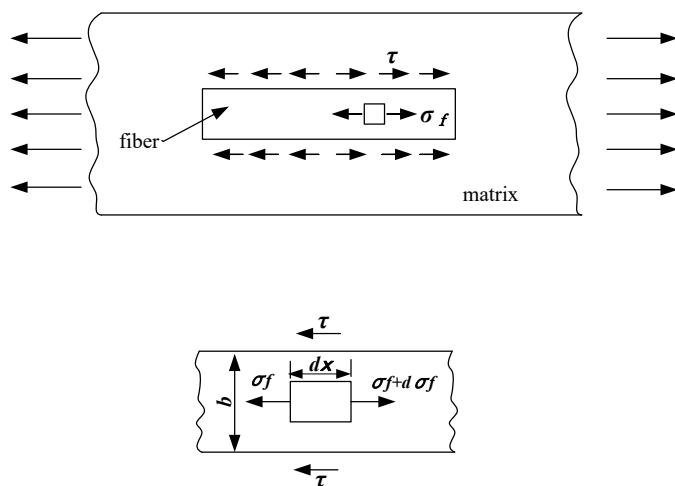
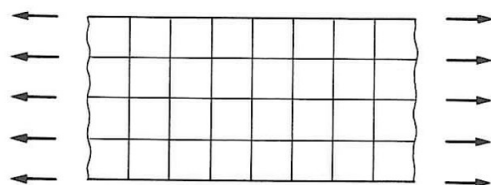
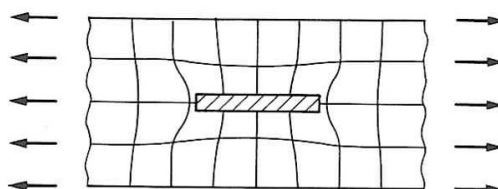


Fig. 2-9 Schematic of short fiber reinforcement.



(a) only matrix



(b) fiber in matrix

Fig. 2-10 Schematic of strain distribution.

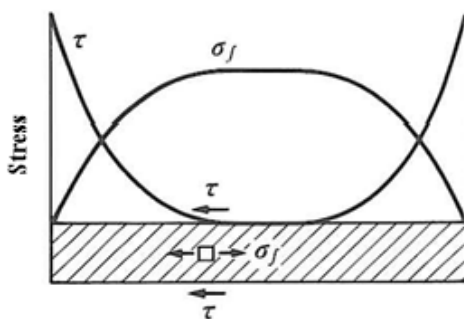


Fig. 2-11 Distribution diagram of σ_f and τ .

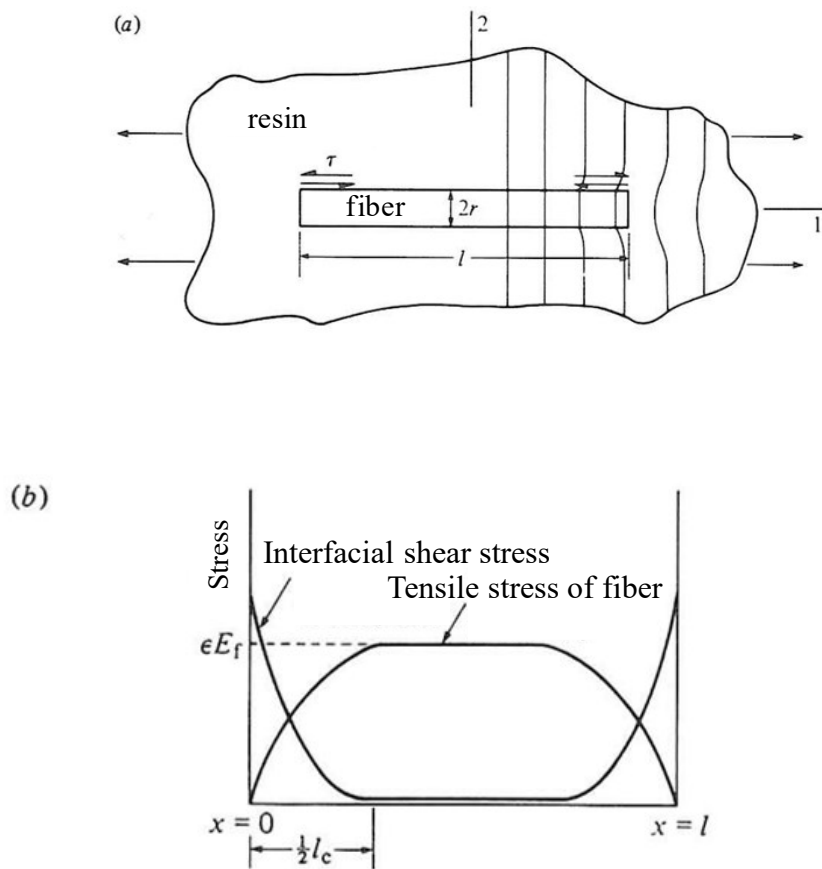


Fig. 2-12 (a) schematic of tensile examination (b) distribution diagram of σ of ($l > l_c$).

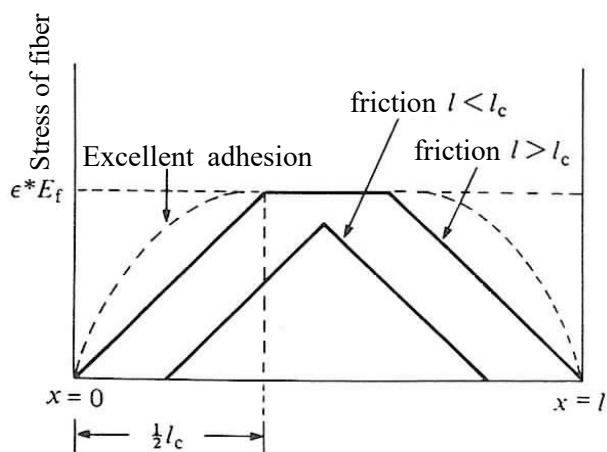
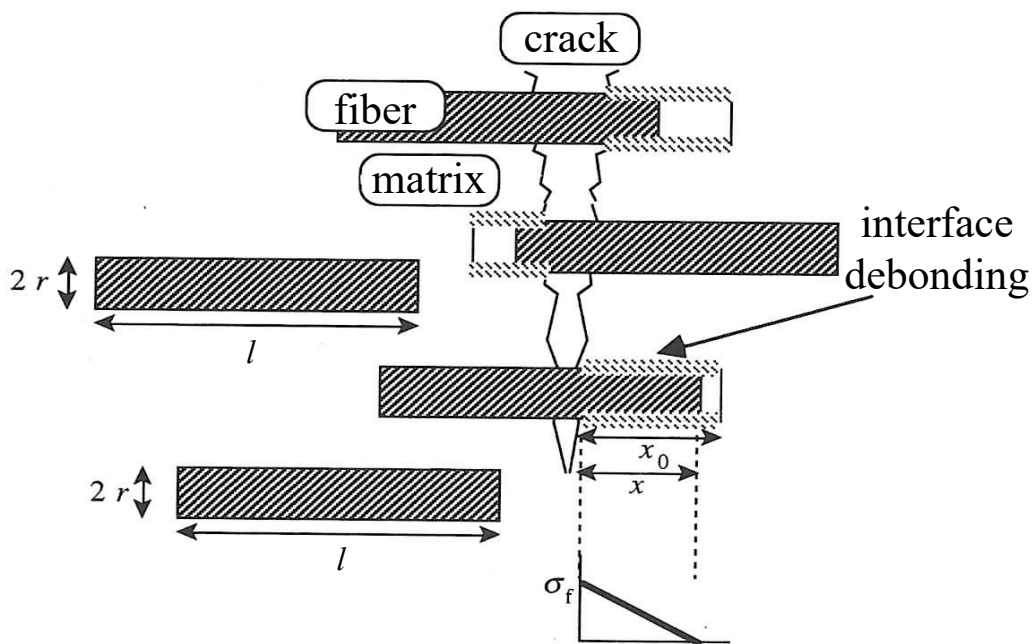


Fig. 2-13 Tensile stress of fiber produced by Frictional



force.

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

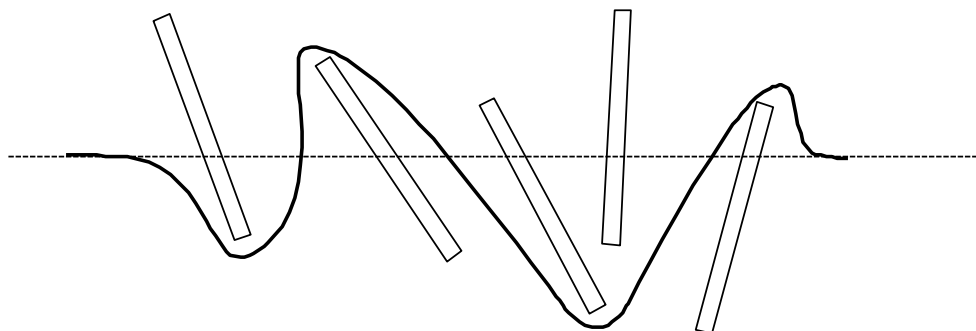


Fig. 2-15 Schematic of stick-shaped grain.

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^[22]。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は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)¹⁾

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¹⁾のポリブチレンサクシネートを使用した。採用した製品は三菱ケミカル製の「BioPBS」である。

(a) BioPBS 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(Fig.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「BioPBS」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。BioPBS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)。

BioPBS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) BioPBS の成型加工特性

脂肪族ポリエステル「BioPBS」のペレットは、空气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。

BioPBSは、ポリエチレンよりも溶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℃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。

BioPBS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) BioPBS の性質

脂肪族ポリエステル「BioPBS」の性質は、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(Table 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、BioPBS 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、BioPBS 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。

BioPBS 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。

(d) BioPBS の生分解性

脂肪族ポリエステル「BioPBS」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、BioPBS は新聞紙と同様の生分解性を示す。

3-1-2. ハイドロキシアパタイト(Hydroxyapatite/HAp)^[24]

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 (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。

(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 Fig.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 $(0,0,1/4\pm 0.06)$ 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。

3-1-3. アラミド繊維(Aramid fiber/AF)^[25]

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, 織編物, 目付量 500(g/m²)) 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^[27]などの生体材料への応用がされ始めている。

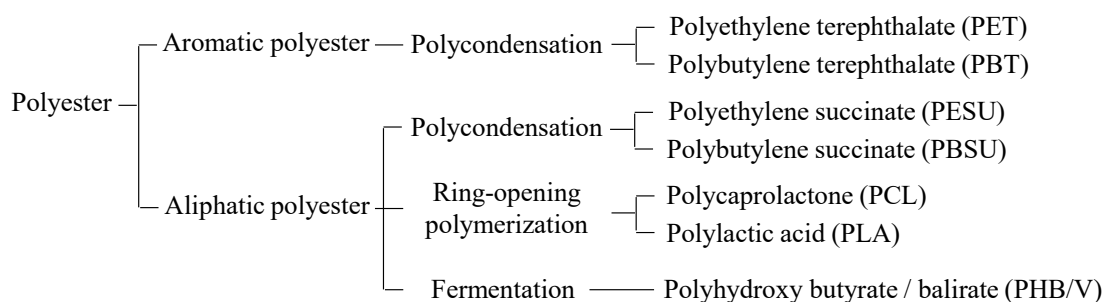


Fig. 3-1 Thermoplastic polyester industrial-scale production method.

Table 3-1 List of basic resin grade of “BioPBS” [23].

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 ²)	336	346	270	172	209
Elongation (%)	560	360	710	860	170
Bending modulus (kg/cm ²)	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^[24].

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	—

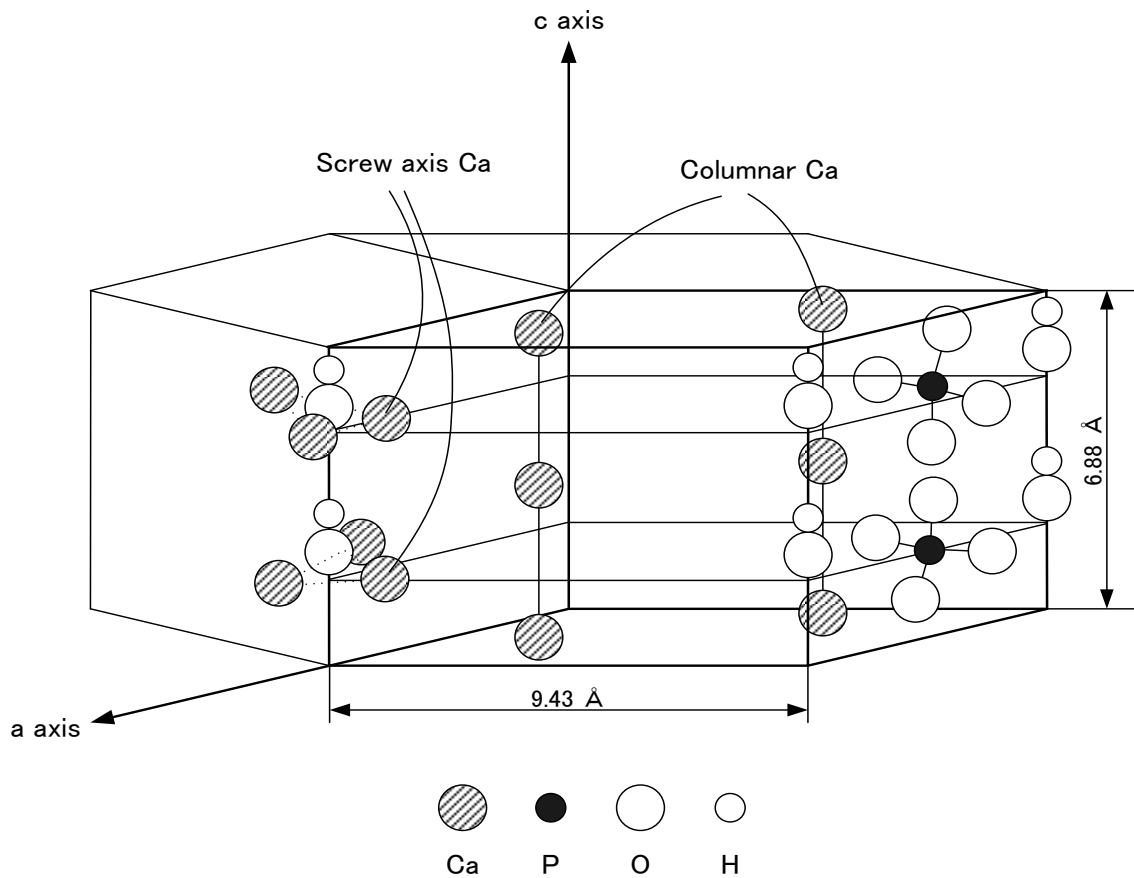


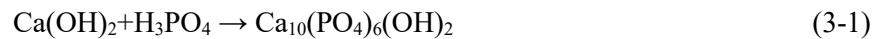
Fig. 3-2 Crystal structure of HAp^[24].

Table 3-3 Physical properties of aramid fiber^[25].

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が得られるため、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 Fig.3-3 に、合成装置概略図を Fig.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°C に保ち、攪拌をした。pH メーター（METTLER TOLEDO 社製 MP220 : Fig.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 : Fig.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 : Fig.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 : Fig.3-8）にて 100°C で 24 時間乾燥し、Fig.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 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^[27]。

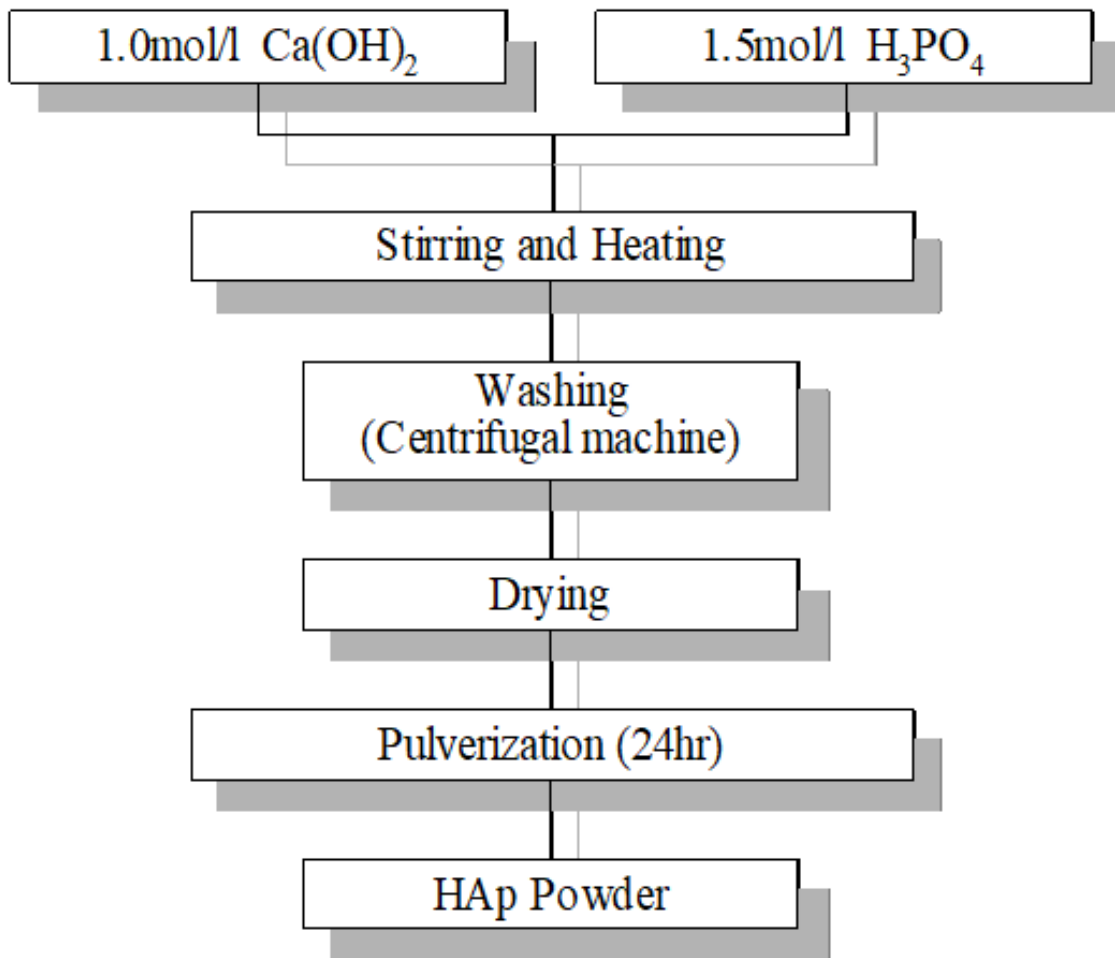


Fig. 3-3 Process list of HAp powder synthesis.

