

修士論文

平成 24 年度

HAp 複合繊維強化生分解性樹脂材料の  
力学的特性に関する研究

三重大学大学院工学研究科博士前期課程

機械工学専攻

生体システム工学研究室

鎌田 将司

— 目次 —

<b>第1章 緒言</b> . . . . .	<b>1</b>
<b>第2章 繊維強化プラスチック(FRP)</b> . . . . .	<b>3</b>
2.1 短繊維複合材料の強度 . . . . .	3
2.1.1 複合材料の強度 . . . . .	3
2.1.2 繊維端での応力とひずみ分布 . . . . .	4
2.1.3 繊維引抜き . . . . .	7
2.2 短繊維複合材料の弾性率 . . . . .	8
2.3 短繊維複合材料の靱性 . . . . .	9
2.3.1 界面はく離 . . . . .	9
2.3.2 摩擦すべりと繊維の引抜き抵抗 . . . . .	11
2.3.3 クラックディフレクション . . . . .	12
<b>第3章 生分解性プラスチック</b> . . . . .	<b>13</b>
3.1 医用材料としての生分解性プラスチック . . . . .	13
3.2 生分解性プラスチックの種類 . . . . .	13
3.3 分解形式 . . . . .	14
3.3.1 初期加水分解機構 . . . . .	14
3.3.2 後期加水分解機構 . . . . .	17
3.3.3 種々のパラメータの影響 . . . . .	17
<b>第4章 試験片材料</b> . . . . .	<b>22</b>
4.1 ハイドロキシアパタイト(HAp) . . . . .	22
4.1.1 バイオセラミックス . . . . .	22
4.1.2 ハイドロキシアパタイトとは . . . . .	23
4.1.3 HApの力学的特性 . . . . .	24
4.1.4 HApの化学的性質 . . . . .	25
4.1.5 HApの結晶構造 . . . . .	25
4.2 ポリブチレンサクシネート (PBS) . . . . .	26
4.2.1 ビオノーレの製造法及び構造 . . . . .	26
4.2.2 ビオノーレの成形加工特性 . . . . .	29
4.2.3 ビオノーレの一般的性質 . . . . .	29
4.2.4 ビオノーレの生分解性 . . . . .	30
4.3 ポリ乳酸繊維 (PLAF) . . . . .	31

4.3.1	ポリ乳酸の環境循環と再生サイクル	31
4.3.2	乳酸発酵および重合	31
4.3.3	ポリ乳酸の成形	32
<b>第5章 試験片作製</b>		<b>34</b>
5.1	HApの合成	34
5.2	プラスチックの粉碎	40
5.3	ホットプレス成形	41
5.3.1	試験片作製—実験Ⅰ	41
5.3.2	試験片作製—実験Ⅱ	42
5.4	評価方法	45
5.4.1	三点曲げ試験	45
5.4.2	顕微鏡観察	46
<b>第6章 実験結果・考察</b>		<b>48</b>
6.1	HAp複合による力学特性への影響	48
6.2	実験Ⅰ	49
6.2.1	繊維長さが力学的特性に与える影響	49
6.2.2	繊維量が力学的特性に与える影響	49
6.2.3	SEMによる破断面観察	50
6.2.4	考察—実験Ⅰ	50
6.2	実験Ⅱ	58
6.2.1	複合条件による力学特性への影響	58
6.2.2	SEMによる破断面観察	58
6.2.3	考察—実験Ⅱ	59
<b>第7章 結言</b>		<b>62</b>
<b>参考文献</b>		<b>63</b>
<b>謝辞</b>		<b>65</b>

## 第1章. 緒言

---

近年、交通事故による骨欠損や、高齢化社会に伴う骨疾患者は増加の傾向にある。これらの患者に対して整形外科領域で行なわれている治療法には、自家骨移植や同種骨移植等がある。しかし、自家骨移植は患者自身の健康な部位から欠損部分を補うための骨を採取するため、採取量の制限がある。また、同種骨移植には骨を提供してくれるドナーの不足という問題がある。これらの問題の対策として、チタン合金などの金属材料を骨代替材として用いる治療法がある。しかし、金属材料を骨代替材として患部に置換した場合、生体骨と弾性率の相違により荷重の伝達不良が発生することや、接合部でのズレや剥離、摩耗カスが発生することなどの欠点がある。また、金属が腐食することにより複数回の手術が必要になる可能性がある。このことから、こうした欠点を補う新しい骨代替材の開発が重要である。

そこで新しい骨代替材として注目されているのがハイドロキシアパタイト(以下 HAp)である。HAp はバイオセラミックスの一つであり、生体親和性が良好とされている。さらに、骨誘導性を持ち、骨再生を促進させる特性があるとともに、生体骨と直接接合することができる<sup>[1]-[4]</sup>。しかし、HAp 単体の焼結体の弾性率は骨や歯に近いものの、曲げ強度は緻密骨よりも少し劣り、脆性的な破壊特性を持つため、材料としての適用範囲は狭い。このことから HAp 単体の焼結体を負荷がかかる箇所に骨代替材として使用することは困難であり、そういった箇所には HAp 単体の焼結体の欠点である脆性特性を和らげることが出来る材料と複合させて骨代替材として使用する必要がある。

上記の考えから当研究室では生分解性樹脂に注目した。この生分解性樹脂は微生物が出す酵素により、 $H_2O$  と  $CO_2$  に分解される樹脂である。このことから、土に埋めても微生物により分解され、土の中に残らないプラスチックとして本来地球環境に優しい材料として開発されたものである。この分解が体内でも同様に起こり、安全に分解されると考えられるため、吸収性縫合糸や吸収性骨接合材として医療現場で用いられている。本研究では、主成分に生分解性樹脂の中でも高強度とされるポリブチレンサクシネート(以下 PBS)を、骨誘導能付与に HAp を、強化材としてポリ乳酸繊維(以下 PLAF)を複合した材料の作製を考案した。このように延性特性をもつ生分解性樹脂に HAp を複合させる材料設計とすることで、PBS に骨誘導性を持たせるとともに HAp 単体の焼結体の欠点であった脆性特性を和らげることが出来る。また、この複合材料は体内に埋入後、樹脂の分解と共に HAp の骨誘導性により骨再生が開始され、最終的には新生骨のみが残ると考えられる。

本研究では、HAp を複合した生分解性樹脂の更なる力学的特性の向上を目的とした。そこで、一つ目の実験として試験片の強化材である繊維に着目し、繊維効果を最大限に発現させるために 30mm の試験片に対して 30mm の長繊維を採用して、繊維複合の方向を一定に制御した一軸配向材を作製した。また、二つ目の実験として HAp の脆性的な特性を複合条件を変更させることによって和らげる方法として、PBS と HAp の複合材を PBS 単体の材料で挟み込み、傾斜機能を付与した層状の試験片を作製した。そして、これらの試験片に対して三点曲げ試験を実施し、力学的特性の評価を行った。

## 第2章. 繊維強化プラスチック (FRP)

プラスチックは軽量ではあるが、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。本研究では短繊維を使用したため、短繊維強化プラスチックを中心に複合材料の強度、弾性率、靱性について述べる。

### 2.1 短繊維複合材料の強度

#### 2.1.1 複合材料の強度<sup>[5]</sup>

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

$$\sigma_c^* = \sigma_f^* V_f + \sigma_m (1 - V_f) \quad (2.1)$$

( $\sigma_c$  : 複合材料全体の引張強度,  $\sigma_f$  : 繊維の引張強度,

$\sigma_m$  : マトリックスの引張応力,  $V_f$  : 繊維の体積含有率)

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

2.1.2 繊維端での応力とひずみ分布<sup>[6]</sup>

この節では、単位繊維に加わる引張応力およびせん断応力について考える。Fig.2.1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.2.2(a)はマトリックスのみの場合で、このときは格子目で分かるようにひずみが均一に分布している。しかし繊維が入ると、繊維の方が弾性率は大きいので、それに引張られてFig.2.2(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 $\tau$ は繊維両端で最大で、中央に寄るほど小さい。

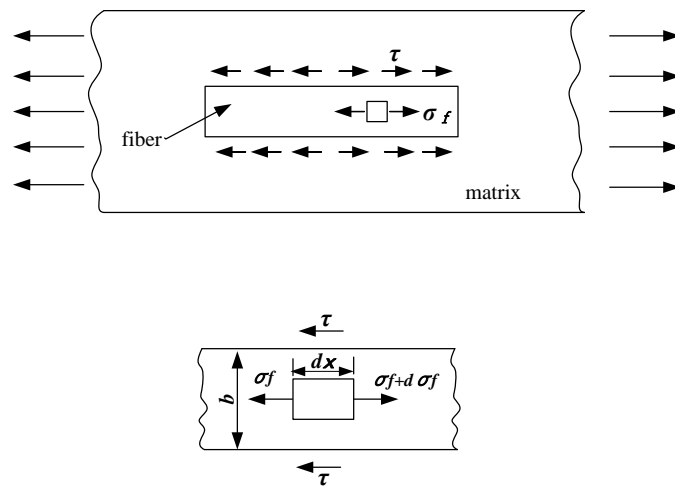


Fig.2.1 Short fiber reinforcement

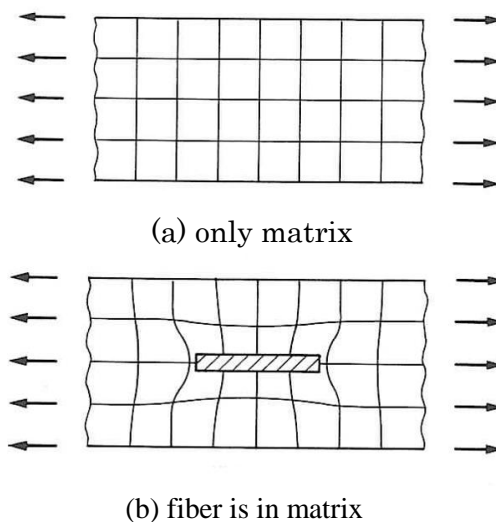


Fig.2.2 Strain distribution

また Fig.2.1 より  $\tau$  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，

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

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

( $\sigma_f$ : 繊維に加わる引張応力,  $b$ : 繊維の幅)

となる． $\sigma_f$  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  $\sigma_f$  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.2.3 のようになる． $\tau$  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  $\sigma_f$  のみを考えればよい．しかし短繊維強化では， $\sigma_f$  の他に  $\tau$  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， $\sigma_f$  が繊維の引張強度に達する前に， $\tau$  が界面のせん断強度に達してはく離を生じてしまう．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う．

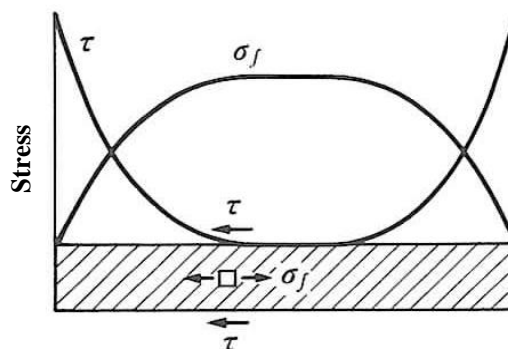


Fig.2.3 Distribution of  $\sigma_f$  and  $\tau$



そこで、繊維の必要な長さについて考えてみる。Fig.2.4(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  $\sigma_{fmax}$  (繊維中央の  $\sigma_f$ ) と  $\tau_y$  (せん断降伏点) との関係は、

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

$$\therefore \sigma_{fmax} = \frac{\tau_y l}{r} \quad (2.5)$$

すなわち、 $\sigma_{fmax}$  が  $\sigma_f^*$  (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、 $\sigma_f$  の分布は Fig.2.4(b) のようになる。この場合、十分に荷重分担していない繊維端の領域は長さ  $l_c/2$  である。

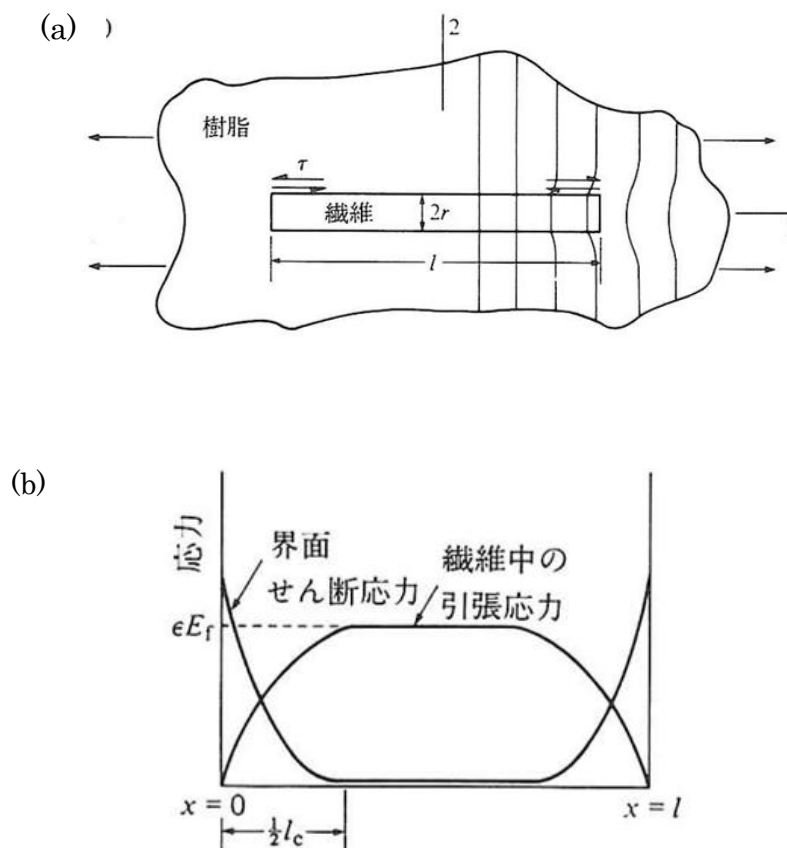


Fig.2.4 Distribution of  $\sigma_f$  ( $l > l_c$ )

2.1.3 繊維引抜き<sup>[7]</sup>

繊維はく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、はく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.2.4(a)に示したような荷重を受ける繊維を考える。はく離はせん断応力の大きい繊維端に発生し、繊維方向に広がる。摩擦力は依然として作用し続けるので、繊維への応力伝達が行われる。摩擦力を一定とすれば、繊維の荷重は次式のように繊維端より直線的に増加する。

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

ただし、 $\tau$ は界面の摩擦応力、 $\sigma$ は引張応力である。この増加率は、Fig.2.5に模式的に示すように、破損を生じない弾性的の場合 fig.2.4(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  $l < l_c$ の短繊維に対しては、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 はく離エネルギー

単一繊維長さ  $x$  にわたってはく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

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

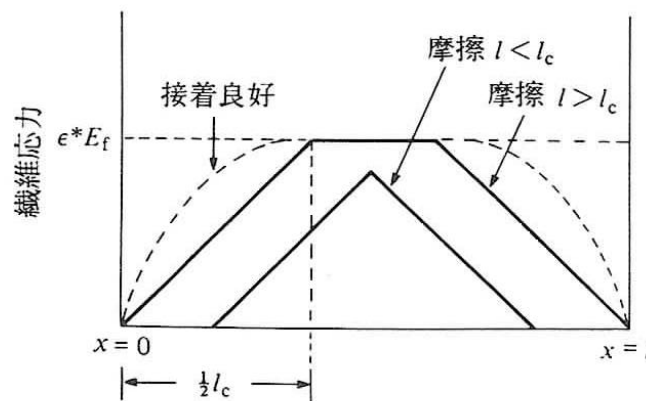


Fig.2.5 Tensile stress of fiber produced by Frictional force

## 2.2 短繊維複合材料の弾性率<sup>[8]</sup>

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

$$\varepsilon_f = \varepsilon_m = \varepsilon_c \quad (\varepsilon_c : \text{複合材料全体のひずみ}) \quad (2.10)$$

であり、各材料は弾性限内にあるとすると

$$\sigma_f = E_f \varepsilon_f = E_f \varepsilon_c, \quad \sigma_m = E_m \varepsilon_m = E_m \varepsilon_c, \quad \sigma_c = E_c \varepsilon_c \quad (2.11)$$

( $\sigma_c$  : 複合材料の引張応力,  $\sigma_f$  : 繊維の引張応力,  $\sigma_m$  : マトリックスの引張応力)

$E_c$  : 複合材料の弾性率,  $E_m$  : マトリックスの弾性率)

であるので、全荷重  $P_c$  は、

$$\begin{aligned} P_c &= P_f + P_m = \sigma_f A_f + \sigma_m A_m = (E_f A_f + E_m A_m) \varepsilon_c \\ &= E_L A_c \varepsilon_c \end{aligned} \quad (2.12)$$

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

$P_f$  : 繊維にかかる荷重,  $P_m$  : マトリックスにかかる荷重,  $E_L$  : 繊維方向弾性率) で表わされ、引張荷重の分担は両構成部の伸張剛性に比例し、繊維方向弾性率  $E_L$  は次式で表わされる。

$$E_L = E_f (A_f / A_c) + E_m (A_m / A_c) = E_f V_f + E_m (1 - V_f) \quad (2.13)$$

この式は弾性率の複合則と呼ばれる。

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

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

$$E_c = \eta_l E_f V_f + E_m (1 - V_f) \quad (2.14)$$

Cox(1952)は  $\eta_l$  に対し次式を導いた。

$$\eta_l = 1 - \left( \tanh \frac{1}{2} \beta l \right) \bigg/ \frac{1}{2} \beta l \quad (2.15)$$

ここで、 $\beta$  は以下のように与えられる。

$$\beta = \left\{ \frac{2G_m}{E_f r^2 \ln(R/r)} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.16)$$

