

修士論文

平成 24 年度

PBS-シラン処理 HAp 繊維複合材に関する  
実験的研究



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

前田 元

— 目次 —

<b>第1章 緒言</b> . . . . .	<b>1</b>
<b>第2章 繊維複合プラスチック</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 繊維引抜け . . . . .	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 . . . . .	14
3.3 分解形式 . . . . .	15
3.3.1 初期加水分解機構 . . . . .	15
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 . . . . .	19
<b>第4章 試験片材料</b> . . . . .	<b>23</b>
4.1 ハイドロキシアパタイト(HAp) . . . . .	23
4.1.1 ハイドロキシアパタイトとは . . . . .	23
4.1.2 HAp の力学的特性 . . . . .	23
4.1.3 HAp の化学的性質 . . . . .	24
4.1.4 HAp の結晶構造 . . . . .	24
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 . . . . .	26
4.2.3 ビオノーレの一般的性質 . . . . .	27
4.2.4 ビオノーレの生分解性 . . . . .	27
4.3 ポリ乳酸繊維 (PLAF) . . . . .	30

4.3.1	ポリ乳酸の環境循環と再生サイクル	30
4.3.2	乳酸発酵および重合	30
4.3.3	ポリ乳酸の成形	31
<b>第5章 試験片作製</b>		<b>33</b>
5.1	HAp 粉末の合成	33
5.2	プラスチックの粉砕	39
5.3	試験片作製	40
5.3.1	HAp への表面処理	40
5.3.2	PLAF へのアルカリ処理	40
<b>第6章 実験方法</b>		<b>43</b>
6.1	三点曲げ試験	43
6.2	顕微鏡観察・組成分析	43
<b>第7章 実験結果および考察</b>		<b>47</b>
7.1	実験1	47
7.1.1	HAp に対する表面処理と強度特性の関係	47
7.1.2	試験片の破断面観察	48
7.1.3	考察	48
7.2	実験2	53
7.2.1	PBS-シラン処理 HAp への繊維複合の強度特性への影響	53
7.2.2	試験片の破断面観察	53
7.2.3	考察	54
7.3	実験3	57
7.3.1	繊維へのアルカリ処理が強度特性に及ぼす影響	57
7.3.2	試験片の破断面観察	57
7.3.3	考察	58
<b>第8章 結言</b>		<b>61</b>
<b>参考文献</b>		<b>62</b>
<b>謝辞</b>		<b>63</b>

## 1. 緒言

深刻な高齢化社会にある昨今、骨粗鬆症といった骨疾患や交通事故などによる骨欠損が増加している。また、生体内における骨組織の主な役割は、筋肉とともに運動の伝達を行う、脳や内臓の保護、カルシウムやリンといったミネラル分の代謝といったものである。これらのことから、骨疾患や骨欠損は、人が健康的な生活を送る上で大きな妨げとなる。この骨疾患や骨欠損に対し、医療分野では自家骨移植や同種骨移植といった治療法が用いられている。しかし、自家骨移植には患者自身の健康な部位から骨を切削採取するため、採取量の制限という問題がある。同様に、同種骨移植には体格などが似通った他人の骨を移植するため、倫理的な問題やウイルス感染、ドナー不足といった問題がある。

そのため、人工の骨代替材を患部に置換するという手法が見出された。しかし、その骨代替材に、例えば金属材料を用いた場合、骨代替材料の弾性率が生体骨と比べて高すぎるため荷重の伝達不良を生じる。骨組織の構築には荷重の作用をはじめとする力学的な刺激の影響が大きく、十分な刺激が与えられないと脱灰を生じミネラル分が放出される。その結果、生体骨の委縮や変形が生じる。また、生体内において金属が腐食し、交換のために再度手術を行わなければならないといった問題が発生し、患者に肉体的にも金銭的にも大きな負担を強いることとなる。

そこで注目されているのが、多くのセラミックスの中でもバイオセラミックスの一種であるハイドロキシアパタイト(以下 HAp)である。この HAp には生体親和性がよく、生体内において骨誘導能を示し、生体骨と直接接合できるといった利点がある。ところが、一般的なセラミックス同様曲げ強度や破壊靱性値といった機械的強度が緻密骨と比べて小さい。また、HAp 単体の焼結体を用いた場合には HAp は脆性的な破壊特性を示すため、大体部には使用できないという問題を抱えている。当研究室では、過去に HAp を主材料とした骨代替材料の開発を目指し研究を進めて来たが、脆性破壊は避けられないものと結論付けた。そのため、延性特性をもつ材料を主材料とした骨代替材料の開発が考えられた。

一方、医療においては、自然環境下において微生物が出す酵素や加水分解などにより、CO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oに分解される材料である生分解性樹脂が注目されている。この生分解性樹脂は、医療分野において手術用の縫合糸や骨固定材として現在用いられている。生分解性樹脂と HAp を複合することで、複合材を体内に埋入した際、生分解性樹脂の分解とともに骨再生が開始し、分解と再生が同時進行することによって最終的に生体内で骨化することが期待される。

過去に、生分解性樹脂の中でも比較的高強度であるポリブチレンサクシネート(以下 PBS)を用いた研究が行われてきた。しかし、単純な PBS-HAp 複合材では骨代替材として用いるには強度不足であることがわかっている。そこで本研究では、まず複合材の材料改質として一般的であるフィラーへの表面処理として、HAp に対するシランカップリング剤による表面処理に着目した。さらに、過去の研究から複合材の強度特性の向上にはポリ乳酸繊維(以下 PLAF)の複合が有効であることがわかっている。その理由は HAp により PLAF 表面がアルカリ処理されることで界面

接着力が向上し、アンカー効果やクラックブリッジング効果などの繊維効果が発現するためである。

しかし、過去の研究で確認された PLAF のアルカリ処理による機械的特性の向上は偶発的なものであるため、PLAF に対して意図的にアルカリ処理を施すことでさらなる機械的特性の向上を図ることができると考えられる。

以上のことから、本研究では PBS-HAp 複合材の HAp に対する表面処理、並びに複合材への PLAF の複合、及び PLAF へのアルカリ処理が複合材の強度特性に与える影響を調査した。これらの実験の強度試験として、セラミックスの強度試験として一般的であり、プラスチックにも幅広く用いられている三点曲げ試験を実施した。さらに試験後の試験片の破断面を走査型電子顕微鏡(以下 SEM)にて観察し、その機械的特性を調査した。

## 2. 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>[1]</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>[2]</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。

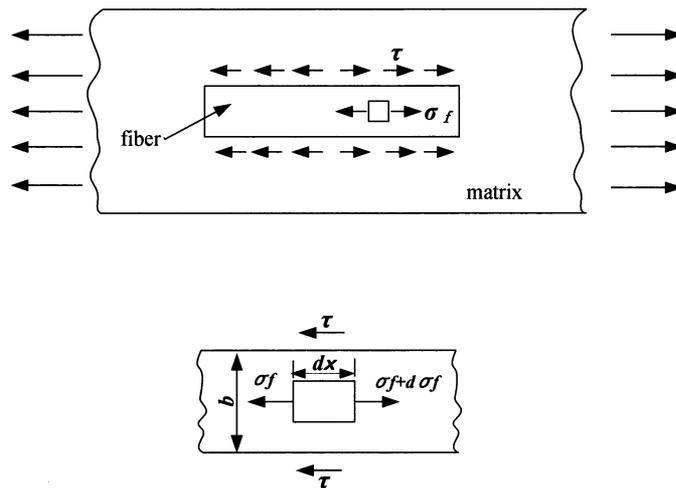


Fig.2.1 Short fiber reinforcement

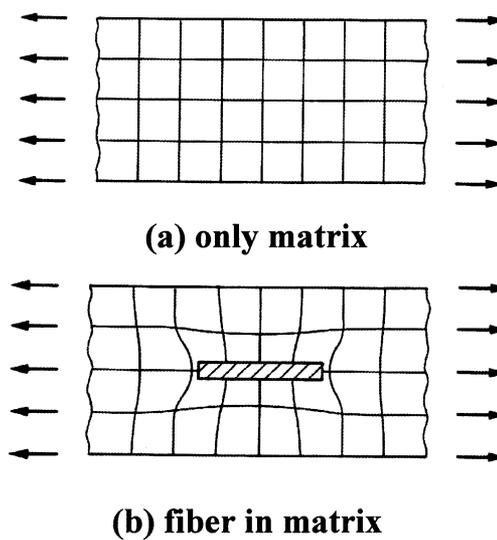


Fig.2.2 Strain distribution

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ふ.

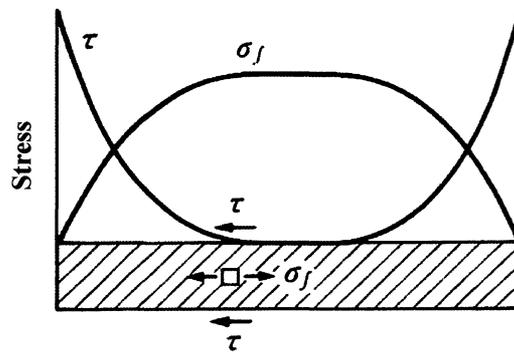


Fig.2.3 Distribution of  $\sigma_f$  and  $\tau$ .

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。

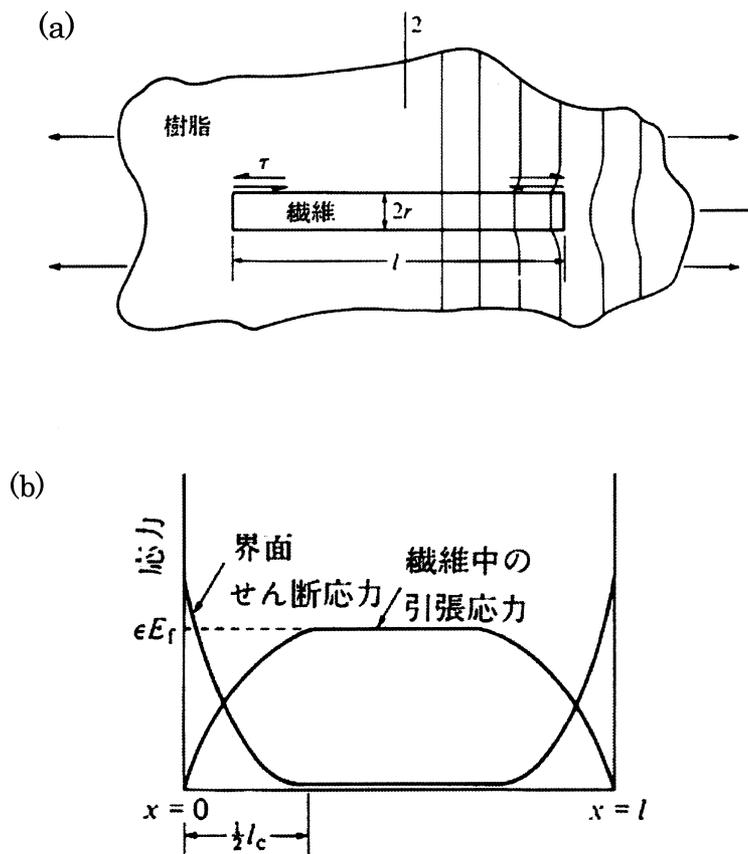


Fig.2.4 Distribution of  $\sigma_f$  ( $l > l_c$ )

2.1.3 繊維引抜き<sup>[1]</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

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

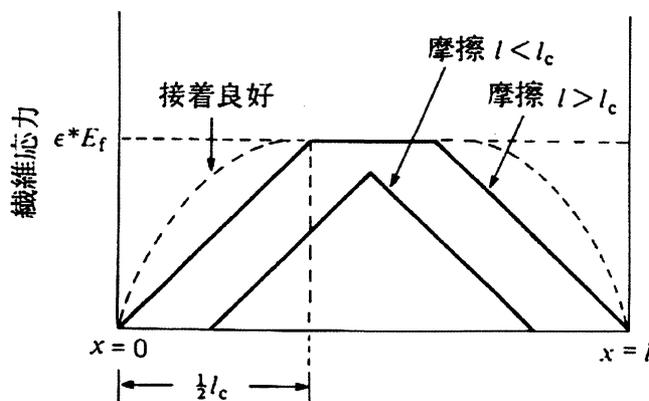


Fig.2.5 Tensile stress of fiber produced by Frictional force

## 2.2 短繊維複合材料の弾性率<sup>[3]</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>[4]</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

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

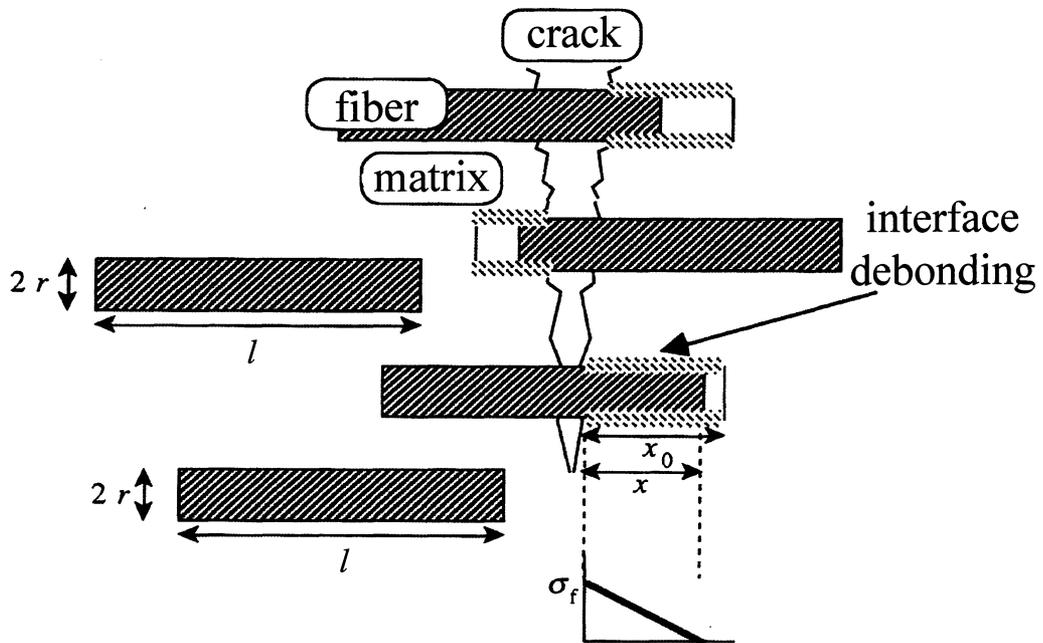
となる。そこで上式の $N$ を式(2.18)に代入して全仕事量を求めると、 $G_{cd}$ は繊維長さ $\frac{l}{2}$ についてこれを積分して

