

# リン酸三カルシウム/ポリ乳酸複合材料の力学的特性に及ぼす延伸及び界面処理条件の影響に関する調査

岐阜大学 工学部 機械工学科

助教 坂口 雅人

(2022年度 一般研究開発助成 AF-2022009-B2)

キーワード：高分子材料，延伸，界面処理

## 1. 研究の目的と背景

骨折の治療は骨の位置を元に戻す整復の後に患部となる骨を固定することで行われている。従来、骨の固定には金属製のスクリューやプレートが用いられてきたが、金属材料は長期間体内に留置すると溶出した金属イオンによる炎症反応や応力遮へいによる骨の弱化を引き起こす。このために、治療後は除去をする必要があるが、この除去手術は患者や執刀医の負担となっている。

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、骨伝導性や骨誘導能を持たないために、分解後は骨孔が残る問題点がある。そこで、本研究では生体活性セラミックスであるリン酸三カルシウム (TCP) 粒子と複合化することで、体内の自家骨との結合が可能な TCP/PLA 複合材料に着目した。

TCP/PLA 複合材料は高弾性のセラミック粒子が母材であるプラスチック中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きた。Qiu らはハイドロキシアパタイト(HA)/PLLA 複合材料の引張強度と弾性率が L 乳酸オリゴマーを用いた表面改質によって向上することを報告している<sup>1)</sup>。また、申請者においても TCP/PLA 複合材料に対してステアリン酸による界面処理によって引張強度を約 55% 向上することを示している。一方で、強度の値は約 28 MPa と骨固定デバイスへ想定される約 220 MPa に遠く及ばない。そこで、力学的特性を向上させる手法として延伸に着目した。延伸は物理的に材料を変形させることで、分子鎖を配向させ、力学的特性を向上させる手法である。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>。

本研究では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、TCP/PLA 複合材料の力学的特性の向上によって生体吸収性骨固定デバイスの適用領域を拡大することを目的とする。このために本調査では界面処理 TCP/PLA 複合材料の塑性変形特性を明らかにし、ハイブリット強化を施した TCP/PLA 複合材料の力学的特性に及ぼす界面処理と延伸条件の影響を調査した。

## 2. 界面処理 TCP/PLA 複合材料の塑性変形特性

### 2・1 実験方法

#### 2・1・1 成形方法

本研究では試験片の材料に汎用グレードの TCP 粉末 ( $\beta$ -TCP, ラサ晃栄) と PLA ベレット (Ingeo 3001D, Nature Works), ステアリン酸 (PST-500, Tomos Candle Craft) を使用した。

最初にステアリン酸を用いた TCP の表面改質によって界面処理を行った。界面処理ではステアリン酸と TCP 50 g を 60°C のエタノール 200 ml に加え、攪拌した後、ロータリーエバポレーターと真空炉を用いてエタノールを除去した。ここで、TCP100 gあたりのステアリン酸の質量を Per Hundred Ceramics (phc) と定義し、ステアリン酸量を 0 phc, 6 phc, 12 phc として界面処理を行った。

次に界面処理した TCP と PLA は単軸混練押出機 (PPKR-mini, 井元製作所) を用いて混練した。TCP と PLA は TCP 含有量が 30 mass% となるようにドライブレンドされた後、混練機に投入された。混練条件は混練温度を 200°C、スクリューの回転速度を 100 rpm とした。

混練した TCP/PLA はホットプレス (SHP-10II, 佐藤鉄工所) を用いて圧縮成形された。圧縮成形では図 1 に示す様に金型に離型のための PTFE シートを敷き、粉碎した TCP/PLA をセットした。その後、ホットプレスを用いて金型ごと加熱し、成形温度に達したら PLA が融解するまで 10 分間静置した。加熱後、成形圧力を 10 分間負荷してから冷却し、金型温度 70°C で TCP/PLA 板を取り出した。成形条件は成形温度 200°C、成形圧力 2 MPa とし、成形した TCP/PLA 板は 130 mm × 130 mm の寸法で、厚さは約 2 mm であった。