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

## 2.3 短繊維複合材料の靱性

### 2.3.1 界面はく離<sup>[9]</sup>

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、界面ではく離を生じさせる。また界面ではく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、はく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、短繊維の配列された Fig.2.6 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はく離し、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はく離をうけるときの仕事量は次式のように示される。

$$\Delta U = 2\pi r x_0 G_{ic} \quad (2.17)$$

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

$$G_{cd} = \int_0^{l/2} \frac{N dx_0}{l/2} 2\pi r x_0 G_{ic} \quad (2.18)$$

ここで  $N$  は繊維の体積含有率  $V_f$  に関するもので、 $N$  は

$$N = \frac{V_f}{\pi r^2} \quad (2.19)$$

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

$$G_{cd} = \frac{4\pi r V_f G_{ic} l^2}{\pi r^2 l} \frac{1}{8} \quad (2.20)$$

となり、上式を整理すると  $G_{cd}$  は

$$G_{cd} = V_f s G_{ic} \quad (2.21)$$

となる。

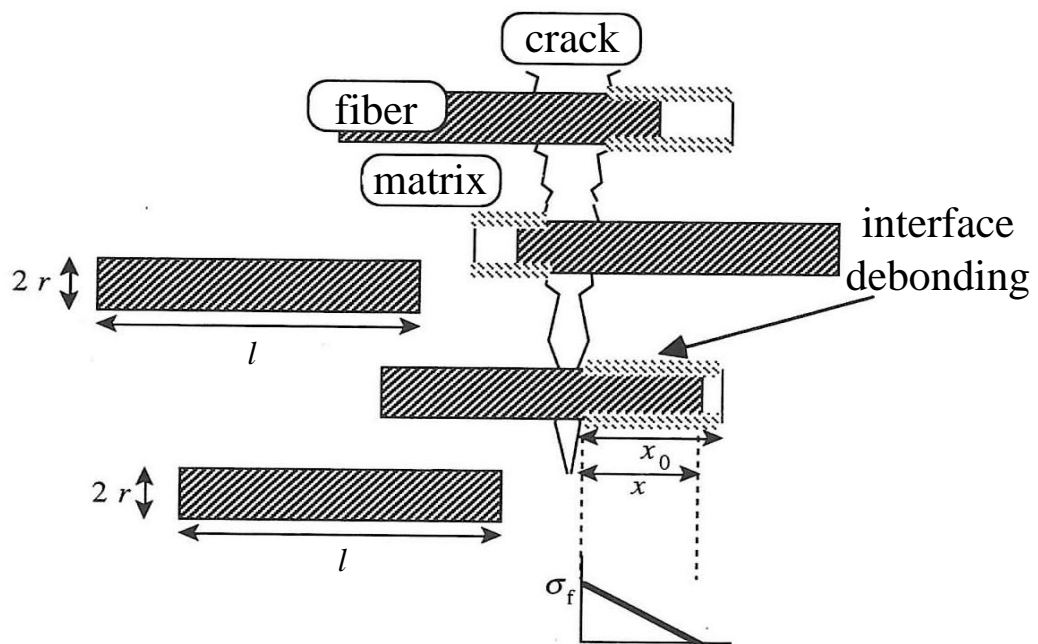


Fig.2.6 Interface debonding and pull-out of fiber

### 2.3.2 摩擦すべりと繊維の引抜き抵抗<sup>[9]</sup>

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

引抜きに関する仕事量、2.3.1 項で取り扱ったと同じ手法により計算することができる。まず埋没している繊維長さを  $x$  として、微小長さ  $dx$  が引抜かれることを考えると、それに伴って生じる界面での破壊による仕事量  $\Delta U$  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。

$$dU = (2\pi r x \tau) dx \quad (2.22)$$

ここで  $\tau$  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。

$$\Delta U = \int_0^{x_0} 2\pi r x \tau dx = \pi r x_0^2 \tau \quad (2.23)$$

つぎに、式(2.18)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。

$$G_{cp} = \int_0^{l/2} \frac{2N dx_0}{l} \pi r x_0^2 \tau \quad (2.24)$$

ここで、上式の  $N$  に式(2.19)の関係を適用すると式(2.24)はさらに簡単化され、次式のように求められる。

$$G_{cp} = V_f s^2 r \tau / 3 \quad (2.25)$$

### 2.3.3 クラックディフレクション<sup>[10]</sup>

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.2.7に短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。

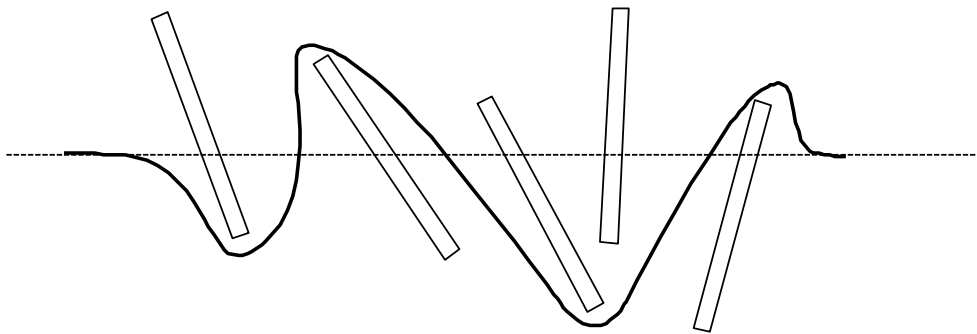


Fig.2.7 The type of Stick-shaped grain



## 第3章 生分解性プラスチック

### 3.1 医用材料としての生分解性プラスチック

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プラスチックの研究・開発が行われてきた。そしてある一部の生分解性プラスチックについては、動物の体内において安全に分解することが認められている。

しかし、医用材料を生体との相互作用面からみた場合、最も重要な要件は生体組織と医用材料との間で異物反応を起こさないことである。生体は、自己以外の人工材料の侵入に対しては、その防御作用として常に異物炎症反応を引き起こし、これを排除しようとするとともに、侵入部位の修復を図ろうとする性質がある。このため、長期間にわたって生体内に埋入された人工材料はその材料が生体内に存続する限り、生体との炎症反応は発生し続けるので、組織治癒は進まず、いつかは問題が起こってくることになる<sup>[11]</sup>。また、生体器官の多くは、自己修復能力を有しているので、損傷が回復するまでの間だけその手助けをし、あとはすみやかに分解吸収されるものが医用材料として理想的であるといえることができる。

このようなことから、埋入初期だけ生体内に存在し、生体器官が修復された時点で分解吸収される生分解性プラスチック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、生分解性プラスチックに要求される最も重要な要件は、埋入初期だけではなく、その分解生成物も生体に対して安全でなくてはならないことである。本章では、現在実際に医用材料として用いられている、あるいは用いることができると考えられる生分解性プラスチック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。

### 3.2 生分解性プラスチックの種類

生分解性プラスチック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。生分解性プラスチックが、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、プラスチック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<sup>[12]</sup>。さらに合成



高分子は、芳香族と脂肪族に分けることができる。芳香族化合物は分子内に炭素原子の環状配列（ベンゼン環）を有し、環状（不）飽和有機化合物と呼ばれる。その代表例としてフェノールやトルエン等があるが、これらは生体に対する毒性が非常に強いため、芳香族化合物を生体材料として使用することはできない。一方で、脂肪族化合物は、その分子内にベンゼン環を持たず、鎖式（不）飽和有機化合物と呼ばれる。これらは一般的に生体攻撃性が低く、脂肪族ポリエステルであるPGAやポリ乳酸（以下PLAと表記）は実際に臨床において使用されている。Table3.1に現在医用材料として使用されている生体吸収性材料を示す<sup>[11]</sup>。同Table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。

Table3.1 type of bioabsorbable materials

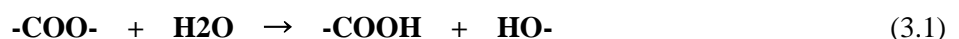
天然高分子		合成高分子
タンパク質	多糖	
コラーゲン(天然, 再生) ゼラチン(架橋体) フィブリン アルブミン	セルロース(酸化物) デンプン(架橋体) キチン キトサン ヒアルロン酸(架橋体)	ポリグリコール酸 ポリ乳酸(L体, DL体) 同上共重合体 グリコール酸-カーボネート共重合体 ポリジオキサノン シアノアクリレート重合体 合成ポリペプチド

### 3.3 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。

#### 3.3.1 初期加水分解機構<sup>[13]</sup>

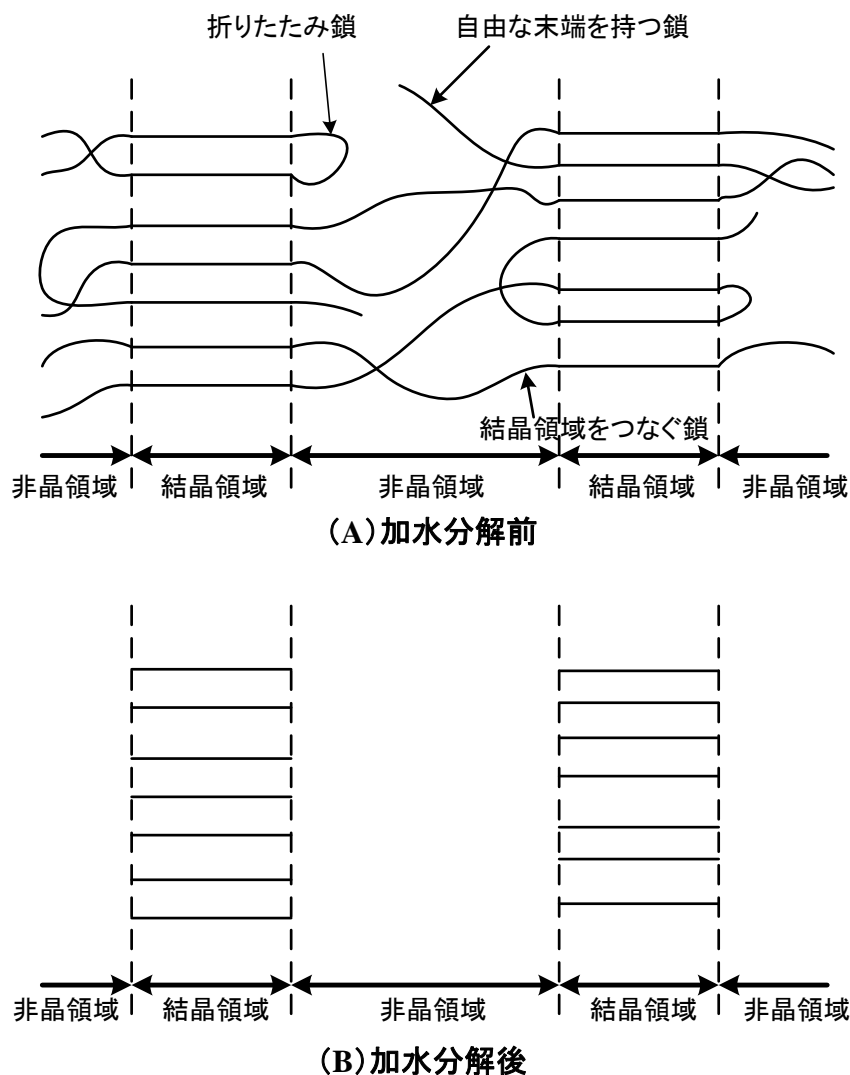
生分解性樹脂は、出発原料を脱水縮合重合することにより合成できる。その逆反応は、次式に示すように、エステル結合の加水分解反応になる。



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

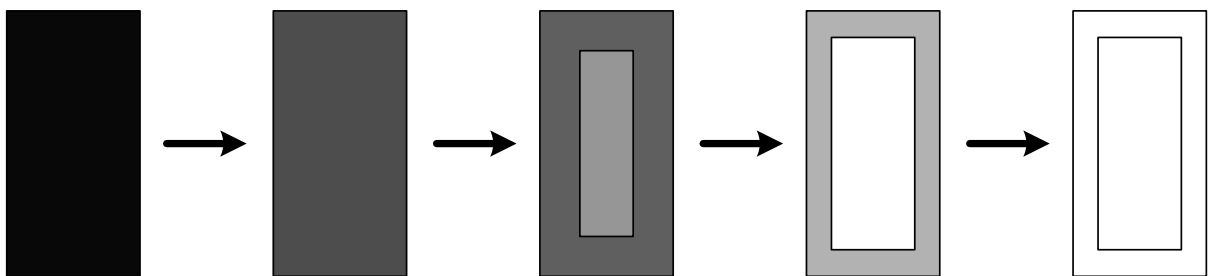
合、エステル結合の切断のされやすさは分子内での位置、すなわち分子の真ん中にあるのか、端にあるのかには依存しない。しかし、分子の末端付近にあるエステル結合のほうが分解されやすいという報告はある。

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.3.1 を示す。結晶領域の分子鎖は秩序正しく並んでいるため、その内部に分解に必要な水が拡散できない。そのため、結晶領域内にある分子鎖のエステル結合は切断されない。ただ結晶領域の分子鎖のエステル結合は、加水分解されないだけでなく、結晶領域の表面近くのエステル結合が切断されることにより、加水分解が進む。これに対して、分子配列の秩序性の低い非晶領域内への水の拡散は容易であり、そこに存在するエステル結合は容易に切断される。結果として、非晶領域の分子鎖が優先的に分解され、結晶領域内の分子鎖が残存することになる。

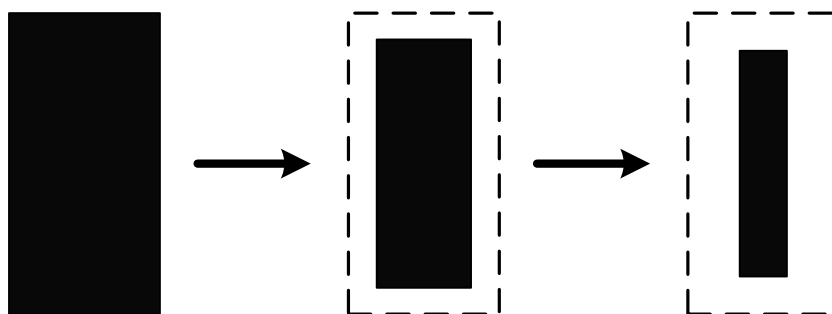


**Fig.3.1 Degradative mechanism of crystallized resin**

塊状分解機構で加水分解が進む場合、まず分子量低下が誘導期間なく起こる。分子量の高い樹脂は水に溶けないが、分子量が低下し、一定の臨界値を下回ったオリゴマーは水に溶けるようになる。それらは材料外に溶け出すため重量が低下する。すなわち、塊状分解機構では、分子量の低下が先に起こるが重量が低下しない期間が存在する。要するに、分子量変化に誘導期間はないが、重量低下に誘導期間がある場合に、塊状分解機構で分解しているということになる。また、塊状加水分解の特殊なパターンとして、「内部加速塊状分解」がフランスの Vert らにより報告されている。これは、ポリ乳酸系樹脂に関しては、2mm を超える場合に報告されている分解機構である。Fig.3.2 にその機構を示す。これは色の淡い部分ほど分子量が低下していることを示している。この図のように、最初の段階では、塊状分解機構と同様に材料全体が均一に加水分解されて分子量が低下する。しかし、さらに加水分解が進んで、材料内部に比較的分子量の低い水溶性のオリゴマーやモノマーが生成する段階にくると違いが出てくる。表面近くに存在するオリゴマーやモノマーは、容易に外部に拡散できるが、中心部のものは材料が厚いために、外部に拡散することが難しくなる。オリゴマーやモノマーは加水分解を速くする触媒効果（自己触媒効果）をもつが、これらの濃度が中心部ほど高くなる。結果として、材料の中心部において加水分解が促進される。最後の段階では、内部は分子量が低く液状化するのに対して、外殻は分子量が高く、固い固体状態のままとなる。そして外部の一部に亀裂が入ると、そこから液状化した内容物（分解生成物）が外部に放出されて外殻だけが残る。



**Fig.3.2 Mechanism of inner accelerating bulk degradation**



**Fig.3.3 Mechanism of surface degradation**

材料レベルでの分解機構としては、塊状分解機構の他に、アルカリ分解や酵素分解の際にみられる「表面分解機構」がある。そのモデルを Fig.3.4 に示す。アルカリや酵素は、材料の内部に入っていくことができないため、材料表面の分解が、内部の分解と比較して促進される。材料内部と比較して、分解速度が著しく高いために、材料の表面のみで分解が進んでいるように見える。基本的に、材料レベルでの分解機構は、「水の材料内部への拡散速度」と「材料の分解速度」の大小関係で決定される。したがって、

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

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

### 3.3.2 後期加水分解

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

そこで辻らは、人工的に残存結晶領域を作製したポリ乳酸樹脂を使用して、種々の条件下で残存結晶領域を加水分解することで、後期分解機構の分解速度を検討した。Fig.3.4 にその結果を示す。ポリマーである樹脂がモノマーである乳酸に分解されるまでに要する時間は、37°Cのリン酸緩衝液中で 1900 日、50°Cでは 360 日、70°Cでは 120 日、97°Cでは 14 日となった。生体材料として、体内での使用を考えた場合、マクロファージ（アメーバ状の白血球の一種で、体内の異物を取り込んで処理する）などの貪食作用に曝されないとすると、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。

### 3.3.3 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 Table.3.2 に示す。なお、ここでは、外部要因として、温度と酸・アルカリの影響についてのみ記述するものとする。