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

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>[4]</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、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>[5]</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。

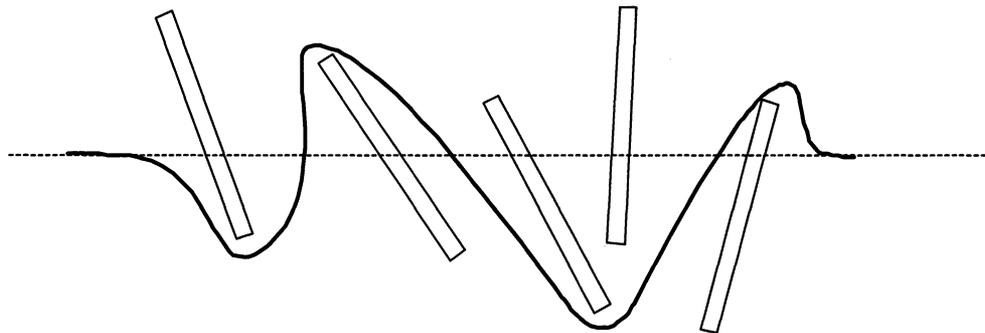


Fig.2.7 The type of Stick-shaped grain

### 3. 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在する限り、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、いずれは問題が起こってくることになる<sup>16</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、あとは速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>[7]</sup>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>[7]</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

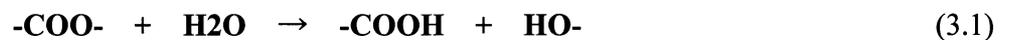
天然高分子		合成高分子
タンパク質	多糖	
コラーゲン(天然, 再生) ゼラチン(架橋体) フィブリン アルブミン	セルロース(酸化物) デンプン(架橋体) キチン キトサン ヒアルロン酸(架橋体)	ポリグリコール酸 ポリ乳酸(L体, DL体) 同上共重合体 グリコール酸-カーボネート共重合体 ポリジオキサノン シアノアクリレート重合体 合成ポリペプチド

### 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ところではなくて、酵素分解もするが、相対的に加水分解の速度が非常に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>[8]</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である。



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行する。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.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。

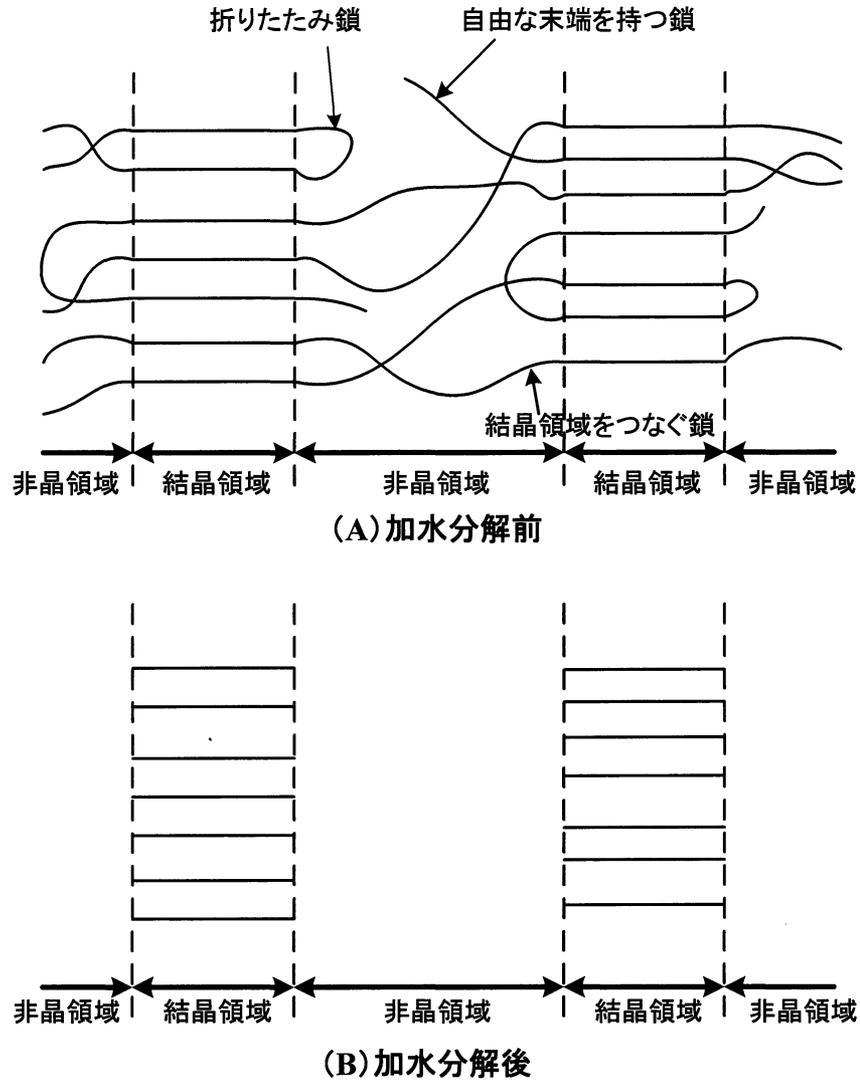


Fig.3.1 Degradative mechanism of crystallized resin

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、厚みが 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な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。

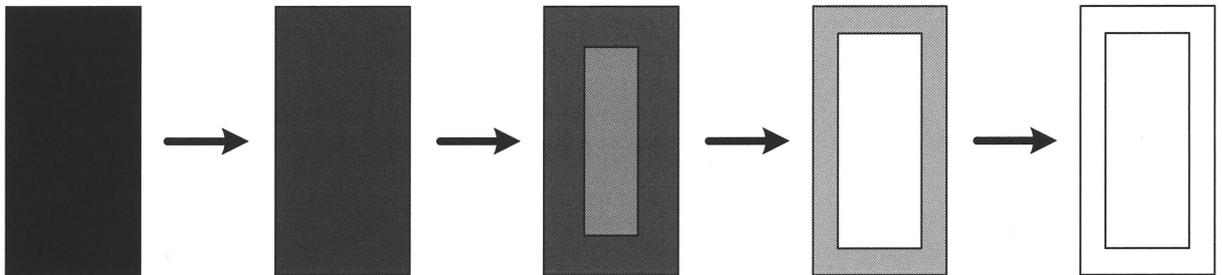


Fig.3.2 Mechanism of inner accelerating bulk degradation

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、材料の内部に侵入する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行しているように見える。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化するかを検討した。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変化する。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.3.3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。

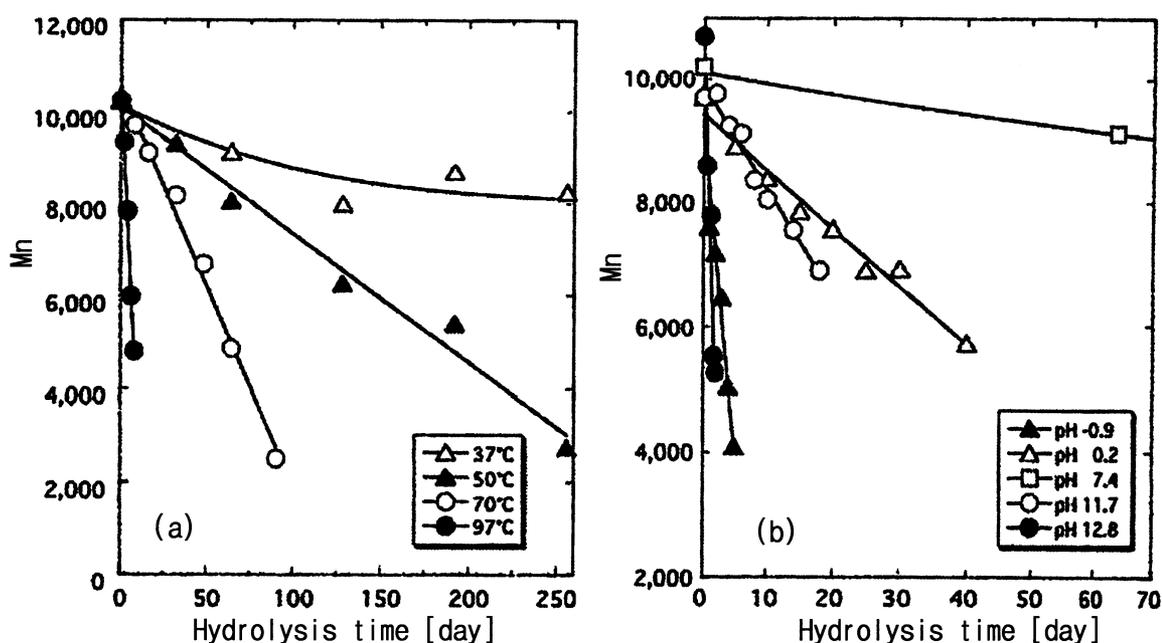


Fig.3.3 Relationship between hydrolysis time and number average molecular weight

### 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。

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

#### (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.3.3 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.3.4 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。

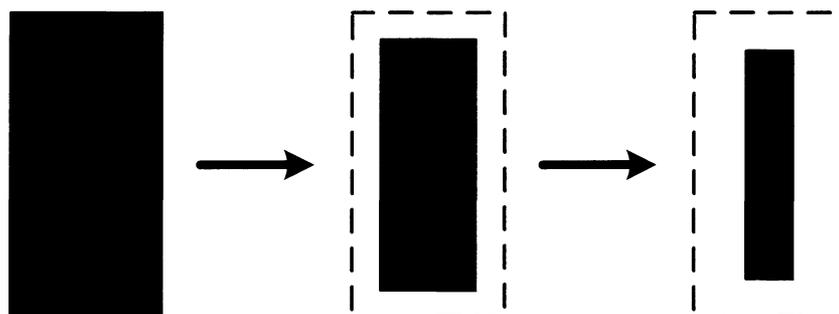


Fig.3.4 Mechanism of surface degradation

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るがあり、各要因もさらに細かい要因に分けることができる。この中で、特に分解速度を大きく左右する要因としては、分子量、結晶化度、結晶厚がある。以下にその概略を示す。

#### (iii) 分子量の影響

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

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

脂肪族ポリエステル末端基は、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。

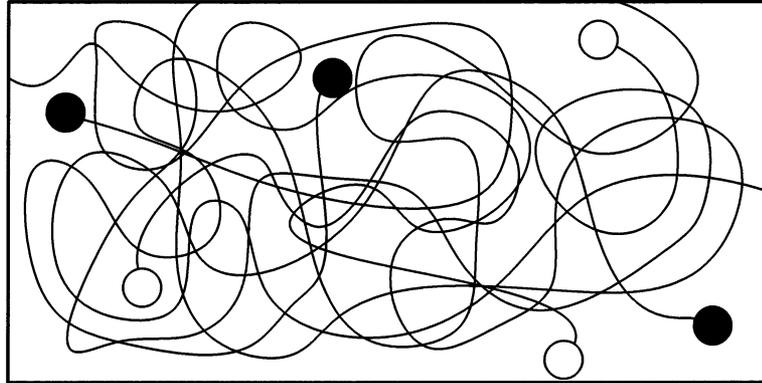
- ・ 自己触媒効果をもつ末端カルボキシル基の濃度が上昇する。
- ・ 末端基が高密度に存在するため、分子鎖の充填状態が疎になり、水分子の拡散速度と濃度が高くなる。
- ・ 親水性の末端基の濃度が高くなるため、水分子の拡散速度と濃度が高くなる。

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

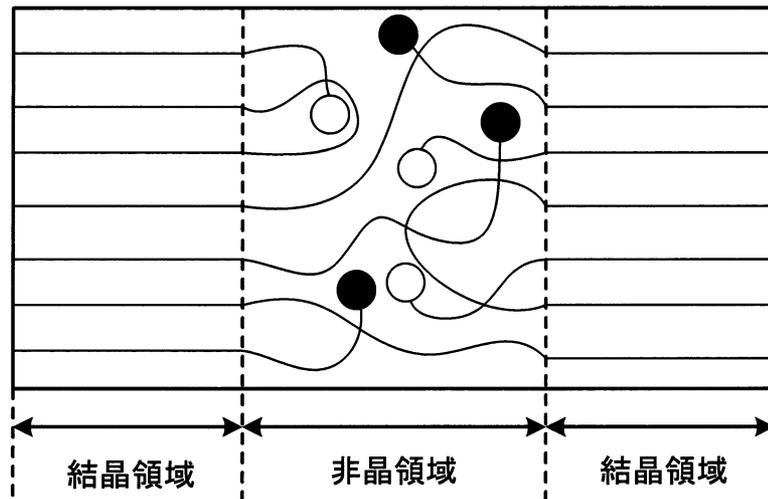


Fig.3.5 Structure model of amorphous and crystal

## 4. 試験片材料

本研究では、新しい骨代替材料を開発するにあたり、2種の出発原料を用いて組成の異なる複合材を種々作製した。用いた材料は、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 HAp、生分解性プラスチックである PBS である。以下に、材料それぞれの特徴を示す。

### 4.1 ハイドロキシアパタイト (HAp)<sup>[9]</sup>

#### 4.1.1 ハイドロキシアパタイトとは

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

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

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

X = F,OH,Cl,O 空隙 etc.