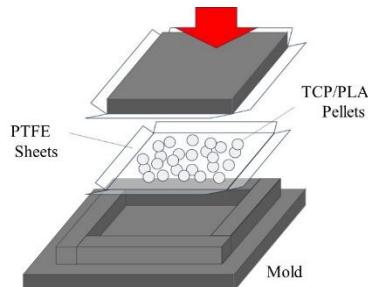


図 1 圧縮成形における TCP/PLA ベレットの配置方法

## 2・1・2 高温雰囲気下における引張試験

延伸における TCP/PLA 板の破断伸びを調査するために、恒温槽を追加した万能試験機 (AGS-X, 島津製作所製)を用いて高温雰囲気下の引張試験を行った。試験片は 90 mm×10 mm に切り出し、タブ間距離 50 mm となるようにタブを接着した。引張試験は試験温度に加熱した万能試験機に試験片を固定し、10 分間加熱した後に一定の試験速度で強制変位を加えることにより行なった。試験条件として試験速度は 10 mm/min、試験温度は 70°C に設定した。

## 2・2 実験結果および考察

ステアリン酸処理した TCP/PLA 複合材料を 70°C 雰囲気下で引張試験した際に得られた試験片の外観写真を図 2、応力-ひずみ曲線を図 3 に示す。また、図 4 と 5 に図 3 から得られた最大応力、弾性率、破断ひずみを示す。試験中に生じた最大応力と弾性率は図 4 より未処理と比較してステアリン酸量 12 phc ではどちらも低下し、一方で、図 5 では破断ひずみが 12 phc では増加した。延伸では破断ひずみが大きい方がより大きな延伸比を加えられ、弾性率が小さい方が延伸に必要な加工力を下げられるため、延伸しやすくなる。従って、ステアリン酸量 12 phc は未処理よりも延伸しやすくなつたと考えられる。これはステアリン酸の融点が約 57.8°C と低いために、試験時に融解して荷重を受け持たなくなつたためと考えられる。一方で、ステアリン酸量 6 phc ではばらつきが大きく、傾向が見られなかつた。これはステアリン酸量が少なく、TCP 粒子と PLA 間にステアリン酸のみの層が形成されず、接着状態にばらつきが生じたためと考えられる。一方で、図 2、3 より、すべての条件においての応力が急激に低下しており、破壊が急速に進行したことを示唆している。