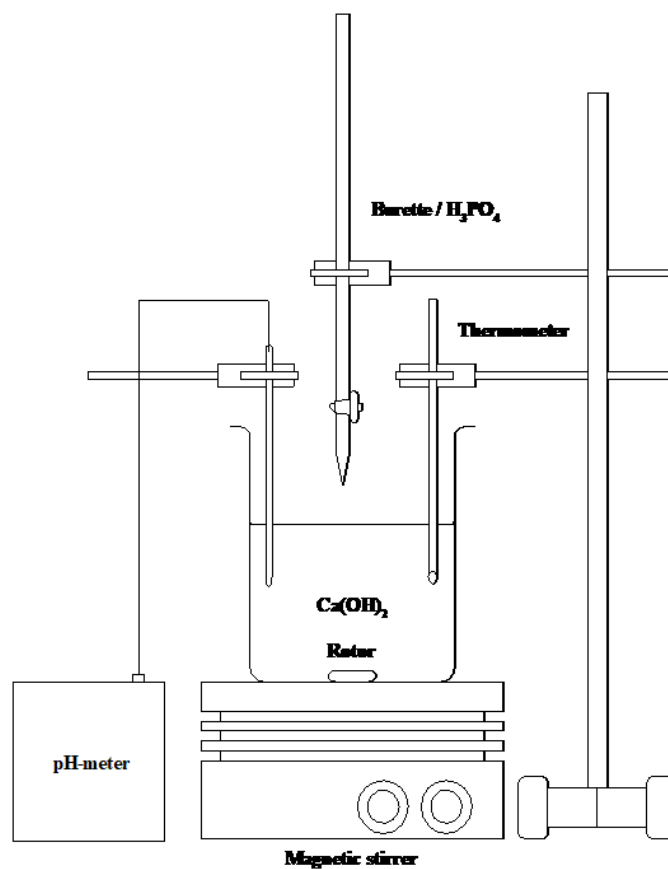


Fig. 3-4 Schematic view of HAp synthesis equipment.



Fig. 3-5 pH-meter.



Fig. 3-6 Centrifugal machine.



Fig. 3-7 Ultrasonic cleaner.



Fig. 3-8 Constant temperature drying machine.

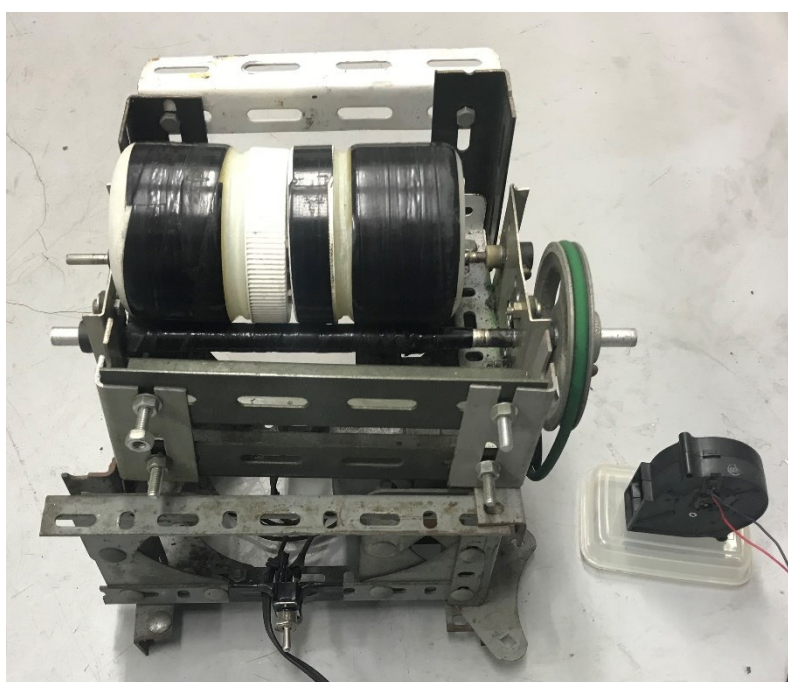


Fig. 3-9 Ball mill system.

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)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。

3-4. 繊維表面処理方法

複合材料用繊維として汎用繊維の位置づけにあるガラス繊維にはシランカップリング技術、先端複合材料用繊維として航空・宇宙分野に実績のあるカーボン繊維には酸化処理、あるいは表面改質技術があり実用レベルの接着力が得られている。これに対して、アラミド繊維の場合には、まだ実用化された接着技術はない。

先行研究より、機械処理を施すことで表面を粗面化させることでぬれ性が向上したという報告がある。本実験においてはAF表面の粗面化を臭素処理を通じて行う。AFを臭素の水溶液(ナカライテクス製)に24時間浸漬し、臭素をAF中に吸収させ、ついでアンモニア水溶液(ナカライテクス製)に浸すと、以下に記す反応が起こり、窒素ガスが発生する。



つまりAF表面に吸収した窒素が繊維スキンに拡散し、そこでアンモニアと反応して発生した窒素ガスを通じて表面に貫通した穴が形成され、粗面化されるのである^[28]。

このような表面処理を受けたAFとエポキシ樹脂との複合体における層間せん断強度は、20%前後増大する。Fig. 3-9に、繊維表面処理を施したAFと施していないAF表面のSEM観察結果を示す。これより、繊維表面処理を施したAFでは繊維表面処理を施していないものと比べてAF表面が粗面化されていることがわかる。

3-5. 試験片成型

本研究では、試験片の成型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作製されたもので、油圧プレス機(東京衡機製)、圧縮容器および電気炉から構成される(Fig. 3-10)。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(Fig. 3-11)。ピストン部分には、外部に熔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。目標の成型温度まで加熱し、設定温度に達してから一定時間保持した後、加圧を開始した。圧力を30MPaまで負荷し、加熱と加圧をした状態で一定時間保持し、成型を大気中に曝露することで徐冷をした後に成型体を取り出した。

得られた成型体を精密砥石切断機(リファインテック社製RCO-971: Fig. 3-12)を用い

て 30mm×4mm×3mm の角柱状に切り出し、三点曲げ試験及び四点曲げ試験用の試験片とした。(Fig. 3-13)

本実験では、PBS-HAp-AF 複合材料の力学的特性に及ぼす成型温度の影響を調査するために成型温度を変えて試験片を成型した。PBS を 120℃～180℃の間で、120℃、140℃、160℃、180℃と成型温度とし、それぞれの成型温度で成型した試験片に三点曲げ及び四点曲げ試験を行うことで PBS-HAp-AF 複合材料の力学的特性に及ぼす成型温度の影響を調査した。

PBS-HAp-AF 複合材料は、PBS、HAp、AF の三つの要素で構成されており、その力学的特性は、それぞれの要素で構成された、PBS、PBS-AF 複合材料、PBS-HAp 複合材料の力学的特性に大きく依存すると考えられる。よって、PBS、PBS-AF 複合材料、PBS-HAp 複合材料の力学的特性に及ぼす成型温度の影響を調査し上で、PBS-HAp-AF 複合材料の力学的特性を調査する必要がある。これより、本実験では PBS、PBS-AF 複合材料、PBS-HAp 複合材料、PBS-HAp-AF 複合材料以上の 4 種類の試験片を成型した。なお、上記の 4 種類の試験片の各要素の体積%割合は表 3-4 に示す通りである。

(a) HAp を含んだ試験片の成型

PBS 粉末と HAp 粉末を Fig. 3-9 に示す混合機を用いて 72 時間混合することで、PBS 粉末中に HAp 粉末が均一に分散した PBS-HAp 複合材料を得る。

(b) AF を含んだ試験片の成型

AF は吸水性に優れているため、Fig. 3-8 に示した高温乾燥機にて、70℃で 7~8 時間程度乾燥させた PBS 粉末を用いて試験片を成型した。AF を複合した試験片のモデルを Fig.3-14 に示す。なお、AF の配向方向や配向位置などは試験片によって変更していない。

(c) PBS を含んだ試験片の成型

PBS は吸水性に優れるため、Fig. 3-8 に示した高温乾燥機にて、70℃で 7~8 時間程度乾燥させた PBS 粉末を用いて試験片を成型した。

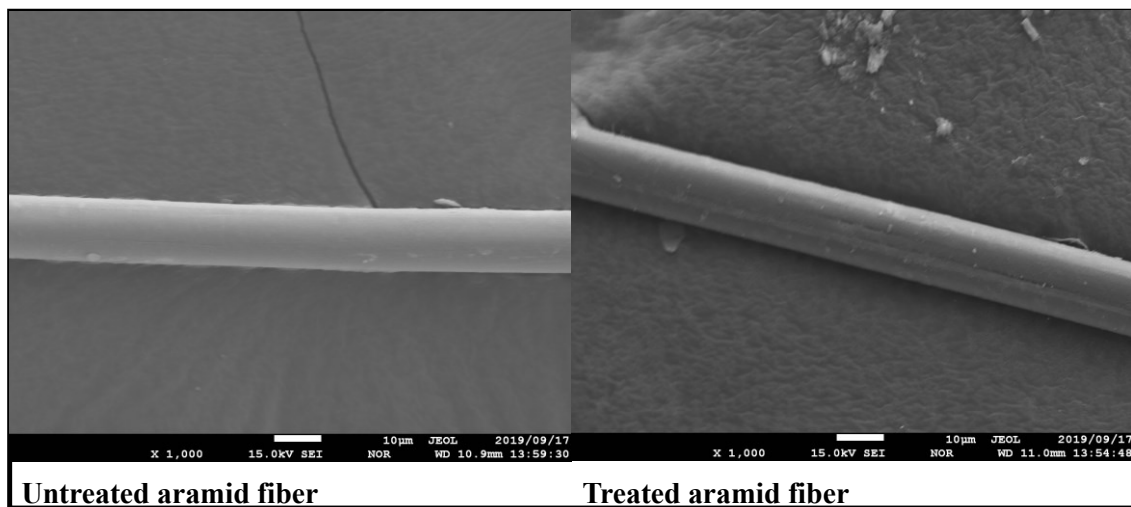


Fig. 3-9 SEM photographic image of untreated and treated aramidfiber.



Fig. 3-10 Press machine.

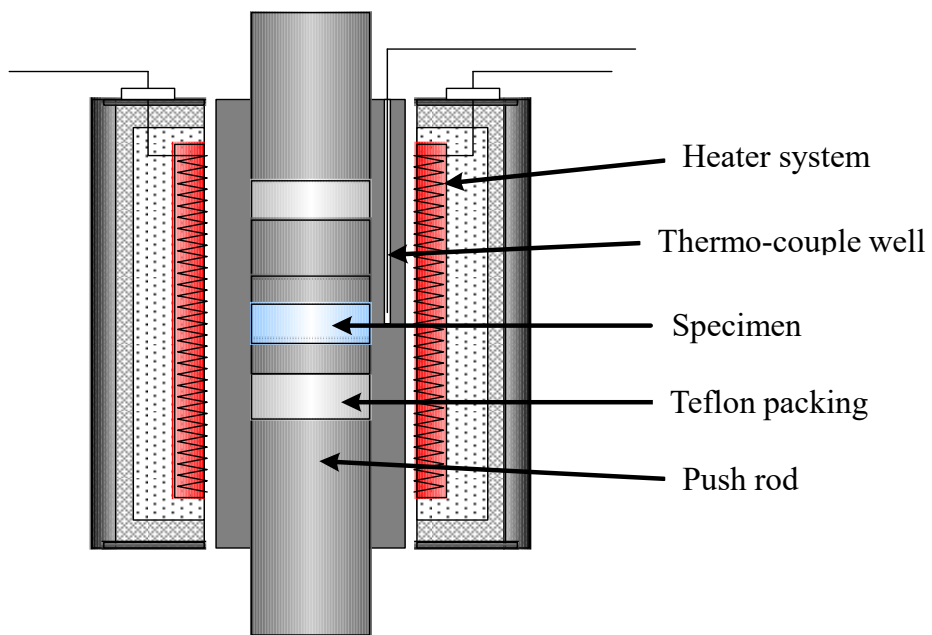


Fig. 3-11 Schematic of compression container and electric furnace.

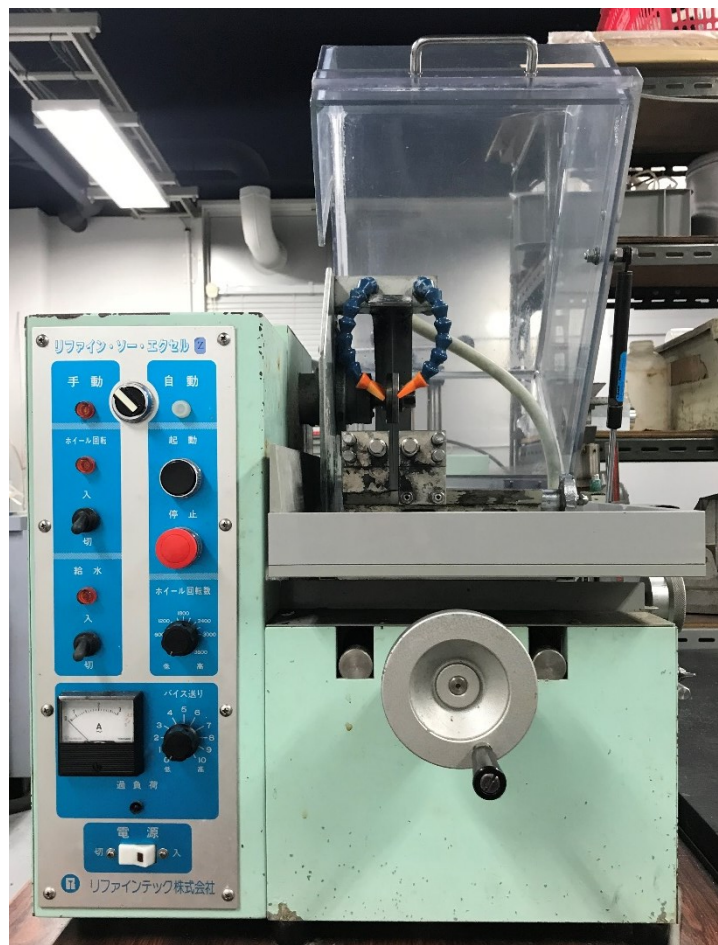


Fig. 3-12 Cutting machine.

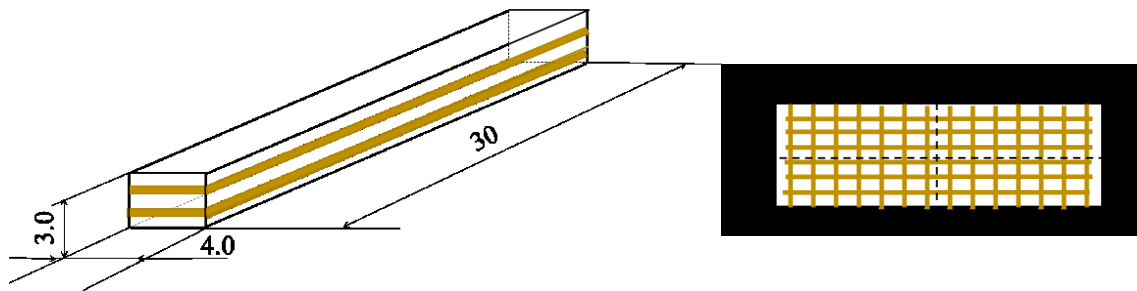


Fig. 3-13 Shape of specimen and fiber orientation.