その中でも、A,M,X の各サイトに、A=Ca, M=P, X=OH が入ったものを、ハイドロキシアパタイト (HAp) と言う。HAp は生体骨と直接接合するバイオアクティブセラミックスであり、軟組織（皮膚等）とも良好な親和性を持つ。HAp は生体との関係が非常に深く、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%のハイドロキシアパタイトとの複合体であり<sup>[10]</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  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  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<sup>[10]</sup>

#### 4.1.2 HAp の力学的特性

HAp 結晶体の強度は、同じバイオセラミックスであるアルミナ、ジルコニア等の高強度セラミックスには及ばなく、加工性も良好ではない。しかし、生体内に埋入した場合、親和性の点で骨との固着力は他のセラミックスに比べ大きく、群を抜いている。人間の緻密骨と比較すると、弾性率は 2 倍程度であり、圧縮強度、引張強度は数倍大きい。曲げ強度はやや劣る。一般のセラミックスに比べ弾性率は骨や歯に近いが、硬い材料であると言え、セラミックスであるため脆性破壊を起こす。また、動的および静的ねじれ強度の測定から、動的では HAp 単体では大きな曲げ応力が作用するような板状や棒状での使用、大きな引張応力が付加される部位での使用は困難である。したがって、ステンレス鋼やチタン合金など材料強度の強い金属にコーティングするこ

とにより、強度と靱性の改善の研究が進められている。しかし、金属の溶出、腐食や界面での剥離等の悪影響を無視することは出来ず、単体もしくは他の方法による複合化による使用が望まれる。

Table4.1 に各種バイオセラミックスと骨、歯の力学的性質を示す。

#### 4.1.3 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。

#### 4.1.4 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.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  $\text{Ca}(1)$  (Columnar Ca) で移動しやすい。もう一つは  $c$  軸の周りで  $z=1/4$ 、 $z=3/4$  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。 $\text{PO}_4^{3-}$ 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。

Table 4.1 The mechanical properties of biomaterial

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

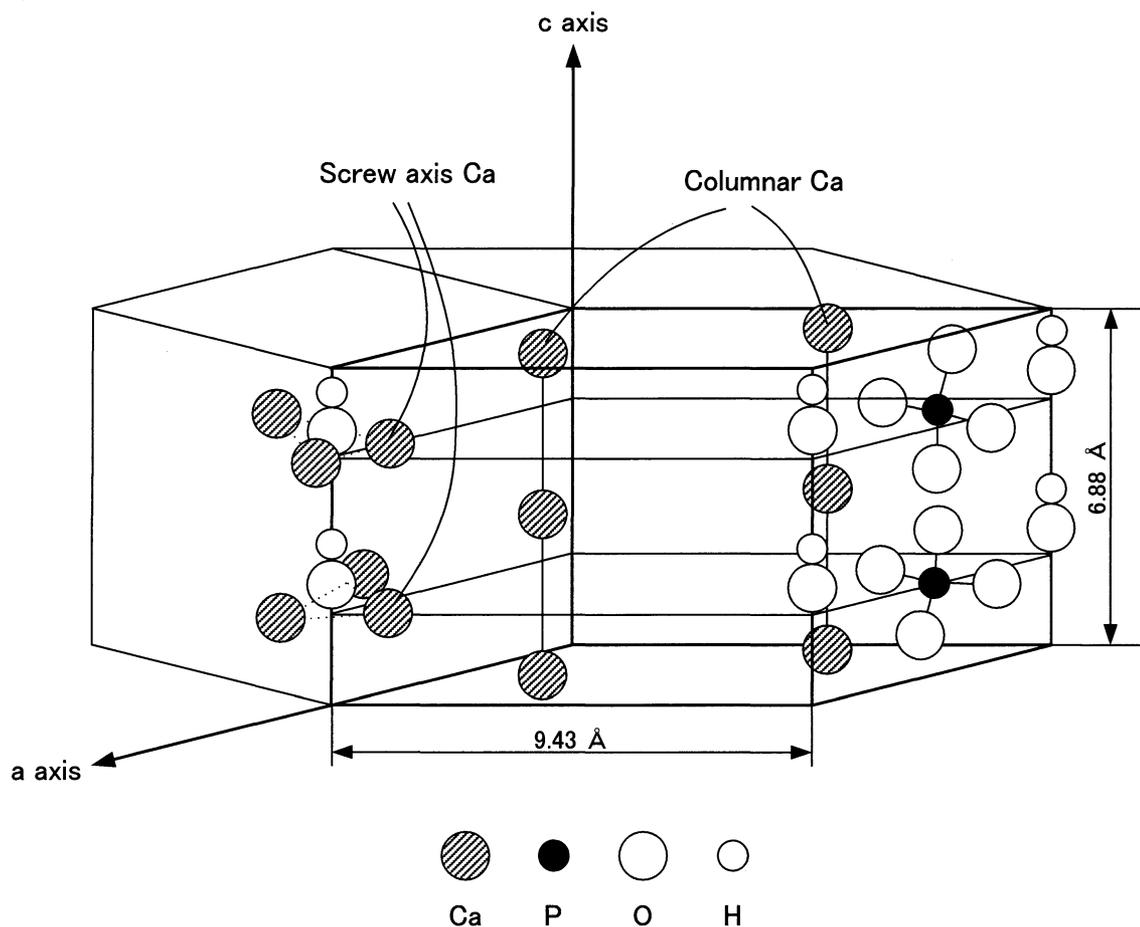


Fig.4.1 Crystal structure of HAp

## 4.2 ポリブチレンサクシネート(PBS)<sup>[8]</sup>

本研究では、プラスチックが生体内で生分解するときの安全性を考慮して、脂肪族ポリエステルを使用することとした。その中でも、成形加工特性が良好な熱可塑性ポリエステルで、ポリエチレンテレフタレートと同程度の強度を持つとされる、ポリブチレンサクシネートを複合材のマトリクスとして使用した。採用した製品は、昭和電工(株)製「ビオノーレ」#1001である。

### 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.4.2)。

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(PES系、#6000シリーズ)、Polybutylene succinate系(PBS系、#1000シリーズ)及びPBS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。それぞれの物性Table4.2に示す。

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。

### 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。成形加工機のホッパー中の滞在時間が数時間以内であれば、窒素パージ無しにそのまま成形できる。

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

ビオノーレの成形時の安定性を、メルトインデクサー中の滞留時間とMFRの上昇率で判断すると、安定剤を含まない場合は、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から判断すると、ポリエチレンよりも芳香族ポリエステルの PET に類似している。一方、融点がポリエチレンと同等でその加工機械でインフレーション・フィルム成形とヒートシールができることから見ると、ポリエチレンに成型加工性が類似している。端的に言えば、ビオノーレは、ポリエチレンの成型加工性と PET・PBT の物性の一部を合わせ持った独自の個性を有する新素材である。Fig.4.3 に PBS の構造を示す。

脂肪族ポリエステルとしての PES と PBS 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。

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°C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、常温で容易に溶融する。

### 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。

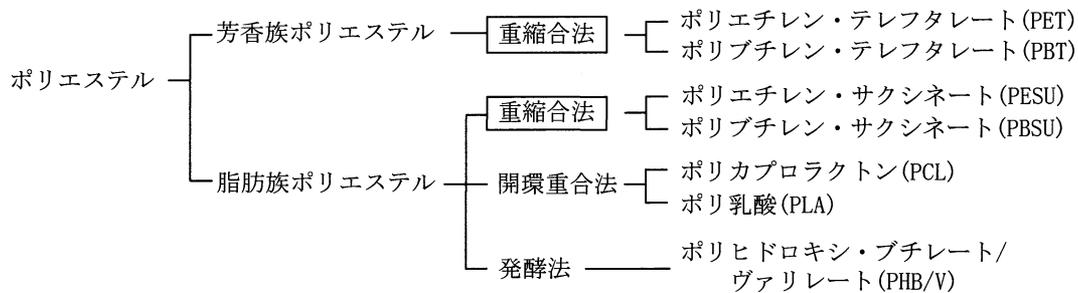


Fig.4.2 Thermoplastic polyester industrial-scale production method

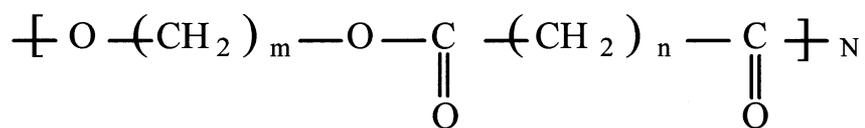


Fig.4.3 Molecular structure of PBS

Table4.2 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

### 4.3 ポリ乳酸繊維(PLAF)<sup>[7]</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.4.4)。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

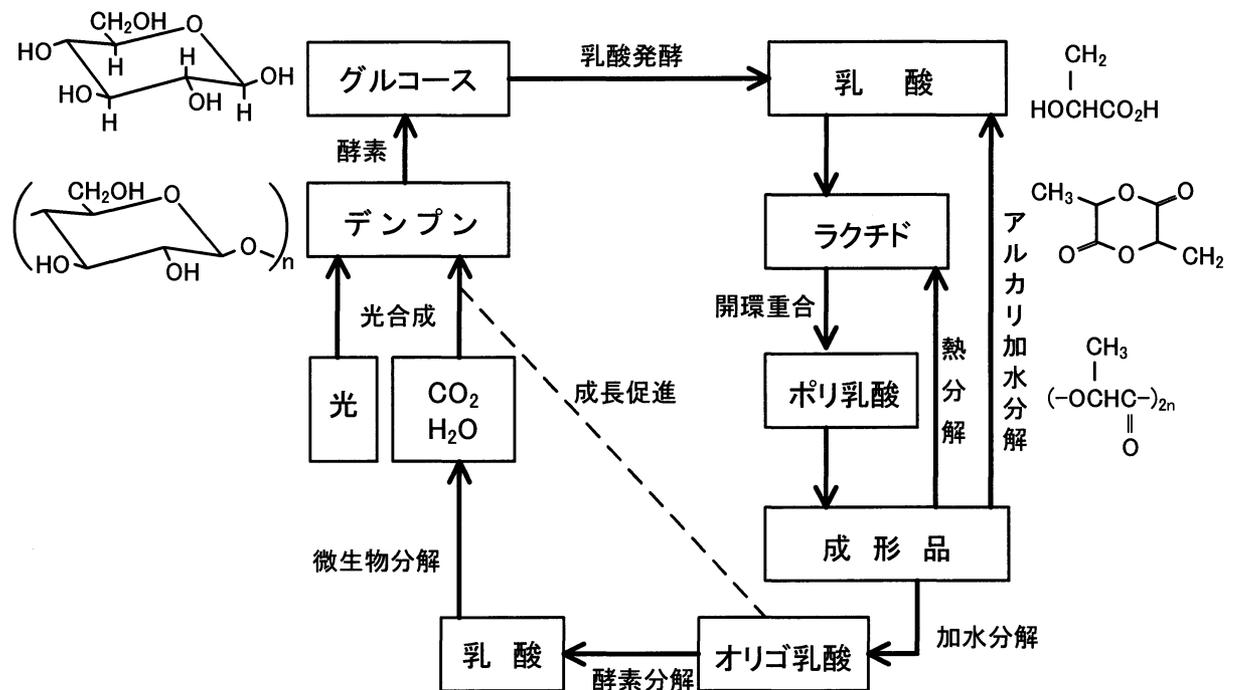


Fig.4.4 Environmental cycling and renewal cycle of polylactic acid.

## 5. 試験片作製

### 5.1 HAp の合成

本研究で使用した HAp はすべて当研究室で自家合成したものである。合成法として、数ある合成法の中でも比較的簡単な装置で多量の合成が可能な湿式合成法を採用した。湿式合成法は水溶液中にて原料を反応させ、ハイドロキシアパタイトを沈殿物として得る方法であり、微細で均一な粉体が得られるため一般的に用いられている。HAp 合成の化学反応を下式で(5.1)に示す。



HAp 合成のフローチャートを Fig.5.1 に、合成装置の概略図を 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 に保持し、攪拌しながら 1.0mol/l のリン酸（和光純薬工業製）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 リン酸水溶液にて 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°C で 24 時間乾燥し、ボールミル（アルミナ球  $\phi=15\text{mm}$ ）粉砕を 24 時間行い、粒子径 10  $\mu\text{m}$  前後の HAp 粉体を作成した。ボールミル装置を Fig.5.7 に示す。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済みである。

