

# 延伸及び界面処理を用いた $\beta$ 型リン酸三カルシウム/ポリ乳酸 複合材料のハイブリッド強化手法の開発

サレジオ工業高等専門学校 機械電子工学科

講師 坂口 雅人

(2018 年度 奨励研究助成 (若手研究者) AF-2018042-C2)

キーワード：延伸，力学的特性，界面処理

## 1. 研究の目的と背景

従来、骨折の治療には金属製の骨固定デバイスによって骨を直接固定する内固定が行われている。しかしながら、金属製骨固定デバイスは治療後に除去する必要がある、この再手術は患者にとって肉体的・経済的・精神的に大きな負担となっている。

ポリ乳酸(PLA)は体内で非毒性の乳酸に加水分解されるため、生体吸収性骨固定デバイスの材料として注目されている。一方で、骨の形成を促す骨伝導性がない点や X 線透過性のために簡易な診察ができない。そこで生体吸収性セラミックスである  $\beta$  型リン酸三カルシウム ( $\beta$ -TCP)粒子の添加により、生体吸収性を維持しつつ、骨伝導性の付与や X 線透過性の軽減を試みた完全生体吸収性プラスチック複合材料 (PBPC : Perfectly Bioabsorbable Plastic Composites)が開発されている。

PBPCは高弾性のセラミック粒子が母材であるプラスチックに分散しているため、弾性率の差によって応力集中が発生し、力学的特性が低下する。そこで、セラミック粒子表面に界面処理を行い、機能性界面層を付与する研究が行われている。Qiu らは L 乳酸オリゴマーで表面改質したハイドロキシアパタイト(HA)粉末を PLLA と複合化した。この結果、HA/PLLA 複合材料の引張強度と弾性率を 43 MPa と 1.6 GPa から、それぞれ、68.7 MPa と 2.1 GPa に向上することを報告している<sup>1)</sup>。一方で、体重を 100 kg、骨固定スクリューのサイズを M6、安全率を 5 と仮定して必要なスクリューのせん断強度を求めた結果、約 220 MPa であった。従って、界面処理のみでは力学的特性の向上が不十分である。

ポリマー単体の力学的特性を向上させる手法として延伸が行われてきた。これは物理的に材料を変形させることにより、分子鎖を配向させることで配向方向の力学的特性を向上させることができる。Leenslag らは乾紡と熱延伸によって PLA 繊維の強度が最大 2.1 GPa まで向上したことを報告している<sup>2)</sup>。一方で、延伸した材料は配向方向以外の強度が低く、高い強度を得るためには大変形が必要となる。

本研究では界面処理と延伸を組み合わせたハイブリッド強化手法を提案し、 $\beta$ -TCP/PLA 複合材料の力学的特性を向上させることで完全生体吸収性プラスチック複合材料 (PBPC)を用いた骨固定デバイスの適用領域の拡大を

目的とした。延伸と界面処理を組み合わせることで、TCP 表面と PLA が分子レベルで絡み合い、PLA 単体の延伸よりも強配向することで、強度が向上することが期待される。また、具体的な骨固定デバイスとしてスクリューに着目し、PLA の延伸とスクリューの成形方法の確立を試みた。

## 2. 延伸及び界面処理によるハイブリッド強化手法

### 2・1 成形方法

#### 2・1・1 延伸した試験片の成形

本研究では汎用グレードの PLA ペレット (Ingeo 3001D, Nature Works 製)と  $\beta$ -TCP 粉末 (リン酸三カルシウム, ラサ晃栄製)を使用した。PLA は約 95,000 の重量平均分子量、約 170 °C の融点、約 73 °C のガラス転移点を持ち、 $\beta$ -TCP の平均粒径は 5.32  $\mu\text{m}$  であった。

PLA ペレットと  $\beta$ -TCP 粉末は二軸混練押出機 (KRC ニーダ、栗本鐵工所製)を用いて混練温度 200 °C、スクリュ一回転速度 96 rpm で混練された。

PLA 単体のペレット及び混練された  $\beta$ -TCP/PLA を圧縮成形することにより、 $\beta$ -TCP 含有率 0 mass%, 15 mass%, 30 mass%の平板を成形した。圧縮成形は金型に離型のためのポリテトラフルオロエチレン (PTFE)のシートとともに  $\beta$ -TCP/PLA または PLA 単体のペレットをセットし、自作のホットプレスを用いて成形温度 200 °C に加熱した。その後、成形圧力 0.4 MPa に加圧して、10 分間静置した後、水冷を行った。成形した板の寸法は 110 mm×110 mm、厚さ約 1.5 mm であった。