Table 3-4 Molding temperature and compound ratio of specimen.

	Sample	PBS [vol%]	HAp [vol%]	AF [vol%]	Molding Temperature (°C)
実験I	p100_t120	100	0	0	120
	p100_t140	100	0	0	140
	p100_t160	100	0	0	160
実験II	p95h5_t120	95	5	0	120
	p95h5_t140	95	5	0	140
	p95h5_t160	95	5	0	160
	p95h5_t180	95	5	0	180
実験III	p90AF10_t120	90	0	10	120
	p90AF10_t140	90	0	10	140
	p90AF10_t160	90	0	10	160
実験IV	p85h5AF10_t120	85	5	10	120
	p85h5AF10_t140	85	5	10	140
	p85h5AF10_t160	85	5	10	160
	p85h5AF10_t180	85	5	10	180

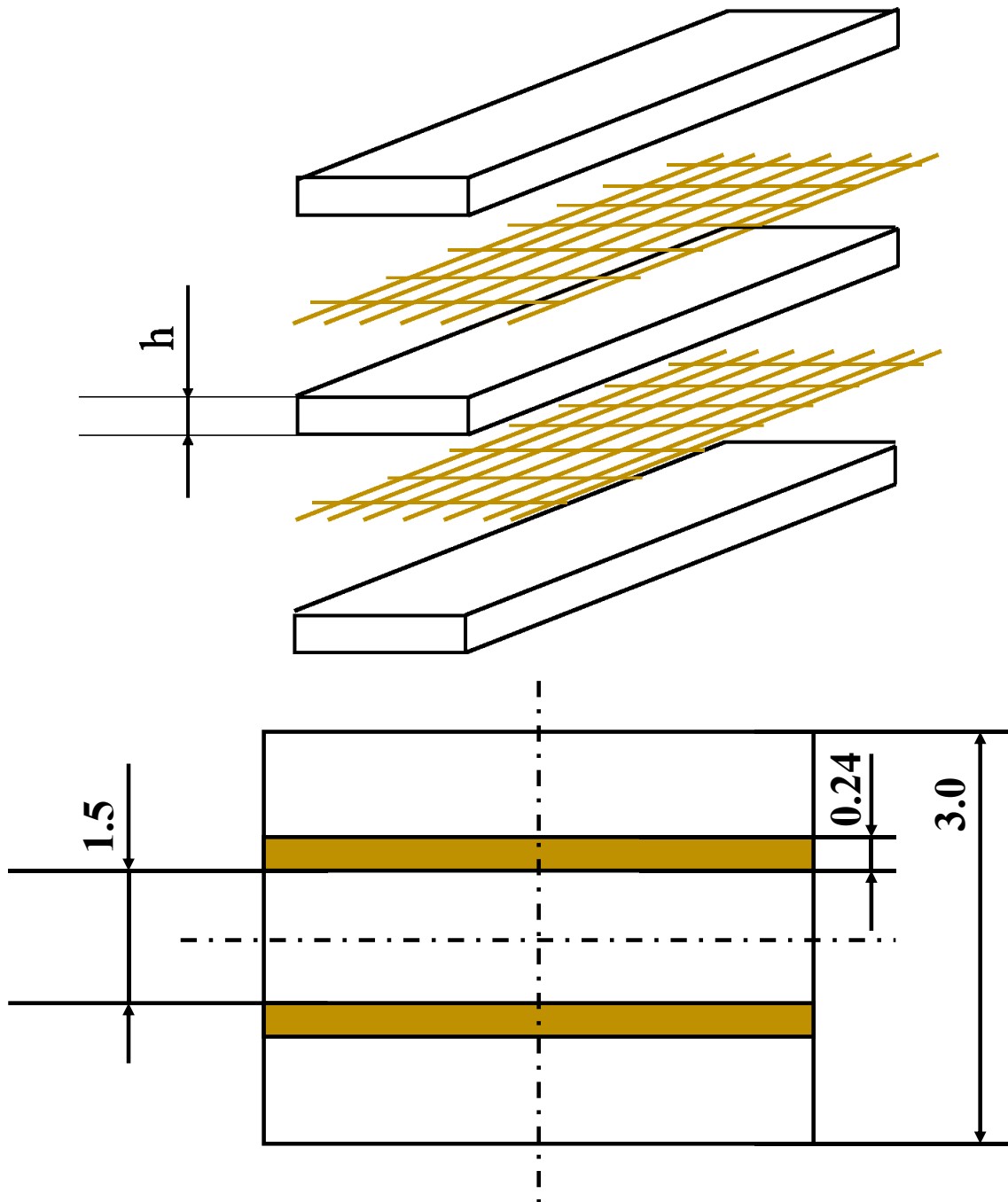


Fig. 3-14 Schematic of specimen of interlayer distance.

3-6. 曲げ試験

作製した複合材の力学的特性を評価するために、三点曲げ試験及び四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 : Fig. 3-15）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。曲げ試験の概略図を Fig. 3-16, Fig. 3-17 に示す。曲げ試験により得られた荷重値を次式{(3-3), (3-4) : JIS K7074 炭素繊維強化プラスチックの曲げ試験方法}に代入し、曲げ応力及び曲げ剛性を算出した。なお、下式において、 σ_b は曲げ応力[MPa], P は3点曲げ試験における負荷荷重[N], P_b は4点曲げ試験における負荷荷重[N], b は試験片幅[mm], L は下部支点間距離[mm], E_b は曲げ剛性[MPa], δ は試験片たわみ[mm]を示す。

[3点曲げ試験]

$$\sigma_b = \frac{3P_b L}{2bh^2}, \quad E_b = \frac{L^3}{4bh^3} \cdot \frac{P}{\delta} \quad (3-3)$$

[4点曲げ試験]

$$\sigma_b = \frac{PL}{bh^2}, \quad E_b = \frac{23L^3}{108bh^3} \cdot \frac{P}{\delta} \quad (3-4)$$



Fig. 3-15 Tabletop type universal testing machine.

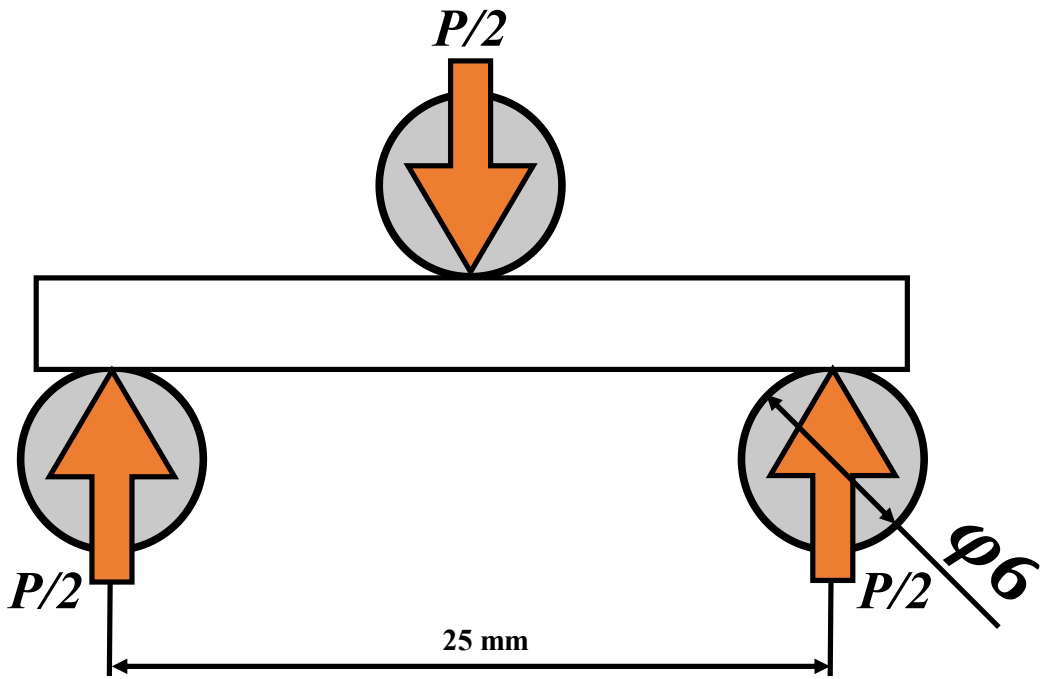


Fig. 3-16 Three point bending examination.

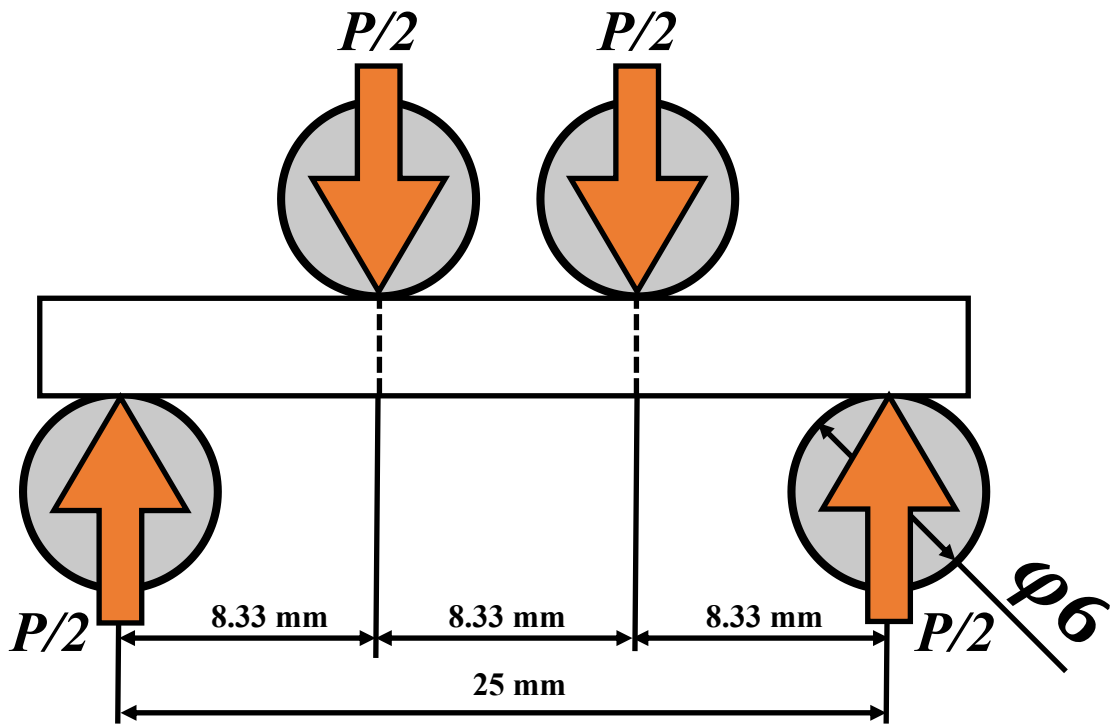


Fig. 3-17 Four point bending examination.

3-7. 顕微鏡観察

曲げ試験を実施した試験片の破断面に対して、走査型電子顕微鏡(JEOL 社製 JXA-8230 SuperProbe Electron Probe Microanalyzer : Fig. 3-18, 以下 SEM と表記)を用いて繊維とマトリクスの界面の観察を行った。SEM を用いて母材と繊維との界面の接着性及び、どの程度母材が繊維に固着しているか確認を行う。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 : Fig. 3-19) を用いて Au イオンを蒸着させ、導電性を付与したうえで観察を行った。



Fig. 3-18 Electron Probe Microanalyzer (EPMA)



Fig. 3-19 Deposition apparatus.

第4章 実験結果および考察

本章では、以下の4つの実験についての実験結果および考察を述べる。

- 実験Ⅰ : PBS の力学的特性に及ぼす成型温度の影響
- 実験Ⅱ : PBS-HAp 複合材料の力学的特性に及ぼす成型温度の影響
- 実験Ⅲ : PBS-AF 複合材料の力学的特性に及ぼす成型温度の影響の評価
- 実験Ⅳ : PBS-HAp-AF 複合材料の力学的特性に及ぼす成型温度の影響の評価

なお、一般的に、結晶性プラスチックの結晶化度は成型温度には依存せず、ガラス転移温度近傍での冷却速度に大きく依存する。本実験において試験片を成型する際、目標とする成型温度まで昇温を行い、一定時間荷重を加えた後、その荷重を保った状態で試験片が固化する温度まで冷却を行った。金型を大気中に曝露することによって徐冷を行っているため、ガラス転移温度近傍での冷却速度は必ずしも一定ではない。以上のことを踏まえて考察を行う。

4-1. 実験Ⅰ: PBS の力学的特性に及ぼす成型温度の影響

実験Ⅰでは、PBS の力学的特性に及ぼす成型温度の影響を調査するために成型温度120, 140, 160, 180°Cで成型したPBS試験片に対して3点曲げ試験を行った。なお、成型温度が180°Cのとき試験片を成型することができなかった。

4-1-1. PBS の力学的特性と成型温度の関係

Fig. 4-1 に各種成型温度で成型したPBSの曲げ応力-たわみ曲線を、Fig. 4-2, 4-3 にそれぞれ、成型温度と最大曲げ応力の関係及び成型温度と曲げ剛性の関係を示す。なお、全ての成型温度で成型した試験片は曲げ破壊が生じたことによって試験が継続できなくなった時点まで計測を行った。Fig. 4-2 より、p100_t120 と p100_t140 はそれぞれ最大曲げ応力 66.9MPa, 69.5MPa を示し、最大曲げ応力に有意な差は認められなかったが、p100_t160 では最大曲げ応力 59.3MPa を示し、前者よりも最大曲げ応力が 14.2%低くなった。また、Fig. 4-3 より、曲げ剛性はそれぞれ、p100_t120 で約 0.6GPa, p100_t140 で約 0.4GPa, p100_t160 で約 0.8GPa を示した。

4-1-1-1. PBS の力学的特性と成型温度の関係

PBS の力学的特性の熱に対する安定性は他の生分解性プラスチックと比較して優れているとされているため、成型温度の違いによって力学的特性に有意な差が表れるとは考え難い。しかし、p100_t160 の最大曲げ応力は他の成型温度で成型したものの最大曲げ応力より 15%程度低くなっている。これについて2つの原因が考えられる。

(a) 結晶構造の影響

1つ目の原因は、結晶構造の違いである。一般的に、結晶性プラスチックの力学的特性は結晶化度の影響を大きく受ける。結晶化度が高い場合、剛性が高く脆性的な変形機構を示し、結晶化度が低い場合、剛性が低く延性的な変形機構を示す。そこで、各種成型温度で成型したPBSの結晶構造及び結晶化度を調べるためにXRDを用いて測定を行った。4はXRDを用いて各種成型温度で成型を行った試験片のX線回折強度を示している。全ての成型温度で成型したPBS試験片について回折強度に有意な差は認められなかったため、結晶化度に変化は生じていないと考えられる。一方、全ての成型温度で成型された試験片において、 $\theta/2\theta=22^\circ$ と $\theta/2\theta=23^\circ$ 近傍で観察される2本の回折ピークのうち $\theta/2\theta=22^\circ$ 近傍で観察される1本目の回折ピークにおいて、p100_t160で他の試験片の回折ピークよりも低い回折ピークを示している。これは、p100_t160の結晶構造は、p100_t120及びp100_t140の結晶構造とは異なる結晶構造を有していることを示す。よって、成型温度160℃ではPBSの結晶構造が変化するため、最大曲げ応力が低下すると考えられる。

(b) 高分子鎖の熱分解反応の影響

2つ目の原因は、高分子の熱分解反応の影響である。高分子を高温下で長時間保持すると、高分子鎖内部で結合解離が生じて高分子鎖が短くなることがわかっている。一般的に高分子鎖が長いほど、高分子の力学的特性は向上する。p100_t160を成型する際、PBSを融点の115℃を大きく超える160℃において、12時間程度保持しながら30MPaの圧力を加えているため、PBSに大きなエネルギーが加わり、熱分解したと考えられる。10.00g計測したPBSを、Fig. 3-8に示した高温乾燥機において70℃で7~8時間程度乾燥させた後、マッフル炉にて160℃で2時間保持したところ、重量が1%程度減少したが、160℃以下の温度で保持したときは重量が減少しなかったことから、PBS内部で熱分解が進んでいる可能性が高いと考えられる。よって、成型温度が高いほど、PBS内部で熱分解反応が進み、高分子鎖が短くなるため、PBSの最大曲げ応力が低下すると考えられる。

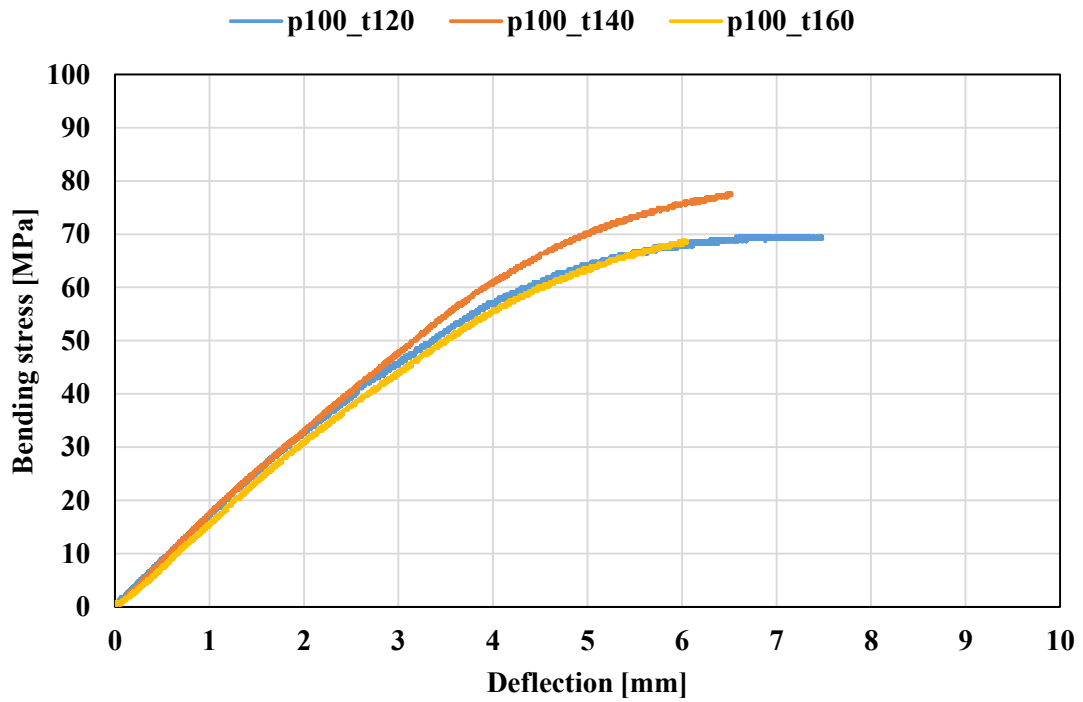


Fig. 4-1 Bending stress-deflection curves of experiment I .