#### (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。

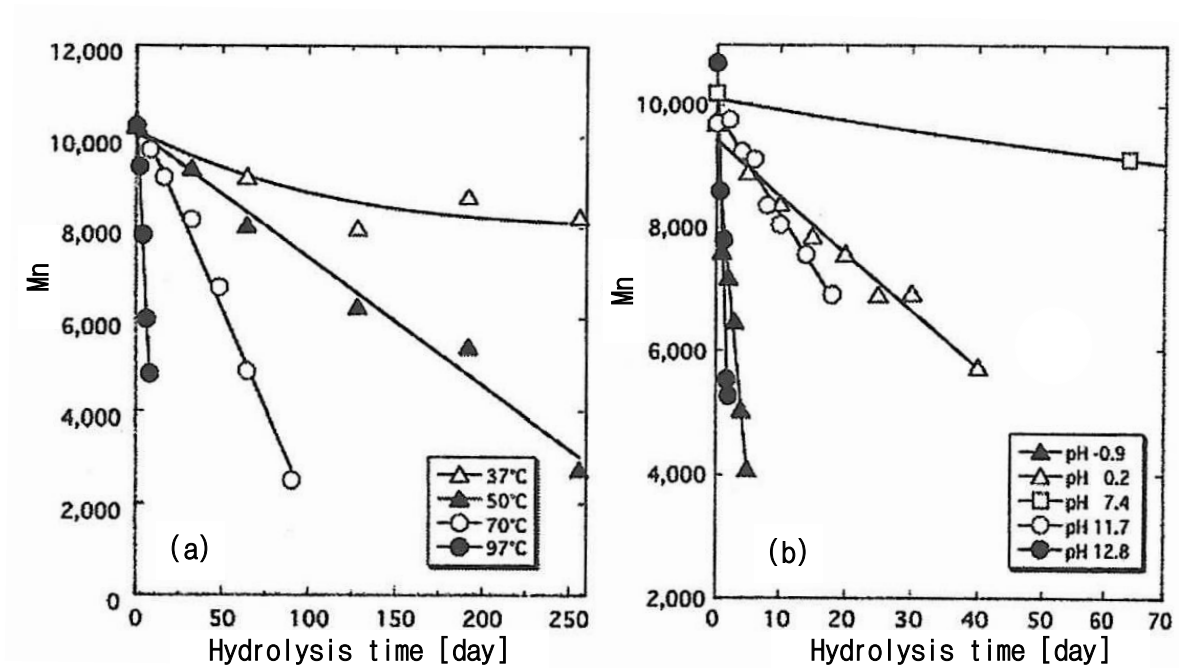


Fig.3.4 Relationship between hydrolysis time and number average molecular weight

Table.3.2 Type of external and internal element

内部要因			外部要因
1.分子構造	2.高次構造	3.材料形態	4.材料以外の要因
① 分子量	① 結晶化度	① 形状	① 温度
② 立体規則性・光学純度・分布	② 結晶厚	② サイズ	② pH
③ コモノマー構造・組成・分布	③ 球晶サイズ・モルホロジー	③ 多孔化	③ 溶質の種類と濃度
④ 末端基	④ 配向度		④ 酵素の種類と濃度
⑤ 分岐	⑤ 複合化		⑤ 微生物の種類・密度・培養環境
⑥ 架橋度			⑥ 応力

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.3.参照)。酸、アルカリおよび酵素といった触媒分子は、樹脂材料の表面でのみ働くことができる。その結果、Fig.3.3 に示すように材料内部は初期状態のまま、表面から薄皮を剥ぐように分解されて薄くなる。

生分解性樹脂の加水分解に影響を与えると考えられる要因は上に示した外部要因だけではなく、Table.3.2にあるように内部要因がある。同 Table に示す以外にも多くの内部要因があり、各要因もさらに細かい要因に分けることができる。この中で、特に分解速度を大きく左右する要因としては、分子量、結晶化度、結晶厚がある。以下にその概略を示す。

#### (iii) 分子量の影響

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

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

脂肪族ポリエステル末端基は、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.3.5 参照)。このことが以下の3つの効果を非晶領域で引き起こす。

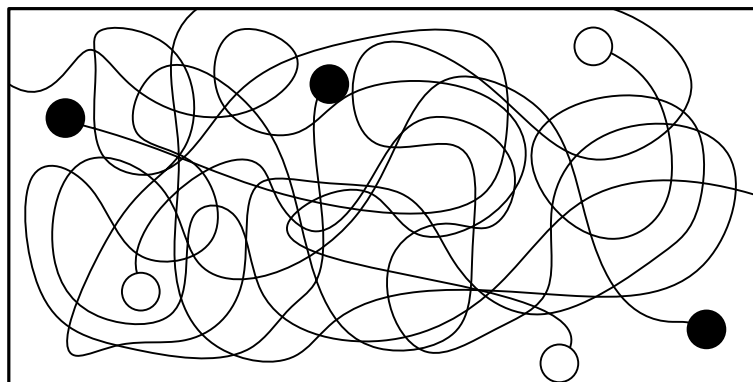
- ・ 自己触媒効果をもつ末端カルボキシル基の濃度が上昇する。
- ・ 末端基が高密度に存在するため、分子鎖の充填状態が疎になり、水分子の拡散速度と濃度が高くなる。
- ・ 親水性の末端基の濃度が高くなるため、水分子の拡散速度と濃度が高くなる。

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

## (v) 結晶厚の影響

通常、結晶厚に連動して結晶化度が変化するため、その影響で初期の加水分解速度に影響を与える。結晶厚の直接的な影響は、加水分解の後期において強く出る。分解開始時の結晶厚が大きいと、分解後期に残存する結晶領域も厚くなる。Fig.3.4 でいうと、スタート時の分子量が高いということになる。そのため、完全に加水分解するためには、長い期間が必要になる。

非晶化状態



結晶化状態

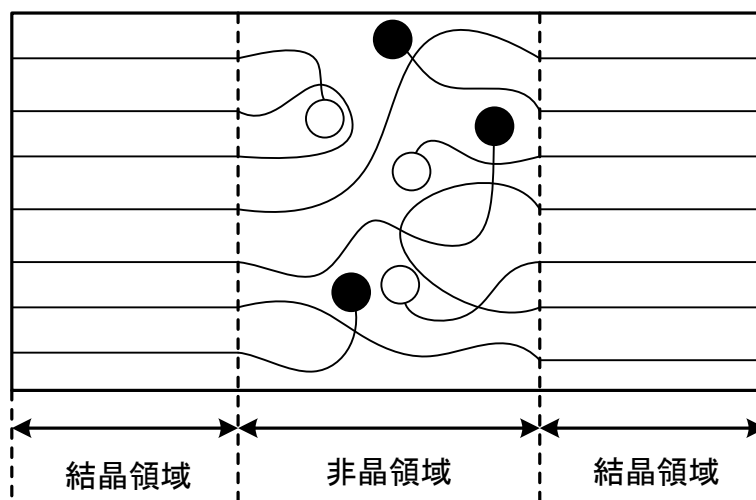


Fig.3.5 Structure model of amorphous and crystal



## 第4章. 試験片材料

---

本研究では、セラミックス材料の中でも代表的なバイオセラミックスに分類されるハイドロキシアパタイトを研究の対象とした。また、生分解性プラスチックには、その中でも比較的強度を持つとされているポリブチレンサクシネートを使用し、強化材としてポリ乳酸繊維を使用した。以下にハイドロキシアパタイトおよびバイオセラミックス、ポリブチレンサクシネートとポリ乳酸繊維について述べる。

### 4.1 ハイドロキシアパタイト (HAp)

#### 4.1.1 バイオセラミックス<sup>[12]</sup>

バイオセラミックス (bioceramics) のバイオ (bio) とは、生 (life)、生物の意味であり、ライフサイエンス、バイオマテリアル、バイオテクノロジー関連のセラミックスと言う意味である。また“セラミックス”とは、単結晶、焼結体、ガラス、多孔体などの無機材料と言う意味である。

バイオセラミックスには、「生体関連セラミックス」と「生化学関連セラミックス」の2種類がある。生体関連セラミックスは生体内に埋入あるいは貼付するなどして使用されるインプラントセラミックスと呼ばれるもので、生体の機能を回復または増強させるために用いられるセラミックスである。生化学関連セラミックスは、バイオリクター用固定化酵素担体、生体分離・精製用多孔質セラミックス、分析・分離用の多孔質セラミックスのカラム等として、現在利用されている。

生体関連セラミックス (インプラントセラミックス) は、「バイオアクティブセラミックス (bioactive-ceramics)」と「バイオイナートセラミックス (bioinert-ceramics)」とに分類される。バイオアクティブセラミックスは、生体内に埋入されると体液と反応して表面にハイドロキシアパタイトを析出させ、これによって生体親和性が高まるという性質を持っている。また、バイオイナートセラミックスは、生体内では不活性で表面に薄い一層の結合組織を形成する。

Table 4.1 にバイオアクティブセラミックスとバイオイナートセラミックスの主な例をあげる。

Table 4.1 Example of Bioactive-ceramics and Bioinert-ceramics

<b>Bioactive-Ceramics</b>	
Hhydroxyapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
TCP (tricalcium phosphate)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Bio-glass	$\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$
Calcium phosphate crystallized glass	$\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$
<b>Bioinert-ceramics</b>	
Alumina	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Zirconia	$\text{ZrO}_2$
Carbon	C

#### 4.1.2 ハイドロキシアパタイトとは<sup>[10]</sup>

アパタイトとは、 $\text{A}_{10}(\text{MO}_4)_6\text{X}_2$ の組成を持つ鉱物の総称である。A,M,Xの各サイトには次のような元素またはイオンが入る。

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

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

X = F,OH,Cl,O 空隙 etc.

その中でも、A,M,Xの各サイトに、A=Ca, M=P, X=OHが入ったものを、ハイドロキシアパタイト (HAp) と言う。HApは生体骨と直接接合するバイオアクティブセラミックスであり、軟組織 (皮膚等)とも良好な親和性を持つ。HApは生体との関係がとても深く、生体の硬組織中に多く含まれる。たとえば骨の場合、繊維性タンパクのコラーゲンと約65%の水酸化アパタイトとの複合体であり<sup>[14]</sup>、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  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 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。

### 4.1.3 HAp の力学的特性

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

Table 4.2 に各種バイオセラミックスと骨、歯の力学的性質を示す。

Table 4.2 The mechanical character of bioceramics, bone and tooth

Properties	Bending strength (MPa)	Compressive strength (MPa)	Elastic modulus (GPa)	$K_{IC}$ (MPa $\cdot$ m <sup>1/2</sup> )
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	—

#### 4.1.4 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、 $\text{Ca}^{2+}$ の代わりに、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ などの公害金属イオンや、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 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。

#### 4.1.5 HAp の結晶構造

HAp は空間群  $P6_3/m$  で六方晶系に属し、格子定数は  $a=9.43$ 、 $c=6.88$  である。結晶構造を Fig.4.1 に示す。 $\text{Ca}^{2+}$ 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 Ca(1) (Columnar Ca) で移動しやすい。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 Ca(2) (Screw axis Ca) である。 $\text{PO}_4^{3-}$ 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  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{PO}_4^{3-}$  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。

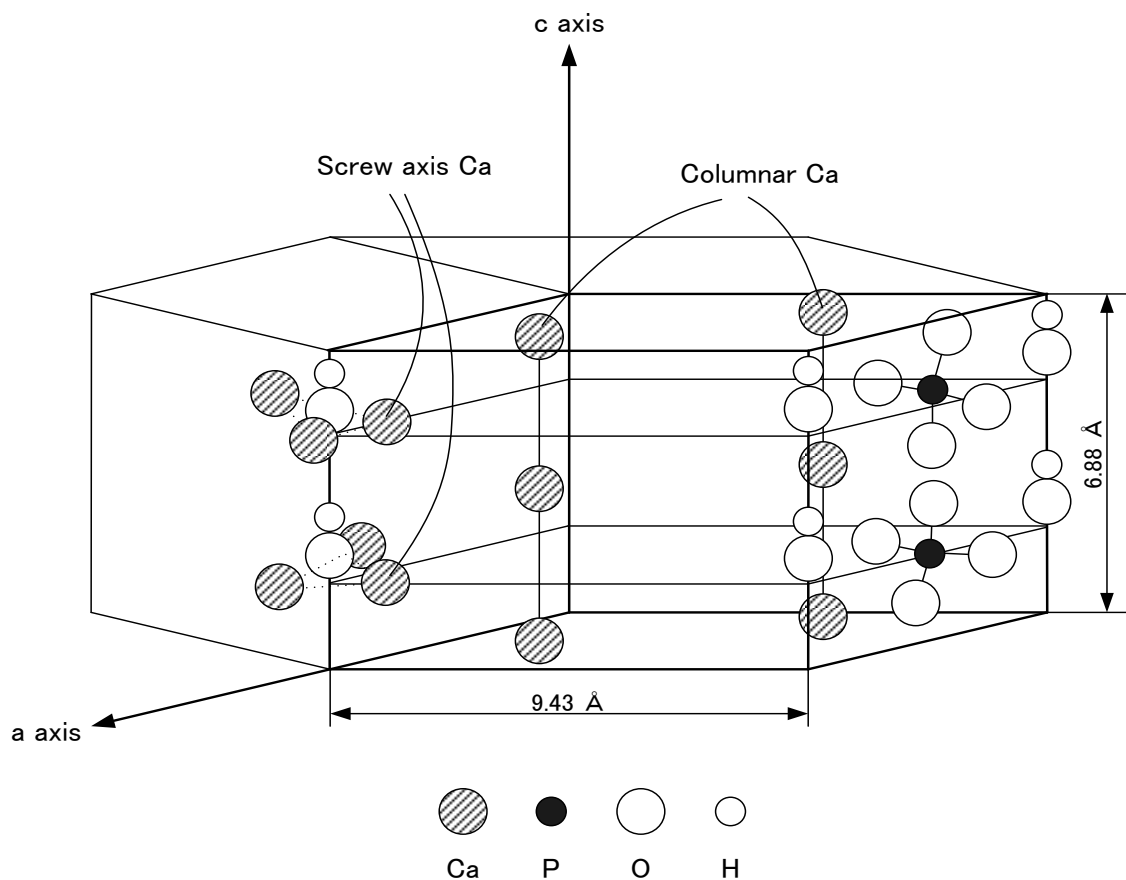


Fig.4.1 HAp's crystal structure

## 4.2 ポリブチレンサクシネート(PBS)<sup>[12]</sup>

本論で使用したポリブチレンサクシネートには昭和電工社製「ビオノーレ」を使用した。

### 4.2.1 ビオノーレの製造法及び構造

これまでに工業的規模レベルで生産されている脂肪族ポリエステルとその製造法は、開環重合法によるポリカプロラク톤(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.4.2)(Fig.4.3)。

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

脂肪族ポリエステル「ビオノーレ」については、幾多の技術障壁を乗り越えることにより、分子量を画期的に増大させ、かつ分子量を自由自在に調節し、分子量分布も制御できる技術を確立された。ビオノーレは、主としてグリコールと脂肪族ジカルボン酸とから構成されている。融点が90~120℃とポリエチレン並みに比較的高く、成型加工性とポリマー物性のバランスのよい代表例は、Polyethylene succinate系(PESU系、#6000シリーズ)、Polybutylene succinate系(PBSU系、#10000シリーズ)及びPBSUとアジピン酸のような他モノマーの共重合体系(#2000及び#3000シリーズ)などである(Fig.4.4)(Table4.3)。

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。

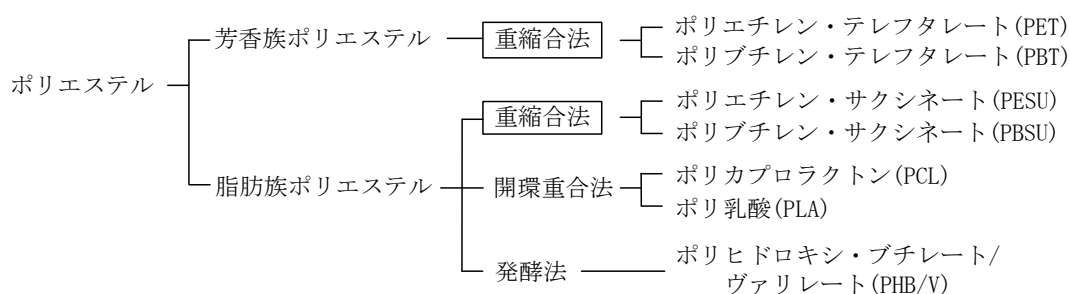
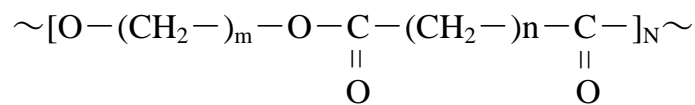
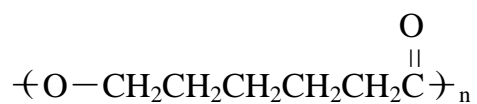


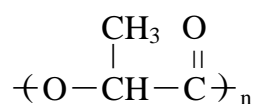
Fig.4.2 Thermoplastic polyester industrial-scale production method



Polyethylene succinate, Polybutylene succinate

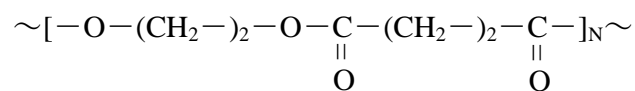


Polycaprolactone

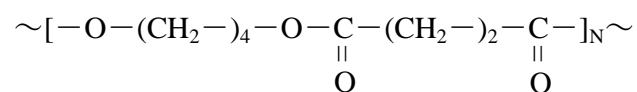


PLA

Fig.4.3 Thermoplastic polyester industrial-scale production method



PESU



PBSU

Fig.4.4 Representative examples of aliphatic polyester “bionole”

Table4.3 Basic resin grade of “bionole”

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 <sup>3</sup> )	1.26 1.26	1.24	1.23	1.32
Yield strength (kg/cm <sup>3</sup> )	336 346	270	172	209
Elongation (%)	560 360	710	860	170
Bending modulus (kg/cm <sup>3</sup> )	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 <sup>a)</sup>				
Heat compost	○	◎	◎	◎
Humid soil	○	○	◎	◎
SW	△	○	◎	△
Active sludge(aerobic)	△	△	○	◎

注a) ◎：速い，○：普通，△：遅い

上記の測定値は，主にプレス・フィルムによるもので，保証値ではない

#### 4.2.2 ビオノーレの成型加工特性

脂肪族ポリエステル「ビオノーレ」のペレットは、空気中で速やかに吸湿して約 0.4 重量%の水分を含有するが、一方温度 70~90℃・約 3 時間の真空乾燥、又は除湿空気の熱風乾燥で容易に乾燥できる。ペレットは、乾燥されて後に、通常アルミ箔・ポリエチレン・ラミネートの紙袋中に 20kg/袋が充填されて出荷される。成型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、ポリエチレンの成型機械がそのまま使用できることが多い。成型機の樹脂置換は、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。成型温度は、通常 160~200℃、ただし管理された条件下では 140~240℃であり、射出、押出、中空、発泡等の成型加工をすることができる。

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

#### 4.2.3 ビオノーレの一般的性質

脂肪族ポリエステル「ビオノーレ」の一般的性質は、密度 1.2~1.3、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(Table4.3)から判断すると、ポリエチレンよりも芳香族ポリエステルの PET に類似している。一方、融点がポリエチレンと同等でその加工機械でインフレーション・フィルム成形とヒートシールができることから見ると、ポリエチレンに成型加工性が類似してもいる。端的に言えば、ビオノーレは、ポリエチレンの成型加工性と PET・PBT の物性の一部を合わせ持った独自の個性を有する新素材である。