図 2 高温引張試験後のステアリン酸処理 TCP/PLA 試験片の外観写真

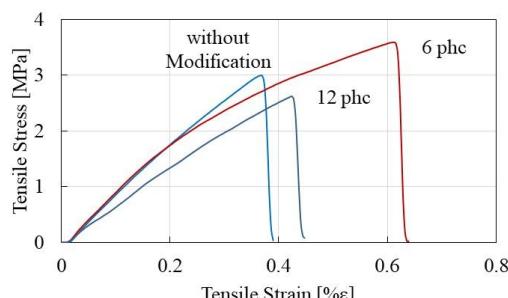


図 3 70°C 雰囲気下におけるステアリン酸処理 TCP/PLA 複合材料の応力ひずみ線図

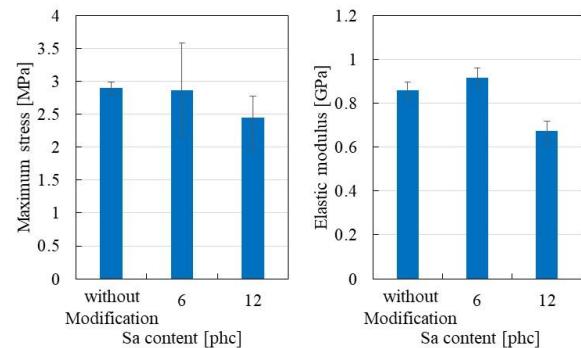


図 4 70°C 雰囲気下におけるステアリン酸処理 TCP/PLA 複合材料の最大応力と弾性率

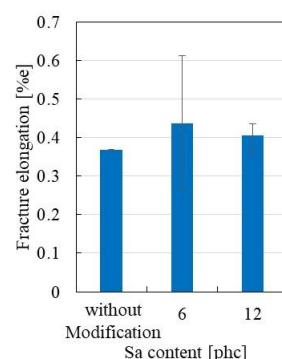


図 5 70°C 雰囲気下におけるステアリン酸処理 TCP/PLA 複合材料の破断ひずみ

## 3. ハイブリット強化を施した TCP/PLA 複合材料の力学的特性に及ぼす成形条件の影響

### 3・1 実験方法

#### 3・1・1 成形方法

本研究は基礎的な調査のため、材料には汎用グレードの TCP 粉末 (032-10855, 富士フィルム和光純薬製) と PLA ベレット (Revoda101, HISUN 製), ステアリン酸 (PST-500, Tomos Candle Craft 製) を使用した。TCP の界面処理は 2・1・1 と同様に行った。ステアリン酸量は 0 phc と 12 phc とした。

界面処理した TCP と PLA は二軸混練押出機 (KRC ニーダ、栗本鐵工所製) を用いて混練した。界面処理した TCP と PLA は TCP 含有量が 30 mass% となるようにドライブレンンドされた後、混練機に投入された。混練条件は混練温度を 200°C、スクリューの回転速度を 81 rpm とした。

混練した TCP/PLA は 2・1・1 と同様にホットプレスを用いて圧縮成形された。成形条件は成形温度 200°C、成形圧力 2 MPa とし、成形した TCP/PLA 板は 130 mm×130 mm の寸法で、厚さは約 2 mm であった。

成形した TCP/PLA 板の延伸は万能試験機 (AGS-1000A, 島津製作所製) を用いて延伸された。TCP/PLA 板は 80 mm×10 mm に切り出し、タブ間距離 40 mm となるように

タブを接着した。その後、図6に示す様にヒーターを用いて延伸温度に加熱し、一定の速度で引張荷重を加えることにより行われた。延伸条件は延伸温度70°C、延伸比1.5, 2.0, 2.5, 3.0、延伸速度10mm/minとして延伸を行った。

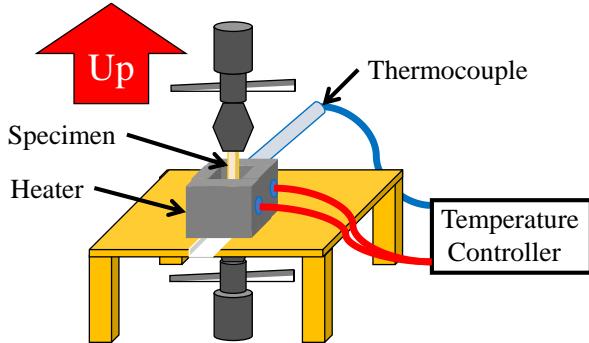


図6 引張延伸の概略図

### 3・1・2 引張試験

ハイブリット強化TCP/PLA板の力学的特性を評価するため、万能試験機(AGS-1000A、島津製作所製)を用いた引張試験を行った。引張試験は未延伸の試験片と延伸した試験片を室温下で0.5mm/minの試験速度で引張荷重を加えることにより行われた。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を測定し、ひずみゲージを接着した。

### 3・1・3 分子配向の評価

ハイブリット強化したTCP/PLA板に生じる分子鎖の配向を評価するために、偏光赤外線を用いたフーリエ変換赤外線分光測定(FTIR)を行った。FTIRは耐水研磨紙とバフ研磨によって平滑にした試験片の表面で行った。なお、延伸した試験片は最小断面となる部分を検査面とした。IRスペクトルは延伸方向に対して垂直方向と平行方向に偏光した赤外線を用いて、全反射測定法(ATR)によって取得された。

得られたIRスペクトルから延伸方向に対する配向係数を求めた。最初に得られたIRスペクトルからPLAの $\alpha$ 結晶の吸収バンドである $923\text{ cm}^{-1}$ <sup>3)</sup>のピーク高さから吸光度を求め、偏光方向ごとの吸光度の比を取ることで赤外二色比 $D$ を求めた。この二色比 $D$ から式(1)を用いて配向係数 $f_c$ を求めた。

$$f_c = \frac{(D-1)(D_0+2)}{(D+2)(D_0-1)} \quad (1)$$

$$D_0 = 2 \cot^2 \alpha \quad (2)$$

ここで $D_0$ は分子鎖が完全に配向方向にそろった際の二色比である。 $\alpha$ は赤外線吸収バンドの遷移モーメントと分子鎖のなす角度で、 $\alpha = 90^\circ$ である<sup>4)</sup>。