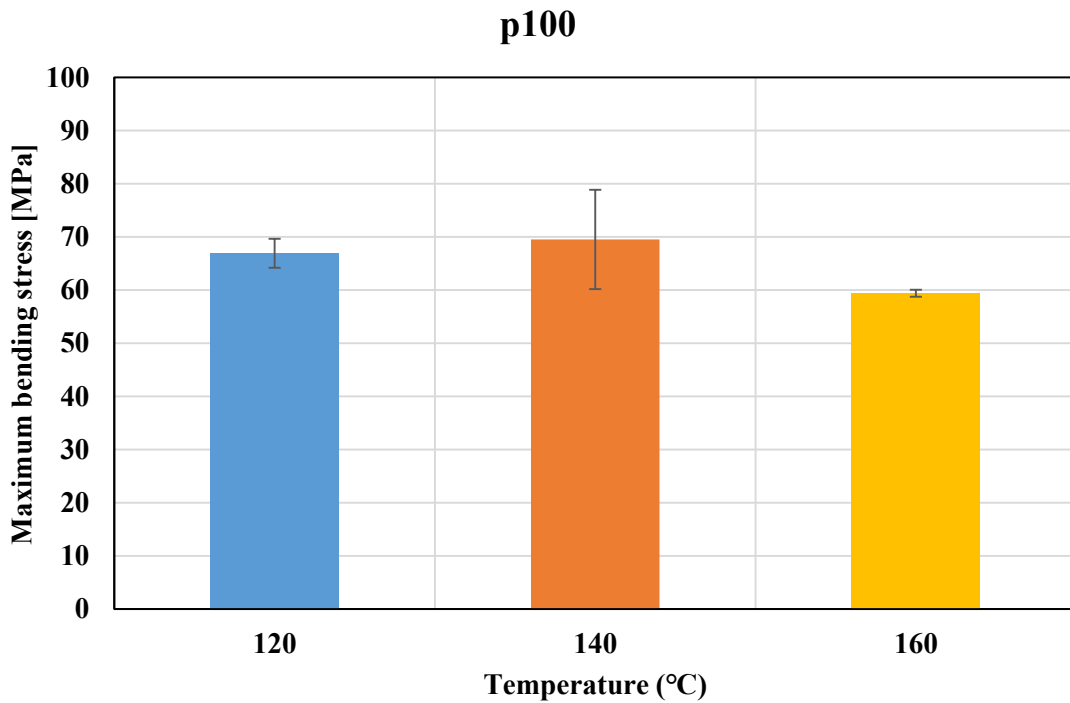


Fig. 4-2 Relation between maximum bending stress and temperature of experiment I .

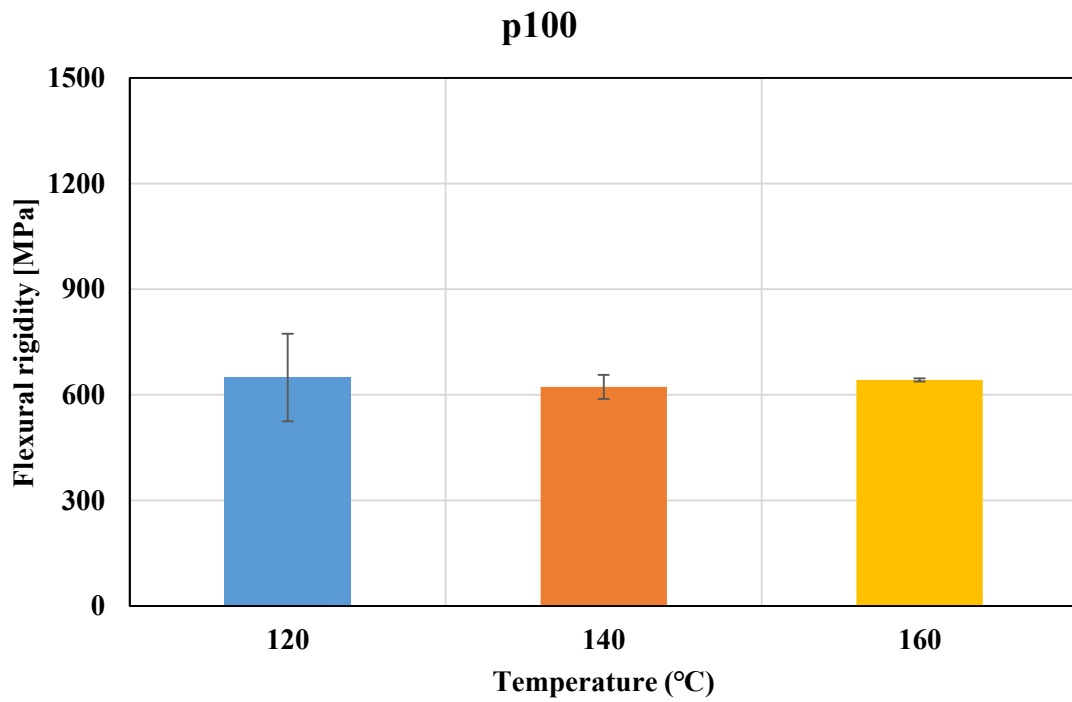


Fig. 4-3 Relation between flexural rigidity and temperature of experiment I .

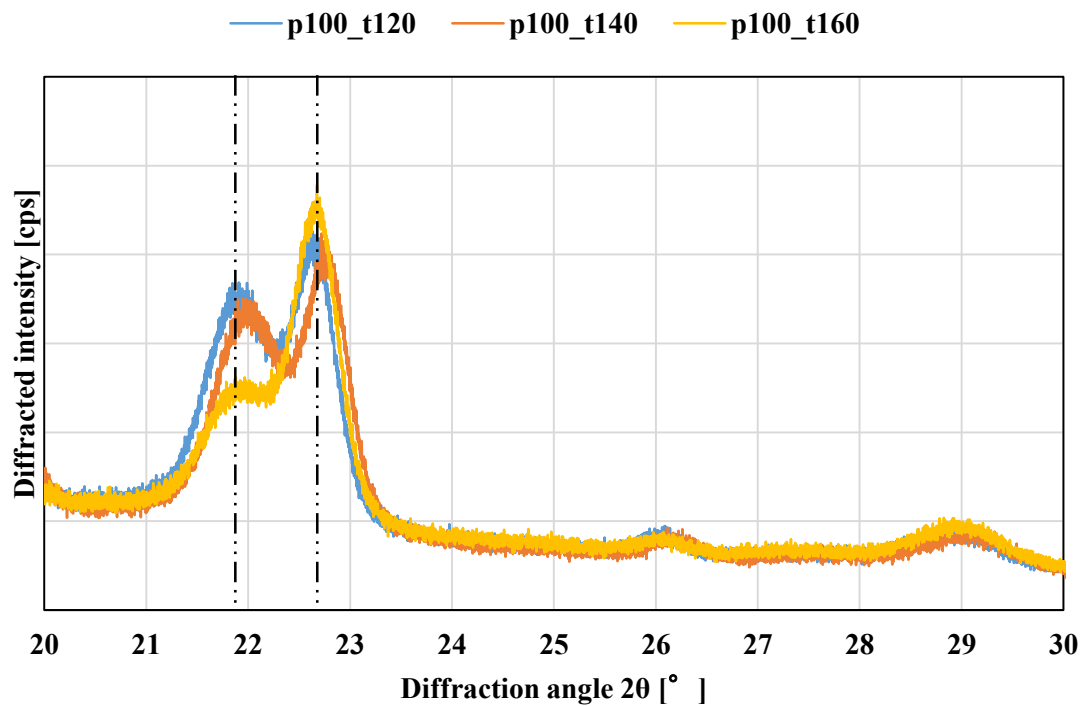


Fig. 4-4 X-ray diffraction pattern of p100 made with various molding temperatures.

4-2. 実験Ⅱ：PBS-HAp 複合材料の力学的特性に及ぼす成型温度の影響

実験Ⅱでは、PBS-HAp 複合材料の力学的特性に及ぼす成型温度の影響を調査するために成型温度 120, 140, 160, 180℃で成型した PBS-HAp 試験片に対して 4 点曲げ試験を行った。なお、成型温度による PBS-HAp 複合材料試験片内部の HAp の分散の状態について評価するために、試験片全体に均一な曲げ応力を負荷できる 4 点曲げ試験を選択した。

4-2-1. PBS-HAp 複合材料の力学的特性と成型温度の関係

Fig. 4-5 に各種成型温度で成型した PBS-HAp 複合材料の曲げ応力-たわみ曲線を、Fig. 4-6, Fig. 4-7 にそれぞれ、成型温度と最大曲げ応力の関係及び成型温度と曲げ剛性との関係を示す。なお、p95h5_t120, p95h5_t180 はせん断破壊が生じたことによって、p95h5_t140, p95h5_t160 では曲げ破壊が生じたことによって試験が継続できなくなった時点まで計測を行った。Fig. 4-6 より、p95h5_t120, p95h5_t140, p95h5_t160 はそれぞれ、最大曲げ応力 33.8MPa, 33.4MPa, 34.6MPa を示し、有意な差は生じなかったが、p95h5_t180 は最大曲げ応力 47.6MPa を示し、前者と比べて最大曲げ応力が 40.0%高くなった。また、Fig. 4-7 より、曲げ剛性はそれぞれ、p95h5_t120 で約 0.8GPa, p95h5_t140 と p95h5_t160 で約 0.6GPa, p95h5_t180 で約 1.2GPa を示した。

4-2-1-1. PBS-HAp 複合材料の最大曲げ応力と成型温度の関係

実験結果より、PBS-HAp 複合材料の最大曲げ応力は p95h5_t120, p95h5_t140, p95h5_t160 において約 35MPa 程度で、ほとんど一定の数値を示しているが、p95h5_t180 では、約 50MPa を示し、前者よりも最大曲げ応力が 40%程度高くなった。本研究において、PBS-HAp 複合材料は PBS に HAp 粉末を混合することで作製されているため、その力学的特性は PBS-HAp 複合材料試験片内部の HAp の分散の状態から影響を強く受けると考えられる。そこで、各種成型温度で成型した PBS-HAp 複合材料試験片の上面および下面について SEM 観察を行った。また、同領域について組成分析を行い、元素マップを作製した。Fig. 4-8 に SEM 観察結果と同領域の元素マップの対応を、Fig. 4-9 に各種成型温度で成型した試験片の上面と下面の元素マップを示す。なお、元素マップを作製する際、HAp に含まれる P(リン)について分析を行った。Fig. 4-9 より、p95h5_t120 では試験片上面に比べて、試験片下面に多くの HAp が存在していることが確認できる。これは、PBS に比べて HAp の比重が大きいからである。しかし、成型温度が高くなるほど、試験片上面と下面における HAp の分散の状態に差が見られなくなり、特に p95h5_t180 では、試験片上面と下面における HAp の分散の状態にほとんど差が生じていない。これより、p95h5_t120, p95h5_t140, p95h5_t160 では、試験片内部で HAp の凝集が起こっており、4 点曲げ試験を行った際、凝集した HAp を起点として破壊が生じるため、最大曲げ応力に有意な差が認められないと考えられる。一方、p95h5_t180 では、試験片内部で HAp の凝集がほとんど生じていないため、他の成型温度で成型した試験片と比べて最大曲げ応力が高くなったと考えられる。

本研究において、PBS-HAp 複合材料を成型する際、PBS 粉末に HAp 粉末を加えた後、混合機で、2~3 日程度混合を行っているため、ホットプレス装置に供する PBS-HAp 複合材料粉末において、HAp 粉末は PBS 粉末内部に均一に分散していると考えられる。p95h5_t120 において、試験片下面に HAp 粉末が凝集していることから、成型温度が 120°C の時点ですでに PBS の動粘度が低下し、ある程度の流動性を有しているため、PBS より比重が大きい HAp 粉末が試験片下部に凝集したと考えられる。一方で、p95h5_t180 において試験片上面と下面における HAp の分散の状態にほとんど差が見られなかったのは、成型温度 120°C のときよりも PBS の動粘度が低下し、流動性が大きくなったためだと考えられる。実際に、成型温度 180°C で PBS 試験片を作製する際、溶融した PBS 粉末に荷重を加えると金型内部から PBS が流れ出してしまい、試験片の成型が困難であった。このことから、成型温度 180°C のとき、PBS の動粘度が大幅に低下すると考えられる。

これより、成型温度が高いほど、動粘度が低下することにより、PBS-HAp 複合材料試験片内部の HAp 粉末が均一に分散する。PBS-HAp 複合材料試験片の変形が進むにつれて HAp が凝集した部分に応力が集中してしまうため、PBS-HAp 複合材料試験片内部の HAp の分散の状態が悪いほど、PBS-HAp 複合材料の最大曲げ応力が低くなると考えられる。

4-2-1-2. PBS-HAp 複合材料の曲げ剛性と成型温度の関係

材料内部に気孔を有する材料の曲げ試験では、変形初期に材料内部の空孔を押しつぶしながら変形するため、変形の進行に対して荷重の増加が遅くなる。よって、材料内部に気孔を有する材料の曲げ剛性は気孔率が高いほど低くなる。PBS-HAp 複合材料試験片内部の HAp 粉末が空孔の様に振る舞うのであれば、高气孔率材料の弾性率が低くなるのと同様のメカニズムで PBS-HAp 複合材料の曲げ剛性は PBS の曲げ剛性よりも低い値を示すはずである。PBS-HAp 複合材料の曲げ剛性は p95h5_t120 で 0.9GPa、p95h5_t140 と p95h5_t160 で 0.6GPa を示し、該当する成型温度で成型した PBS の曲げ剛性よりもそれぞれ、15%程度高くなっている。また、p95h5_t180 の曲げ剛性は 1.4GPa を示し、他の成型温度で成型した試験片よりも高くなっている。これは、PBS に添加した HAp がタルクのような振る舞いをするためだと考えられる。樹脂を成型する際、タルクと呼ばれる粒子径が数 μm の無機材料を加えると弾性率が高くなる。しかし、タルクに応力が集中してしまうため、衝撃強度が低下してしまう^[29]。本実験において PBS に複合した HAp は数 μm ~20 μm 程度の無機材料であるため、PBS-HAp 複合材料成型時に HAp があたかもタルクのような振る舞いをすることで、PBS-HAp 複合材料の曲げ剛性が向上した。また、変形が進むにつれてタルクに応力が集中し、そこを起点として脆性的な破壊が生じたと考えられる。これより、PBS-HAp 複合材料では、HAp がタルクのように振る舞うため、PBS の曲げ剛性よりも高い値を示したと考えられる。なお、p95h5_t180 の曲げ剛性が有意性を持って他の温度で成型した試験片の曲げ剛性より高くなったのは、HAp の分散の状態が影響するためであると考えられる。HAp の分散の状態が良い

試験片では、PBS と HAp の間の界面の強度が高いため、高い曲げ剛性を示すが、HAp の分散の状態が悪い試験片では、試験片内部で HAp が凝集しており、PBS に接して界面を形成していない HAp が多く存在するため、曲げ剛性が低くなると考えられる。