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

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



#### 4.2.4 ビオノーレの生分解性

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

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

### 4.3 ポリ乳酸繊維(PLAF)<sup>[12]</sup>

ポリ乳酸樹脂は、生分解性樹脂のなかで最も歴史が長く、また最も実用化が進んでいる樹脂材料である。医療分野においても、生分解性樹脂として最も早い時期から手術用の縫合糸として採用されており、生体に対する安全性は確立されている。本研究では、複合材の繊維強化材として2種類のポリ乳酸繊維を使用した。東レ(株)製エコディア:L101は、短繊維強化材を作製するために5mm長さのチョップドファイバーを使用した。また、ユニチカ(株)製テラマック:84T36-C10は、長繊維一軸配向材を作製するために使用した。

#### 4.3.1 ポリ乳酸の環境循環と再生サイクル

乳酸は、食品分野に広く用いられている有機酸のひとつであるが、水酸基とカルボキシル基を有する二官能性物質であり、分子間の脱水縮合反応により重合する。ポリ乳酸は、これまで、医用材料を中心にその分解性および安全性より、生体内吸収性材料として縫合糸や骨接合材として応用されてきた。この乳酸間の結合も他の脂肪族エステル結合と同様に自然環境下で切断され、乳酸に還元される。さらに乳酸は、土中の微生物の代謝反応により、炭酸ガスと水に分解され、再び太陽エネルギーを利用し、植物の光合成と乳酸発酵により乳酸へ変換される(Fig.4.5)。このように乳酸系材料は、自然環境で再生可能な植物原料より得られる発酵乳酸を原料としていることが大きな特徴であり、化石資源を原料としない環境保全型プラスチックである。さらに、ポリ乳酸はそれ自身が乳酸資源であり、成形品から再び熱処理により重合モノマーであるラクチド、あるいはアルカリ処理により乳酸に還元できる。特に熱処理の場合には、添加物を含んだ乳酸樹脂からも高純度のモノマーが回収でき、ポリ乳酸の原料になる。将来は、分別による乳酸樹脂の回収により、ガラスや金属材料のように再生可能原料と同様の再生も可能である。

#### 4.3.2 乳酸発酵および重合

乳酸は、*Lactobacillus* や *Streptococcus* 等の微生物がグルコースを嫌氣的に発酵することで作られる。乳酸発酵にはホモ発酵と呼ばれ、1molのグルコースから2molの乳酸を生成するものと、乳酸以外に炭酸ガスとエタノールを生成するヘテロ発酵と呼ばれるものがある。乳酸を製造するためには前者の発酵が好ましい。人体中の解糖系で産生される乳酸はL体のみであるが、乳酸発酵でつくられる乳酸には菌株によりD、L、およびDL体がある。ポリ乳酸の物性はLまたはDとDL体では異なるため目的に応じた菌株を選定することが重要である。ポリ乳酸の代表的な物性をTable4.3に示す。

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

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

### 4.3.3 ポリ乳酸の成形

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

**Table4.3 Physicality of polylactic acid.**

測定項目	単位	測定方法		測定項目	単位	測定方法	
比重	(g/cc)	JISK6871	1.27	曲げ弾性率	kgf/cm <sup>2</sup>	ASTMD790	34000
吸水率	%	JISK7209	0.2	最大曲げ応力	kgf/cm <sup>2</sup>	ASTMD790	784
MFR	g/10分	JISK6871	20.9	アイゾット強度	kgf・cm/cm	JISK7110	2.7
ピカット軟化点	℃	JISK7206	52.4	表面硬度	Dタイプ	ASTMD2240	82
引張強度	kgf/cm <sup>2</sup>	ASTMD638	680	ロックウェル硬度	Rスケール	JISK7202	77.1
破断点伸度	%	ASTMD638	4	総発熱量	cal/g	注1)	4560

注1) 燃研式断熱熱量計

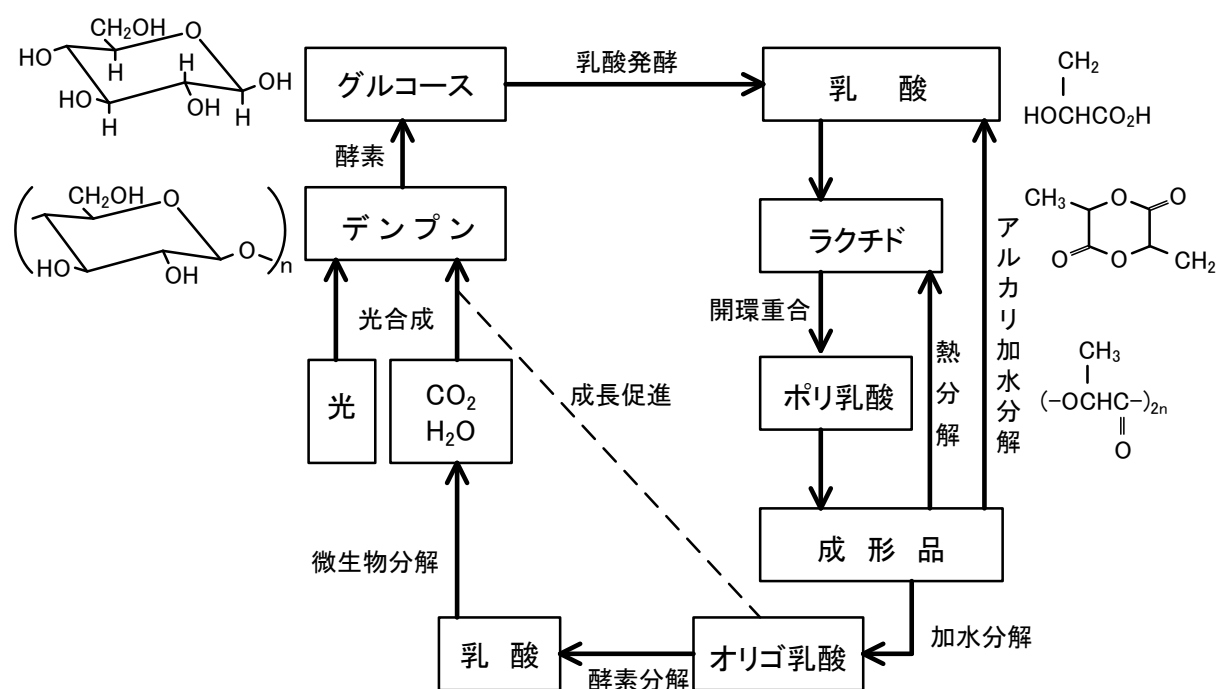


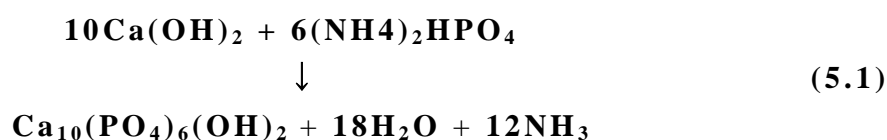
Fig.4.5 Environmental cycling and renewal cycle of polylactic acid.

## 第 5 章. 試験片作製

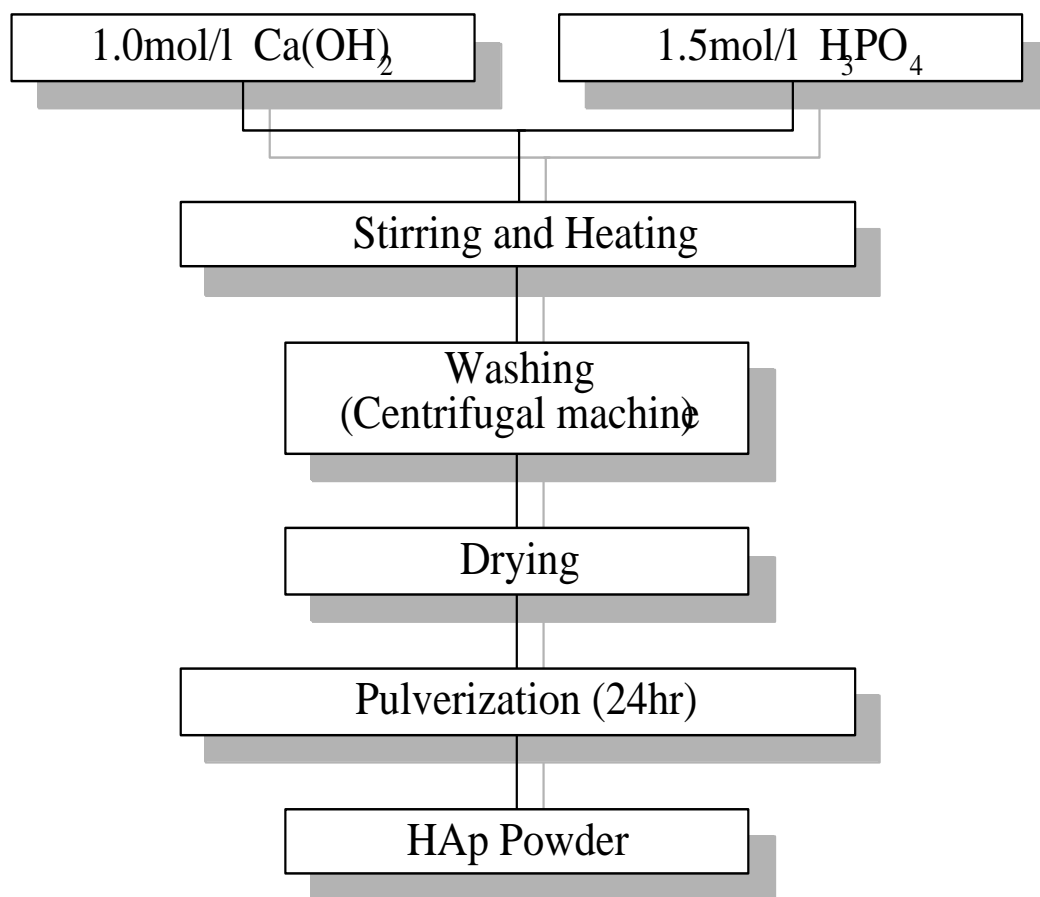
本研究では、複合材料に対して三点曲げ試験を行った。本節ではこれらの実験に用いる試験片の作成について順を追って説明する。

### 5.1 HAp の合成

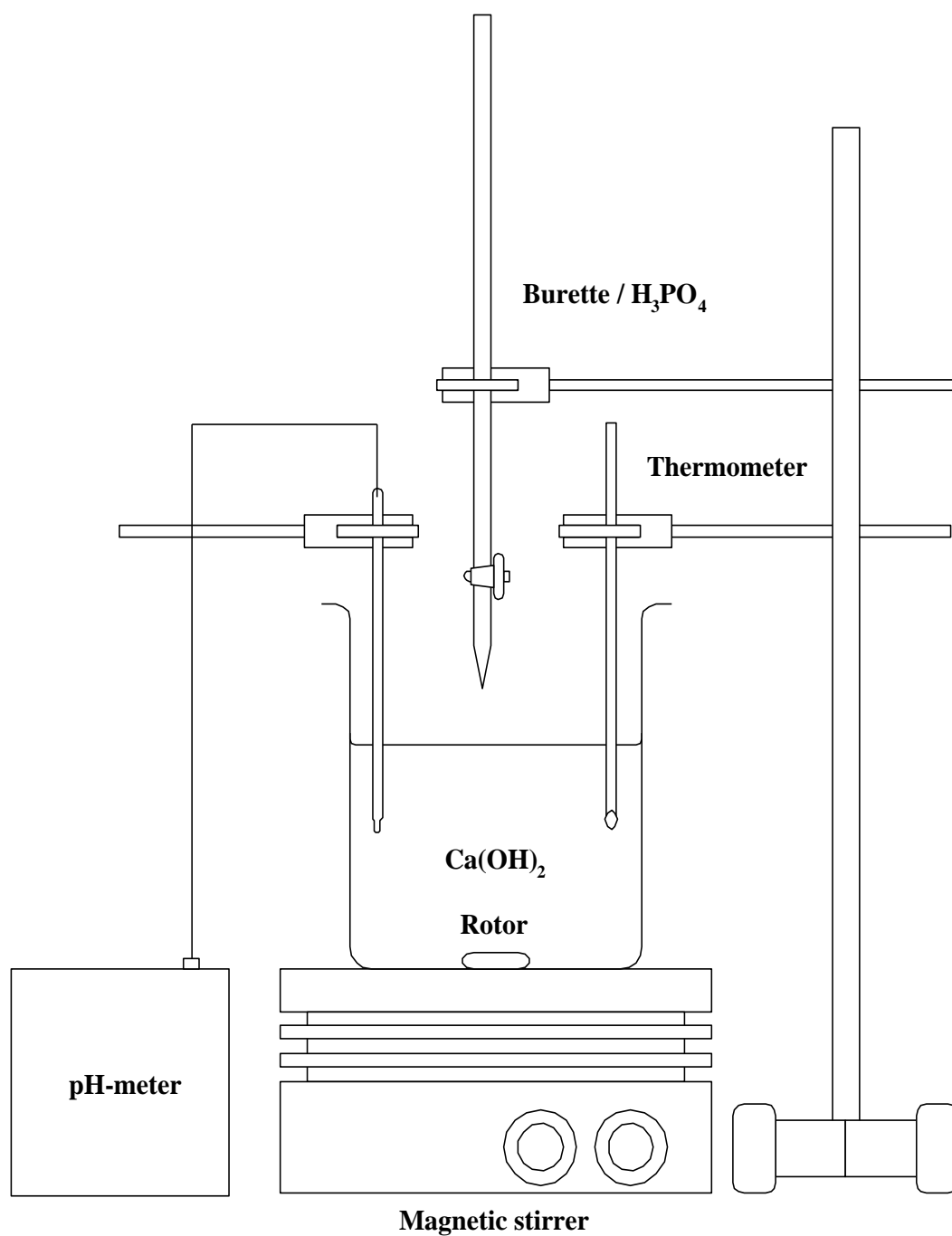
本研究で用いた HAp はすべて当研究室で自家合成して作製したものである。HAp の合成方法としては、種々ある合成方法の中でも比較的簡単な装置で一度に多量に合成することの出来る湿式合成法を採用した。湿式合成法は水溶液中で原料を反応させ、水酸化アパタイトを沈殿物として得るもので、その粉体特性は微細で均一な粉体が得られるため、一般的に用いられる方法である。合成の化学反応を下式(5.1)に示す。



HAp 合成のフローチャートを Fig.5.1 に、合成装置概略図を Fig.5.2 に示す。まず、1.5mol/l の水酸化カルシウム（ナカライテスク社製）水溶液を、ホットプレートスターラー（CORNING 社製 PC-420）にて溶液の温度を 80℃に保ち、攪拌しながら 1.0mol/l のリン酸（和光純薬工業社製）水溶液を、pH メーター（METTLER TOLEDO 社製 MP220 : Fig.5.3）を用いて pH=9 になるまでビュレットにてゆっくり滴下し、HAp 懸濁液を作製した。作製した懸濁液を 24 時間攪拌した後、1.0mol/l 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 HAp 懸濁液を作成した。得られた懸濁液を、遠心分離器（久保田製作所製 KUBOTA5010 : Fig.5.4）により遠心分離した後、超音波洗浄器（アズワン株式会社製 USD - 1 : Fig.5.5）を用い、蒸留水で HAp 沈殿物を洗浄し、再び遠心分離を行うことで不純イオン除去を行った。再び得られた HAp 沈殿物を恒温乾燥器（東京理化工機株式会社製 NDO - 451SD : Fig.5.6）にて 100℃で 24 時間乾燥し、Fig.5.7 に示すボールミル装置にてボールミル（アルミナ球 φ=15mm）粉碎を 24 時間行い、粒子径 10 μ m 前後の HAp 粉体を作成した。過去の研究において、この方法で作製された粉末が HAp であることは、X線回折解析により確認されている。



**Fig.5.1 The process of HAp synthesis**



**Fig.5.2 Schematic view of HAp synthesis equipment**



**Fig.5.3 pH-Meter**



**Fig.5.4 Centrifugal**





**Fig.5.5 Ultrasonic cleaner**



**Fig.5.6 Constant temperature drying machine**



**Fig.5.7 Ball mill**

## 5.2 プラスチックの粉砕

本研究では、生分解性プラスチックのひとつであるポリブチレンサクシネート（昭和電工社製 ビオノーレ#1001）（以下 **PBS**）を採用した。この生分解性プラスチックは顆粒状で供給されるので液体窒素にて凍結後、粉砕機（大阪ケミカル株式会社製 **WB-1**）を用いて粉砕し、粉末状とした。その後 **PBS**、および **HAp** を混合し、2日間ボールミルしたものを試験片材料として用いた。

### 5.3 ホットプレス成形

本研究では、試験片作製にホットプレス成形を用いた。ホットプレス成形は、加熱と加圧を同時に行えるためマトリクスと繊維を強固に接着することが可能である。本研究で用いたホットプレス装置は、Fig.5.10 に示す油圧プレス機（東京衡機製）、Fig.5.11 に示すピストン-シリンダー系装置である圧縮容器と電気炉から構成される当研究室にて構築したものをを用いた。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孔が設けてある。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してある。また、加熱装置の構成図を Fig.5.12 に示す。電気炉は電熱線式加熱炉を用い、電源供給装置としてボルトスライダ（山菱電機社製 S-260-5）を用いて変圧を行い、温度制御装置（CHINO 製 MODEL DK）にて一定温度に保持することが可能である。

設定量を体積率で決めた試験片材料をあらかじめボールミルにて混合し、シリンダー内に投入した。炉を用いて 135℃まで加熱し、温度を保持した状態で加圧を開始した。圧力を 25MPa まで負荷し、負荷した状態で 1 時間保持した。1 時間後炉を開け、圧力を負荷した状態でシリンダー内にて空冷を行うことで成形体を得た。

得られた成形体の形状は薄い円筒形状であるため、Fig.5.13 に示す精密砥石切断機（リファインテック社製 RCO-971）を用いて三点曲げ試験用に切出し、30mm × 4mm × 3mm の角柱状に加工した。