### 3・2 実験結果および考察

#### 3・2・1 引張試験

図7に界面処理が未処理のTCP/PLA板を延伸した試験片における応力ひずみ線図を示し、図8に界面処理と延伸を両方とも施した試験片の応力ひずみ線図を示す。なお、図7には比較としてPLA単体の引張試験結果も掲載した。この結果、界面処理や延伸に関わらず、最大荷重の負荷直後に破断する様子が見られた。

図9、10に図7と8から得られた各界面処理条件と延伸条件における引張強度と弾性率を示す。未処理のTCP/PLA複合材料で比較すると延伸比とともに強度と弾性率が増加し、延伸比2.5以上ではほぼ一定となる傾向が示された。これは図14に示すように延伸比とともに分子鎖が配向したためであると考えられる。特に延伸比2.5と3ではTCP含有率30 mass%であるにも関わらず、PLA単体よりも高い強度を示した。

図9、10にて未延伸の試験片のステアリン酸量で比較すると引張強度は未処理や0 phcよりも12 phcの方が高い一方で、弾性率は低下した。Maらの調査<sup>5)</sup>ではステアリン酸量2.7 mass%にて引張強度が向上し、弾性率の変化が見られなかったことを報告している。これはステアリン酸とTCPの間のプロトン化反応によってTCP表面に水酸基が形成され、PLAのカルボニル基と水素結合することにより界面接着性が向上したためと考察している。一方で、本研究では界面処理により弾性率が低下した。これはステアリン酸の添加によりTCPの含有量が減少したことやステアリン酸が可塑剤として作用したことが原因と考えられる。

図9、10において延伸比2.5の試験片で比較するとステアリン酸量0 phcよりも12 phcの引張強度と弾性率が高いことを示した。これは図8に示す様にステアリン酸量の増加によって配向係数が増加したためと考えられる。また、延伸比2.5の引張強度と弾性率は未延伸よりも高い。これらより、界面処理と延伸によるハイブリット強化によって力学的特性が向上することを確認した。