成形された  $\beta$ -TCP/PLA 板は 110 mm×10 mm の寸法に切り出され、延伸された。延伸は試験片を延伸温度 70 °C に加熱して、万能試験機 (AGS-1000A, 島津製作所製)を用いて 10 mm/min の速度で引張荷重を加えて行った。試験片は万能試験機にセットされた試験片を囲うように設置されたヒーターを用いて加熱され、ヒーターが延伸温度に達してから 10 分間静置されたのちに延伸比 DR = 1.5 となるように延伸された。延伸比は延伸前後の試験片長さの比として定義された。なお、上記の延伸温度と延伸比を決定するための予備実験として 110 mm×10 mm の寸法に切り出した試験片に対して評価部長さ 70 mm となるようにタブを接着し 10 mm/min の速度で高温引張試験を行った。

## 2・1・2 界面処理した試験片の成形

複合化の前に  $\beta$ -TCP 粒子表面に界面処理を行い、機能性界面層の付与を行った。界面層の材料には人体に対して無害な L 乳酸とステアリン酸を使用した。

界面処理では、最初に 200 ml の溶媒に L-乳酸もしくはステアリン酸を溶解させた。溶媒は L 乳酸では精製水、ステアリン酸ではエタノールをそれぞれ使用した。その後、L-乳酸もしくはステアリン酸の溶解した溶液に 50 g の  $\beta$ -TCP 粒子を加えて攪拌した。次に、エバポレーター (N-1100, 東京理化工機製) や真空乾燥炉 (AVO-200V, AS-ONE 製) を用いて溶媒を揮発させた。乾燥後は界面処理した  $\beta$ -TCP が凝集するため、粉砕機とふるいを用いて解砕した。なお、界面処理に用いる L-乳酸やステアリン酸の量は  $\beta$ -TCP 粒子の重量 100 g に対して 0 g, 6 g, 24 g と変化させた。本研究ではこの重量比のことを phc と定義し、0 phc, 6 phc, 24 phc と表記する。

次に界面処理した  $\beta$ -TCP 粉末と PLA ペレットの押出混練を行った。PLA ペレットと  $\beta$ -TCP 粉末は二軸混練押出機 (KRC ニーダ, 栗本鐵工所製) を用いて混練温度 200 °C, スクリュー回転速度 96 rpm で混練された。

混練された  $\beta$ -TCP/PLA は押切成形により、 $\beta$ -TCP 含有率 30 mass% の平板を成形した。押切成形は金型に離型のための PTFE のシートとともに  $\beta$ -TCP/PLA をセットし、自作のホットプレスを用いて成形温度 200 °C に加熱する。その後、押切荷重 5 kN を負荷して、10 分間静置した後、水冷を行った。成形した板の寸法は 110 mm × 110 mm, 厚さ約 2 mm であった。

## 2・2 実験方法

### 2・2・1 引張試験

引張試験は万能試験機 (AGS-1000A, 島津製作所製) を用いて室温下で 0.5 mm/min の試験速度で行った。なお、延伸した試験片は断面積が不均一となるため、最小断面となる部分の断面積とひずみを測定した。

### 2・2・2 結晶化度測定

試験片の結晶化度を測定するために示差走査熱量計 (DSC-60, 島津製作所製) を用いた示差走査熱量測定を行った。測定は試料量約 4 mg, 昇温速度 10 °C/min, 温度範囲は室温 ~ 230 °C にて行い、得られた DSC 曲線から融解エンタルピー  $\Delta H_m$  と結晶化エンタルピー  $\Delta H_c$  を求め、下式に代入することにより結晶化度  $X_c$  [%] を算出した。ここで値 135 は結晶化度 100% での融解エンタルピー [J/g] <sup>3)</sup> であり、 $w_c$  は  $\beta$ -TCP 含有率である。