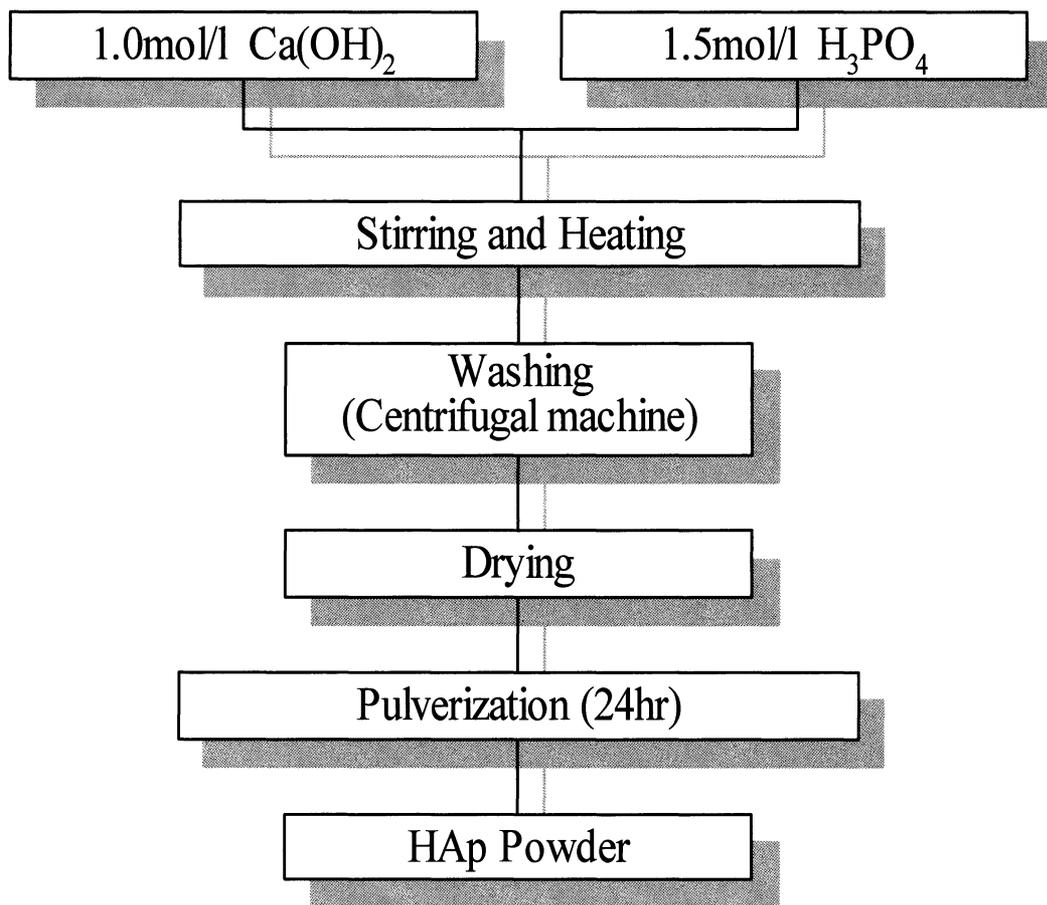


Fig.5.1 The process of HAp synthesis

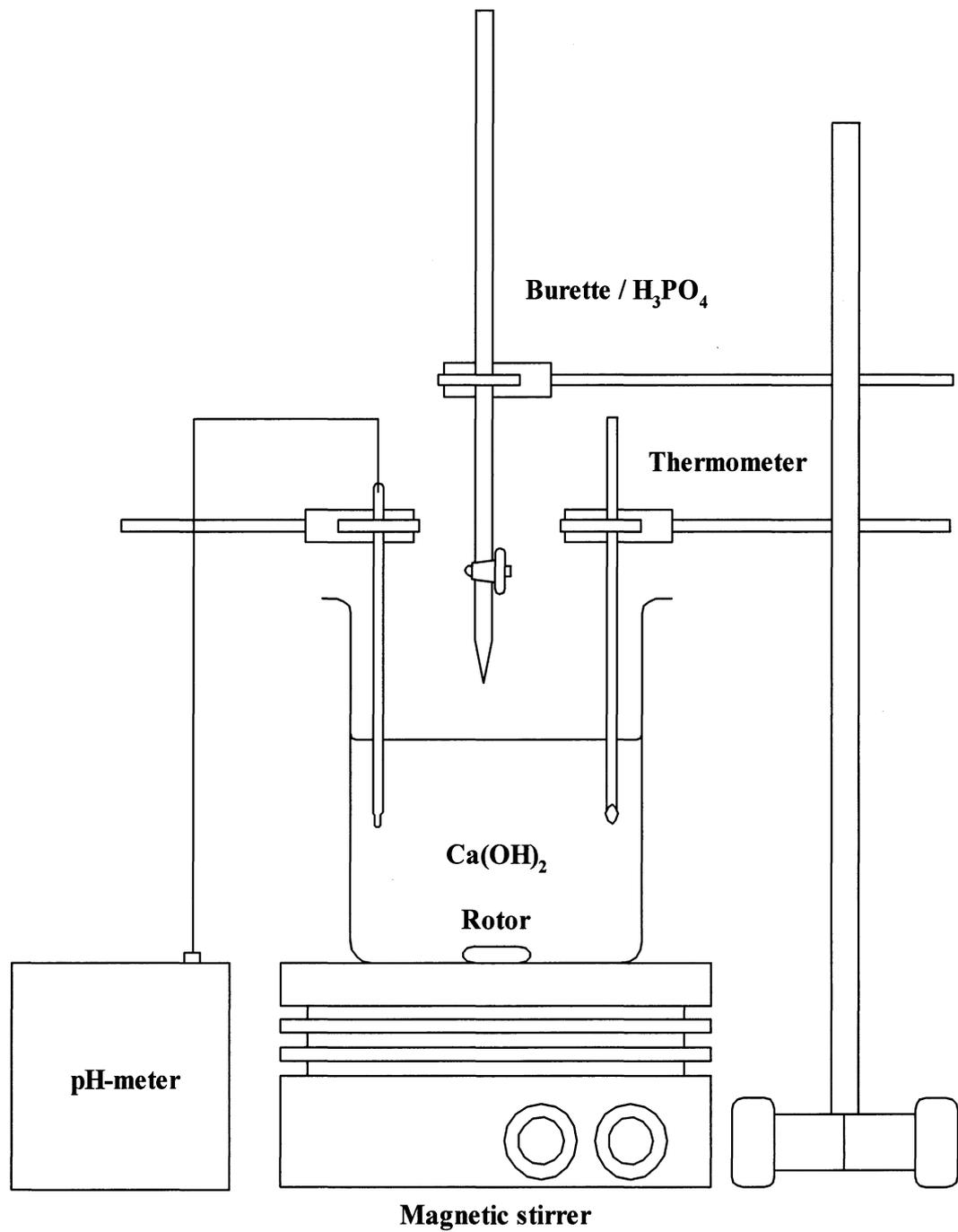


Fig.5.2 Schematic view of HAp synthesis equipment



Fig.5.3 pH-Meter



Fig.5.4 Centrifugal



Fig.5.5 Ultrasonic cleaner

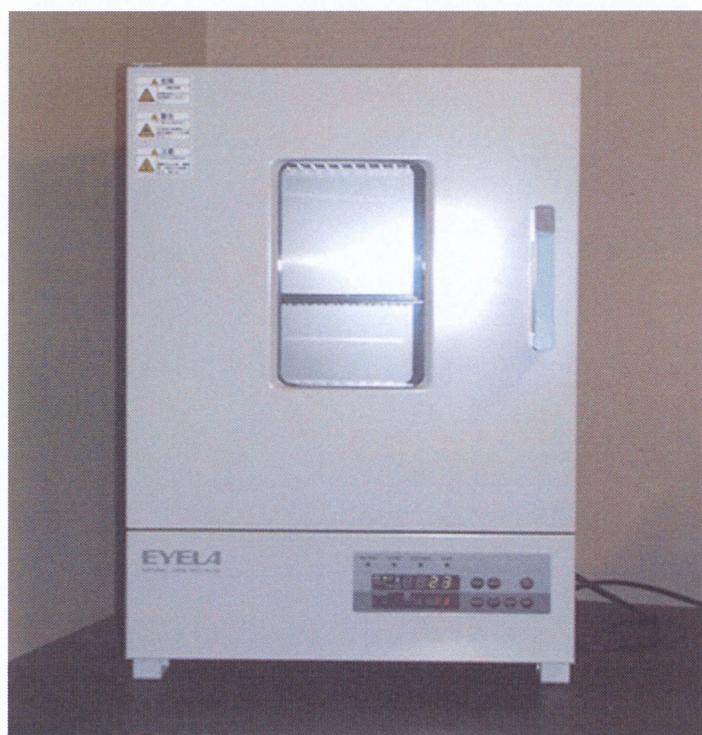


Fig.5.6 Constant temperature drying machine

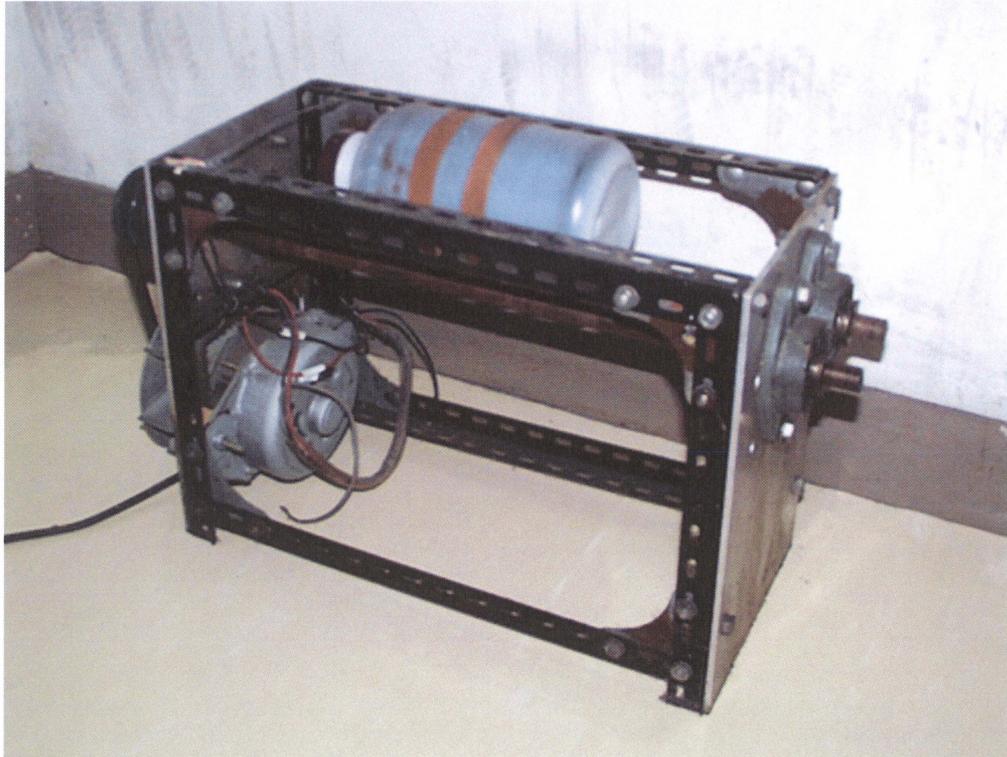


Fig.5.7 Ball mill

## 5.2 プラスチックの粉砕

本研究では、マトリクス材として生分解性プラスチックの一種である PBS（昭和電工製：ビオノーレ#1001）を採用した。このビオノーレは顆粒状で提供されるため、液体窒素にて凍結した後、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。PBS、および HAp を混合することで試験片材料とした。

### 5-3 試験片作製

本研究で行った2つの実験は共に以下の作製方法に従う。

当実験において、試験片の成形にはホットプレス成形を採用した。樹脂の成形においてホットプレス成形は、加熱と加圧を同時に行えるため繊維とマトリクスを強固に接着できる。本研究で使用するホットプレス装置は、当研究室にて構築したものをを用い、油圧プレス機（東京衡機製：Fig.5.8），圧縮容器。電気炉から構成される（Fig.5.9）。圧縮容器は、ピストン-シリンダー系装置から構成される。シリンダーはステンレス製の内径50mm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。電気炉は電熱線式加熱炉を用い、温度制御装置（CHINO製 MODEL DK）を用いて一定温度に保時できるようにしている。

試験片材料を設定量にて混合し、シリンダー内に投入した。炉を閉じ、設定温度まで加熱したところで温度を保持し、続いて加圧を開始した。25MPaで圧力を維持し、その状態で1時間保持した。1時間後炉を開け、空冷を行うことで成形体を得た。

成形体の形状は薄い円筒形状であるため、力学試験には不向きである。そのため、精密砥石切断機（リファインテック社製 RCO-971：Fig.5.10）を用いて三点曲げ試験用に切出し、30mm×4mm×3mmの角柱状に成形した。

#### 5.3.1 HAp への表面処理

本研究では、PBS-HAp 複合材の強度特性の向上のため、HAp 表面にシランカップリング剤による表面処理を施した。用いたシランカップリング剤は信越シリコーン製の3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランである。Fig.5.11に3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランの構造を示す。

HAp への表面処理は以下の手順で行った。まず、HAp 粉末30gと蒸留水200mlを攪拌し、HAp 懸濁液を作製する。そこへ、HAp に対して0.5wt%、1.0wt%、1.5wt%、2.0wt%、すなわち0.15g、0.30g、0.45g、0.60gのシランカップリング剤を滴下する。得られた混合液を15分攪拌し、その後濾過した。得られた濾物を100℃で90分間乾燥し、その後ボールミルにて24時間粉碎することで表面処理されたHAp粉末を作製した。

#### 5.3.2 PLAF へのアルカリ処理

PLAF へのアルカリ処理は1.0mol/lのNaOH水溶液100mlにPLAF5gを入れ、9時間浸漬し、その後PLAFを蒸留水にて十分洗浄したのち、100℃で3時間乾燥することでアルカリ処理されたPLAFを作製した。

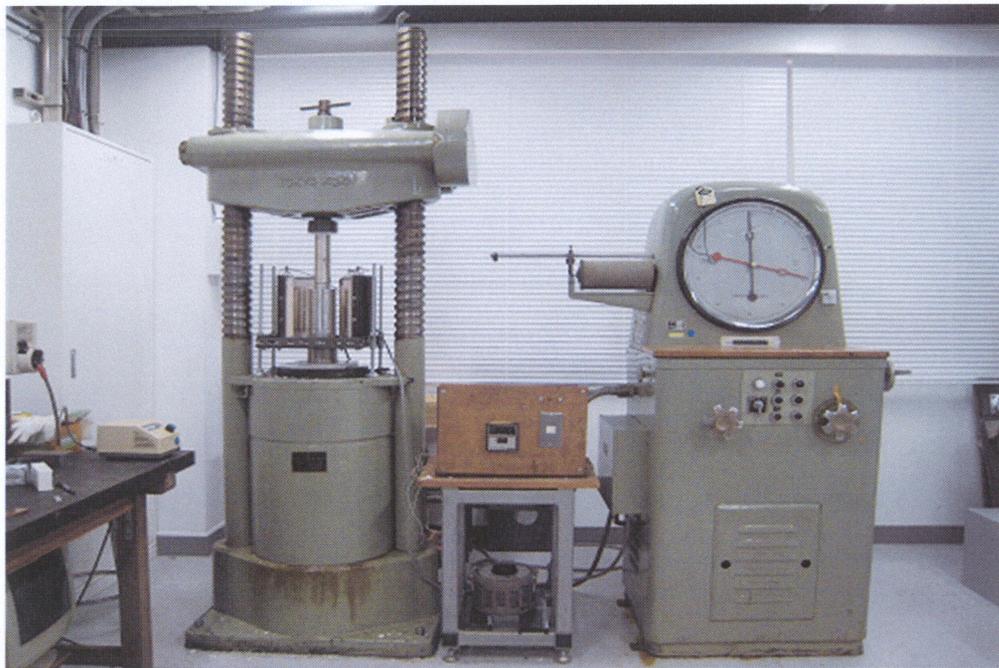


Fig.5.8 Press machine

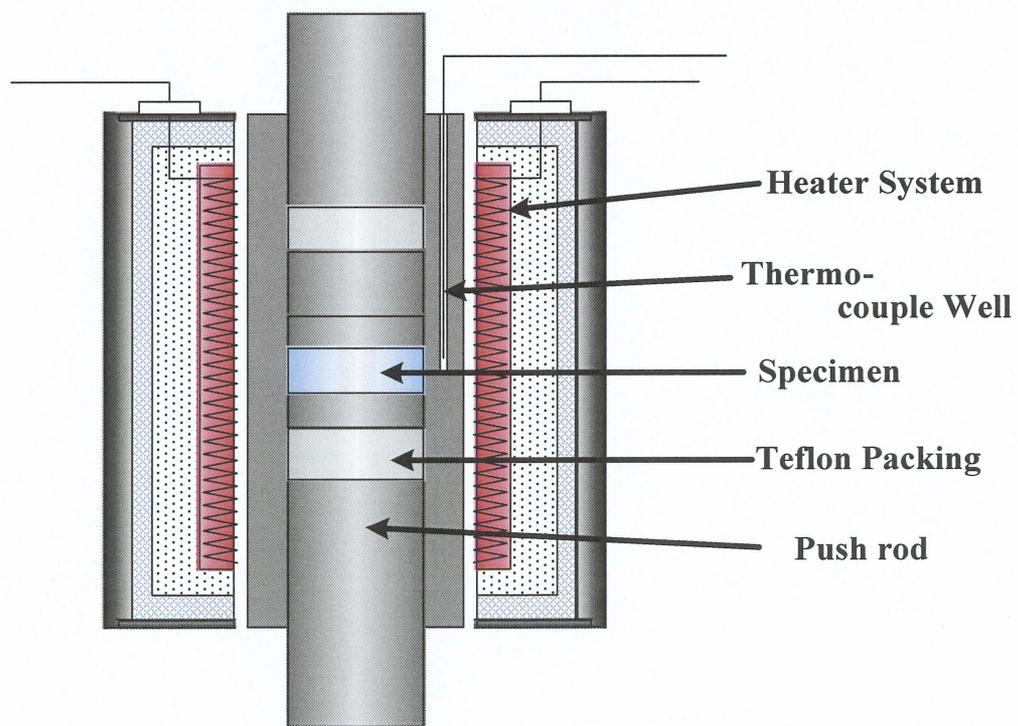


Fig.5.9 Schema of Hot-press device



Fig.5.10 Cutting machine

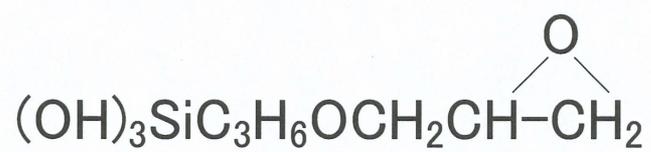


Fig.5.11 Molecular structure of Silane Coupling Agent

## 6. 実験方法

### 6.1 三点曲げ試験

本研究では、過去に行われた研究から得られたデータの補完および精密化を目的としている。評価方法としてセラミックスの強度試験として一般的である三点曲げ試験による破壊強度の測定を行った。また、HApの複合率が少ない領域において、HApの複合によって曲げ弾性率がどのように変化するかを調査した。