これより、PBS-HAp 複合材料の曲げ剛性は成型温度の影響を強く受ける。成型温度が高いほど、PBS-HAp 複合材料内部の HAp が均一に分散する。PBS-HAp 複合材料内部の HAp の分散の状態が良いほど、PBS との間で界面を形成する HAp が多くなるので曲げ剛性が高くなると考えられる。また、PBS-HAp 複合材料内部で HAp があたかもタルクのように振る舞うため、PBS-HAp 複合材料の曲げ剛性が向上すると考えられる。

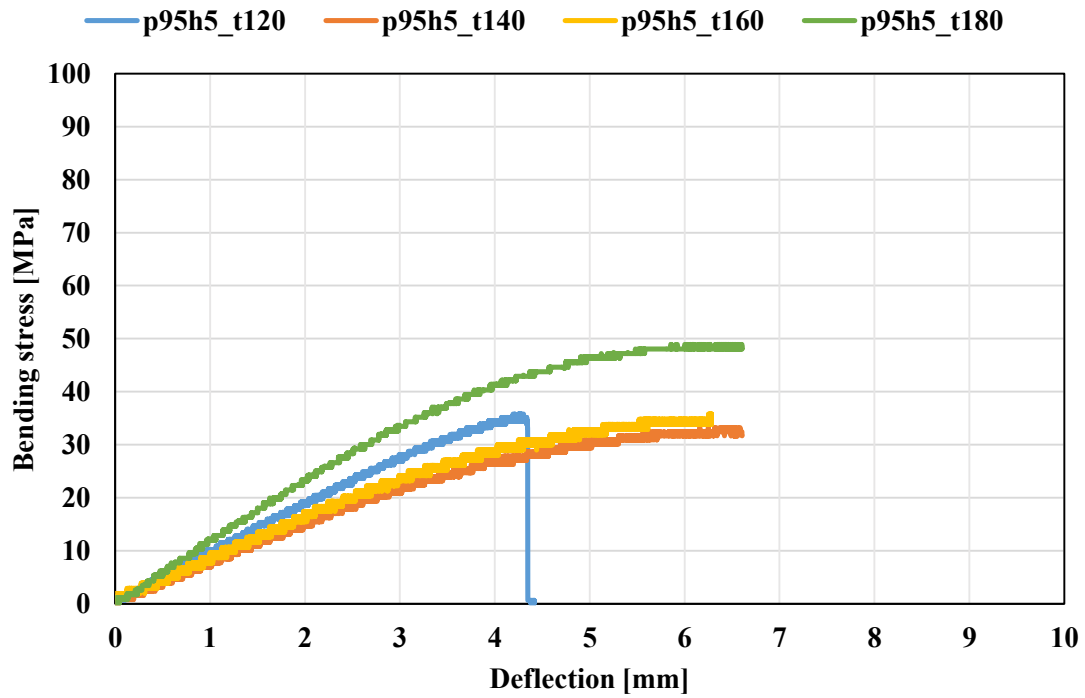


Fig. 4-5 Bending stress-deflection curves of experiment II.

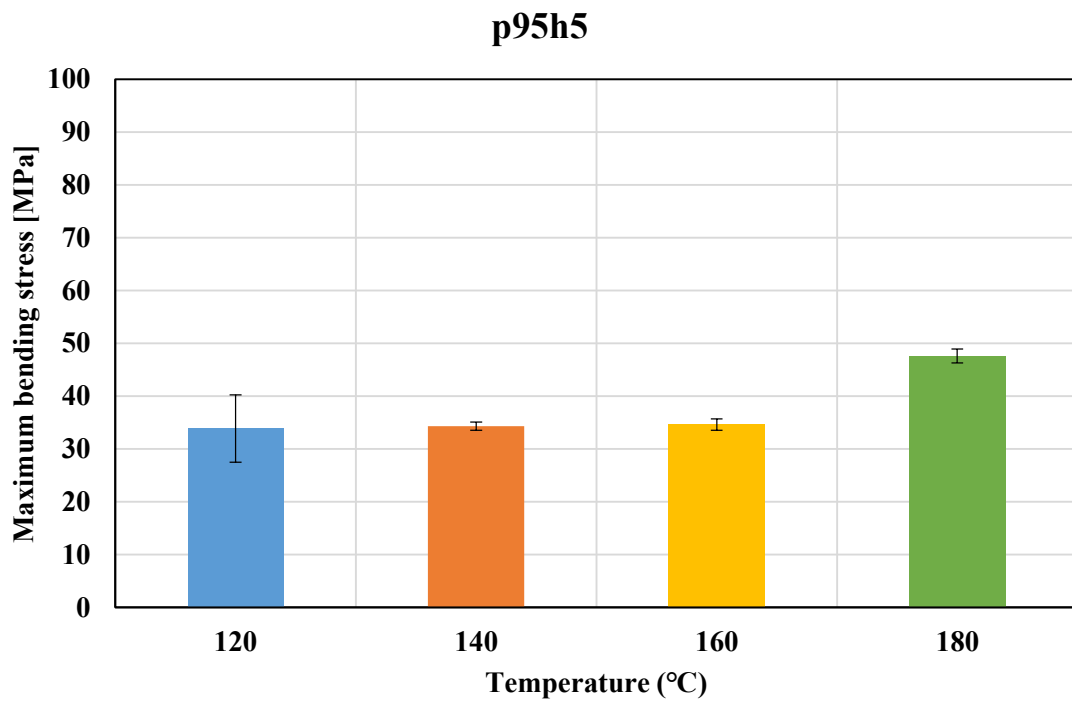


Fig. 4-6 Relation between maximum bending stress and temperature of experiment II.

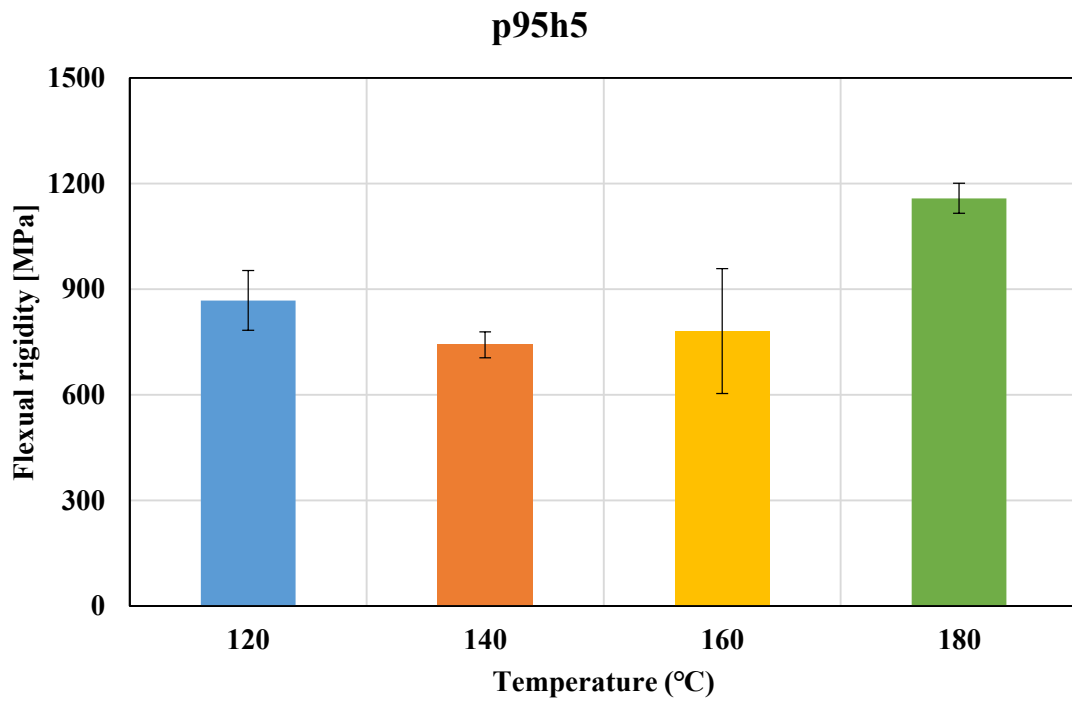


Fig. 4-7 Relation between flexural rigidity and temperature of experiment III.

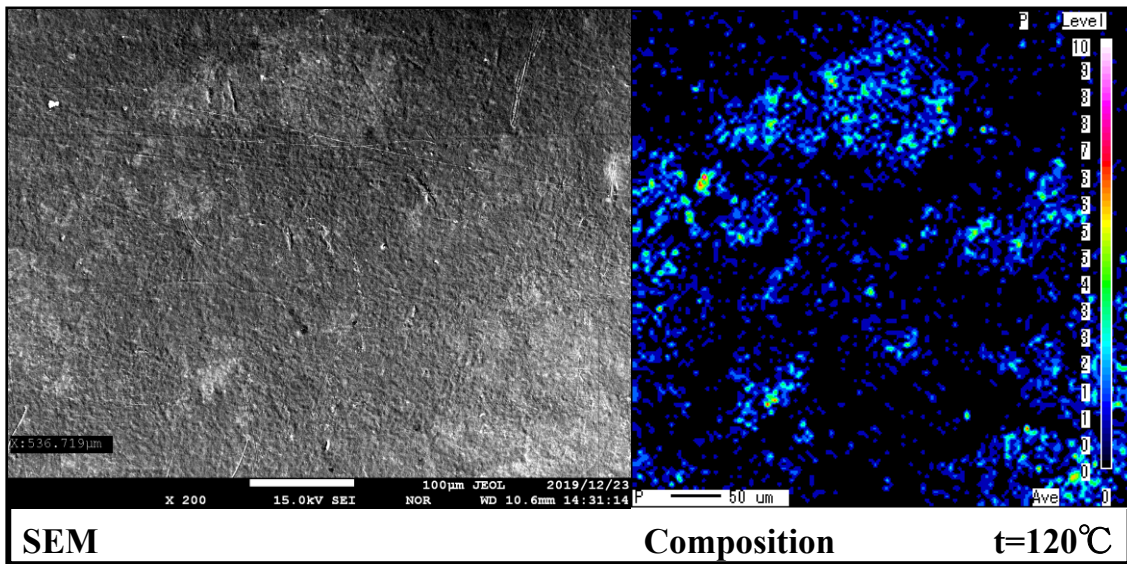


Fig. 4-8 Correspondence between SEM image about phosphorus and composition map.

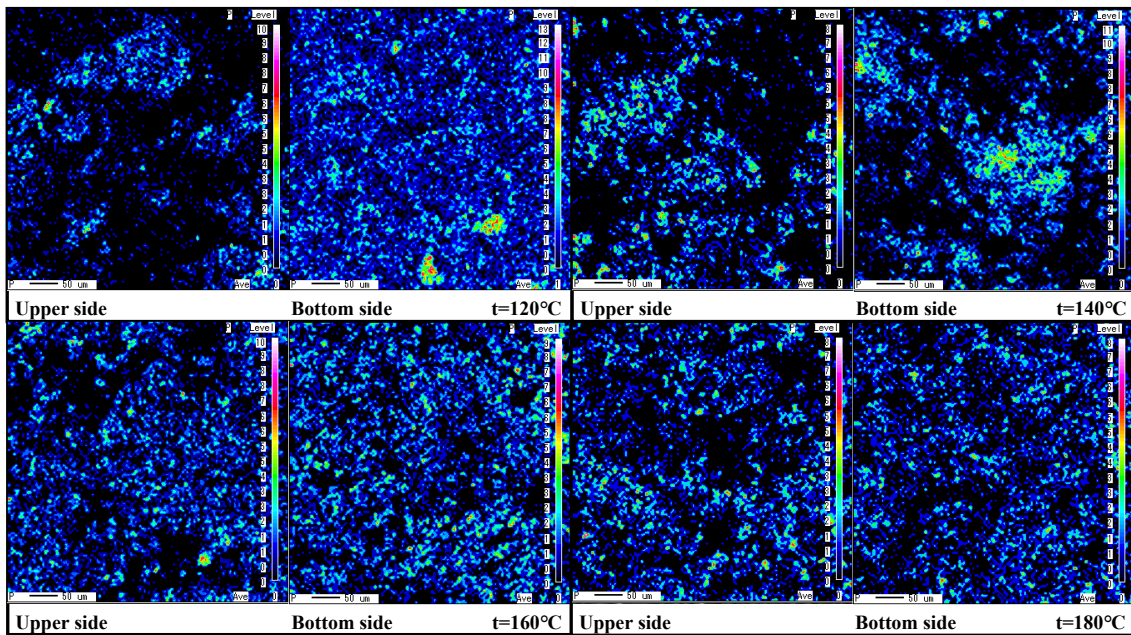
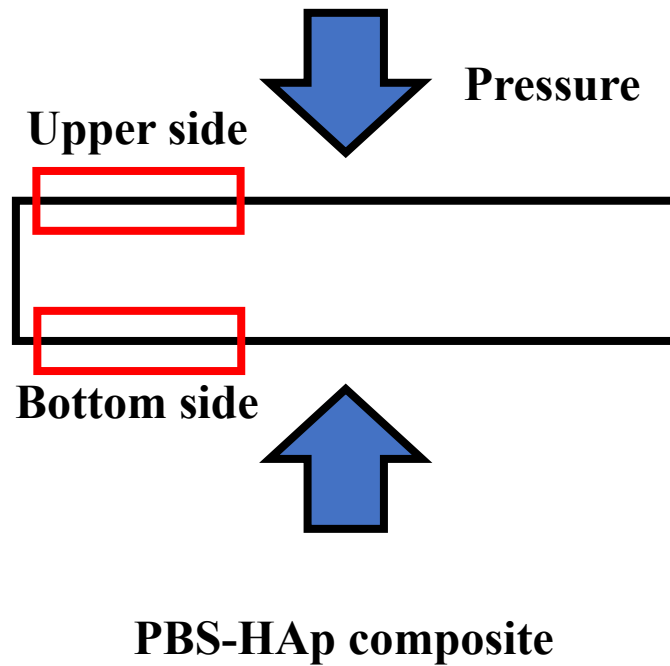


Fig. 4-9 Comparison of HA dispersibility in upper side and bottom side in SEM image about phosphorus.

4-3. 実験Ⅲ：PBS-AF 複合材料の力学的特性に及ぼす成型温度の影響

実験Ⅲでは、PBS-AF 複合材料の力学的特性に及ぼす成型温度の影響を調査するために、成型温度 120, 140, 160°C で成型した PBS-AF 試験片に対して 3 点曲げ試験を行った。また、AF に対して行った表面処理の効果を確認するために、表面処理を行っていない AF を用いて作製した PBS-AF 複合材料(以下、p90AF10_Untreated_tXXX , XXX は試験片を成型する際の成型温度を示す)についても同様の試験を行った。なお、成型温度 120°C で成型した試験片はせん断破壊が生じたことによって、140°C と 160°C で成型した試験片では曲げ破壊が生じたことによって試験が継続できなくなった時点まで計測を行った。

4-3-1. PBS-AF 複合材料の力学的特性と成型温度の関係

Fig. 4-10 に各種成型温度で成型した PBS-AF 複合材料の曲げ応力-たわみ曲線を、Fig. 4-11, 4-12 にそれぞれ、成型温度と最大曲げ応力の関係及び成型温度と曲げ剛性の関係を示す。PBS-AF 複合材料は PBS を AF で繊維強化することによって作製されるため、その力学的特性は PBS の力学的特性に大きく依存すると考えられる。Fig. 4-11 より、p90AF10_t140 の最大曲げ応力は 87.2MPa を示し、p100_t140 の最大曲げ応力より 40%程度高くなっているが、p90AF10_t120 と p90AF10_t160 の最大曲げ応力はそれぞれ、40.6MPa, 61.3MPa を示し、該当する成型温度で成型した PBS の最大曲げ応力と同等かそれよりも低くなる結果となった。また、Fig. 4-12 より、曲げ剛性は、p90AF10_t120 は約 0.8GPa, p90AF10_t140 で約 0.9GPa, p90AF10_160 で約 0.7GPa を示した。

4-3-2. PBS-AF 複合材料の力学的特性に及ぼす表面処理の影響

本実験において行った繊維処理の効果を確認するため、以下のような実験を行った。Fig. 4-13 に各種成型温度で成型した p95h5_Untreated の曲げ応力-たわみ曲線を、Fig. 4-14, 4-15 にそれぞれ、成型温度と最大曲げ応力の関係及び成型温度と曲げ剛性の関係を示す。繊維の表面処理を行った AF を用いて成型した PBS-AF 複合材料(以下、p90AF10_tXXX, XXX は試験片を成型する際の成型温度を示す)と p90AF10_Untreated の力学的特性を比較することで、AF の表面処理が PBS-AF 複合材料の力学的特性に及ぼす影響について調査した。成型温度に対する p90AF10_Untreated の最大曲げ応力および曲げ剛性の向上及び低下の傾向は PBS のそれと同じである。これは、表面処理を施していない AF を用いて PBS-AF 複合材料を作製したため、マトリクス樹脂と AF の間の界面において十分な接着が行えておらず、AF に荷重を伝達することができなかったため、PBS の力学的特性に大きく依存した上で、PBS よりも力学的特性が低下したと考えられる。