$$X_c = \frac{\Delta H_c + \Delta H_m}{135} (1 - w_c) \times 100 \quad (1)$$

### 2・2・3 配向係数測定

分子配向は偏光全反射フーリエ変換赤外線分光法を用

いて配向関数を決定することで調査した。試料は樹脂埋めされた後、軸方向断面が切出され、鏡面になるまで研磨された。この試料から得られた赤外線吸収スペクトルにおける 923  $\text{cm}^{-1}$  の吸収ピーク <sup>4)</sup> から  $\alpha$  結晶の赤外線二色比  $R$  (延伸方向に垂直に偏光した赤外線の吸光度/並行に偏光した赤外線の吸光度) を求める。この  $R$  から下式を用いて配向関数  $f_c$  を求めた。ここで  $R_0 = 2\cot^2\phi$  であり、 $\phi$  は赤外線吸収バンドの遷移モーメントと分子鎖軸とのなす角度で、 $\phi = 90^\circ$  である <sup>5)</sup>。

$$f_c = \frac{R-1}{R+1} \frac{R_0+2}{R_0-1} \quad (2)$$

## 2・3 実験結果

### 2・3・1 引張延伸条件の検討

引張延伸条件を決定するために 2・1・1 に示す延伸温度を 40 °C ~ 100 °C に変化させて、PLA 板と  $\beta$ -TCP 含有率 15 mass% の  $\beta$ -TCP/PLA 板の高温引張試験を行った。この結果得られた応力-試験時間線図を図 1 に示す。これより、PLA 板と  $\beta$ -TCP/PLA 板の試験時間はどちらも延伸温度とともに増加し、最大応力は低下することが示された。次に各延伸温度で可能な延伸比の最大値を調査するために試験前後の試験片長さの比を最大変形比とし、最大応力とともに延伸温度と比較した結果を図 2 に示す。この結果、PLA 板は延伸温度 80 °C で最大変形比 3.42,  $\beta$ -TCP/PLA 板は延伸温度 70 °C で最大変形比 2.51 となることが示された。これより、本研究では PLA 板と  $\beta$ -TCP/PLA 板の両方でより大きな延伸比を取ることができる延伸温度 70 °C とし、延伸比を 1.5 で延伸することとした。

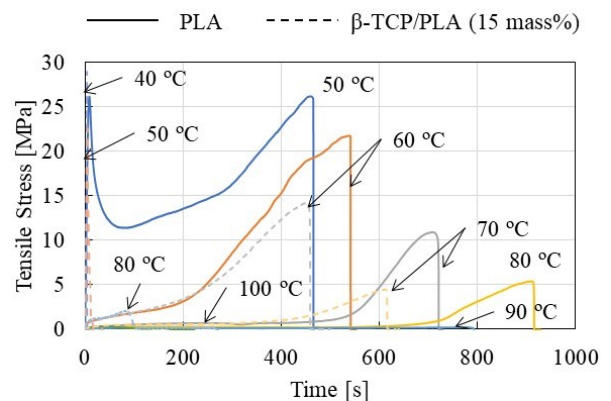


図 1 PLA 板及び  $\beta$ -TCP/PLA 板の各延伸温度での高温引張試験における応力-時間曲線

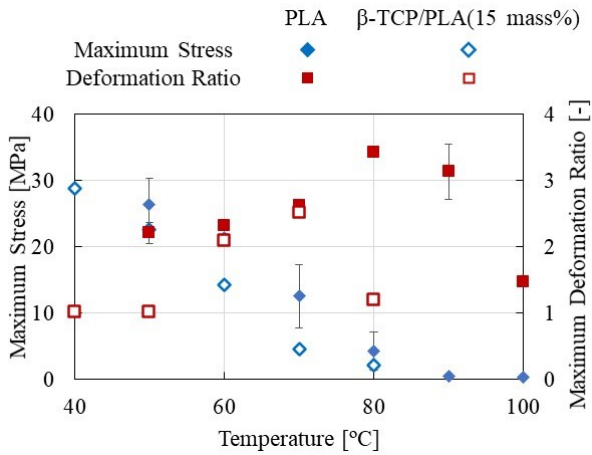


図2 各試験温度での高温引張試験における最大応力と変形比の比較

### 2・3・2 複合材料の力学的特性と高次構造に及ぼす引張延伸の影響

含有率を変化させ、延伸を施した β-TCP/PLA 複合材料の引張試験における応力-ひずみ線図を図3に示す。図3において延伸比 1.5 の PLA 単体の試験片において破断ひずみが非常に大きいことからひずみ 2.94 % ε 以降は試験速度を 10 mm/min に変更して試験を行った。図3より得られた各条件の引張強度と弾性率を図4に示す。