試験方法として、三点曲げ試験を採用した。三点曲げ試験は、研磨整形し十分に表面処理をした試験片に対して、定速荷重型小型万能試験機(JT トーシ製:LSC-1/200-SP :Fig.6.1)を用いて実施した。曲げ試験の設定条件は、下部支点間距離 25mm (Fig.6.2), クロスヘッドスピード 0.5mm/min として行った。そのとき得られた荷重値を、試験片の形状を考慮した次式(JIS R1601)により曲げ応力  $\sigma$  を求めた。

$$\sigma = \frac{3PL}{2wt^2} \quad (6.1)$$

ここで、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]である。

また、作製した試験片の曲げ弾性率 E[GPa]を、次式により算出した。

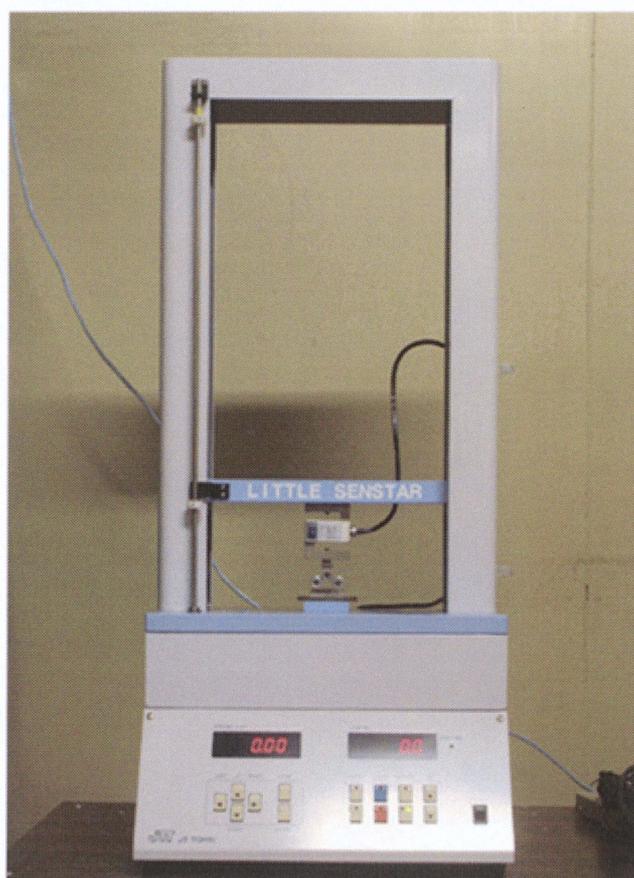
$$E = \frac{L^3}{4wt^3} S \quad (6.2)$$

ここで、S:荷重-変位曲線の初期の傾きである。

### 6.2 顕微鏡観察・組成分析

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.6.3, 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。しかし、電子線を観察対象に照射することで、2次電子以外にも反射電子やX線、透過電子が発生する。そして、反射電子やX線は電子線を照射する元素によって、特性が異なるため、元素の特定に利用される。本研究では、同

装置を用いて反射電子を観測し、元素マップを作製した。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.6.4)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.6.1 Tabletop type universal testing machine**

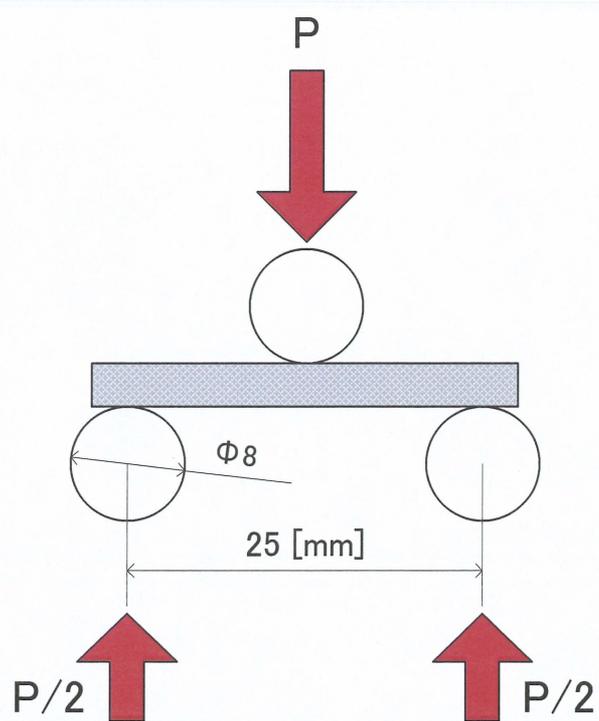


Fig.6.2 Three point bending test

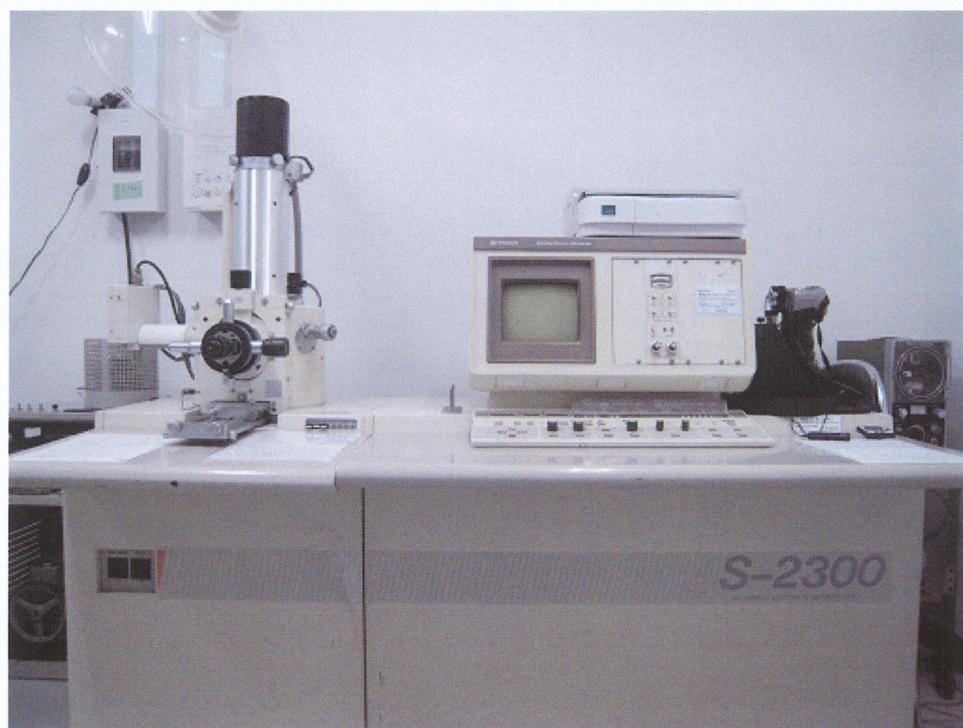


Fig.6.3 Scanning electron microscope



**Fig.6.4 Deposition apparatus**

## 7.実験結果および考察

本章では、以下に示す各種実験について結果および考察を示す。

実験 1： HAp に対する表面処理が複合材の機械的特性に与える影響の調査

実験 2： PBS・シラン処理 HAp への繊維の複合が機械的特性に与える影響の調査

実験 3： 複合材の繊維へのアルカリ処理が機械的特性に与える影響の調査

### 7.1 実験 1

本節では、PBS-HAp 複合材の HAp に対してシランカップリング剤により表面処理を施した際、複合材の機械的特性にどのような影響を与えるのかを調査した。HAp に対して表面処理を施す際に処理するシランカップリング剤の量により処理後の複合材の機械的特性が変化することが知られており、そのため、本実験ではシランカップリング剤の処理量を HAp に対して 0.5wt%、1.0wt%、1.5wt%、2.0wt% とした各種試験片および表面処理を施さない試験片を作製し、実験を行った。なお、PBS と HAp の複合割合はいずれも 80 : 20 である。

#### 7.1.1 HAp に対する表面処理と強度特性の関係

Fig.7.1 にシランカップリング剤の処理量を変化させた各試験片の破壊挙動を示す。表面処理を施さないものでは最大曲げ強度が約 22[MPa]、シラン処理量が 0.5wt% のものでは約 29[MPa]、1.0wt%では約 32[MPa]、1.5wt%では約 21[MPa]、2.0wt%では約 13[MPa]となった。また、0.5wt%と 1.0wt%では最大強度にはあまり違いが見られないが、1.0wt%において破壊靱性の向上が見られた。これにより、強度特性はシランカップリング剤の処理量が増加するに従い向上し、処理量 1.0wt%で最大値を示す。しかしそれ以降は処理量の増加に伴って強度特性が低下し、1.5wt%においては表面処理を施さないものと同様、2.0wt%においては表面処理を施さないものよりも低下した。

### 7.1.2 試験片の破断面観察

破壊時のメカニズムを調査するため、力学試験後の各種試験片の破断面の SEM 画像から元素マップを作成した。Fig.7.2(a)に表面処理を施さないものの破断面、Fig.7.2(b)に 0.5wt%のシランで表面処理を施したもの、Fig.7.2(c)に 1.0wt%のもの、Fig.7.2(d)に 1.5wt%のもの Fig.7.2(e)に 2.0wt%のものの元素マップを示す。これより、0.5wt%および 1.0wt%のシランで表面処理を施したものは表面処理を施さないものと比べて HAp の偏析が少なく、均一に HAp が分散していることがわかる。なお、0.5wt%のものよりも 1.0wt%のものの方がより偏析が少ない。しかしながら、1.5wt%、2.0wt%とシランカップリング剤の量が増加するにつれて偏析が増加し、2.0wt%のものには大きな HAp の塊が見られる。

### 7.1.3 考察

本節では、PBS-HAp 複合材の強度特性を向上させることを目的とし、HAp に対してシランカップリング剤にて表面処理を施した試験片を作製し実験を行った。その結果、HAp に対して表面処理を施すことで複合材の強度特性を向上させることができたが、シランカップリング剤の処理量が多くなりすぎると逆に強度特性の低下を引き起こすことが分かった。

まず、表面処理によって複合材の強度特性が向上することについては、Fig.7.3(a)に示すように HAp とシランカップリング剤が反応し、その後 Fig.7.3(b)に示すようにシラン処理された HAp と PBS が反応することで、シランカップリング剤が HAp と PBS を結び付けていると考えられる。このことから、HAp と PBS の間での界面接着性が向上し、強度特性の向上につながったと考えられる。また、SEM 画像からもわかるように、シランカップリング剤にて表面処理を施すことで HAp の偏析が改善され、HAp の分散性が向上している。PBS-HAp 複合材は HAp の偏析点を基準にクラックが発生し、進行することで破壊すると考えられる。これにより、HAp の偏析の低減が強度特性の向上の一因となっていると推定する。

次に、シランカップリング剤の処理量が多くなりすぎると複合材の強度特性が低下することについては、Fig.7.3(c)に示すようにシランカップリング剤が HAp の粉末同士を結合させることで HAp の偏析の発生を助長し、結果として強度特性の低下につながったと考えられる。