4-3-2-1. PBS-AF 複合材料の最大曲げ応力と成型温度の関係

実験結果より、PBS-AF 複合材料の最大曲げ応力は p90AF10_t120 で 40.6MPa を示し、p100_t120 よりも最大曲げ応力が 50%程度低くなった。p90AF10_t140 は 87.2MPa を示し、p100_t140 よりも最大曲げ応力が 40%程度高くなった。p90AF10_t160 は最大曲げ応力

61.3MPaを示し、p100_t160 とほぼ同等の最大曲げ応力を示した。通常、FRPは繊維に樹脂を含浸することによって作製されるため、その力学的特性は繊維と樹脂の間の界面の強度に強く依存すると考えられる。そこで、PBS-AF 複合材料試験片の AF に対する PBS の含浸挙動の SEM 観察を行った。その結果を Fig. 4-16 に示す。Fig. 4-16 より、p90AF10_t120 では繊維に PBS が含浸していることを確認することができないが、成型温度 140°C 以上で成型した試験片では、AF に PBS が含浸していることを確認することができる。ところで、繊維強化材料は曲げ試験において、曲げモーメントをマトリクス樹脂が支持し、せん断力を繊維が支持するように設計されている。p90AF10_t120 では、繊維に対してマトリクス樹脂の含浸が不十分であり、せん断力を繊維が支持することができず、せん断破壊が生じてしまったため、最大曲げ応力が PBS の最大曲げ応力も低くなったと考えられる。逆に、p90AF10_t140 では、AF に PBS が十分に含浸しており、マトリクス樹脂に加わるせん断力を AF が支持することができたため、最大曲げ応力が PBS の最大曲げ応力よりも高くなったと考えられる。Fig. 4-17 に p90AF10_t120 及び p90AF10_t140 の曲げ試験後の AF 表面の SEM 観察結果を示す。Fig. 4-17 より、p90AF10_t140 では、AF 表面にフィブレーションが表れているが、p90AF10_t120 では現れていない(画像白色部は AF 表面に付着した PBS であり、破壊された AF ではない)。通常 AF は、破壊前にネッキング(くびれ)を生じ、最終破断前に繊維の降伏は広い領域に拡大し、局部的なすべりが表れる。つまり、AF の破壊はフィブレーションを伴う^[30]。これより、p90AF10_t120 では、AF に PBS が十分に含浸しておらず、AF が荷重を支持できていなかったため、破壊が起こっておらず、一方、p90AF10_t140 では、AF に PBS が十分含浸しており、AF が荷重を支持出来ていたため、破壊が生じていたと考えられる。なお、繊維の破壊は p90AF10_t160 及び p90AF10_t180 の AF 表面においても観察された。

ところで、p90AF10_t160 の最大曲げ応力は p90AF10_t140 の最大曲げ応力よりも大幅に低下している。ところで、現象論的にマトリクス樹脂が繊維に含浸することによる力学的特性の向上は、ある温度を境に飽和することがわかっている^[31]。つまり、成型温度を変化させて FRTP を作製する際、成型温度が高ければ高いほど、マトリクス樹脂が繊維に含浸することにより、その力学的特性が向上するとは考え難い。また、第4章 4-1-1-1 (b)より、成型温度 160°C で長時間保持した PBS は熱分解が進行することで力学的特性が低下することがわかった。これより、p90AF10_t160 の最大曲げ応力が p90AF10_t160 の最大曲げ応力よりも低くなった原因は以下のように考えられる。成型温度 140°C では PBS が AF に含浸することにより最大曲げ応力が向上するが、成型温度 140°C 以上 160°C 以下の温度域においてすでにその影響は飽和しており、かつ、成型温度 160°C では PBS の熱分解が進行したため、高分子鎖が短くなったことによって、PBS の最大曲げ応力の低下が生じたためである。また、Fig. 4-18 に p90AF10_t140、p90AF10_t160 の表面について SEM で観察を行った。Fig. 4-18 より、p90AF10_t160 の表面において気泡のようなものが確認された。また、Fig. 4-16 でも同様に、マトリクス樹脂と繊維の間でポイドのようなものが確認されている(Fig. 4-16 の黒色部分)。これより、成型温度 160°C で PBS-AF 複合材料を成型すると、ガスが発生してしまい、そのガスが PBS と AF の間の界面に溜

まってしまったことにより、界面強度が低下したため、p90AF10_t160 の最大曲げ応力は p90AF10_t140 の最大曲げ応力よりも低くなったと考えられる。

これより、PBS-AF 複合材料の最大曲げ応力は成型温度の影響を受けることがわかった。PBS-AF 複合材料の最大曲げ応力は成型温度 140°C の時、AF に PBS が十分含浸するため、最大の値を示すが、成型温度 160°C 以上では、PBS 内部からガスを発生してしまい、そのガスが AF と PBS の間の界面の強度を低下させることにより、最大曲げ応力が低下すると考えられる。

4-3-2-2. PBS-AF 複合材料の曲げ剛性と成型温度の関係

PBS-AF 複合材料は PBS に AF を複合することによって作製されるため、その曲げ剛性は PBS の曲げ剛性に大きく依存すると考えられる。第4章 4-3-1-1 より、マトリクス樹脂が繊維に含浸することにより複合材料の力学的特性が向上することがわかっている。ところで、一般的に、繊維強化材料の弾性率は以下の式で与えられる。

$$E = E_f \cdot V_f + E_m \cdot (1 - V_f) \quad (4-19)$$

ここで、 E は、複合材料の弾性率、 E_f は、強化材として用いた繊維の弾性率、 V_f は、繊維の体積含有率、 E_m は、マトリクス樹脂の弾性率を示す。これより、今回作製した試験片における繊維の体積含有率 V_f は全て 10%であるため、PBS-AF 複合材料の曲げ剛性は全ての成型温度で成型したものにおいて、該当する成型温度で成型されたマトリクス材料である PBS の曲げ剛性から、 $E_f \cdot V_f$ だけ上昇した値を示すと考えられる。しかし、p90AF10_t120 の曲げ剛性は p100_t120 の曲げ剛性より 23%、p90AF10_t140 の曲げ剛性は p100_t140 の曲げ剛性より 41%、p90AF10_t160 の曲げ剛性は p100_t120 の曲げ剛性より 2%向上しており、該当する成型温度で成型した PBS の曲げ剛性から上昇した値は成型温度によって異なる。これは、マトリクス樹脂の繊維への含浸挙動が成型温度によって異なるためだと考えられる。p90AF10_t140 は AF に PBS が十分に含浸しているため、PBS の曲げ剛性より高くなったと考えられる。一方で、p90AF10_t120 は AF に PBS が十分に含浸していなかったため、p90AF10_t140 と比較して PBS の曲げ剛性から上昇した値が小さくなったと考えられる。また、第4章 4-3-2-1 より、p90AF10_t160 では、PBS で発生したガスが PBS と AF の間の界面の強度を低下させたため、他の成型温度で成型した PBS-AF 複合材料と比べて曲げ剛性が低いと考えられる。

これより、PBS-AF 複合材料の曲げ剛性は成型温度の影響を受けることがわかった。PBS-AF 複合材料の曲げ剛性は成型温度 140°C の時、AF に PBS が十分含浸するため、最大の値を示すが、成型温度 160°C 以上では、試験片内部でガスを発生してしまい、AF と PBS の間の界面の強度が低下することで、曲げ剛性が低下すると考えられる。

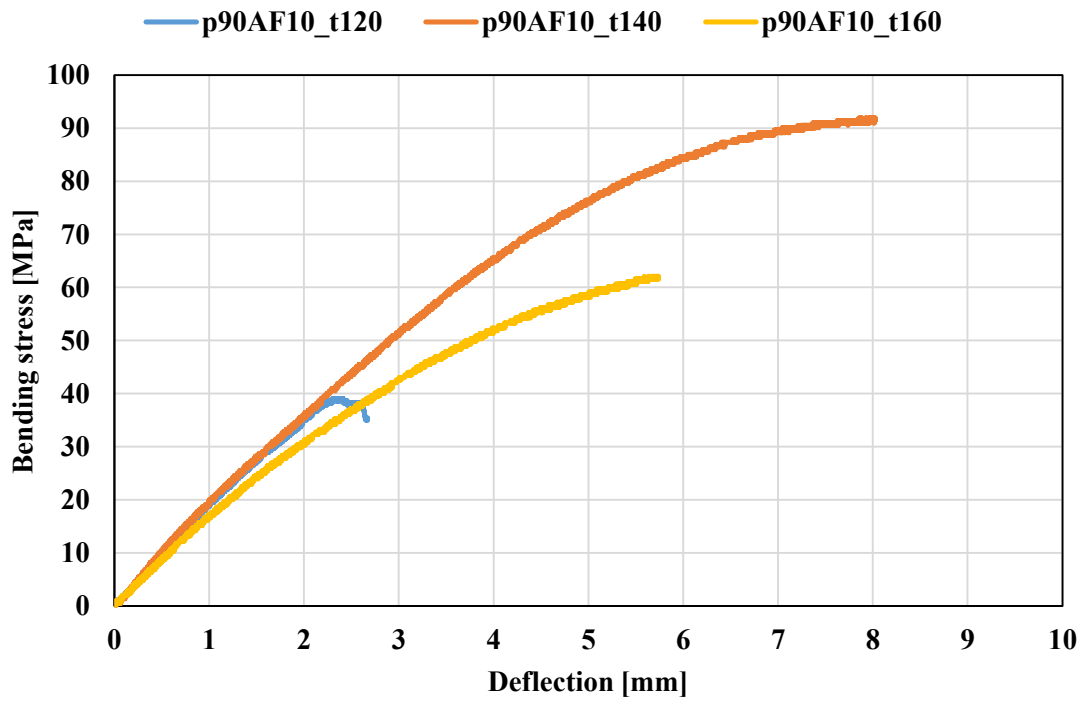


Fig. 4-10 Bending stress-deflection curves of experiment III.

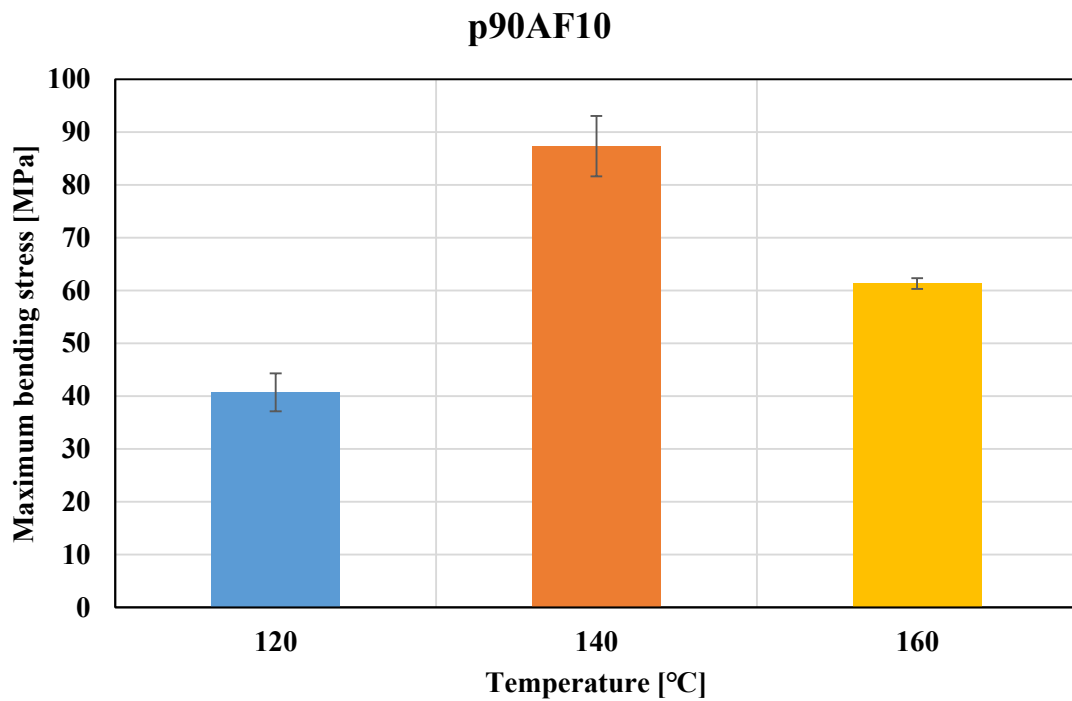


Fig. 4-11 Relation between maximum bending stress and temperature of experiment III.

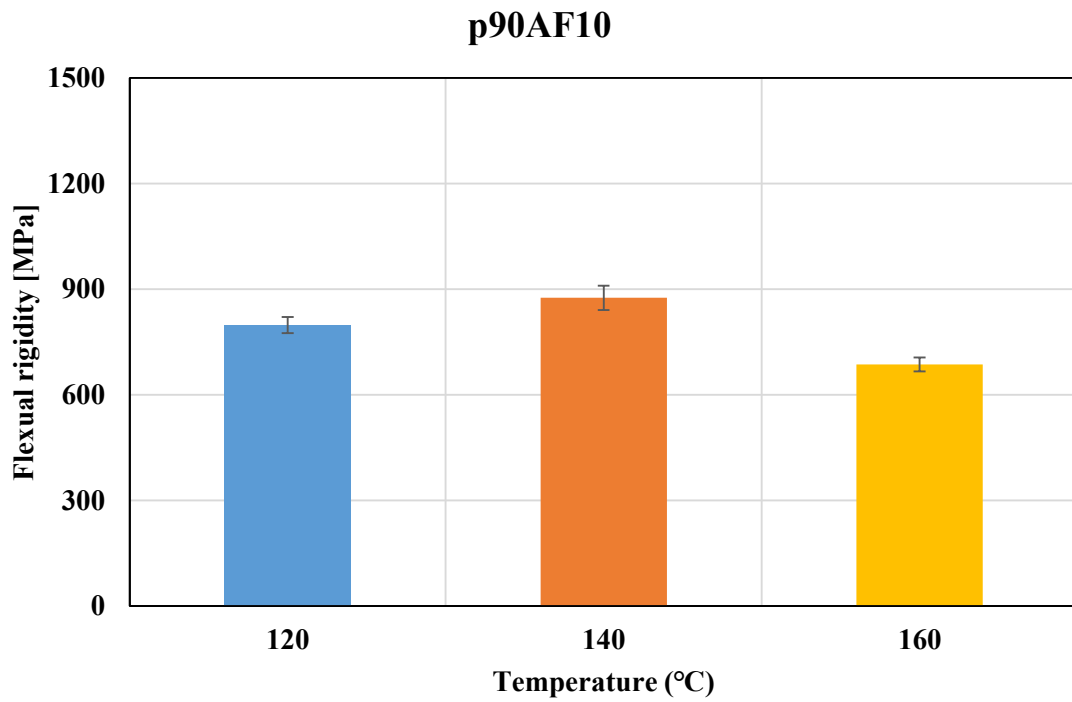


Fig. 4-12 Relation between flexural rigidity and temperature experiment III.

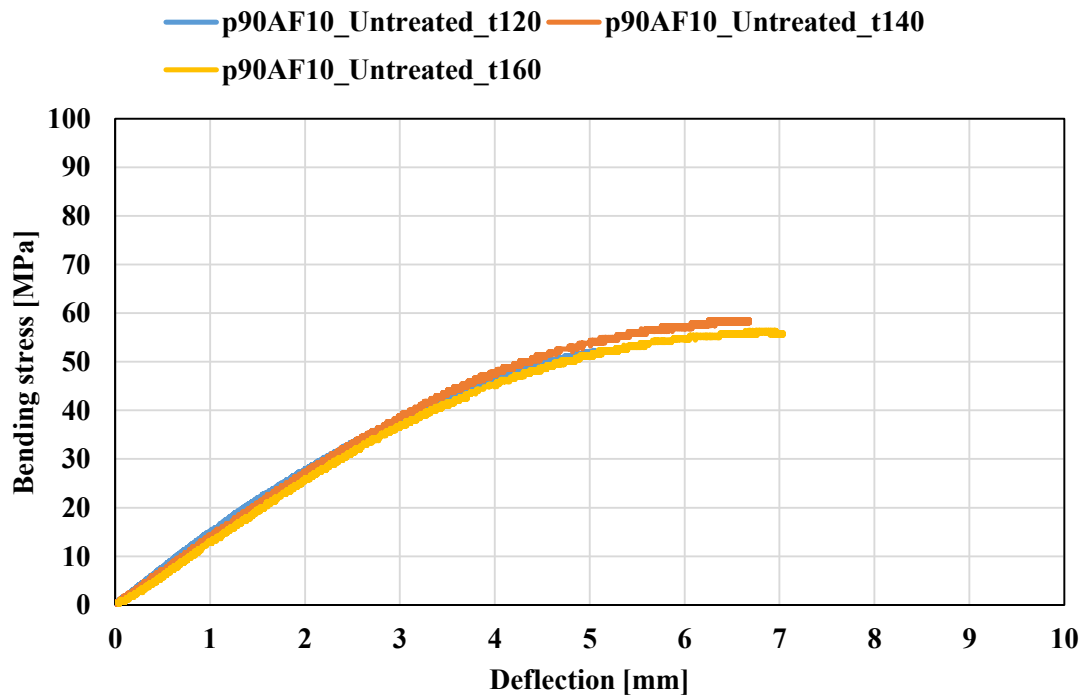


Fig. 4-13 Bending stress-deflection curves of experiment III.