図4より β-TCP 含有率の増加とともに引張強度は低下し、弾性率は増加することが示された。これは β-TCP と PLA の界面で応力集中が生じたために引張強度が低下し、PLA より弾性率が高い β-TCP との複合化によって弾性率が増加したと考えられる。

また、引張強度は延伸によって β-TCP 含有率 0 mass% で約 1.1 倍、15 mass% で約 1.49 倍、30 mass% で約 1.6 倍と含有率とともに増加した。これは PLA よりも β-TCP の弾性率が非常に大きいために、β-TCP は延伸によってほとんど変形しない。このため、複合材料の延伸では PLA 部分がより多く変形することで、分子配向が大きくなったためであると考えられる。そこで、β-TCP/PLA 複合材料の配向係数と力学的特性に影響する高次構造である結晶化度の測定結果を図5に示す。この結果、延伸した試験片において、β-TCP 含有率とともに配向係数や結晶化度が増加した。ここで、延伸した試験片において結晶化度が増加したのは β-TCP 粒子が結晶核剤として作用し、さらに延伸による配向結晶化も作用したためと考えられる。

以上より、β-TCP/PLA 複合材料を延伸すると β-TCP 粒子の剛性が高いため同じ延伸条件の PLA よりも分子鎖が強配向することが示唆された。また、β-TCP 粒子が結晶核剤として作用し、同時に延伸による配向結晶化することによって結晶化度も増加することが示された。これらにより、延伸した β-TCP/PLA の強度は向上し、特に、15 mass% において延伸した β-TCP/PLA 複合材料は未延伸の PLA 単

体(0 mass%)とほぼ同程度の強度を示すことが明らかとなった。

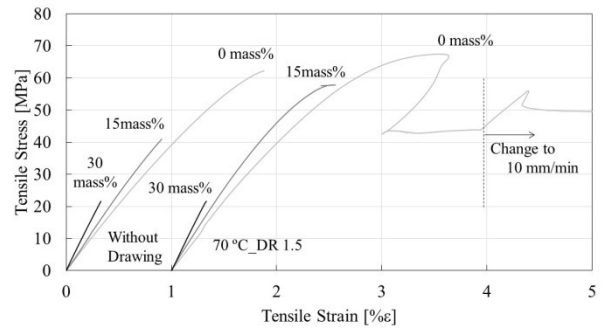
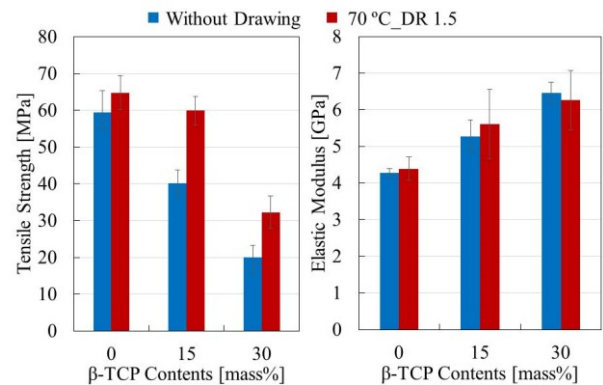


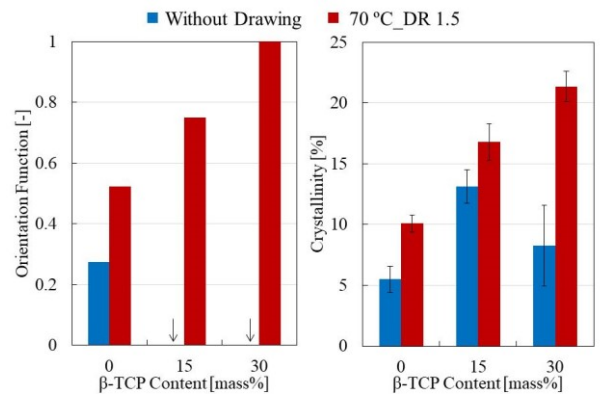
図3 β-TCP 含有率及び延伸の有無による応力ひずみ曲線の比較



(1)引張強度

(2)弾性率

図4 β-TCP 含有率と延伸の有無による引張強度と弾性率の変化



(1)配向係数

(2)結晶化度

図5 β-TCP 含有率と延伸の有無による配向係数及び結晶化度の変化

### 2・3・3 複合材料の力学的特性に及ぼす界面処理の影響

L-乳酸及びステアリン酸を用いて界面処理した β-TCP 含有量 30 mass% の β-TCP/PLA 板の引張試験における応力-ひずみ線図を図6に示す。また、図6から得られた引張