#### 5.3.1 試験片作製 - 実験 I

本研究では PBS を主成分とし、HAp, PLAF を複合することで骨誘導能を付与した繊維強化樹脂材料の力学的特性の向上を目指した。そこで実験 I, 実験 II の 2 種類の実験を行った。まず実験 I として、長繊維試験片の作製を行った。従来用いていた短繊維よりも繊維長を長くすることで、繊維効果を最大限に発現させ、繊維強化材の強度や靱性といった力学的特性を向上させる目的で行った。なお、短繊維はランダム配向であるが、長繊維は Fig.5.8 に示すように一軸方向に配向を制御した。長繊維の試験片作製方法において従来は、あらかじめ作成した 3 種混合の薄い板状の材料を交互に積層していくハンドレイアップ法を採用していた。本研究では、従来の板状の材料を積層する際に生じていた界面の問題を解決するために、板状の材料は作製せず、シリンダー内にて材料を流し込む作業と繊維を一軸方向に配置する作業を交互に行い作製した。今回は従来の短繊維を用いたものと比較を行い、力学的特性の違いを評価した。また、3 種の材料の複合率を種々変化させ、複合材の力学的特性がどのように変化するかを調査した。

### 5.3.2 試験片作製 — 実験Ⅱ

実験Ⅱでは Fig.5.9 に示すような PBS に HAp を複合した材料を PBS 単体で挟み込み、傾斜機能を付与した層状の試験片の作製を行った。このような材料設計にすることで、HAp の複合による強度低下をどの程度抑えることができるのかを評価した。さらにこの 2 種混合の試験片に PLAF を複合した 3 種混合の試験片を作製し、繊維を複合することでどのような力学特性の向上がみられるかを評価した。層状の試験片は三層構造とし、各層の比率は 1 : 1 : 1 とした。また、繊維は上部層と中間層、中間層と下部層の間にそれぞれ層状に一軸方向で配置して複合した。

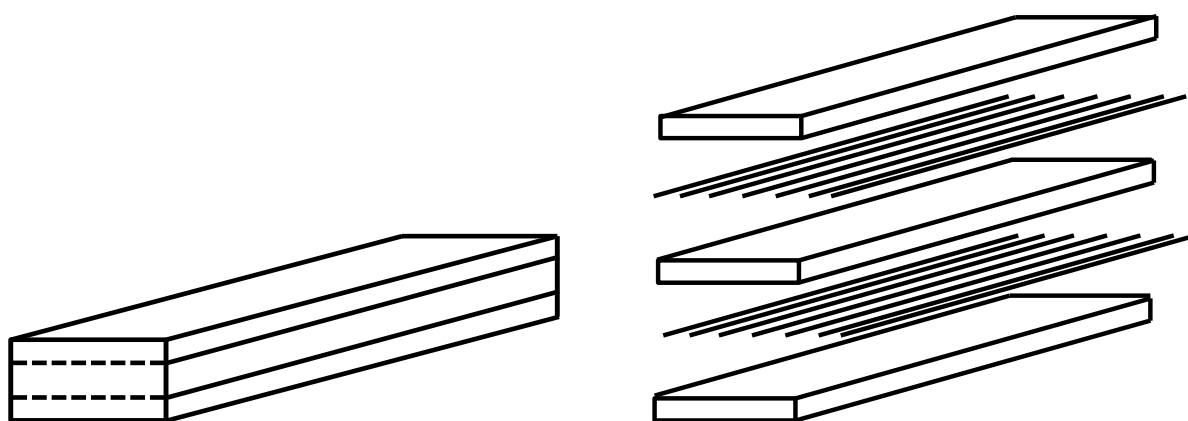


Fig.5.8 Illustration of PBS-HAp-PLAF(long fiber)configuration

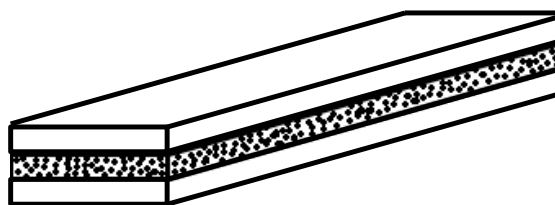
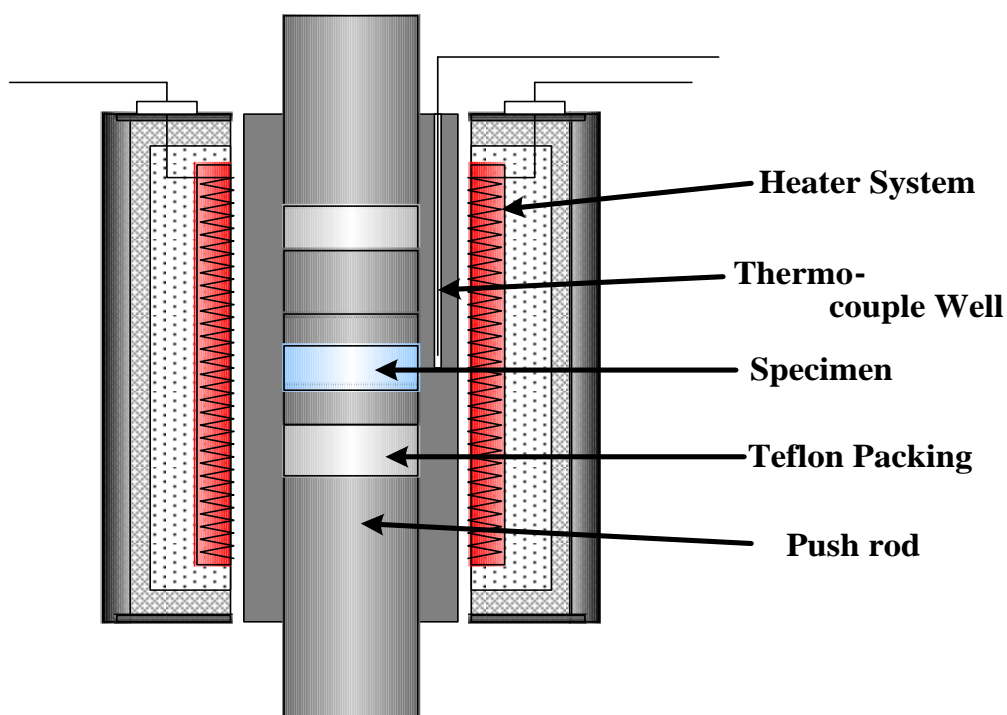


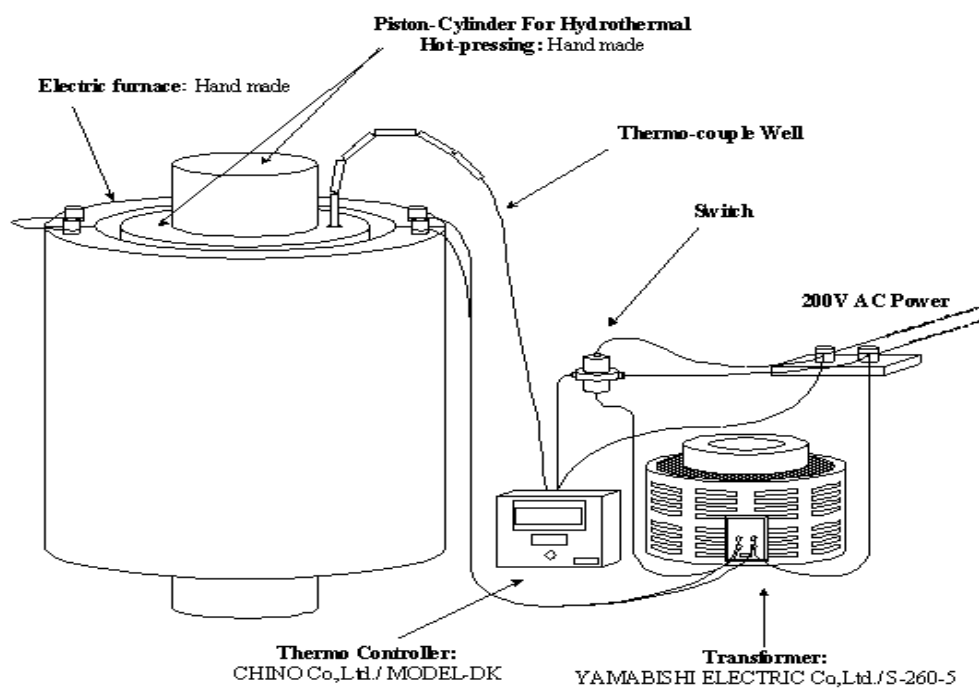
Fig.5.9 Illustration of PBS/PBS-HAp layered configuration



**Fig.5.10 Press machine**



**Fig.5.11 Schematic representation of Hot-Press device**



**Fig.5.12 Set up view of electric furnace equipment**



**Fig.5.13 Cutting machine**



## 5.4 評価方法

### 5.4.1 三点曲げ試験

本研究では、作製した複合材の強度特性を評価するために三点曲げ試験を実施した。試験には、定速荷重型小型万能試験機(JT トーシ製 LSC-1/200-SP : Fig.5.14)を用いた。曲げ試験の設定条件は、下部支点間距離 25mm, クロスヘッドスピード 0.5mm/min とした。三点曲げ試験の概略図を Fig.5.15 に示す。曲げ応力は、次式{(5.2): JIS R1601}により算出した。また、同時に曲げ弾性率を次式{(5.3): JIS R1602}により求めた。

$$\sigma = \frac{3PL}{2wt^2} \quad (5.2)$$

$P$ : 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]

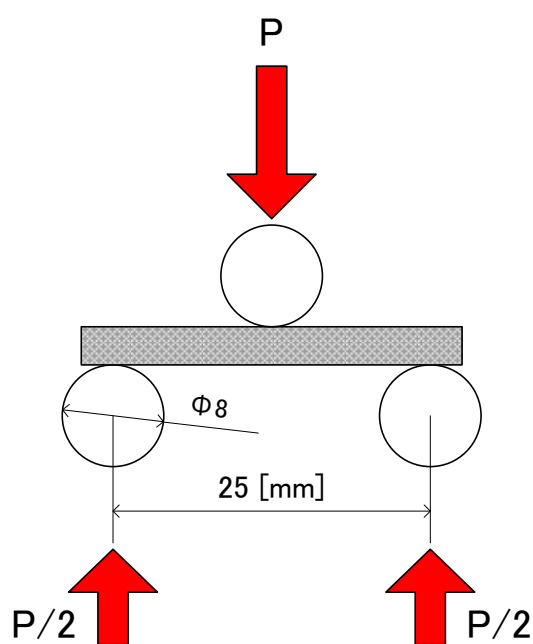
$$E = \frac{L^3}{4wt^3} S \quad (5.3)$$

$S$ : 荷重-変位曲線の初期の傾き



Fig.5.14 Tabletop type universal testing machine





**Fig.5.15 Three point bending test**

#### 5.4.2 顕微鏡観察

力学試験にて三点曲げ試験を実施した試験片断面に対して、走査型電子顕微鏡（日立製作所製 S-2300S : Fig.5.16, 以下 SEM と表記）を用いて破断面の観察を行った。SEM は観察物質から放出される 2 次電子を検知することで画像を得る。なお、樹脂および HAp には導電性がないため、観察面に Au イオン蒸着装置（サンヨー電子株式会社製 VPS-020 : Fig.5.17）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.5.16 Scanning electron microscope.**



**Fig.5.17 Deposition apparatus**

## 第6章. 実験結果・考察

本章では，HAp 複合の影響と以下に示す2つの実験についてその実験結果および考察を示す。

実験Ⅰ：長繊維試験片の力学的特性の評価

実験Ⅱ：傾斜機能を付与した層状試験片の力学的特性の評価

### 6.1 HAp 複合による力学的特性への影響

本節では、主成分である PBS への HAp の複合が力学的特性に対してどのような影響を与えるかを三点曲げ試験で評価した結果を示す。Fig.6.1 に PBS 単体の試験片，PBS に HAp を 10% 複合した試験片，20% 複合した試験片の結果を示した。グラフは縦軸に曲げ応力，横軸にロードストロークを示す。グラフからわかるように，PBS 単体に HAp を複合することで大きく強度低下している。また，たわみ量も大きく減少している。この結果から，HAp の複合が力学的特性に与える影響は大きいと考えられる。よって，HAp の複合による大幅な強度低下，たわみ量の減少を抑制するために，繊維などの強化材を複合することや，複合条件を変更して傾斜機能を付与することなどが必要である。

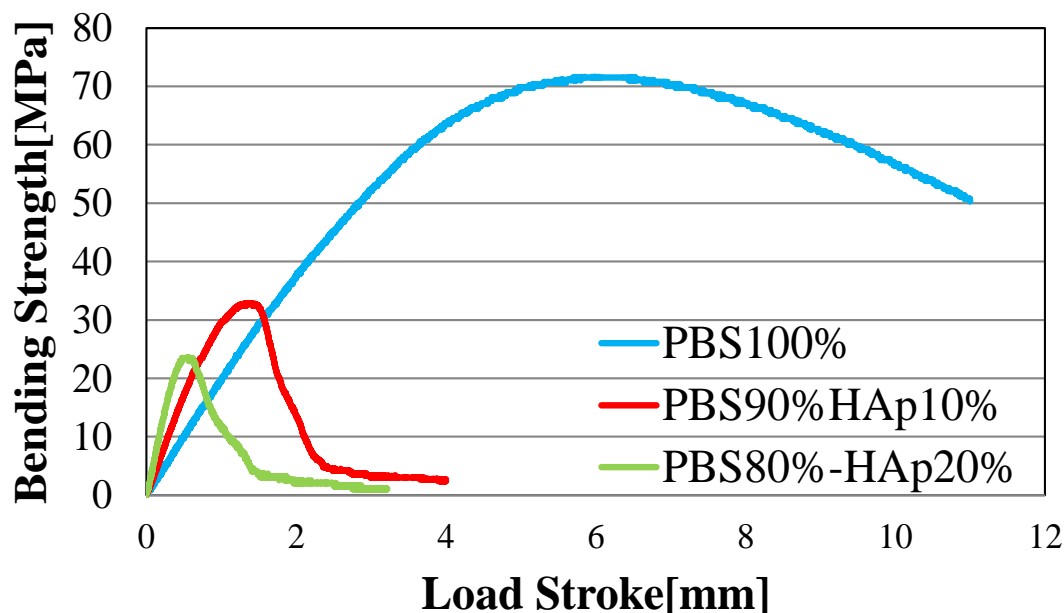


Fig.6.1 Relationship between load stroke and bending strength of ‘HAp0%,HAp10%,HAp20%’ composite.

## 6.2 実験 I

本節では, HAp 複合生分解性樹脂材料に長繊維を複合することで長繊維強化材料を作製し, 力学的特性の向上を目標とした. 作製した試験片に対して三点曲げ試験を実施し, 繊維を複合することでの力学的特性への影響や過去に行われた短繊維との比較を行った. なお, 30mm の試験片に対して繊維の長さを短繊維は 5mm, 長繊維は 30mm とした. 本研究では短繊維試験片と長繊維試験片ともに以下に示す HAp 複合率を 2 条件設定し, それぞれについて繊維の複合率が異なる試験片を作製し比較を行った.

- ・ HAp10% : PLAF10%, PLAF20%, PLAF30%
- ・ HAp20% : PLAF10%, PLAF20%, PLAF30%

### 6.2.1 繊維長さが力学的特性に与える影響

作製した長繊維試験片に対して三点曲げ試験を行い, 最大強度やたわみ量を得た. 得られた結果と過去の短繊維試験片の結果を縦軸に曲げ応力, 横軸にロードストロークとしてグラフとし, Fig.6.2~Fig.6.7 に示す. それぞれの図が示す結果は以下の複合率に対応している.

Fig.6.2 : PBS80%-HAp10%-PLAF10%      Fig.6.3 : PBS70%-HAp10%-PLAF20%

Fig.6.4 : PBS60%-HAp10%-PLAF30%      Fig.6.5 : BS70%-HAp20%-PLAF10%

Fig.6.6 : PBS60%-HAp20%-PLAF20%      Fig.6.7 : PBS50%-HAp20%-PLAF30%

これらのグラフより, 短繊維を複合した全ての試験片, 長繊維を複合した全ての試験片ともに最大強度に関しては, 繊維を含まない試験片(Fig.6.1 の赤および緑)よりも上昇していることが分かる. 一方, 短繊維試験片と長繊維試験片の比較を行うと, PBS70%-HAp20%-PLAF10%の結果を除けば, 強度の向上とたわみ量が増加していることがわかる.

### 6.2.2 繊維量が力学的特性に与える影響

Fig.6.8 は HAp を 10% 複合した長繊維試験片の結果を, Fig.6.9 は HAp を 20% 複合した長繊維試験片の結果を繊維量のみ異なる試験片の結果でまとめたグラフである. Fig.6.8 を見ると, 繊維量 10%, 20%の結果については最大強度の差はあまりないが, たわみ量の増加がみられる. 繊維量 30%については, 10%, 20%の結果と大きく違い, 最大強度とたわみ量ともに大幅に増加していることが分かる. 一方, Fig.6.9 を見てみると, 最大強度は繊維を 30% 複合した試験片が最も高い値を示したが, 最大強度に達した後, 強度が大きく低下しており脆性的な特性を示していることがわかる.