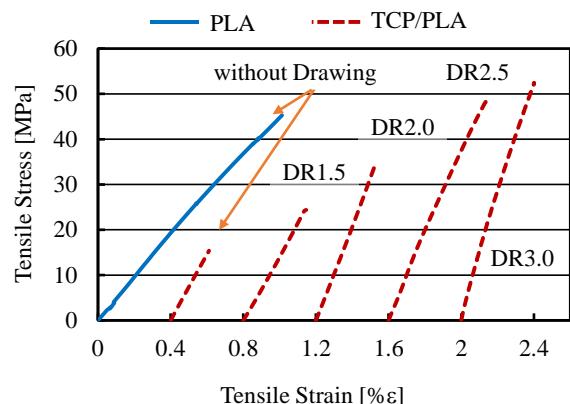


図7 各延伸比で延伸された未処理TCP/PLA複合材料の応力ひずみ線図

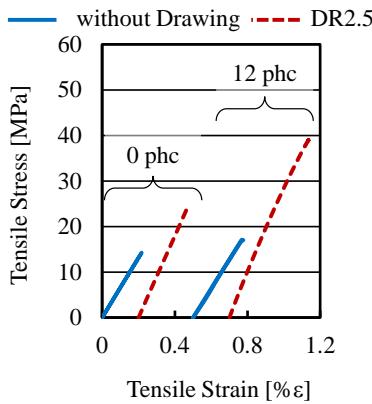


図8 ステアリン酸処理及び延伸によりハイブリット強化された TCP/PLA 複合材料の応力ひずみ線図

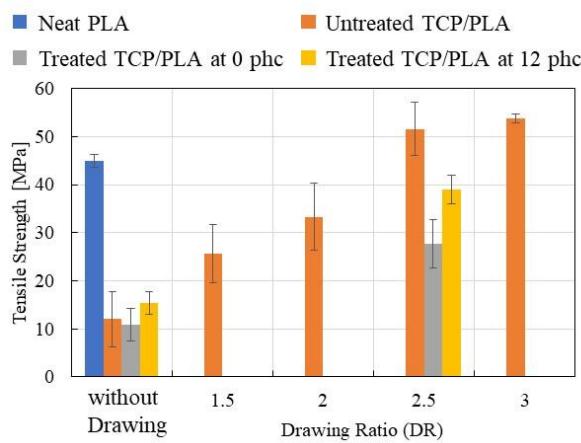


図9 ステアリン酸処理および延伸によりハイブリット強化された TCP/PLA 複合材料の引張強度

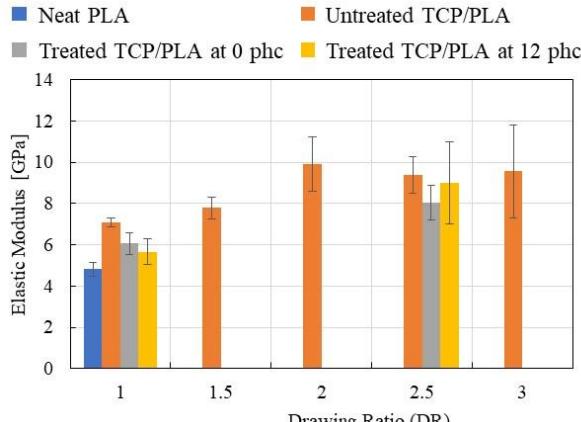


図10 ステアリン酸処理および延伸によりハイブリット強化された TCP/PLA 複合材料の引張強度

### 3・2・2 配向係数の評価

界面処理が未処理の TCP/PLA 板を延伸した試験片の IR スペクトルを図 11 に示す。また、界面処理及び延伸を施した TCP/PLA 板から得られた IR スペクトルを図 12 に示す。

実線と破線は、それぞれ、延伸方向に対して垂直方向と平行方向に偏光した赤外線から得られた IR スペクトルを示す。これらの結果、 $\alpha$  結晶の吸収ピークが小さく結晶化度が低いことを示唆している。また、PLA の  $\beta$  結晶の吸収バンドである  $912 \text{ cm}^{-1}$ <sup>4)</sup> のピークも小さいことから、延伸による配向結晶化が少ないことが示唆された。

次に図 11 と 12 から得られた各試験片の配向係数を図 13 に示す。この結果、未処理の試験片で比較すると延伸比とともに配向係数が増加しており、延伸時の変形量が増加すると分子鎖が配向することが確認された。また、延伸比 2.5 にて未処理と 12 phc を比較すると延伸比が同じであるにもかかわらず、配向係数が増加した。これはステアリン酸が可塑剤として作用したために PLA 分子鎖の運動性が向上したためと考えられる。