強度及び弾性率をそれぞれ図7と8に示す。これらの結果、L 乳酸の量の増加とともに引張強度の低下が見られた。一方で、ステアリン酸の引張強度は 0 phc の約 18.6 MPa から 6 phc では約 28.0 MPa と約 1.5 倍となることが示された。小林らは L 乳酸によって界面処理した  $\beta$ -TCP/PLA 複合材料の引張強度を調査した<sup>9)</sup>。この結果、 $\beta$ -TCP 含有量 30 mass%において、L 乳酸を 0%から 6%に増加させた結果、引張強度が約 33 MPa から約 38 MPa に増加することを報告している。この傾向は本研究では逆の傾向となった。これは L 乳酸の界面処理の際に溶媒が十分に揮発しない状態で真空乾燥炉によって乾燥させたことが原因と考えられる。これによって真空乾燥炉内で  $\beta$ -TCP 粉末が沈殿した L 乳酸によって凝集し、解砕時に L 乳酸が脱落したと考えられる。また、24 phc では L 乳酸、ステアリン酸ともに 6 phc よりも引張強度と弾性率の低下が見られた。これは L 乳酸やステアリン酸の量が過剰となり、界面層が厚くなりすぎたためと考えられる。

以上より、ステアリン酸を用いて 6 phc にて界面処理をした結果、引張強度が約 1.5 倍となることが示された。今後は界面処理方法や界面処理量についての検討が必要と考えられる。