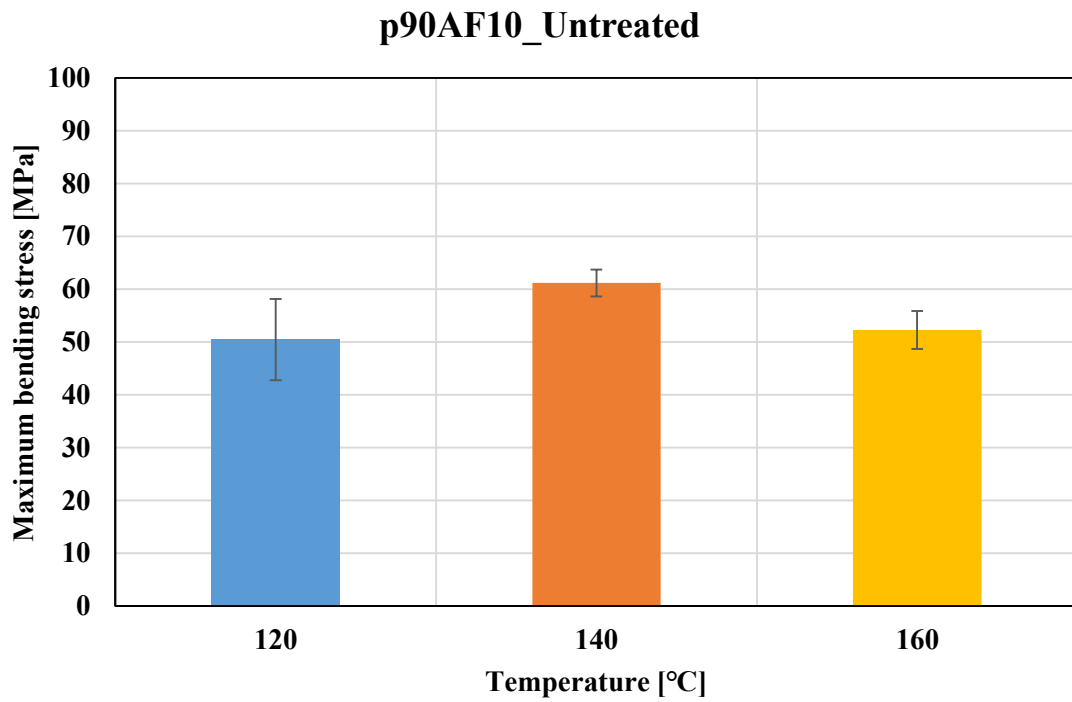


Fig. 4-14 Relation between maximum bending stress and temperature experiment III`.

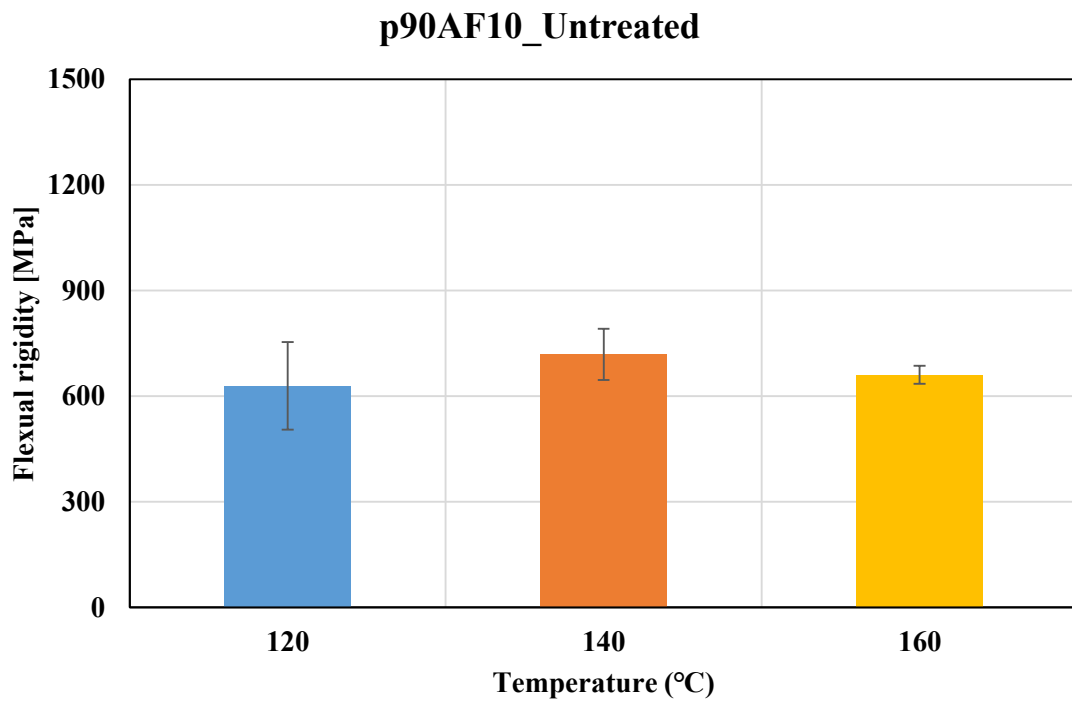


Fig. 4-15 Relation between flexural rigidity and temperature experiment III`.

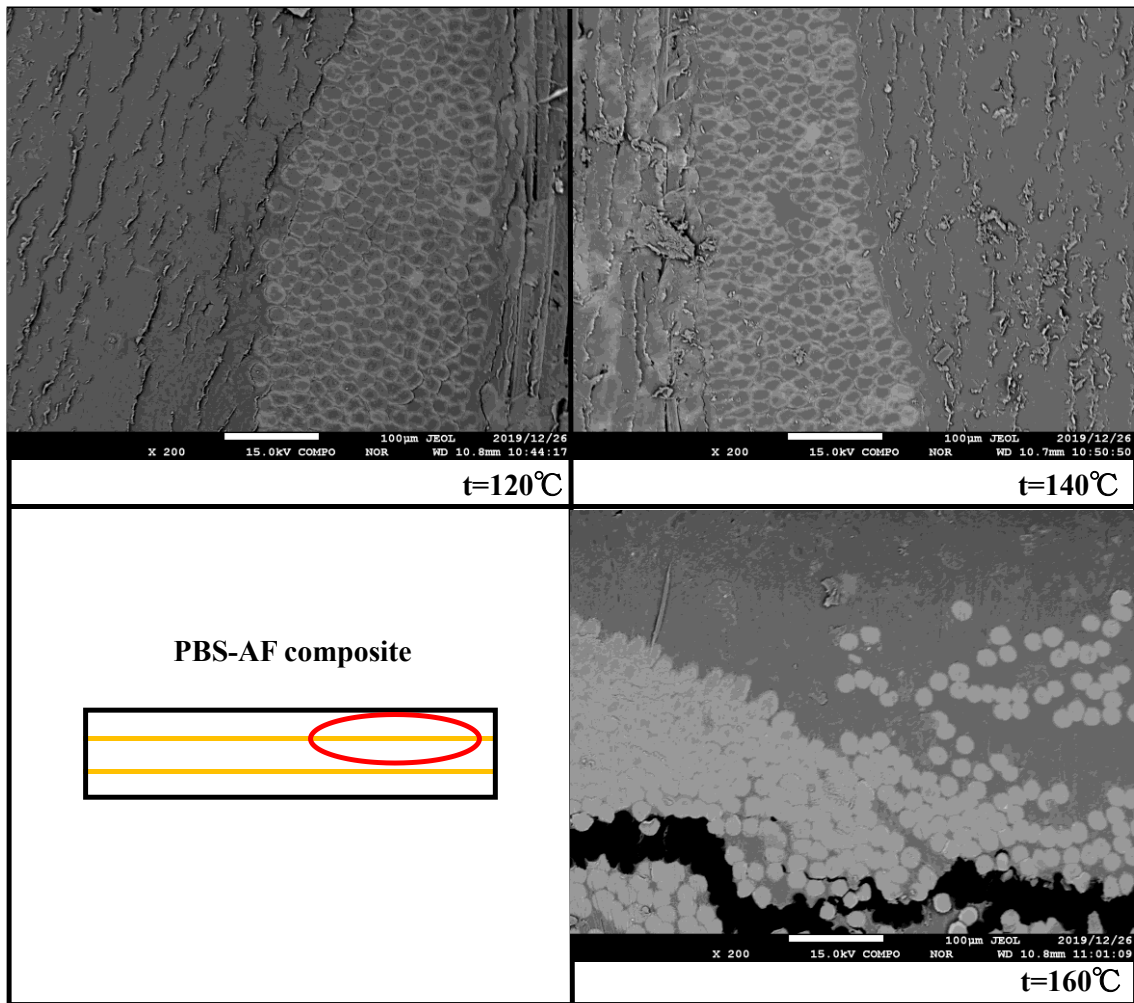


Fig. 4-16 Interface between PBS and AF of PBS-HAp composite made with various molding temperatures.

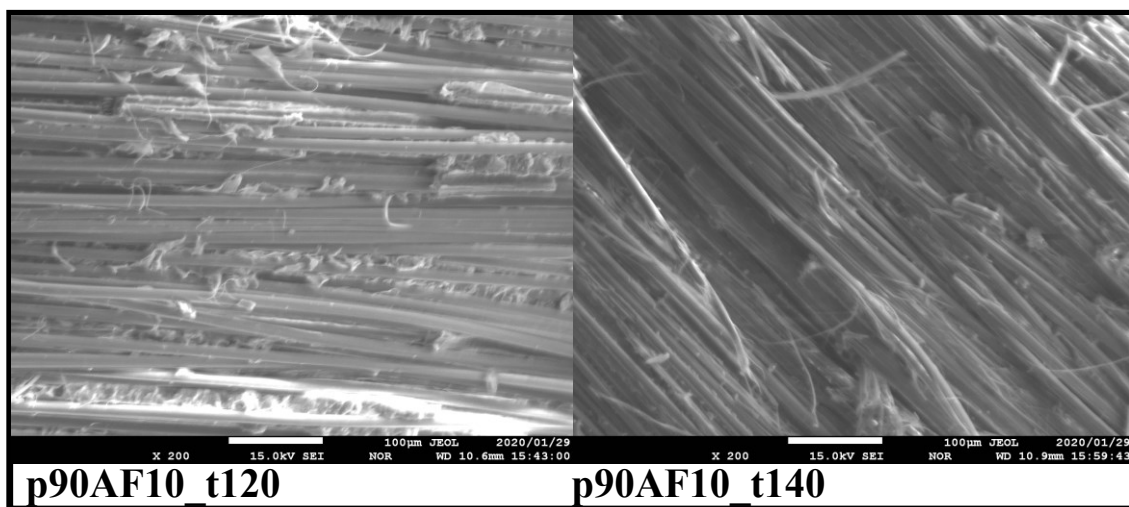


Fig. 4-17 AF surface of PBS-HAp composite made with various molding temperatures.

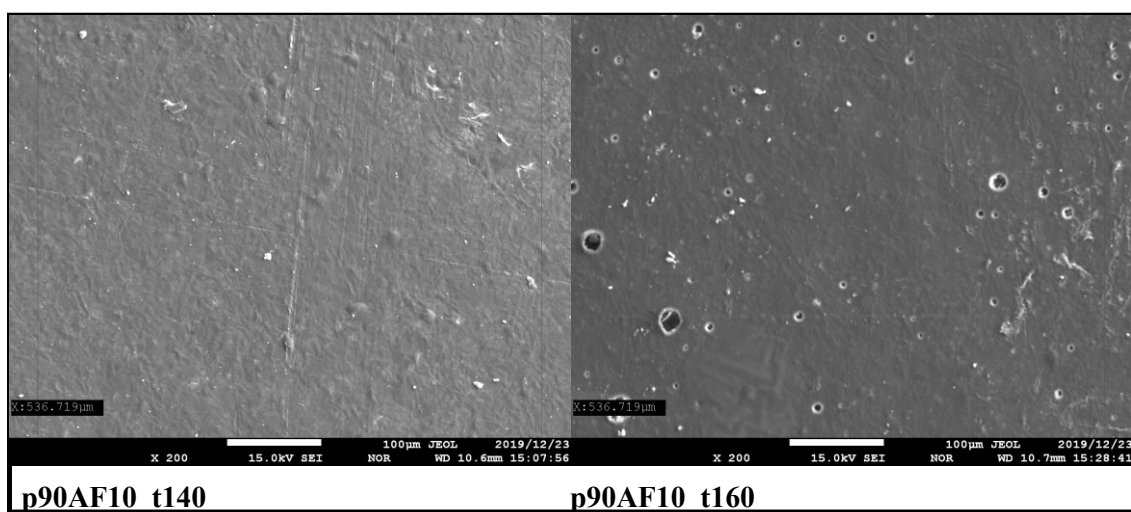


Fig. 4-18 PBS and AF of PBS-Hap composite made with various molding temperatures surface.

4-4. 実験Ⅳ：PBS-HAp-AF 複合材料の力学的特性に及ぼす成型温度の影響

実験Ⅳでは、PBS-HAp-AF 複合材料の力学的特性に及ぼす成型温度の影響を調査するために、成型温度 120, 140, 160, 180°C で成型した PBS-HAp-AF 複合材料に対して 4 点曲げ試験を行った。

4-4-1. PBS-HAp-AF 複合材料の力学的特性と成型温度の関係

Fig. 4-19 に各種成型温度で成型した PBS-HAp-AF 複合材料の曲げ応力-たわみ曲線を、Fig. 4-20, Fig. 4-21 にそれぞれ、成型温度と最大曲げ応力の関係及び成型温度と曲げ剛性の関係を示す。Fig. 4-20 より、最大曲げ応力はそれぞれ、成型温度 120°C で成型したものは 60.3MPa, 140°C で 76.4MPa, 160°C で 72.8MPa, 180°C で 60.7MPa を示した。また、Fig. 4-21 より、曲げ剛性はそれぞれ、成型温度 120°C で成型したもので約 1.1GPa, 140°C で約 1.4GPa, 160°C で約 1.2GPa, 180°C で約 1.3GPa を示した。

4-4-1-1. PBS-HAp 複合材料及び PBS-AF 複合材料との比較による考察

PBS-HAp-AF 複合材料は、PBS-AF 複合材料に HAp を加えることによって、または、PBS-HAp 複合材料を繊維強化することによって作製されるため、その力学的特性は PBS-AF 複合材料、または、PBS-HAp 複合材料の力学的特性に大きく依存すると考えられる。Fig. 4-20, Fig. 21 より、PBS-HAp-AF 複合材料の最大曲げ応力および曲げ剛性の成型温度に対する向上及び低下の傾向は PBS-AF 複合材料のそれと同じである。よって、PBS-HAp-AF 複合材料の力学的特性はマトリクスである PBS-HAp 複合材料よりも PBS-AF 複合材料の力学的特性に大きく依存すると考えられる。

4-4-1-2. PBS-HAp-AF 複合材料の最大曲げ応力と成型温度の関係

これまでの実験結果及び考察より、PBS-HAp 複合材料の最大曲げ応力は PBS-AF 複合材料試験片内部の HAp の分散の状態から影響を強く受け、PBS-AF 複合材料の最大曲げ応力はマトリクス樹脂と強化繊維の間の界面の強度の影響を強く受けることがわかっている。また、試験片内部の HAp の分散の状態及びマトリクス樹脂と強化繊維の間の界面の強度は成型温度の影響を強く受けることがわかっている。

第4章 4-4-1-1 より PBS-HAp-AF 複合材料の力学的特性は PBS-AF 複合材料の力学的特性に大きく依存することがわかった。PBS-HAp-AF 複合材料の最大曲げ応力と成型温度の関係は、120°C のとき 60.4MPa, 140°C のとき約 76.4MPa, 160°C で約 72.8MPa, 180°C のとき約 60.8MPa を示す。PBS-HAp-AF 複合材料の最大曲げ応力は PBS-HAp 複合材料の最大曲げ応力よりもそれぞれ、120°C のとき約 45%, 140°C のとき約 140%, 160°C のとき約 45%, 180°C のとき約 20% 上昇している。第4章 4-3-1-1 節より、成型温度 140°C 以降では AF に PBS が十分に含浸していることを確認することができる。これより、成型温度が高いほど繊維にマトリクス樹脂が含浸するため、成型温度が 120°C のときと比べ、成型温度 140°C のときの最大曲げ応力がより高くなったと考えられる。