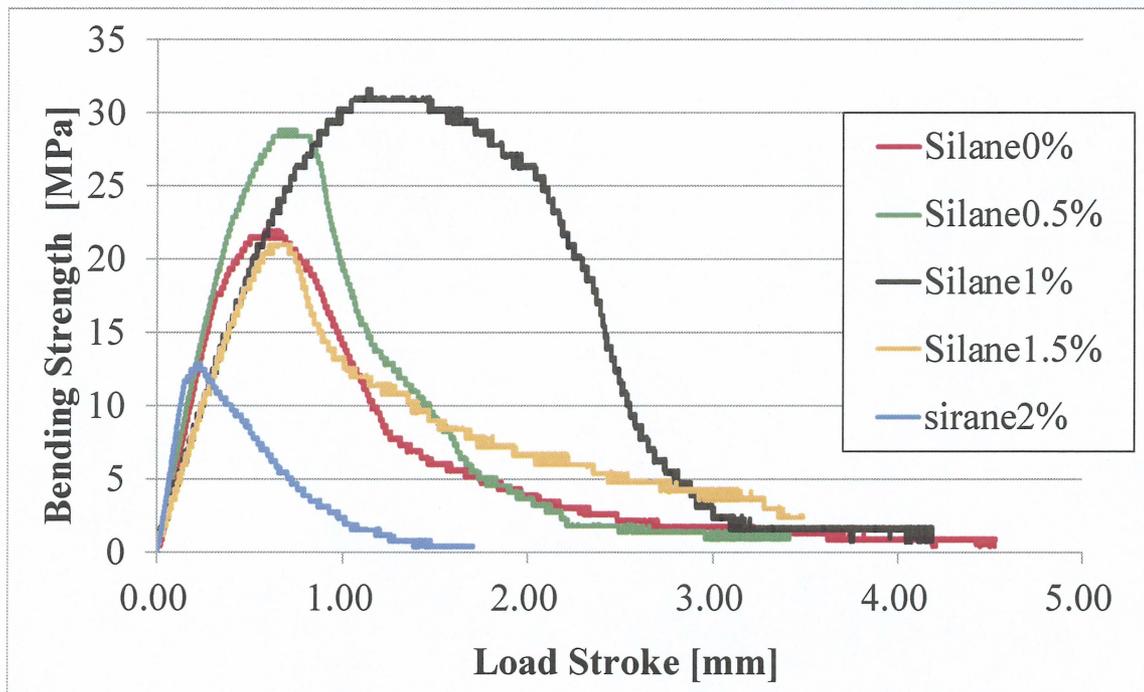


Fig.7.1 Bending examination of PBS80%-HAp20%

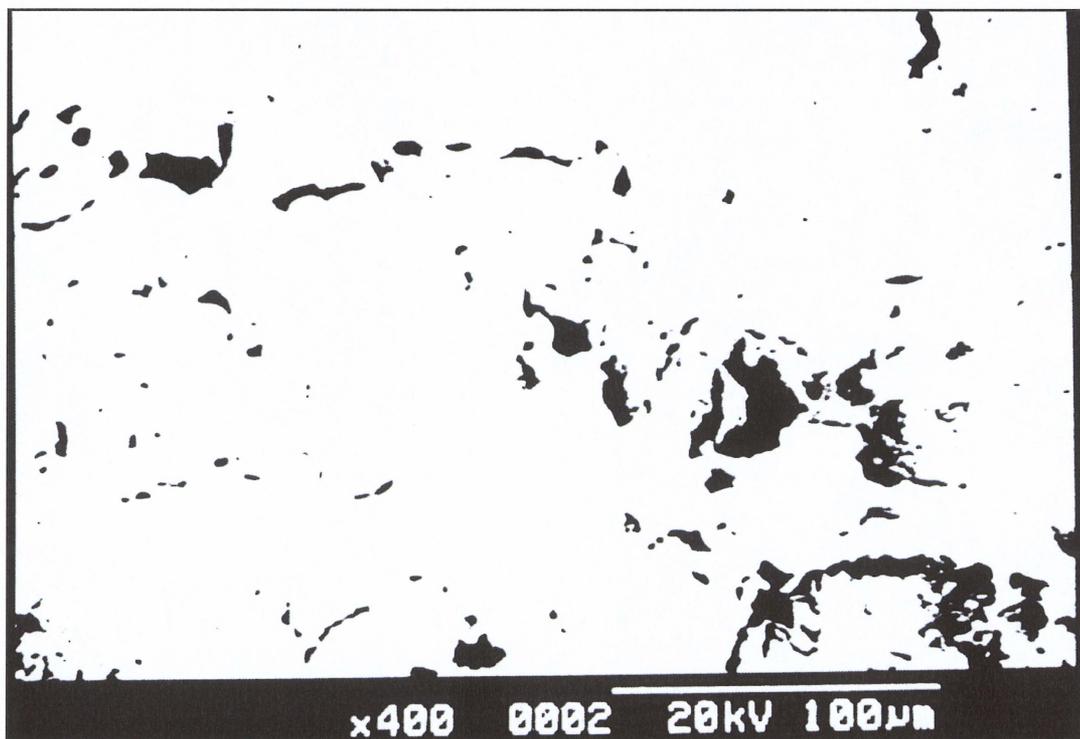


Fig.7.2(a) The elemental map of specimen without surface treatment

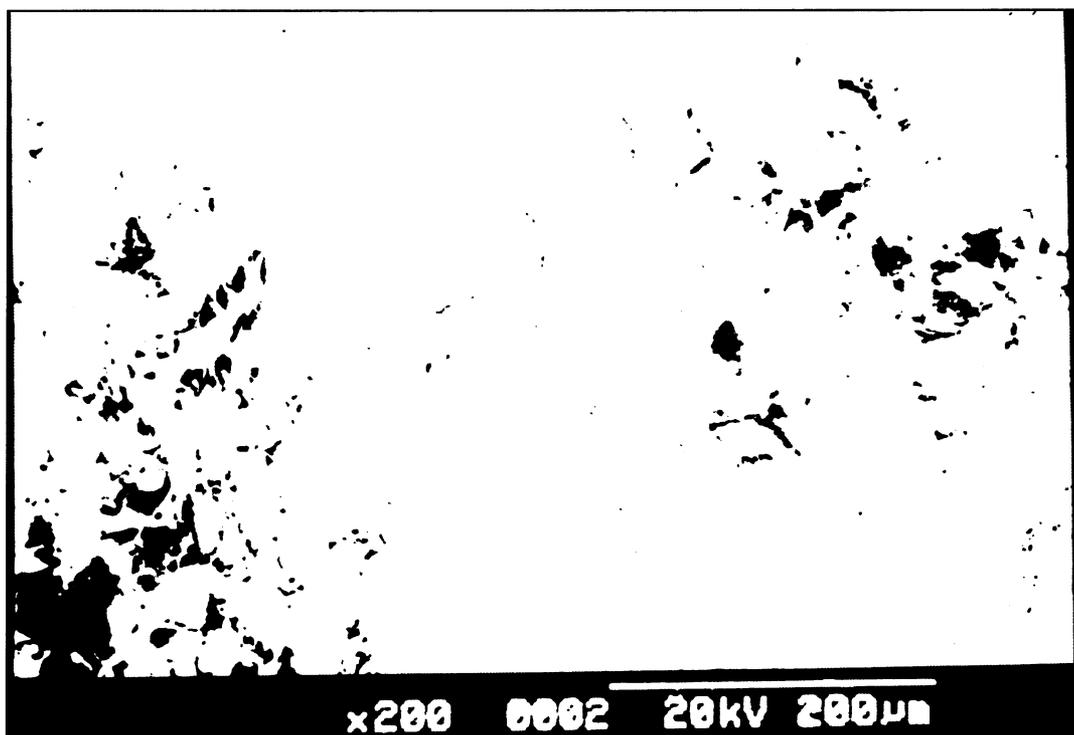


Fig.7.2(b) The elemental map of surface treated specimen by 0.5wt% silane

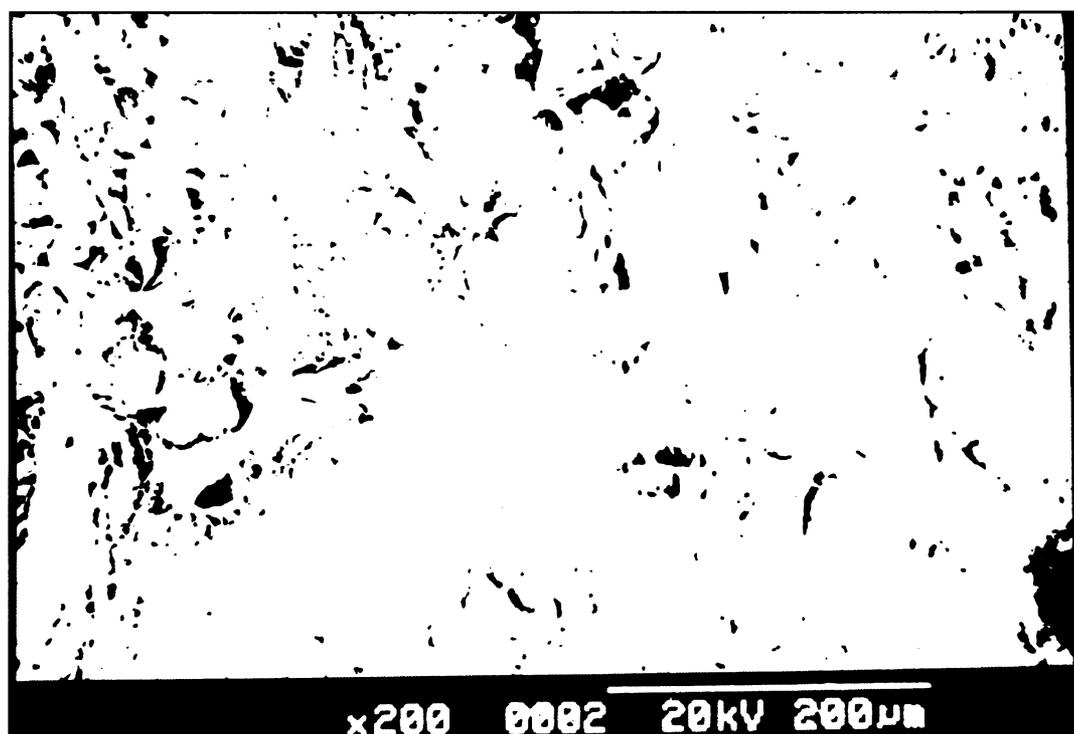


Fig.7.2(c) The elemental map of surface treated specimen by 1wt% silane

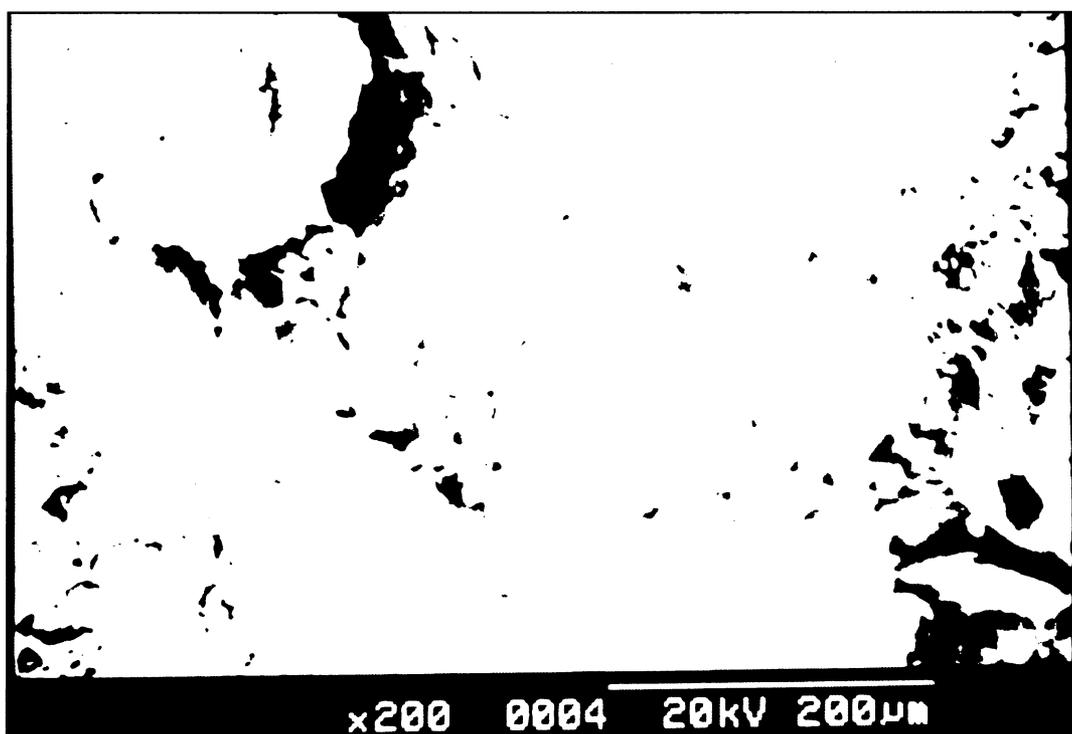


Fig.7.2(d) The elemental map of surface treated specimen by 1.5wt% silane

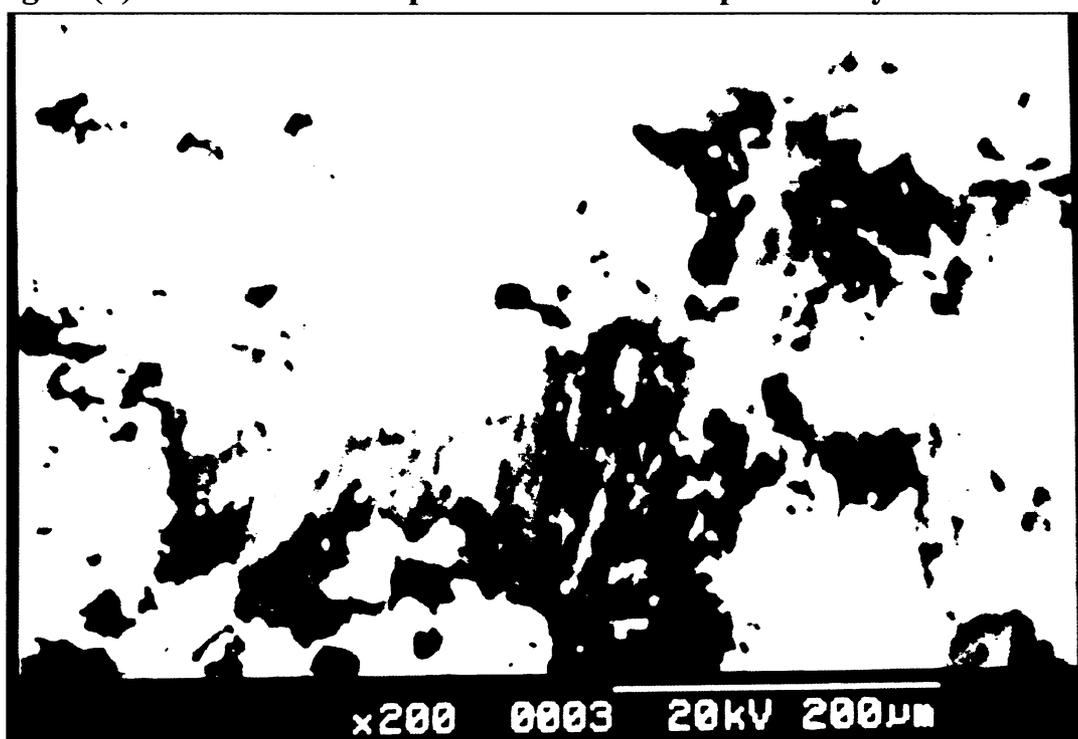


Fig.7.2(e) The elemental map of surface treated specimen by 2wt% silane



## 7.2 実験 2

過去の研究から、PBS-HAp 複合材に繊維を複合することによって複合材の強度特性が向上することがわかっている。そこで本節では、実験 1 にて作製した PBS-シラン処理 HAp 複合材に対しての繊維の複合が複合材の強度特性に与える影響を調査した。なお、試験片の複合割合は PBS80%-HAp10%-PLAF10%とした。また、HAp に対する表面処理の条件は実験 1 の結果から、最も強度特性に優れていた HAp に対してシランを 1wt%用いて処理を施した。

### 7.2.1 PBS-シラン処理 HAp への繊維複合の強度特性への影響

Fig.7.4(a)に PBS-シラン処理 HAp 繊維複合材の破壊挙動を、Fig.7.4(b)に HAp に表面処理を施していない PBS-HAp 繊維複合材の破壊挙動をそれぞれ示す。これより、PBS-シラン処理 HAp 繊維複合材の最大曲げ強度は約 37[MPa]と、繊維を複合しない PBS-シラン処理 HAp 複合材 (Fig.7.1 黒のデータ) と比べて若干の強度特性の向上が見られる。しかしながら、表面処理を施さない HAp を用いた PBS-HAp 繊維複合材の最大曲げ強度は約 40[MPa]であり、これと比較すると、強度特性がやや低下していることがわかる。また、破壊靱性に関しては、PBS-シラン処理 HAp 複合材、PBS-シラン処理 HAp 繊維複合材の間では顕著な差は見られなかったが、PBS-シラン処理 HAp 繊維複合材と PBS-HAp 繊維複合材を比較すると低下している。