### 6.2.3 SEM による破断面観察

試験片の曲げ試験における破壊のメカニズムを解明するために、試験片に対して三点曲げ試験を実施した後に、生じた破断面の SEM 観察を行った。Fig.6.10 は PBS80%-HAp10%-PLAF10%、Fig.6.11 は PBS70%-HAp20%-PLAF10%、Fig.6.12 は PBS60%-HAp20%-PLAF20%、Fig.6.13 は PBS50%-HAp20%-PLAF30%の試験片の破断面画像を示している。左側がマトリクスの観察画像、右側が繊維の観察画像である。ただし、PBS70%-HAp10%-PLAF20%、PBS60%-HAp10%-PLAF30%の試験片については破断まで試験を実施できなかったため SEM 観察を行えなかった。Fig.6.10～Fig.6.13 より、左側のマトリクスの観察画像を見ると樹脂の破壊とみられる材料が延性的な破壊を起こしている箇所と、HAp の破壊とみられる亀裂が入ったような脆性的な破壊を起こしている箇所がある。一方、右側の繊維の観察画像を見ると、繊維の表面に凹凸があり、マトリクスとの間に摩擦力を生じながら引き抜けていることがわかる。また、繊維の断面も延性的な破壊断面であり、ある程度のひずみを生じた後に破断したことがわかる。

### 6.2.4 考察—実験 I

実験 I では従来よりも強度を持たせる方法として強化材である繊維に着目した。その中でも、繊維の長さに着目し、30mm の試験片に対して従来の 5mm の短繊維ではなく 30mm の長繊維を採用することで力学的特性の向上を目標とした。その結果、PBS70%-HAp20%-PLAF10%の結果を除けば全ての複合条件で短繊維よりも長繊維を使用した結果の方が強度の上昇、たわみ量の増加がみられた。このことは、長繊維にすることでブリッジング効果に関わる繊維の表面積が大きくなり、効果的に効果を発現できたためであると考えられる。また、クラックが増大しても完全に引き抜ける箇所がなく持続的に効果を発現できたためであると考えられる。

繊維量が与える力学的特性への影響としては、HAp を 10%複合した結果を見てみると、繊維量の増加に伴い、強度の上昇と高い強度を維持しながらたわみ量の増加がみられた。これは、繊維が増加することでより高いブリッジング効果を発現させることができたためであると考えられる。また、本材料は繊維を層状に複合させており、繊維を増加させることで繊維の層が厚くなり、クラックがより進行しづらくなったためであると考えられる。本研究より、繊維を層状に 30%複合することで、HAp を 10%複合している材料ではあるが、PBS 単体の結果と比べて強度は高くなり、たわみ量は同程度の結果になり、大幅に力学的特性を向上させることができた。一方、HAp を 20%複合した結果を見てみると、繊維の増加に伴い強度の向上はしているものの、繊維の複合率を 30%まで増加させると脆性的な特性が強く表れている。このことは、繊維を 20%複合している試験片よりも繊維を 30%複合している試験片はマトリクスである PBS の量が少ないことで HAp の脆性的な特性が大きくみられたのではないかと考えられる。

SEM 画像について、マトリクスの観察画像を見ると樹脂の破壊とみられる材料が延性的な破壊を起こしている箇所と、HAp の破壊とみられる亀裂が入ったような脆性的な破壊を起

している箇所がある。このことから、画像からも HAp が欠陥箇所となり、欠陥箇所をクラックが進行したと考えられる。一方、右側の繊維の観察画像を見ると、繊維の表面に凹凸があり、マトリクスとの間に摩擦力を生じながら引き抜けていることがわかる。また、繊維の断面も延性的な破壊断面であり、ある程度のひずみを生じた後に破断したことがわかる。このことから、繊維効果は発現されており、繊維の延長化により効果が高まることがわかる。

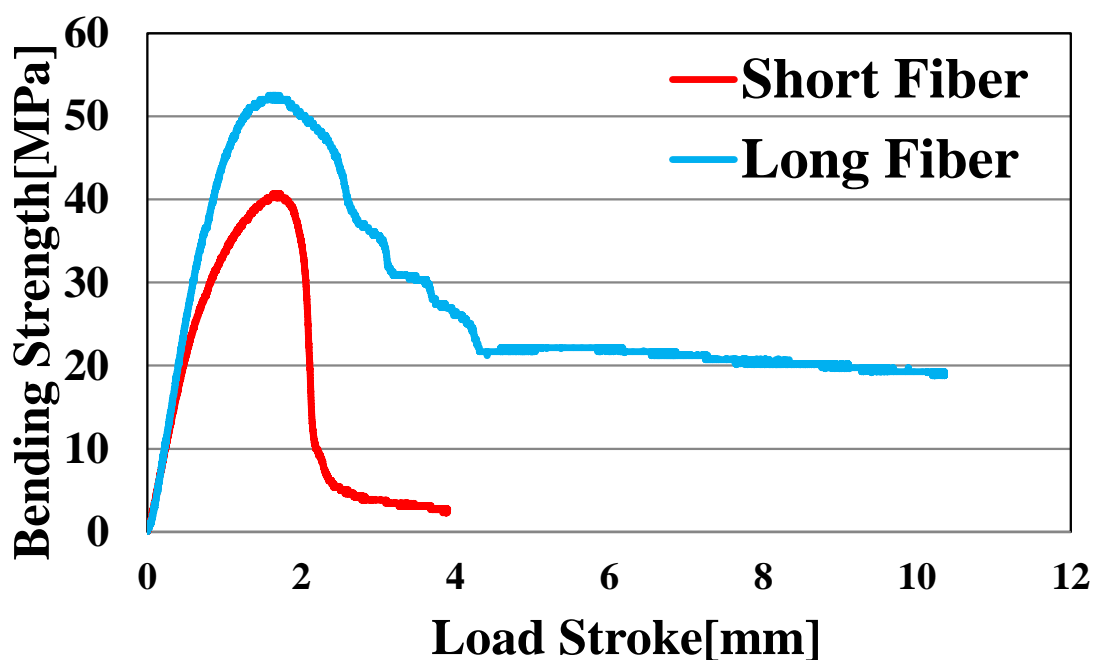


Fig.6.2 Relationship between load stroke and bending strength of 'PBS80%-HAp10%-PLAF10%' composite.

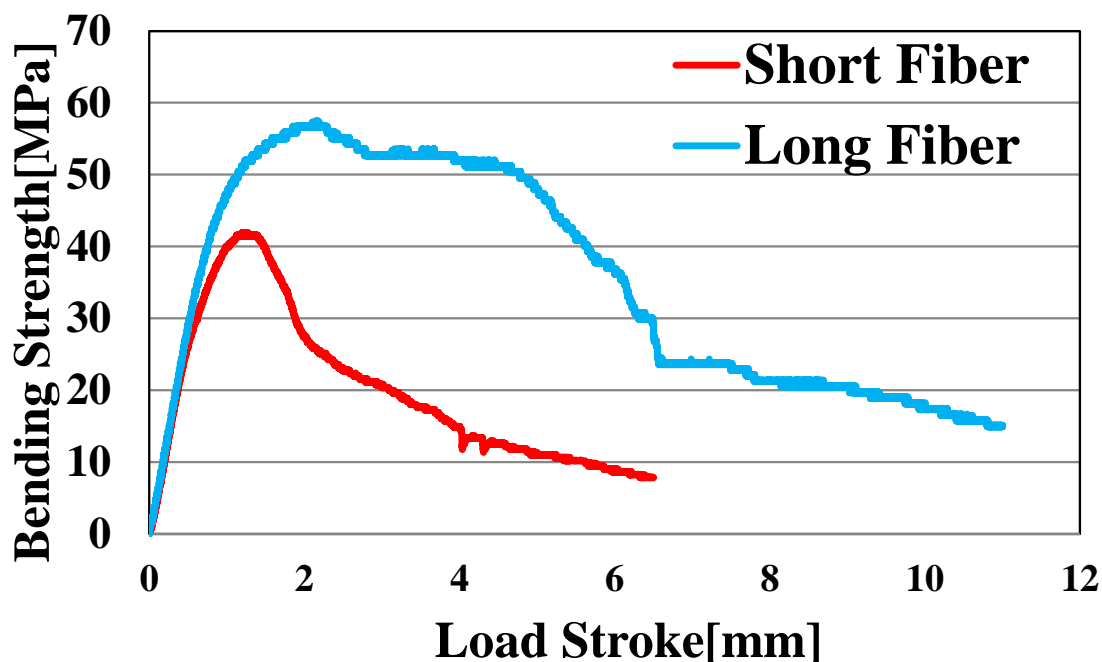


Fig.6.3 Relationship between load stroke and bending strength of 'PBS70%-HAp10%-PLAF20%' composite.

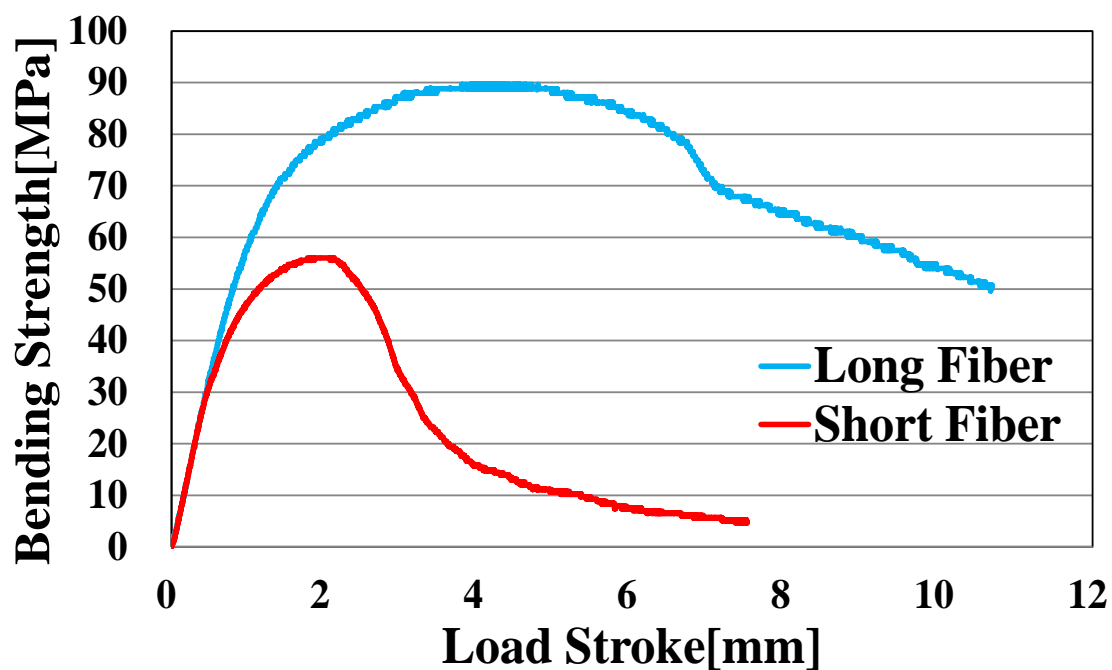


Fig.6.4 Relationship between load stroke and bending strength of 'PBS60%-HAp10%-PLAF30%' composite.

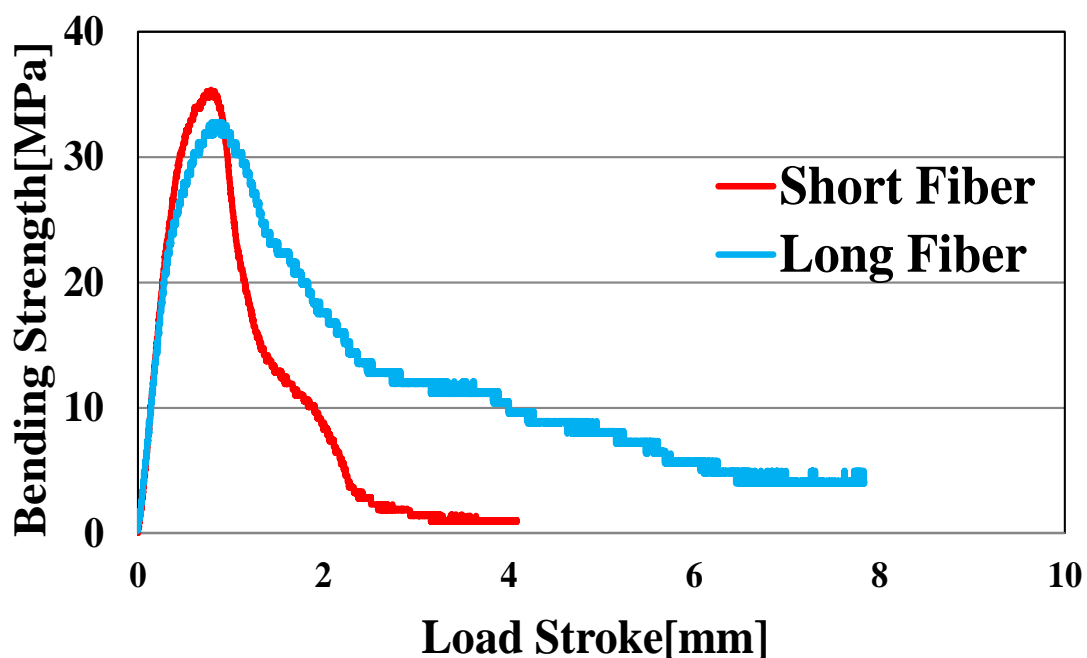


Fig.6.5 Relationship between load stroke and bending strength of 'PBS70%-HAp20%-PLAF10%' composite.



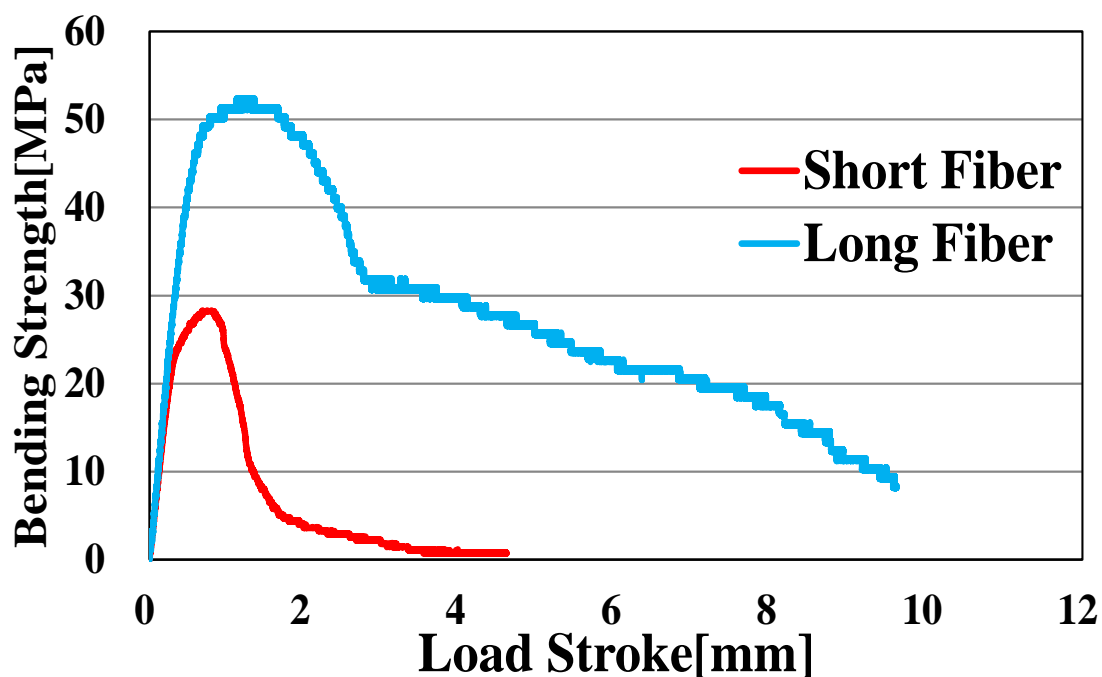


Fig.6.6 Relationship between load stroke and bending strength of 'PBS60%-HAp20%-PLAF20%' composite.

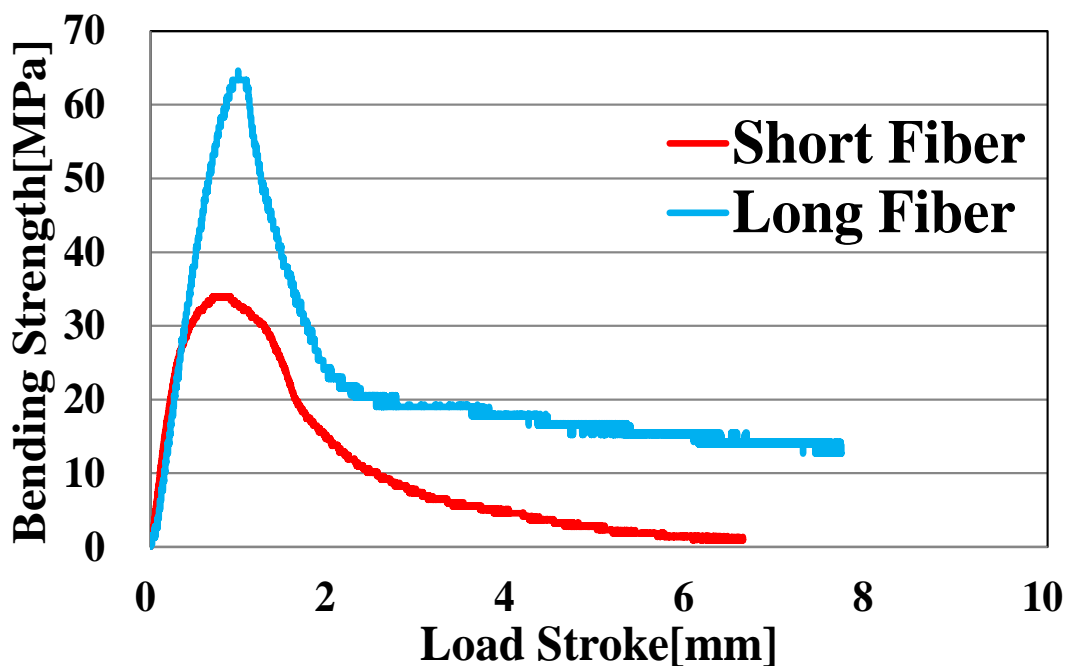


Fig.6.7 Relationship between load stroke and bending strength of 'PBS50%-HAp20%-PLAF30%' composite.

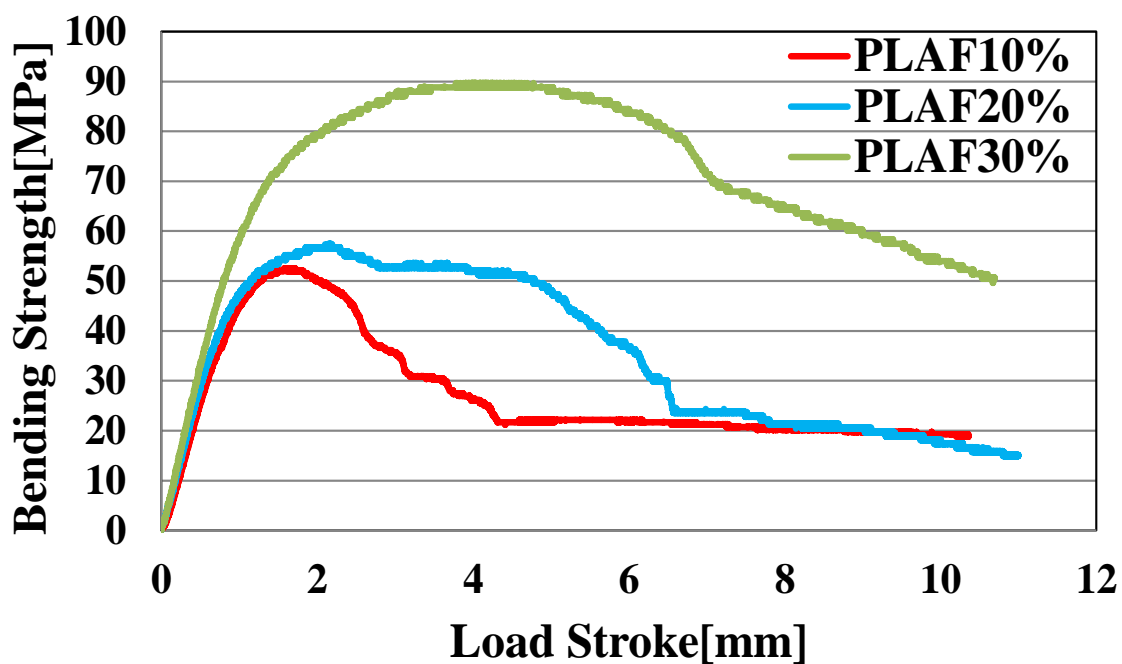


Fig.6.8 Relationship between load stroke and bending strength of 'HAp10%-PLAF(Long Fiber)' composite.