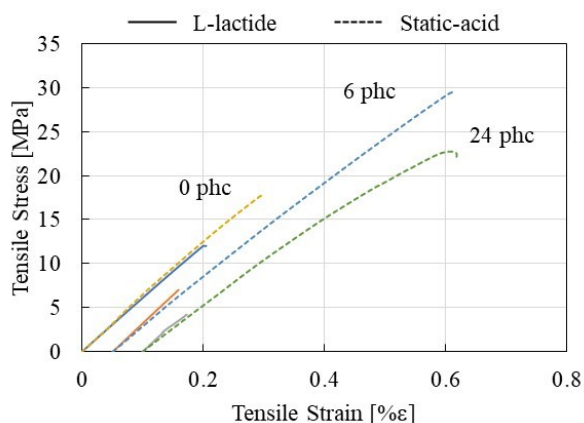


図 6 L 乳酸及びステアリン酸を用いて界面処理した  $\beta$ -TCP/PLA 複合材料における応力ひずみ曲線

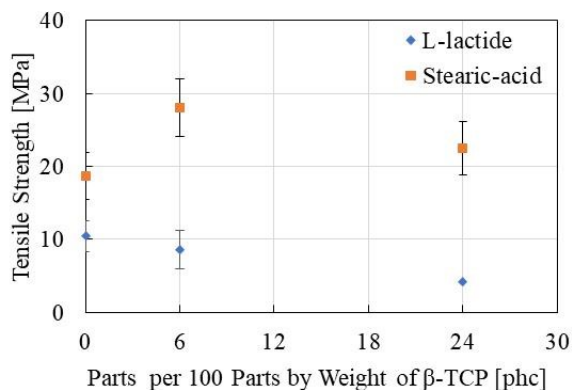


図 7 L 乳酸及びステアリン酸を用いて界面処理した  $\beta$ -TCP/PLA 複合材料の引張強度

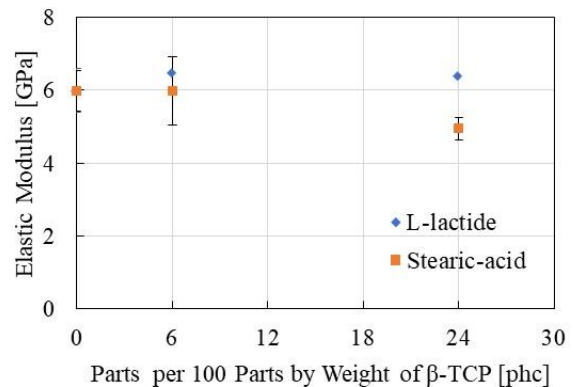


図 8 L 乳酸及びステアリン酸を用いて界面処理した  $\beta$ -TCP/PLA 複合材料の弾性率

### 3. 自己強化スクリーウの成形手法の確立と力学的特性調査

#### 3・1 成形方法

汎用グレードの PLA ペレット (Ingeo 3001D, Nature Works 製)を材料として使用し、以下に示す 3 つの成形方法で自己強化スクリーウの成形を試みた。スクリーウの寸法はすべて M6 長さ 30 mm とした。PLA ペレットは成形前に大気圧下で 70 °C、7 時間以上絶乾された。

##### 3・1・1 成形方法 A (キャスト法)

キャスト法によってスクリーウを直接成形した。キャスト法では超小型一軸混練押出機 (PPKR-mini, 井元製作所) を使用して、ペレットを融解し、M6 スクリューの成形用の金型に押し出す。金型に融解した樹脂を充填した後、室温下でコールドプレスを行った。成形条件は成形温度 200 °C、スクリーウ回転速度 100 rpm とした。

##### 3・1・2 成形方法 B (押出延伸及び鍛造)

成形方法 B はキャスト法、押出延伸、鍛造の 3 工程によってスクリーウを成形した。最初にキャスト法によって直径 8.5 mm、長さ 22 mm のビレットを成形した。次に押出延伸によってビレットを延伸した。押出延伸はホットプレスを使用して金型を 130 °C に加熱し、潤滑材として PEG (Polyethylene Glycol) を用いて押切ることによって延伸した。次に鍛造によってねじ山を成形した。鍛造用の金型は 130 °C まで加熱され、材料をセットした後、押切荷重 13 kN で圧縮することによりねじ山を成形した。

##### 3・1・3 成形方法 C (延伸スクリーウ成形)

成形方法 C では成形方法 B の工程を短縮するために、押出延伸においてビレットの延伸とねじ山の成形を同時に行った。最初にキャスト法によって直径 8.5 mm、長さ 22 mm のビレットを成形した後、押出延伸を行った。なお、延伸のみの押出延伸と区別するために延伸とねじ山の成形を同時に行う押出延伸を延伸スクリーウ成形とした。延



伸スクリュー成形ではM6のねじが切られた2つ割りの金型を使用した。この金型にビレットをセットしてホットプレスを使用して130℃に加熱し、潤滑材としてPEG (Polyethylene Glycol) を用いて図9に示すように押切ることで延伸とねじ山の成形を同時に行った。

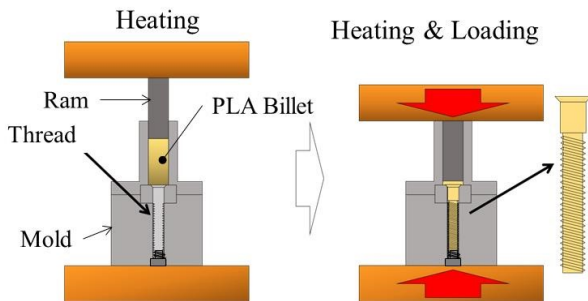


図9 延伸スクリュー成形の概略図

### 3・2 実験方法

#### 3・2・1 せん断試験

成形したスクリューのせん断強度を測定するためにせん断試験を行った。試験はスクリューがセットされた治具を万能試験機 (AGS-1000A, 島津製作所製) を用いてクロスヘッドスピード 0.5 mm/min で圧縮することで行った。治具は凸型の治具と凹型の治具の二つの治具で構成され、各治具に空いたネジ穴にスクリューを挿入するようになっている。この治具に圧縮荷重を加えることで上下の治具に挿入されたスクリューにせん断荷重が負荷される。この時の荷重を測定し、最大荷重をスクリューの有効断面積 (40.2 mm<sup>2</sup>) で割ることでせん断強度を算出した。