### 7.2.2 試験片の破断面観察

Fig.7.5(a)に PBS-シラン処理 HAp 繊維複合材の破断面、Fig.7.5(b)に HAp に表面処理を施していない PBS-HAp 繊維複合材の破断面の SEM 画像を示す。これより、HAp に表面処理を施した試験片では繊維の表面に母材である PBS の付着が認められず、繊維表面への凹凸の発生も認められなかった。しかし、HAp に表面処理を施していない試験片では繊維表面への PBS の付着が認められ、繊維表面に凹凸が発生していることがわかる。このことから、HAp に対してシランカップリング剤で表面処理を施すことで PLAF と PBS の間の界面接着性が低下し、結果として強度特性の低下へとつながったと考えられる。

### 7.2.3 考察

シランカップリング剤による HAp への表面処理は PBS と HAp の間の界面接着性を向上させることは前節で述べたとおりである。しかしながら、表面処理によって PBS と PLAF の界面接着性が低下してしまった。また、そのことによって繊維複合による強度特性の向上を得られず、表面処理を施していない PBS-HAp 繊維複合材よりも強度特性が低下してしまうという結果となった。その理由について以下に考察する。

過去の研究より、繊維を複合する材料の破壊時のメカニズムは、繊維の引き抜けと破断の混合モードであることがわかっており、これら繊維の引き抜け時の摩擦が繊維強化効果として材料の強度特性の向上に寄与する。また、PBS-HAp 繊維複合材において繊維効果が発現するには HAp の存在が不可欠であり、HAp を複合しない PBS 繊維複合材においては繊維効果が発現せず、強度特性の向上は見られないことがわかっている。この理由はアルカリ性である HAp によって繊維の表面が溶解され、繊維表面に凹凸が発生する<sup>[11]-[14]</sup>とによりいわゆるアンカー効果が発現し、強度特性の向上につながったと説明されている。

しかしながら、本研究においては、HAp に対して表面処理を施したため、HAp と PLAF の間にシランカップリング剤が介在することによって HAp と PLAF が直接接触しない。それにより、本来発生するはずの PLAF の表面へのアルカリによる表面処理が生じず、繊維表面に凹凸が発生しなかったことからアンカー効果が発現せず、繊維と PBS との間に十分な界面接着性が発生しなかったと考えられる。結果として繊維を複合したことによる繊維効果が十分に発現しなかったことにより強度特性の向上が得られなかったと考えられる。

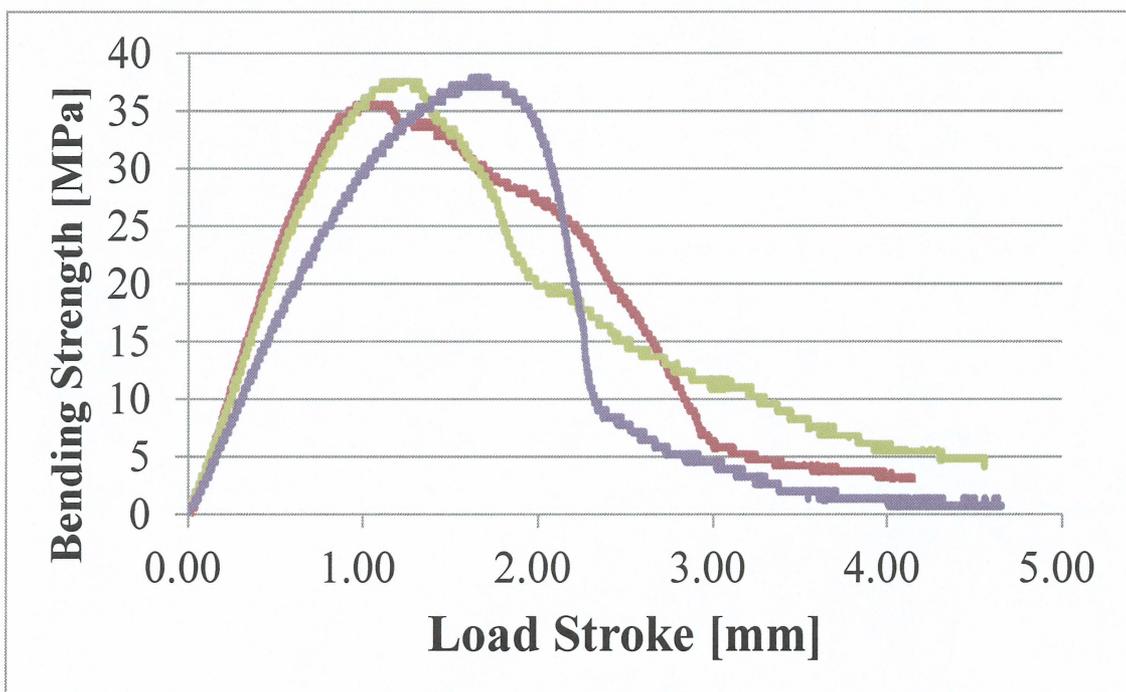


Fig.7.4(a) Bending strength-load stroke curve of PBS80%-HAp10%-PLAF10% in surface treated by 1wt% silane

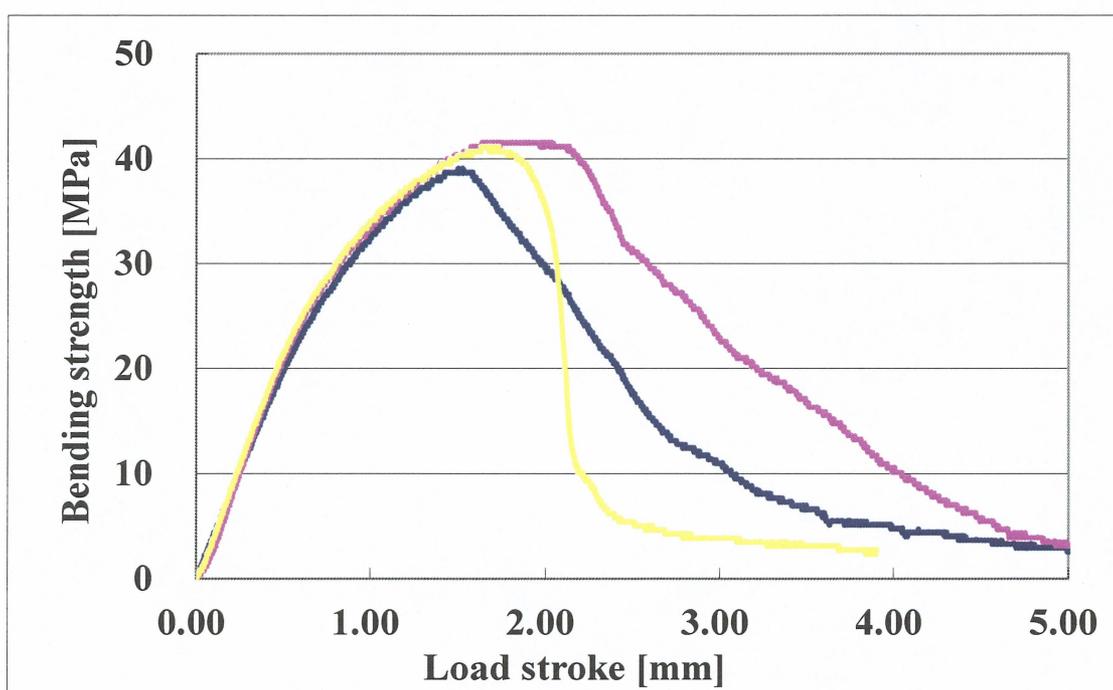
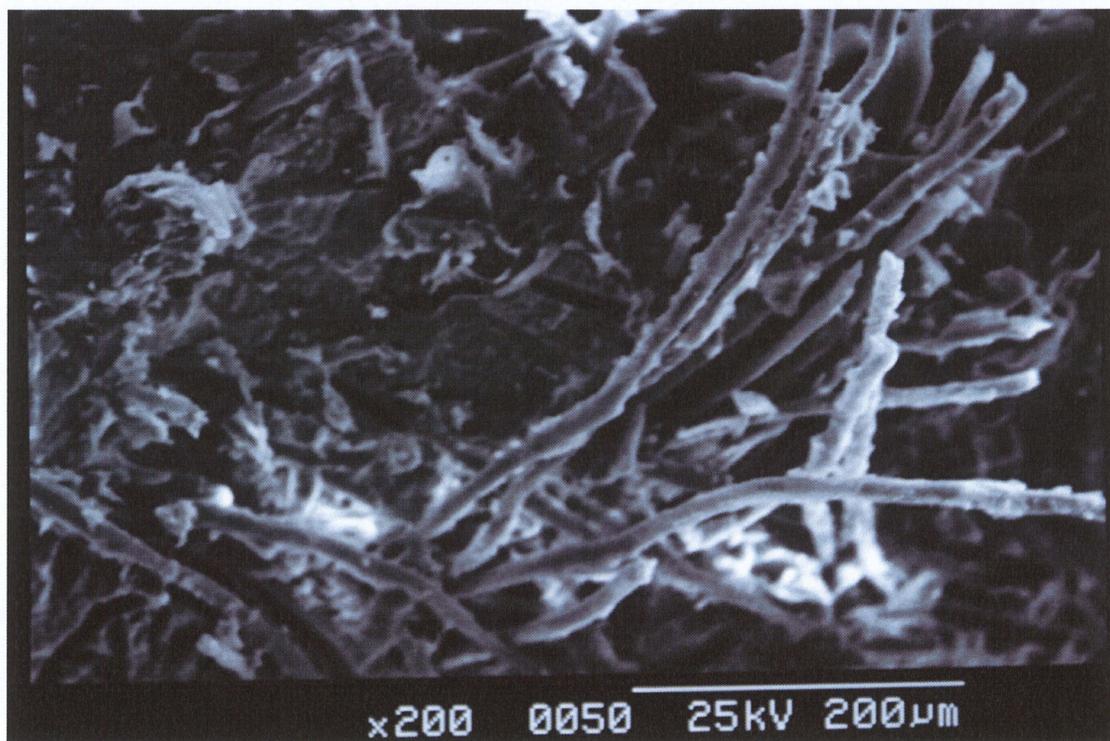


Fig.7.4(b) Bending strength-load stroke curve of PBS80%-HAp10%-PLAF10% without surface treatment



**Fig.7.5(a) SEM Micrograph of PBS80%-HAp10%-PLAF10% in surface treated by 1wt% silane**



**Fig.7.5(b) SEM Micrograph of PBS80%-HAp10%-PLAF10% without surface treatment**

### 7.3 実験 3

PBS-シラン処理 HAp 複合材に対して繊維を複合することで、強度特性は表面処理を施さないものと比べて低下することが実験 2 からわかった。

しかし、過去の研究において、PLAF にあらかじめ人為的にアルカリによる表面処理を施すことで、HAp を複合しない試験片においても繊維効果が発現し、複合材の強度特性が向上したとの報告がある。そこで本節では、PBS-シラン処理 HAp 複合材に繊維を複合する際、あらかじめアルカリによる表面処理を PLAF に施した際の強度特性への影響を調査した。

なお、本節における複合材の複合割合は PBS80%-HAp10%-PLAF10%および PBS70%-HAp10%-PLAF20%の 2 条件とし、シラン処理の条件は実験 2 と同様 HAp に対してシランが 1wt%，アルカリ処理の条件は 1.0mol/l の NaOH 水溶液に 9 時間浸漬した。

#### 7.3.1 繊維へのアルカリ処理が強度特性に及ぼす影響

Fig.7.6(a)に、アルカリ処理を施した繊維を複合した PBS80%-HAp10%-PLAF10%の試験片の、Fig.7.6(b)に PBS70%-HAp10%-PLAF20%の試験片の破壊挙動をそれぞれ示す。これより、繊維を 10%複合した試験片では最大曲げ強度は約 46[MPa]となった。これは、アルカリ処理を施さないもの (Fig.7.4(a)) と比べて約 25%の強度上昇であり、HAp への表面処理も繊維へのアルカリ処理も施していないもの (Fig.7.4(b))と比べると約 15%の強度上昇である。繊維を 20%複合した試験片で約 38[MPa]となった。破壊靱性については各試験片とも繊維にアルカリ処理を施していない試験片と比べて若干の低下傾向にあることが分かった。

#### 7.3.2 試験片の破断面観察

Fig.7.7(a)に繊維を 10%複合した試験片の、Fig.7.7(b)に繊維を 20%複合した試験片の SEM 画像をそれぞれ示す。これにより、繊維に対してアルカリ処理を施すことにより、繊維の表面に凹凸が発生し、繊維表面への PBS の付着も認められた。このことにより、HAp に表面処理を施した場合においても施さない場合と同様、繊維に対する表面処理を生じさせ、繊維効果を発現させることができた。

また、破断面に繊維が塊となった部分や束となって接着した様なものが見受けられる。

### 7.3.3 考察

PBS-シラン処理 HAp 繊維複合材の強度特性が PBS-HAp 繊維複合材よりも強度特性が低下していることに対し、繊維に対してあらかじめアルカリ処理をほどこすことで、複合材の強度特性の低下を防ぐだけでなく、さらに向上させることができた。

このことは、HAp に対して表面処理を施すことにより阻害された HAp による繊維への表面処理を、あらかじめ繊維をアルカリに浸漬することによって繊維表面を溶解し、表面に凹凸を生成することができたためであると考えられる。

また、繊維へのアルカリ処理によって複合材の破壊靱性が低下したことについては、第一に繊維をアルカリに浸漬したことによって繊維自体が劣化してしまったことにより、繊維自体の靱性が低下したことが原因の一つとして考えられる。第二に、PBS が塊となったものや、繊維が束となったものが関係していると考えられる。これについては、繊維にアルカリ処理を施した際、繊維表面が溶解したことによって PLAF の凝集、接着が起こったためであると考えられる。本来、PLAF へのアルカリ処理は複合材中で起こり、繊維が分散している状態であるため、このようなことは起こらないと考えられる。しかしながら、本研究では PLAF のみに対してアルカリ処理を施したためにこのようなことが起こったと考えられる。このような PLAF の凝集を防ぐには川邊らの報告にもあるように、超音波によって PLAF に振動を与えながら処理を施すことが有効ではないかと考える。<sup>[15]</sup>