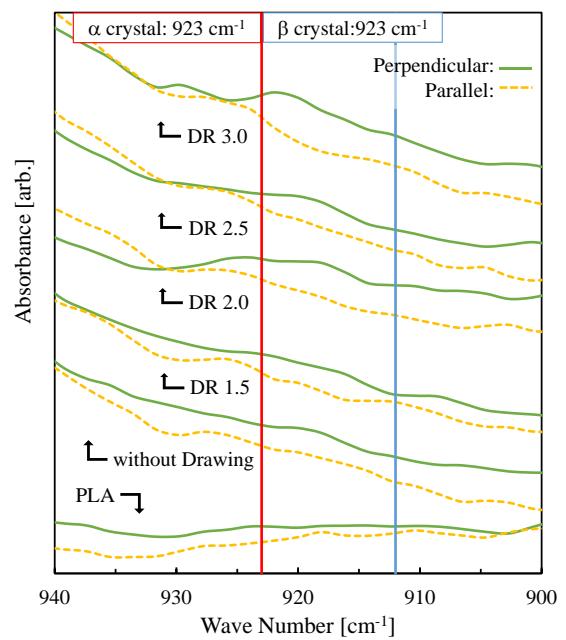


図11 各延伸比で延伸された未処理 TCP/PLA 複合材料の IR スペクトル

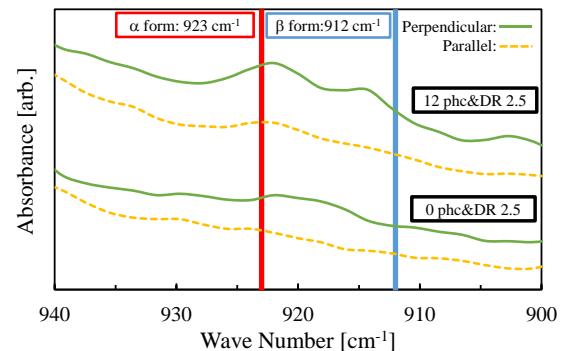


図12 ステアリン酸処理及び延伸によりハイブリット強化された TCP/PLA 複合材料の IR スペクトル

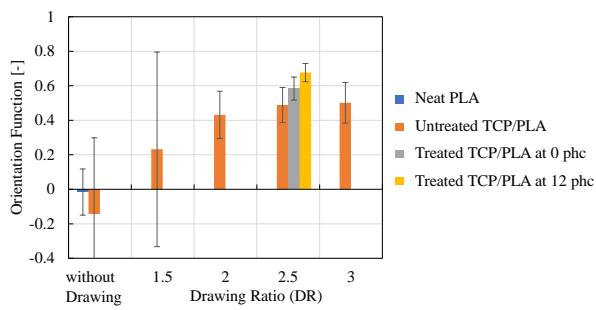


図 13 ステアリン酸処理および延伸によりハイブリット強化された TCP/PLA 複合材料の配向係数

#### 4. 結言

本研究では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、界面処理 TCP/PLA 複合材料の塑性変形特性を調査した。この結果、ステアリン酸処理によって高温雰囲気下における最大応力、弾性率が低下する一方で、破断伸びがわずかに増加した。これより、界面処理によって TCP/PLA 複合材料が延伸しやすくなつたことが示唆された。一方で、延伸時の加熱方法や試験片の成形手法によって延伸のしやすさが大きく変化しており、さらに詳細な調査が必要と考えられる。

また、ハイブリット強化を施した TCP/PLA 複合材料の力学的特性に及ぼす界面処理と延伸条件の影響を調査した。この結果、ステアリン酸が可塑剤として作用することで PLA 分子鎖の運動性が向上し、同じ延伸条件でも強配向が生じることが示唆された。これにより、引張強度の向上が見られた。これより、ハイブリット強化 TCP/PLA 複合材料の力学的特性に及ぼす成形条件の影響の一部を解明することができた。

#### 謝 辞

本研究は公益財団法人天田財団 2022 年度一般研究開発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る。また、本研究を遂行するにあたりご協力をいただいたサレジオ工業高等専門学校卒業生の才木一眞君、岐阜大学卒業生の岡島春花さんに厚く謝意を表する。

#### 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. Leenstra · A.J.Pennings : Polymer, 1695-1702 (1987), 2.
- 3) Kang, S., Hsu, S.L., Stidham, H. D., Smith, P. B., Leugers, M. A. and Yang, X., “A Spectroscopic Analysis of Poly(lactic acid) Structure”, Macromolecules. Vol. 34 (2001), pp. 4542-4548.
- 4) Sawai, D., Takahashi, K., Sasashige, A., Kanamoto, T. and Hyon, S. H., “Preparation of Oriented  $\beta$ -form Poly(l-lactic acid) by Solid-state Coextrusion: Effect of Extrusion Variables”, Macromolecules, Vol. 36 (2003), pp. 3601-3605.
- 5) Ma, F., Chen, S., Liu, P., Geng, F., Li, W., Liu, X., He, D. and Pan, D., “Improvement of  $\beta$ -TCP/PLLA biodegradable material by surface modification with stearic acid”, Materials Science and Engineering: C, Vol. 62, No. 1 (2016), pp. 407-413.