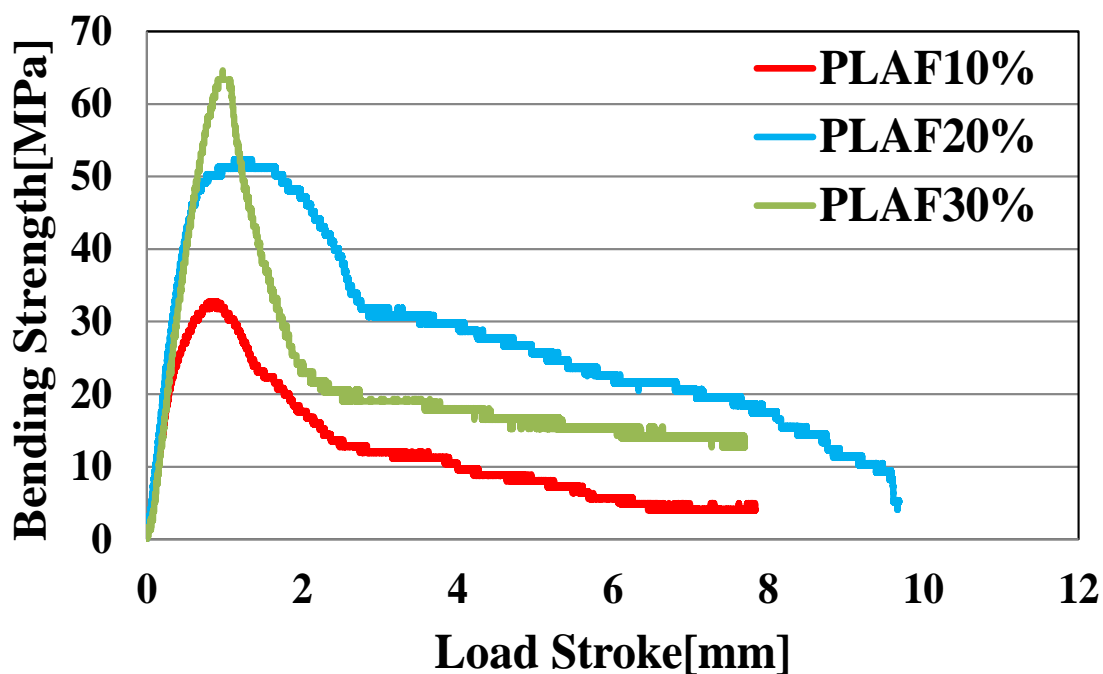
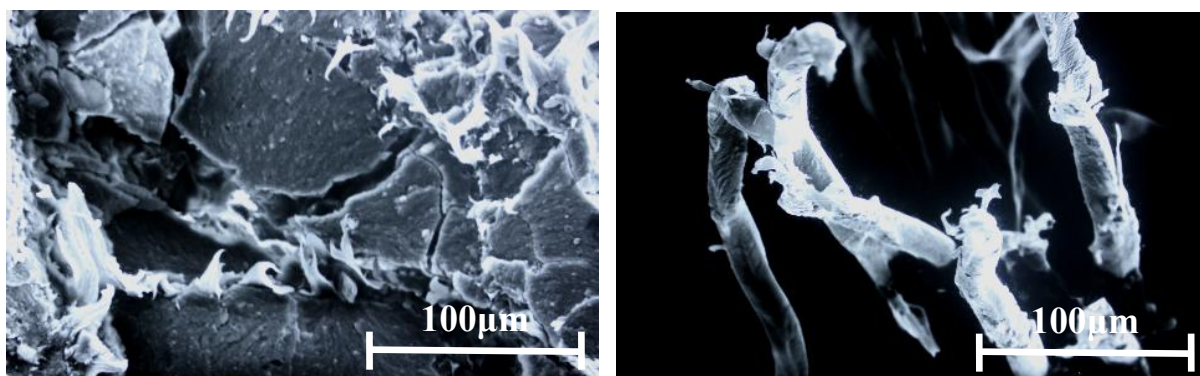
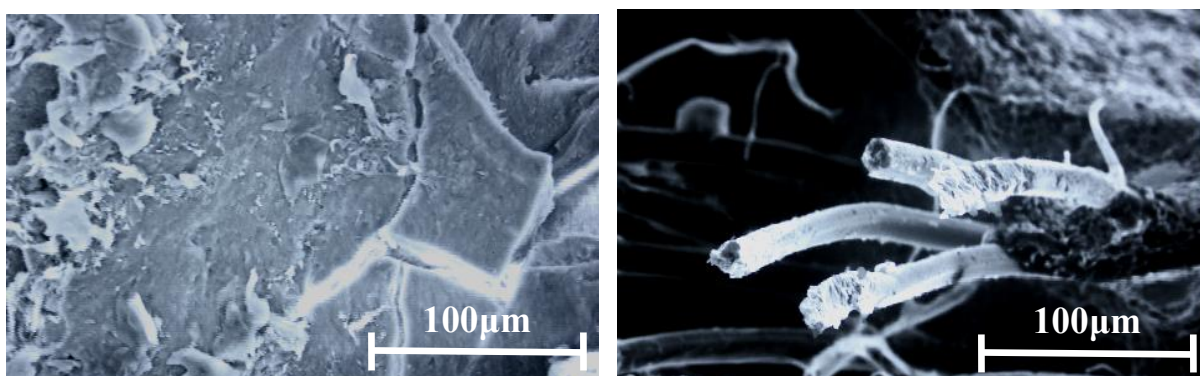


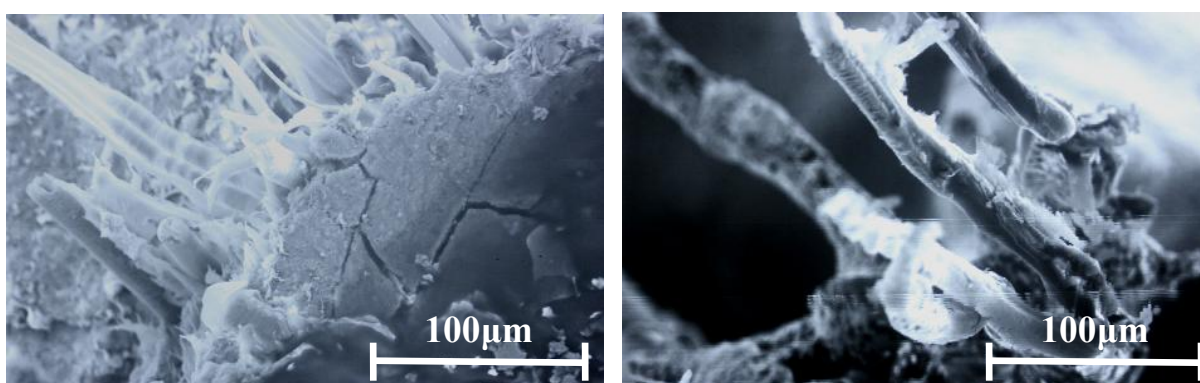
Fig.6.9 Relationship between load stroke and bending strength of 'HAp20%-PLAF(long fiber)' composite.



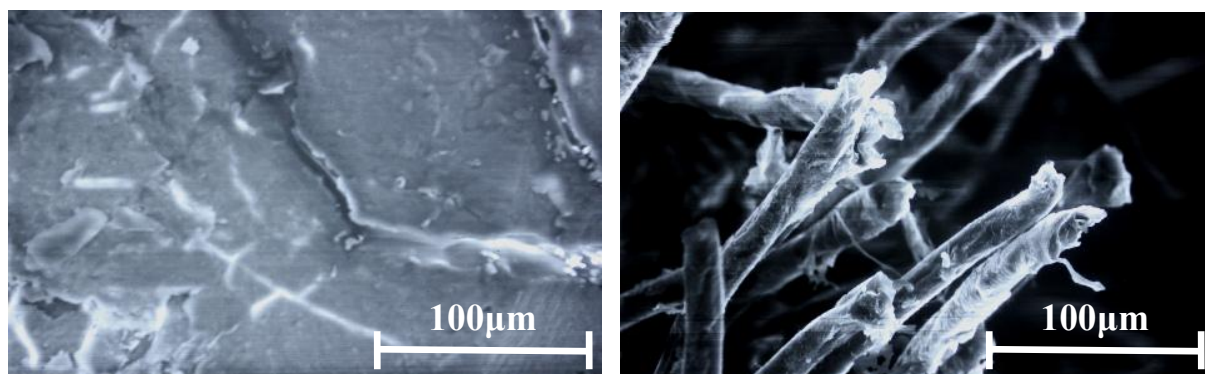
**Fig.6.10 SEM image of fracture surface of 'PBS80%-HAp10%-PLAF10%' composite.**



**Fig.6.11 SEM image of fracture surface of 'PBS70%-HAp20%-PLAF10%' composite.**



**Fig.6.12 SEM image of fracture surface of 'PBS60%-HAp20%-PLAF20%' composite.**



**Fig.6.13 SEM image of fracture surface of ‘PBS50%-HAp20%-PLAF30%’ composite.**

## 6.2 実験Ⅱ

本節では、PBS に HAp を複合した材料を PBS 単体で挟み込み、傾斜機能を付与した層状の試験片を作製した。さらに、層状の試験片に長繊維を複合した試験片を作製し、さらなる力学特性の向上を目指した。作製した試験片に対して三点曲げ試験を実施し、力学的特性の評価を行った。本実験では、以下に示すような中間層の HAp 複合率を 2 条件設定し、それぞれについて繊維の複合率が異なる試験片を作製した。

- ・ {
 

上部層 PBS100%	
中間層 PBS90%-HAp-10%	: PLAF-0%, 10%
下部層 PBS100%	
  
- ・ {
 

上部層 PBS100%	
中間層 PBS80%-HAp-20%	: PLAF-0%, 10%
下部層 PBS100%	

### 6.2.1 複合条件による力学特性への影響

作製した層状の試験片に対して三点曲げ試験を行い、最大強度とたわみ量を得た。得られた結果を縦軸に曲げ応力、横軸にロードストロークとしてグラフとし、Fig.6.14, Fig.6.15 に示す。Fig.6.14 は中間層に HAp を 10% 複合した試験片の結果であり、Fig.6.15 は中間層に HAp を 20% 複合した試験片の結果である。長繊維を複合した試験片はどちらのグラフの結果も繊維を 10% 複合した結果である。まず、Fig.6.14 の中間層に HAp を 10% 複合した結果を見てみると、HAp 複合により強度の低下は見られないものの、たわみ量が減少しており、HAp の脆性的な特性が見られる。しかし、長繊維を 10% 複合することで PBS 単体と同程度の強度、たわみ量となった。また、Fig.6.15 の中間層に HAp を 20% 複合した結果を見てみると、同様にたわみ量の減少が見られるとともに、強度が中間層に HAp を 10% 複合した結果と違い、低下していることがわかる。しかし、こちらも長繊維を 10% 複合することで PBS 単体と同程度の強度、たわみ量となった。

### 6.2.2 SEM による破断面観察

試験片の曲げ試験における破壊のメカニズムを解明するために、試験片に対して曲げ試験を実施した後、生じた破断面の SEM 観察を行った。Fig.6.16 は中間層に HAp を 10% 複合した試験片、Fig.6.17 は中間層に HAp を 20% 複合した試験片の破断面画像を示している。3 つある内の上側が PBS 単体層の破断面画像、左下側が HAp 複合層の破断面画像、右下側が長繊維を 10% 複合した試験片の繊維表面および繊維の破断面画像である。上側の PBS 単体層の観察画像を見てみると、樹脂の破壊と思われる材料が延性的な破壊を起こしていることがわかる。一方、左側の HAp 複合層の観察画像を見ると樹脂の破壊とみられる箇所と、HAp の破壊とみ



られる亀裂が入ったような脆性的な破壊を起こしている箇所がある。また、右側の繊維の観察画像を見ると、繊維の表面に凹凸があり、マトリクスとの間に摩擦力を生じながら引き抜けていることがわかる。また、繊維の断面も延性的な破壊断面であり、ある程度のひずみを生じた後に破断したことがわかる。

### 6.2.3 考察—実験Ⅱ

実験Ⅱでは HAp を試験片全体に複合せず、層状の試験片にして中間層にだけ HAp を複合することから、複合条件を変更することで強度の向上を目指した。その結果、中間層に HAp を 10% 複合した結果、20% 複合した結果ともに、試験片全体に HAp を複合することでみられる大幅な強度低下、たわみ量の減少はみられなかった。このことは、曲げ試験において試験片には中立軸から遠い箇所に大きな圧縮応力、引張応力がかかる。そのため、試験片の外側に強度の高い PBS 単体の材料を配置することで高い応力を強度の高い延性材料で受けることになり、大幅な強度低下とたわみ量の減少はなかったと考えられる。また、中間層に HAp を 10% 複合した試験片、20% 複合した試験片ともにたわみ量が PBS 単体と比べて減少していることに関しては、PBS 単体層が破壊された後にクラックが中間層にまで伸展することで HAp の脆性特性が表れたためであると考えられる。さらに、中間層に HAp を 10% 複合した試験片、20% 複合した試験片ともに長繊維を 10% 複合した結果、PBS 単体の結果と同程度の強度、たわみ量となった。このことは、下部層と中間層の間に長繊維を層状に複合することで、中間層にまで伸展しようとするクラックを繊維が進行を阻むことで HAp 複合による脆性的な特性が現れず、強度の低下とたわみ量の減少はなかったと考えられる。

また、SEM 観察の結果を見てみると、PBS 単体層は樹脂の破壊にみられる延性的な破壊がみられる。一方、HAp 複合層の観察画像を見ると樹脂の破壊とみられる箇所と、HAp の破壊とみられる亀裂が入ったような脆性的な破壊を起こしている箇所がある。このことから、PBS 単体層が高い強度を受けて徐々に延性破壊が進行していき、中間層である HAp 複合層にクラックが進行し、欠陥箇所である HAp をクラックが進行することで脆性的な特性が現れ、たわみ量が減少したと考えられる。また、繊維の観察画像を見ると、繊維の表面に凹凸があり、マトリクスとの間に摩擦力を生じながら引き抜けていることがわかる。繊維の断面も延性的な破壊断面であり、ある程度のひずみを生じた後に破断したことがわかる。このことから、繊維によるブリッジング効果が発現しており、クラックが進行しても進行を阻み、破壊が進んでも形状の維持が出来たため、たわみ量の減少はなかったと考えられる。

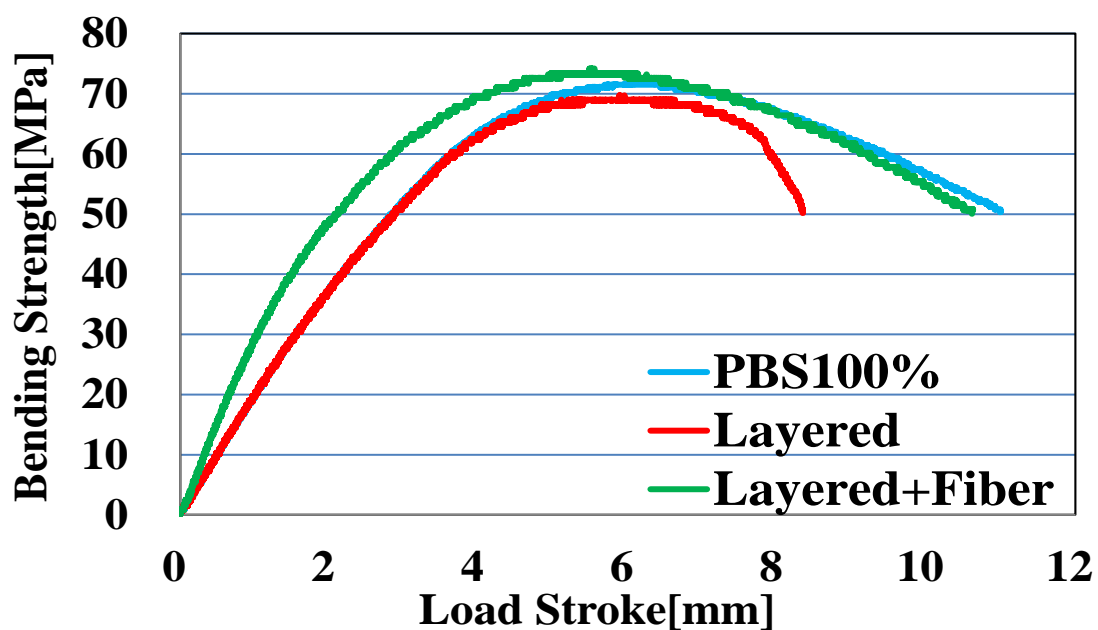


Fig.6.14 Relationship between load stroke and bending strength of 'HAp0%, HAp10%-PLAF(long fiber)' layered composite.