#### 3・2・2 ねじり試験

ねじり試験はスクリューの両端にタブとして六角ナットを評価部長さ 15 mm となるように接着し、ねじり試験機 (自作) によってねじりモーメントを加えることにより行われた。ねじり試験は回転数 0.2 rpm で行われ、ねじりモーメントの測定はトルク変換機 (TP20kCL, 共和電業製) を使用した。

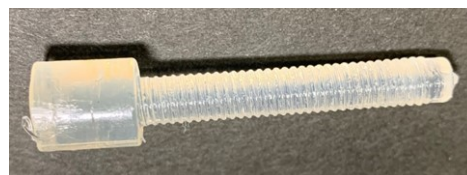
### 3・3 実験結果

成形方法 A, B, C のスクリューにおける外観観察結果を図10に示す。図10より、成形方法に関わらず、スクリューの形状を成形することができた。成形方法 A は半透明である一方で、成形方法 B と C では白色になった。これは押出延伸や鍛造の際に熱が加わることで結晶化したためであると考えられる。

次に図11にせん断試験におけるせん断応力-試験時間曲線、図12にねじり試験におけるねじりモーメント-試験時間曲線、図13に各成形方法のせん断強度とねじり強度をそれぞれ示す。まずは成形方法 A と成形方法 B, C の比較から押出延伸による影響を調査した。図11, 12より、成

形方法 A は成形方法 B, C よりも破壊してせん断応力やねじりモーメントが低下するまでの時間が長く、延性的であることが示された。図13において、せん断強度は成形方法 A と比較して B, C ではせん断強度が 44.9%, 64.5% 向上することが示された一方で、ねじり強度は 7.0%, 15.6% 低下する事が示された。これは押出延伸によって軸方向に配向した分子鎖により繊維晶が形成され、この繊維晶がせん断応力を保持するためにせん断強度が向上すると考えられる。一方でねじりモーメントによって生じるせん断応力は繊維晶間に生じるため、ねじり強度が低下したと考えられる。延伸によるせん断強度の向上とねじり強度の低下は申請者らの過去の調査<sup>7)</sup>においても同様の傾向が示されている。次に、成形方法 B と C の比較から鍛造による影響を調査した。図13よりせん断強度は成形方法 B よりも C の方がわずかに高く、ねじり強度では逆に成形方法 C の方がわずかに低い。これは押出延伸によって生じた分子鎖の配向が鍛造中のねじ山の成形時に乱されたことが原因と考えられる。

以上より、延伸した PLA の成形方法を確立することができ、押出延伸によってせん断強度を 44.9% 向上する一方で、ねじり強度の低下は 7.0% に留まることが示された。また、成形方法 B における押出延伸と鍛造を同時に行う、成形方法 C においても、成形方法 B と同様にせん断強度向上が示された。これによって延伸した PLA スクリューの成形方法の簡素化と強度向上を同時に実現することができたと考えられる。



(1) 成形方法 A (キャスト法)



(2) 成形方法 B (押出延伸と鍛造)



(3) 成形方法 C (延伸スクリュー成形)