次に、PBS-HAp-AF 複合材料において、成型温度 160°C 以降のときに最大曲げ応力が

成型温度 140°C のときよりも低くなった理由について考える。4-3-1-1 より、成型温度が高いほど、マトリクス樹脂が繊維に含浸することにより最大曲げ応力が高くなるが、その影響はある特定の温度を境に飽和することがわかった。しかし、PBS-HAp-AF 複合材料の最大曲げ応力が成型温度 140°C 以降では低くなる傾向がある。第4章 4-3-1-1 節より、PBS より発生した気泡が PBS-AF 複合材料の最大曲げ応力を大きく低下させることがわかっている。よって、AF に PBS が十分に含浸していると、最大曲げ応力の向上を見込むことが出来るが、成型温度 160°C 以上で PBS を成型するとガスが発生してしまい、ガスが PBS と AF の間の界面に溜まると界面の強度を低下させてしまうため、PBS-HAp-AF 複合材料の最大曲げ応力が低くなったと考えられる。

これより、PBS-HAp-AF 複合材料の最大曲げ応力は成型温度の影響を受けることがわかった。PBS-HAp-AF 複合材料の最大曲げ応力は成型温度 140°C の時、AF に PBS が十分含浸するため、最大の値を示すが、成型温度 160°C 以上では、PBS 内部からガスを発生してしまい、そのガスが AF と PBS の間の界面の強度を低下させることにより、最大曲げ応力が低下すると考えられる。

4-4-2. PBS-HAp-AF 複合材料の曲げ剛性に及ぼす成型温度

これまでの実験結果及び考察より、PBS-HAp 複合材料の曲げ剛性は PBS-AF 複合材料試験片内部の HAp の分散の状態から影響を強く受け、PBS-AF 複合材料の曲げ剛性はマトリクス樹脂と強化繊維の間の界面の強度及び PBS と AF の間の界面に気泡の影響を強く受けることがわかっている。また、試験片内部の HAp の分散の状態、マトリクス樹脂と強化繊維の間の界面の強度及び PBS と AF の間の界面にたまる気泡は成型温度の影響を強く受けることがわかっている。

第4章 4-3-1-1 節より、マトリクス樹脂が繊維に含浸することにより複合材料の力学的特性が向上することがわかっている。(4-1)式より、今回作製した試験片における繊維の体積含有率 V_f は全て 10% であるため、PBS-HAp-AF 複合材料の曲げ剛性は全ての成型温度で成型したものにおいて、該当する成型温度で成型されたマトリクス材料である PBS-HAp の曲げ剛性から、 $E_f \cdot V_f$ だけ上昇した値を示すと考えられる。しかし、p85h5AF10_t120 の曲げ剛性は p95h5_t120 の曲げ剛性より 27%、p90AF10_t140 の曲げ剛性は p95h5_t140 の曲げ剛性より 93%、p85h5AF10_t160 の曲げ剛性は p95h5_t160 の曲げ剛性より 55%、p85h5AF10_t180 の曲げ剛性は p95h5_t180 の曲げ剛性より 17% 向上しており、該当する成型温度で成型した PBS-HAp の曲げ剛性から上昇した値は成型温度によって異なる。これは、マトリクス樹脂の繊維への含浸挙動が成型温度によって異なるためだと考えられる。p85h5AF10_t140 は AF に PBS が十分に含浸しているため、p95h5_t140 の曲げ剛性より曲げ剛性が高くなったと考えられる。一方で、p85AF10_t120 は AF に PBS が十分に含浸していなかったため、p90AF10_t140 と比較して PBS の曲げ剛性から上昇した値が小さくなったと考えられる。また、第4章 4-3-2-1 より、p85h5AF10_t180 では、PBS で発生したガスが PBS と AF の間の界面の強度を低下させたため、他の成型温度で成型した PBS-AF 複合材料と比べて曲げ剛性が低いと考えられる。なお、

p85h5AF10_t160 の曲げ剛性は p95h5_t160 の曲げ剛性より 55%上昇しているが, Fig. 4-21 よりエラーバーが他の成型温度で成型した試験片より大きくなっていることから, 比較的高い曲げ剛性を示した試験片では AF と PBS の間の界面にあまり気泡を含んでおらず, 比較的低い曲げ剛性を示す試験片では AF と PBS の間に多くの気泡を含んでいたと考えられる.

これより, PBS-HAp-AF 複合材料の曲げ剛性は成型温度の影響を受けることがわかった. PBS-HAp-AF 複合材料の曲げ剛性は成型温度 140°C の時, AF に PBS が十分含浸するため, 最大の値を示すが, 成型温度 180°C 以上では, PBS 内部からガスを発生してしまい, そのガスが AF と PBS の間の界面の強度を低下させることにより, 曲げ剛性が低下すると考えられる.

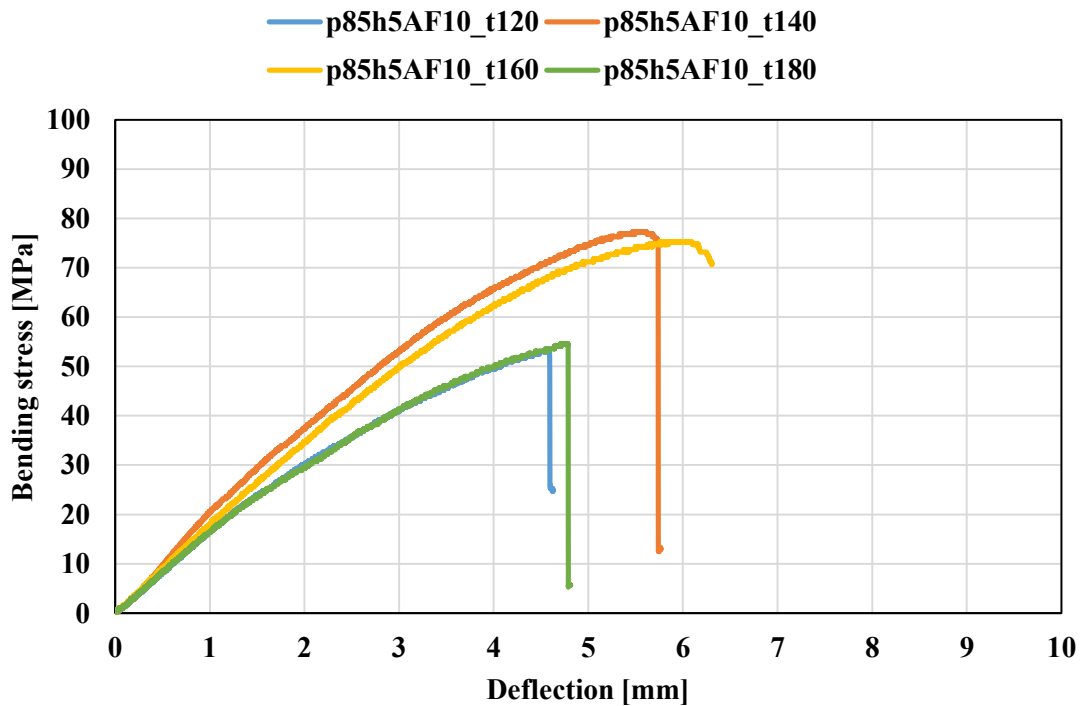


Fig. 4-19 Bending stress-deflection curves of experimentIV.

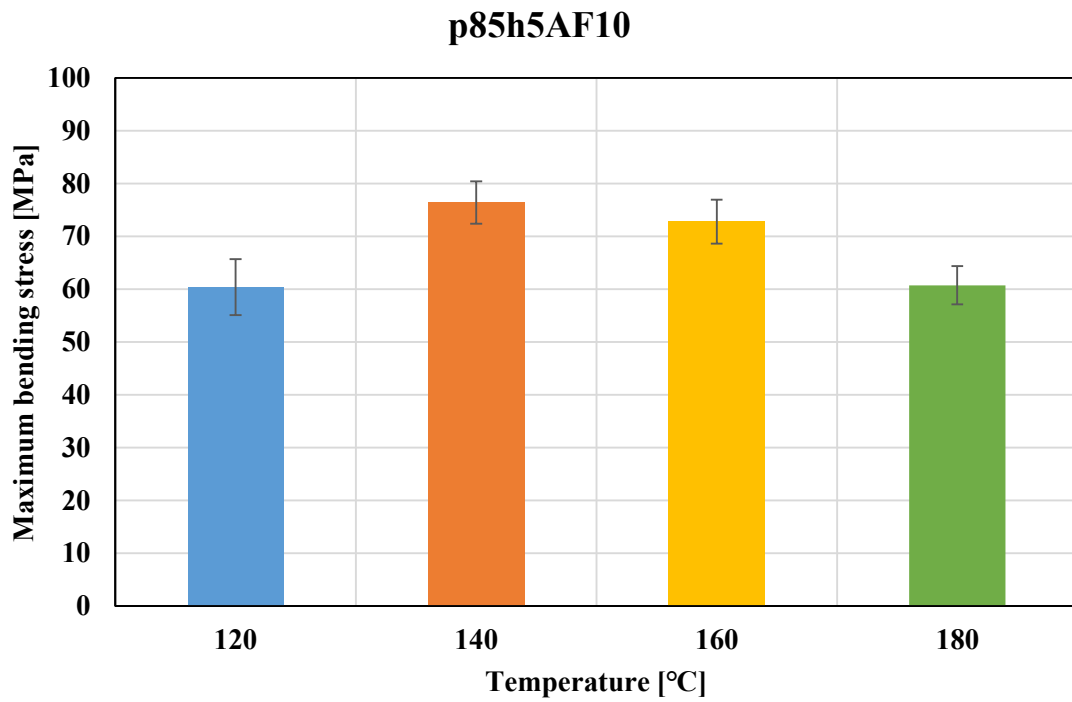


Fig. 4-20 Relation between maximum bending stress and temperature of experimentIV.

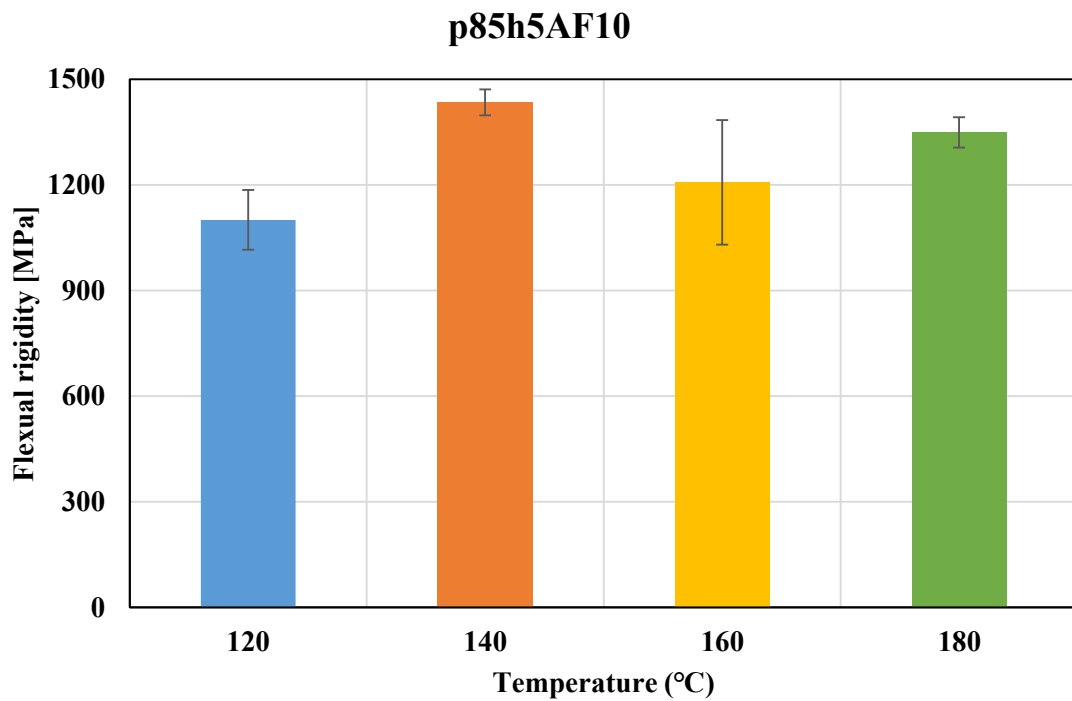


Fig. 4-21 Relation between flexural rigidity and temperature experimentIV.

第6章 結言

本研究では PBS-HAp-AF 複合材料の力学的特性に及ぼす成型温度の影響を調査するために、各種成型温度で PBS, PBS-HAp 複合材料, PBS-AF 複合材料, PBS-HAp-AF 複合材料を成型し、曲げ試験を行った。その結果、以下の知見が得られた。

1. PBS の力学的特性は成型温度の影響を受けない。各種成型温度で成型した PBS の最大曲げ応力及び曲げ剛性に有意な差は認められない。
2. PBS-HAp 複合材料の力学的特性は成型温度の影響を受ける。成型温度が高いほど試験片内部で HAp が均一するため、PBS-HAp 複合材料の最大曲げ応力が高くなると考えられる。また、PBS-HAp 複合材料の曲げ剛性は PBS の曲げ剛性よりも大きく向上する。これは、PBS 内部の HAp 粉末があたかもタルクのように振る舞うためであると考えられ、曲げ剛性が向上するが衝撃強度が低下する。
3. PBS-AF 複合材料の力学的特性は成型温度の影響を受ける。成型温度が高いと AF に PBS が含浸するため、最大曲げ応力が高くなる。しかし、成型温度が高すぎると試験片内部でガスが発生してしまい、そのガスが AF に付着すると AF と PBS の間の界面の強度を低下させてしまうため、最大曲げ応力が小さくなる。また、PBS-AF 複合材料の曲げ剛性は AF と PBS の間の界面強度に大きく依存する。これより、適切な成型温度で PBS-AF 複合材料を成型することで PBS-AF 複合材料の力学的特性を向上させることが出来ると考えられる。
4. PBS-HAp-AF 複合材料の力学的特性は成型温度の影響を受ける。上記より、成型温度を変化させると、HAp の分散の状態と AF への PBS の含浸挙動に変化が生じるため、最大曲げ応力が成型温度によって変化することが分かった。PBS-HAp-AF 複合材料の力学的特性と成型温度の関係から、PBS-HAp-AF 複合材料の力学的特性は HAp の分散の状態よりも、AF への PBS の含浸挙動から大きな影響を受けると考えられる。よって、PBS-HAp-AF 複合材料を適切な成型温度で成型することにより PBS-HAp-AF 複合材料の力学的特性を向上させることが出来る。

以上の結果から PBS-HAp 複合材料の力学的特性に及ぼす成型温度の影響が明らかになった。本実験で得られた PBS-HAp-AF 複合材料の最大曲げ応力は、ヒト腕骨及び頭蓋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] 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).
- [2] 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).
- [3] 立石哲也, 生体力学, 日本機械学会, オーム社, (1991).
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 園田武治, 人の脊椎の強度, 京府医大誌, Vol.71, (1962), pp.659-702.
- [11] 横尾定美, 海綿骨質の圧縮試験, 京府医大誌, Vol.51, (1952), pp.273-276.
- [12] 木村賛, 長骨の強さについて, Society of Biomechanisms Japan (SOBIM) NII-Electronic Library Service, (1973).
- [13] Carter, D.R. & Hayes, W.C., J.Biomech, Vol.9, (1976), pp.27.
- [14] 筏義人, 生分解性高分子, 高分子刊行会, (1994), pp.1-2, 174-180.
- [15] 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.
- [16] 八田博志, 香川豊, セラミックス基複合材料, アグネ承風社, (1990), pp.145-150.
- [17] 辻秀人, ポリ乳酸, 米田出版, (2008), pp.74-92.
- [18] 島村昭治, 宮入裕夫, 複合材料, 実教出版, (1994), pp.91-95.
- [19] D.ハル, 複合材料入門, 培風館, (1984), pp.130-133.
- [20] D.ハル, T.W.クライン, 複合材料入門, (2003), pp.187-191.
- [21] 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).
- [22] 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.
- [23] 片岡一則, 生命材料工学, 裳華房, (1991), pp.103-112.

- [24] 東レ・デュポン株式会社 HP, <http://www.td-net.co.jp/kevlar/index.html>.
- [25] 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.
- [26] 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).
- [27] 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).
- [28] 井手文雄, 界面制御と複合材料の設計, 株式会社 シグマ出版, (1995), pp.135-136
- [29] 中村幸一, ポリプロピレン/タルク複合材料の力学特性に及ぼすポリオレフィン-ポリアクリレートブロックポリマーの添加効果, 日本接着学会誌, vol.42, No.1, (2006).
- [30] D・ハル, 複合材料入門, 株式会社培風館, (1983), pp.23-24.
- [31] 横尾達樹, 紡績型炭素繊維強化熱可塑性複合材料の曲げ特性に及ぼす成型条件の影響—繊維軸方向曲げ特性と含浸挙動—, 材料(J.Soc.Mat.Sci,Japan), Vol42, No.474, pp.311-316, Mar1993