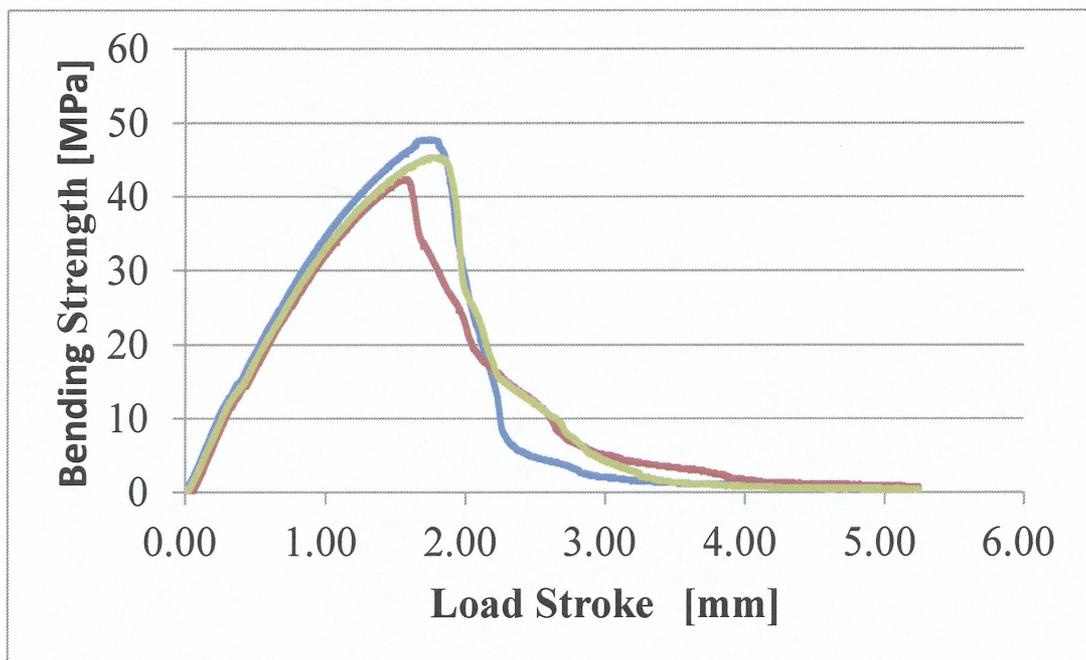


Fig.7.6(a) Relationship between load stroke and bending strength of PBS80%-HAp10%-PLAF10%

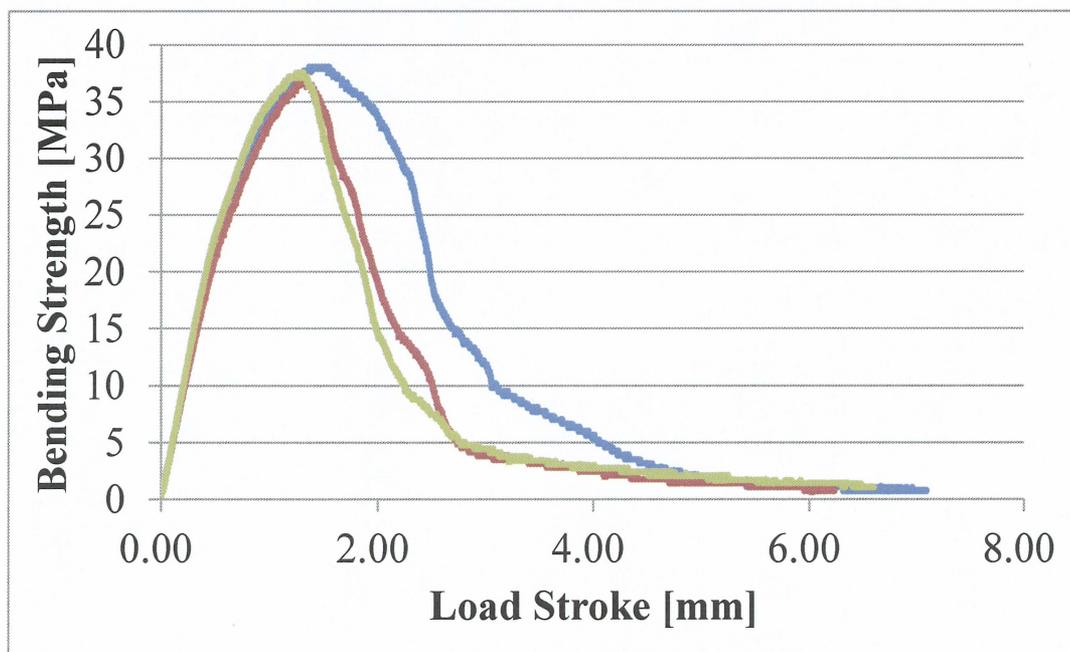
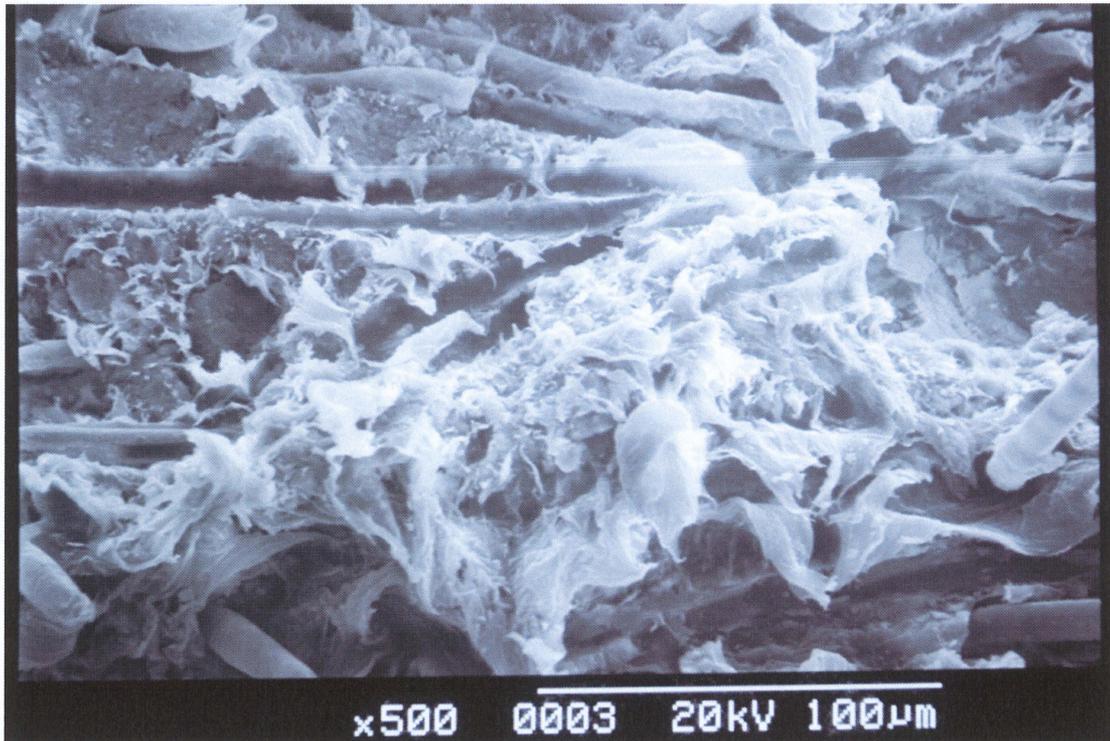
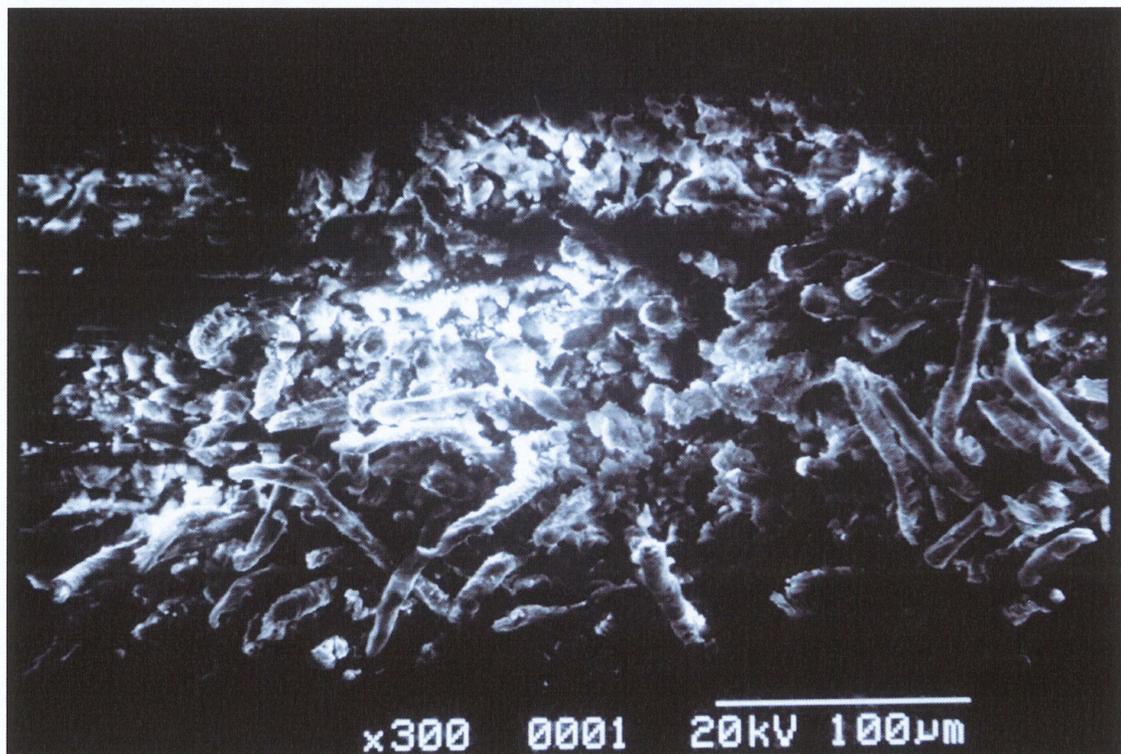


Fig.7.6(b) Relationship between load stroke and bending strength of PBS70%-HAp10%-PLAF20%



**Fig.7.7(a) SEM Micrograph of PBS80%-HAp10%-PLAF10%  
with alkaline treatment**



**Fig.7.7(b) SEM Micrograph of PBS70%-HAp10%-PLAF20%  
with alkaline treatment**

## 8. 結言

本研究では、生分解樹脂を材料に用いた新たな骨代替材の開発を目的として以下の実験を行った。

実験 1： HAp に対表面処理を施した際、複合材の機械的特性に与える影響の調査

実験 2： PBS-シラン処理 HAp への繊維の複合が機械的特性に与える影響の調査

実験 3： 複合材の繊維へのアルカリ処理が機械的特性に与える影響の調査

その結果、以下のことがわかった。

### 実験 1

HAp に表面処理を施すことで、複合材の強度特性が向上する。シランカップリング剤の処理量は HAp に対して 1.0wt%が最も良好な結果を示し、1.5wt%で表面処理を施さないものと同様、2.0wt%では表面処理を施さないものよりも強度特性が低下した。また、シランカップリング剤の処理量が 1.0wt%のものでは HAp が均一に分散していたが、1.5wt%、2.0wt%では HAp の偏析が見られた。

### 実験 2

PBS-シラン処理 HAp 複合材に PLAF を複合することで、PLAF を複合しない試験片より強度特性が向上したが、HAp に表面処理を施していない PBS-HAp-PLAF 複合材よりも強度特性が低下した。また、表面処理を施した試験片では PLAF の表面に凹凸が見られず、PBS の付着も確認できなかった。

### 実験 3

PLAF にあらかじめアルカリ処理を施すことで HAp に表面処理を施したことによる繊維効果の低下を抑制し、逆に強度特性を向上させた。SEM 画像からも、PLAF 表面の凹凸および PBS の付着が確認された。

以上が本研究で得られた研究結果である。PBS を主材料とし、HAp を複合した複合材に関する研究報告は極めて少ない。よって本研究で得られた研究結果は今後 PBS と HAp の複合材を用いた骨代替材料の開発、および実用化の一助となると考えられる。

— 参考文献 —

- [1] D.ハル : 複合材料入門, 培風館, pp182-184,130-133 (1984)
- [2] 島村昭治, 宮入裕夫 : 複合材料, 実教出版, pp91-95 (1994)
- [3] 林毅 : 複合材料工学, 日科技連出版社, pp532-533 (1982)
- [4] D.ハル, T.W.クライン, 複合材料入門, pp187-191 (2003)
- [5] 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)
- [6] 筏義人 : 生分解性高分子, 高分子刊行会, pp.1-2,174-180 (1994)
- [7] 生分解性プラスチック研究会 : 生分解性プラスチックハンドブック, エヌ・ティー・エス, pp.576-581, 582-592, 676-680 (1995)
- [8] 辻秀人 : ポリ乳酸, 米田出版, pp.74-92 (2008)
- [9] 片岡一則 : 生命材料工学, 裳華房, pp.103-112 (1991)
- [10] 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)
- [11] 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)
- [12] 高橋明宏, 山元直行 : アルカリ処理した竹繊維で強化した生分解性樹脂複合材料の力学的特性, 日本機械学会九州支部第 59 期総会講演論文集, pp.213-214 (2006)
- [13] 高橋明宏, 山元直行 : アルカリ処理を施した竹繊維モノフィラメントの力学的性質, 日本機械学会第 14 回機械材料・材料加工技術講演論文集, pp.219-220 (2006)
- [14] 勇, 柴田信一, 福本功 : バガス繊維による生分解性複合材料のアルカリ処理効果の検討, 日本機械学会 2005 年度年次大会講演論文集, pp.547-548 (2005)
- [15] 川邊和正, 友田茂 : 繊維学会誌・強化繊維束の開発加工技術の開発 (2003)

## 謝辞

本研究にあたり、貴重なお時間を割いて東京からわざわざお越しいただき、熱心な指導をしていただいた首都大学東京の八木一夫教授に深く感謝し、御礼を申し上げます。また、生体システム工学研究室の稲葉忠司教授、吉川高正助教には研究室生活において大変お世話になり、研究を行うにあたって的確なご指導をいただいたことに深く感謝いたします。実験を行うにあたり、実験装置の操作方法などを懇切丁寧にご指導いただいた中村昇二技官に深く感謝いたします。

研究開始当初、右も左もわからない私に一からご指導いただいた本研究の前任者である大井克彦先輩に深く感謝いたします。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研究方針や実験結果などに的確なアドバイスをいただき、深く感謝いたします。

同じ研究室で苦楽を共にした修士2年の鎌田君、坂口君、出口君、中上君、山田君、米川君に深く感謝いたします。また、研究室での生活を共にした博士前期課程1年、および学部4年の皆様に深く感謝いたします。最後に、良き共同研究者として頑張っていたいただいた竹川善博君に御礼を申し上げるとともに、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  
前田 元