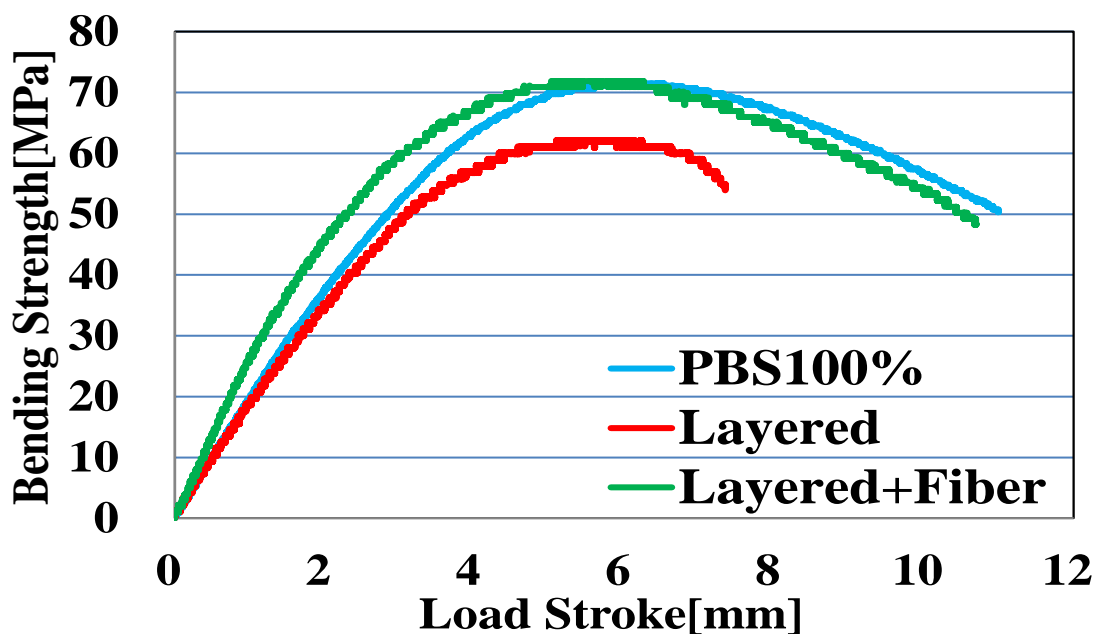
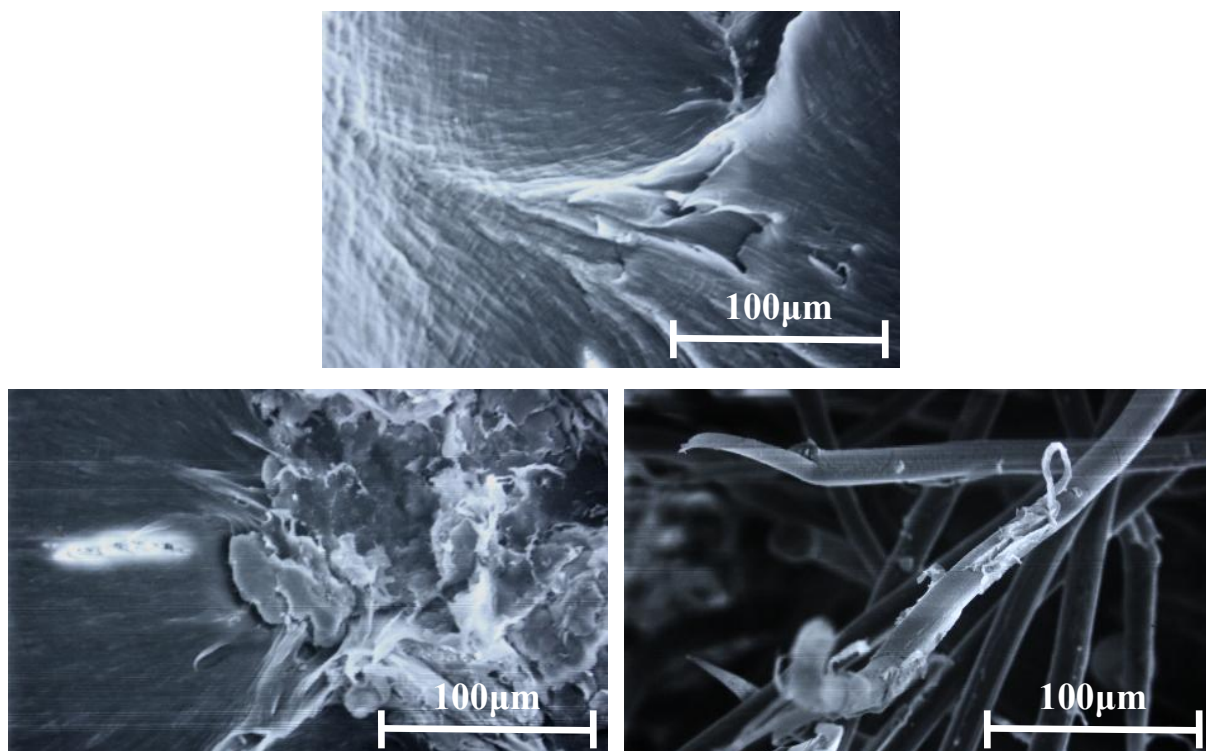
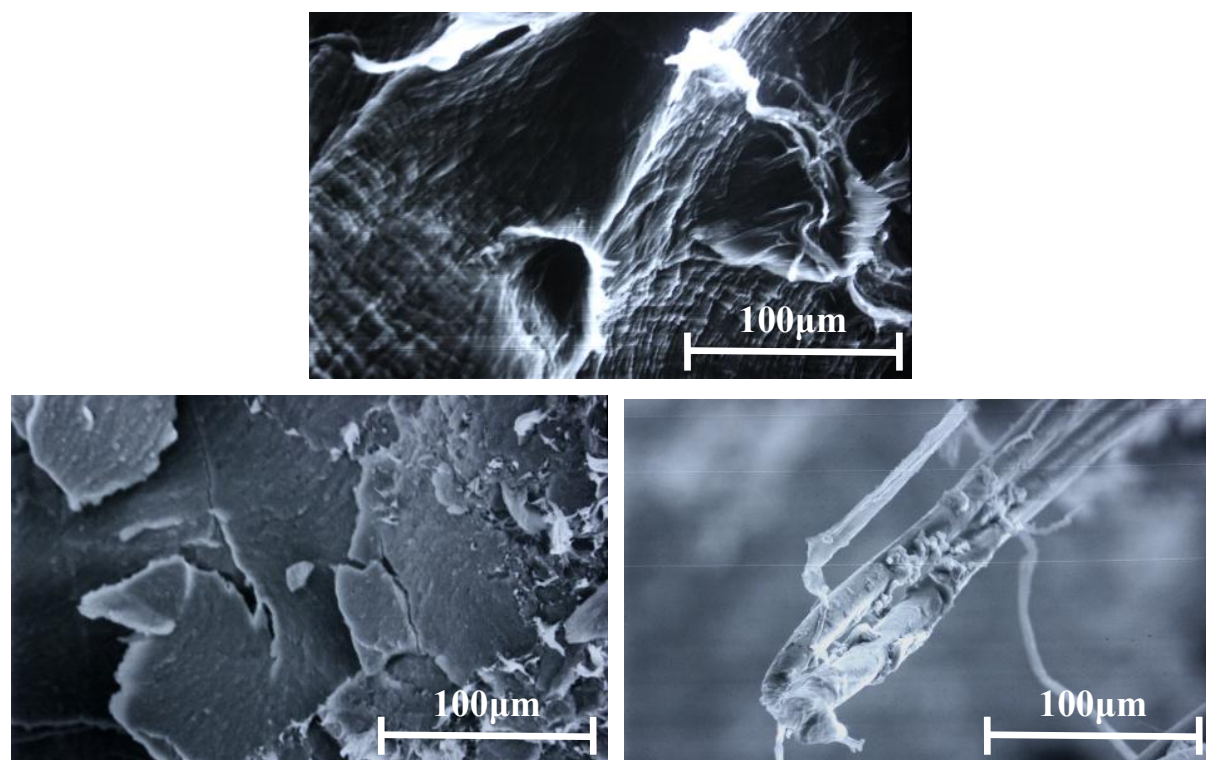


Fig.6.15 Relationship between load stroke and bending strength of 'HAp0%, HAp20%-PLAF(long fiber)' layered composite.



**Fig.6.16 SEM image of fracture surface of 'HAp10%, HAp10%-PLAF10%' layered composite.**



**Fig.6.17 SEM image of fracture surface of 'HAp20%, HAp20%-PLAF10%' layered composite.**



## 第7章. 結言

本研究では、HApを複合して骨誘導能を付与した生分解性樹脂材料に繊維強化を施した新しい骨代替材のさらなる強度上昇や靱性の付与を目指した。そこで、強化材である PLAF の繊維長を延長させた試験片や、傾斜機能を付与した層状の試験片を作製し、これら材料に対して三点曲げ試験を実施し、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. 長繊維を複合した試験片は、繊維を複合していない試験片よりも強度、たわみ量ともに高い値を示した。
2. 30mmの試験片に対して、繊維長5mmの短繊維を使用するよりも、繊維長30mmの長繊維を使用することでより効果的に強度の向上、たわみ量の増加させることが可能である。
3. 長繊維試験片の作製方法を薄い板状の材料を積層して作製する方法ではなく、ホットプレス装置であるシリンダー内で繊維の配置と粉末材料を流し込む作業を交互に行い作製する方法にすることで試験片内の界面をなくすことができ、強度が向上し、たわみ量も増加した。
4. HApを10%複合した長繊維試験片は、繊維の複合率の上昇に伴い、強度が向上し、たわみ量も増加する。特に、長繊維を30%複合した試験片はPBS単体と同程度の強度、たわみ量を示しており、HAp複合生分解性樹脂材料の力学的特性を大幅に向上させることができた。
5. HApを20%複合した長繊維試験片では、繊維の複合率の上昇に伴い強度は向上しているが、たわみ量は増加していない。HApを20%複合した長繊維試験片において、繊維量が増加するとたわみ量の増加にはつながらないことがわかる。
6. 傾斜機能を付与した層状の試験片にすることで、HApを複合しても大幅な強度の低下や、たわみ量が減少しない。このことから、層状の試験片にすることでHAp複合による強度低下を抑えることが可能となった。
7. 層状の試験片に長繊維を10%複合することで、複合していない試験片にみられていた脆性的な破壊を抑制することができた。脆性的な破壊を抑制することで、たわみ量はPBS単体の結果と同程度の値となった。
8. 長繊維試験片、層状の試験片ともに長繊維の複合方法を層状に配置した一軸配向とすることで、繊維の複合率を大幅に増加せずに繊維の効果を大幅に発現させることができた。

本研究から、材料設計において長繊維を使用することや、傾斜機能を付与した材料設計にすることで、生分解性樹脂材料に、HApを複合した際の大幅な強度低下、たわみ量の減少を改善することができた。本実験で得られた実験の結果は、今後生分解性樹脂を用いた骨代替材を開発する上での一助になると考えられる。

## 第7章. 結言

本研究では、HApを複合して骨誘導能を付与した生分解性樹脂材料に繊維強化を施した新しい骨代替材のさらなる強度上昇や靱性の付与を目指した。そこで、強化材である PLAF の繊維長を延長させた試験片や、傾斜機能を付与した層状の試験片を作製し、これら材料に対して三点曲げ試験を実施し、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. 長繊維を複合した試験片は、繊維を複合していない試験片よりも強度、たわみ量ともに高い値を示した。
2. 30mmの試験片に対して、繊維長5mmの短繊維を使用するよりも、繊維長30mmの長繊維を使用することでより効果的に強度の向上、たわみ量の増加させることが可能である。
3. 長繊維試験片の作製方法を薄い板状の材料を積層して作製する方法ではなく、ホットプレス装置であるシリンダー内で繊維の配置と粉末材料を流し込む作業を交互に行い作製する方法にすることで試験片内の界面をなくすことができ、強度が向上し、たわみ量も増加した。
4. HApを10%複合した長繊維試験片は、繊維の複合率の上昇に伴い、強度が向上し、たわみ量も増加する。特に、長繊維を30%複合した試験片はPBS単体と同程度の強度、たわみ量を示しており、HAp複合生分解性樹脂材料の力学的特性を大幅に向上させることができた。
5. HApを20%複合した長繊維試験片では、繊維の複合率の上昇に伴い強度は向上しているが、たわみ量は増加していない。HApを20%複合した長繊維試験片において、繊維量が増加するとたわみ量の増加にはつながらないことがわかる。
6. 傾斜機能を付与した層状の試験片にすることで、HApを複合しても大幅な強度の低下や、たわみ量が減少しない。このことから、層状の試験片にすることでHAp複合による強度低下を抑えることが可能となった。
7. 層状の試験片に長繊維を10%複合することで、複合していない試験片にみられていた脆性的な破壊を抑制することができた。脆性的な破壊を抑制することで、たわみ量はPBS単体の結果と同程度の値となった。
8. 長繊維試験片、層状の試験片ともに長繊維の複合方法を層状に配置した一軸配向とすることで、繊維の複合率を大幅に増加せずに繊維の効果を大幅に発現させることができた。

本研究から、材料設計において長繊維を使用することや、傾斜機能を付与した材料設計にすることで、生分解性樹脂材料に、HApを複合した際の大幅な強度低下、たわみ量の減少を改善することができた。本実験で得られた実験の結果は、今後生分解性樹脂を用いた骨代替材を開発する上での一助になると考えられる。

## 参考文献

- [1] 岡崎正之：歯と骨をつくるアパタイトの化学，東海出版会，pp.7-10 (1992).
- [2] 鈴木治，穴田貴久：吸収性リン酸カルシウムの生体内融合性，第 21 回バイオエンジニアリング講演論文集，pp.329-330 (2009).
- [3] 小林訓史，松村武宗：リン酸カルシウム系セラミックスの力学的特性に及ぼす擬似体液浸漬の影響，第 21 回バイオエンジニアリング講演論文集，pp.457-458 (2009).
- [4] Masanori Kikuchi , Soichiro Itoh , Shizuko Ichinose , Kenichi Shinomiya , Junzo Tanaka : Self-organization mechanism in a bone-like hydroxyapatite / collagen nanocomposite synthesized in vitro and its biological reaction in vivo., *Biomaterials* 22 pp.1705-1711 (2001).
- [5] D.ハル：複合材料入門、培風館，pp.182-184, (1984).
- [6] 島村昭治、宮入裕夫：複合材料、実教出版，pp.91-95 (1994).
- [7] D.ハル：複合材料入門、培風館，pp.130-133, (1984).
- [8] 林毅：複合材料工学、日科技連出版社、pp.532-533(1982).
- [9] D.ハル、T.W.クライン：複合材料入門、pp.187-191 (2003).
- [10] 八田博志，香川豊：セラミックス基複合材料，アグネ承風社，pp145-150 (1990).
- [11] 筏義人：生分解性高分子，高分子刊行会，pp.1-2,174-180 (1994).
- [12] 生分解性プラスチック研究会：生分解性プラスチックハンドブック，エヌ・ティー・エス，pp.676-680,582-592,576-581 (1995).
- [13] 辻秀人：ポリ乳酸，米田出版，pp.74-92 (2008).
- [14] 片岡一則：生命材料工学，裳華房，pp.103-112 (1991).
- [15] 牧島亮男，青木秀希：バイオセラミックス，技報堂出版，pp.1-5,24-25,55-57 (1984)
- [16] Yu . Z , Akadi . A , Brisson . J : *Polym , Eng . sci.*,31,1228 (1991).
- [17] 日和千秋，中井善一，安達泰治，佐藤克也，金森健志：生分解性プラスチック（ポリ乳酸）による生体用複合材料の開発，日本機械学会材料力学部門講演会講演論文集，pp.21-22 (2001).
- [18] 佐野村幸夫，早川邦夫，水野衛，川村宗弘：短繊維強化複合材料における押出材の剛性と破壊，日本機械学会関東支部第 12 期総会講演論文集，pp.371-372 (2006).
- [19] 山本俊浩：切欠きをもつ GF/PP 射出成形版の強度および損傷に及ぼす繊維長さの影響，福岡大学工学集報第 71 号，pp.183-187 (2003).
- [20] 杉本理美，小林訓史：ポリ乳酸/ポリブチレンサクシネートブレンド体の機械的特性の評価，日本機械学会第 14 回機械材料・材料加工技術講演会講演論文集，pp.225-224 (2006).
- [21] 小林訓史，内藤克仁，杉本理美：ポリ乳酸/ポリブチレンサクシネートブレンドの機械的特性に及ぼす生分解の影響，日本機械学会第 15 回機械材料・材料加工技術講演会講演論文集，pp.269-270 (2007).

- [22] Zhongkui Hong , Peibiao Zhang , Chaoliang He , Xueyu Qiu , Aixue Liu , Li Chen , Xuesi Chen , Xiabin Jing : Nano-composite of poly(L-lactide) and surface grafted hydroxyapatite : Mechanical properties and biocompatibility. , *Biomaterials* 26 , pp.6296-6304 (2005).
- [23] Zhongkui Hong , Xueyu Qiu , Jingru Sun , Mingxiao Deng , Xuesi Chen , Xiabin Jing : Grafting polymerization of L-lactide on the surface of hydroxyapatite nano-crystals. , *polymer* 45 pp.6699-6706 (2004).
- [24] 藤島由起子：骨系新材料を目指した PBS 基-HAp-アラミド繊維複合材料の創製，三重大学工学部卒業論文 (2008).
- [25] 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).

## 謝 辞

本研究を遂行するにあたって適切な指導をしてくださった、首都大学東京の八木一夫教授に心より感謝いたします。生分解性樹脂を用いた骨代替材の力学的特性を向上させるための様々なアドバイスをいただきました。また、研究内容、研究発表に関して、分かりやすい指示・指摘をしていただいた稲葉忠司教授、治具づくりや研究に関する検討事項を指摘していただいた吉川高正助教、さらに研究に必要な物品の手配や、様々な実験器具の操作やメンテナンス等に関して指導をしていただいた中村昇二技官に感謝いたします。また、当研究室のOBである都立産業技術高専の杉本聖一助教には毎回のミーティングに参加していただき、研究のアドバイスをいただきました。

学部生の頃から、多くの時間をともに過ごし、苦楽をともにした、生体システム工学研究室の坂口雄太君、出口卓也君、中上祐希君、山田正博君、米川淳也君、前田元君ら修士2年の方々に感謝します。また、本研究室の雰囲気盛り上げ、非常に楽しく居心地のよい環境を作っていただいた修士1年、学部4年の皆様に感謝いたします。最後に、今後の研究のさらなる推進と発展を託します。

平成 25 年 3 月  
鎌田 将司