10 mm

図10 キャスト法、押出延伸と鍛造、延伸スクリュー成形にて成形したスクリューの外観写真

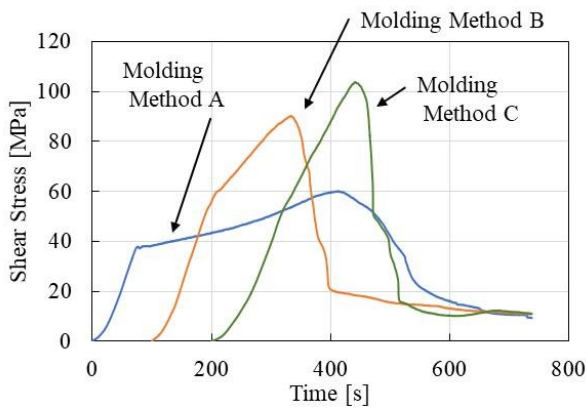


図 11 成形方法 A, B, C にて成形されたスクリューのせん断力-試験時間線図

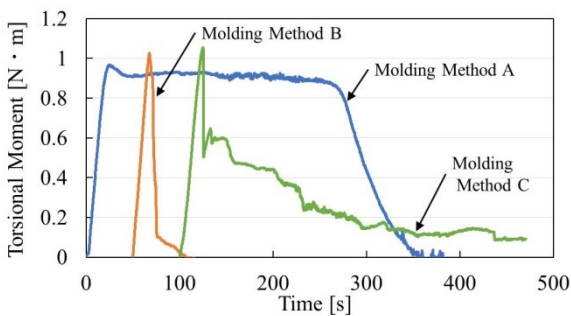


図 12 成形方法 A, B, C にて成形されたスクリューのねじりモーメント-試験時間線図

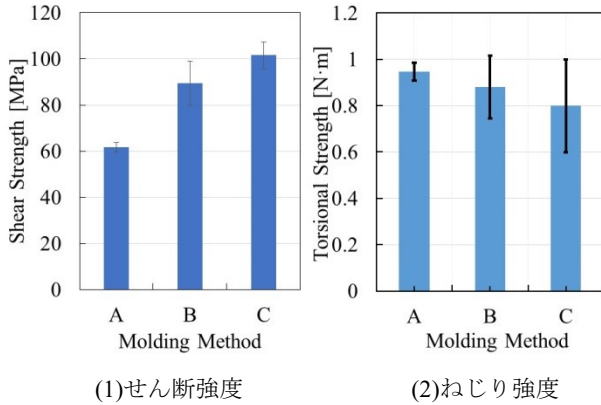


図 13 キャスト法, 押出延伸と鍛造, 延伸スクリュー成形にて成形したスクリューのせん断強度とねじり強度.

#### 4. 結言

本研究では  $\beta$ -TCP/PLA 複合材料の力学的特性を向上させるために, 界面処理と延伸を組み合わせたハイブリット強化手法を提案した. このための基礎的な調査として, 延伸方法や界面処理方法を確立し, 力学的特性の調査を行った. その結果, 延伸によって  $\beta$ -TCP/PLA 複合材料の力学的特性は同じ条件で延伸した PLA よりも向上することが示され,  $\beta$ -TCP 含有率 30 mass% では約 1.6 倍となった. これは  $\beta$ -TCP 粒子が変形せず, PLA 領域が選択的に変形し, 強配向する点や  $\beta$ -TCP 粒子が結晶核剤として作用し,

結晶化度が増加する点が原因として考えられる. また, L 乳酸やステアリン酸を用いて界面処理を行った. この結果, ステアリン酸にて界面処理を行うことによって引張強度が向上し, 界面処理量 6 phc では引張強度が約 1.5 倍となった.

次に具体的な骨固定デバイスとしてスクリューに着目し, PLA の延伸とスクリューの成形方法の確立を試みた. この結果, 延伸した PLA の成形方法を確立し, 押出延伸によってせん断強度を 44.9% 向上した. また, 押出延伸と鍛造を同時に行う, 成形方法 C によって成形した結果, 延伸した PLA スクリューの成形方法の簡素化と強度向上を同時に実現することができた.

#### 謝 辞

本研究は公益財団法人天田財団 2018 年度奨励研究助成を受けて行われたものであり, ここに厚く謝意を表す. また, 本研究を遂行するにあたりご協力を頂きました共同研究者の東京都立大学の小林訓史教授ならびにサレジオ工業高等専門学校学生の中野秀秋氏, 黒澤暢生氏, 小椋陸氏, 小林優斗氏, 才木一真氏に厚く謝意を表す.

#### 参考文献

- 1) Xueyu Qiu · Li Chen · Junli Hu · Jingru Sun · Zhongkui Hong · Aixue Liu · Xuesi Chen · Xiabin Jing : Journal of polymer science: Part A: Polymer chemistry, 5177-5185 (2005), 43.
- 2) J. W. Leenslag · A.J.Pennings : Polymer, 1695-1702 (1987), 2.
- 3) H. Tsuji · H. Daimon · K. Fujie : Biomacromolecules, 835-840 (2003), 4.
- 4) S. Kang · S.L. Hsu · H. D. Stidham · P. B. Smith · M. A. Leugers · X. Yang : Macromolecules, 4542-4548 (2001), 34.
- 5) Y.S. Wong · Z.H. Stachurski · S.S. Venkatramana : Acta Materialia, 5083-5090 (2008), 56.
- 6) S. Kobayashi · R. Nagao : Advanced Composite Materials, 467-480 (2015), 24.
- 7) M. Sakaguchi · S. Kobayashi : Advanced Composite Materials, 91-103 (2015), 24.