ハイブリッド界面制御が HAp/PLA 複合材料の破壊特性に及ぼす影響

田中基嗣^{*1}, 安田涼平^{*2}, 津田裕介^{*3}, 金原勲^{*4}

Influence of Hybrid Interface Control on Fracture Properties of HAp/PLA Composites

Mototsugu TANAKA^{*5}, Ryohei YASUDA, Yusuke TSUDA, Isao KIMPARA

^{*5} Kanazawa Institute of Technology, Dept. of Mechanical Engineering
Ohgigaoka 7-1, Nonoichi, Ishikawa, 921-8501 Japan

In this study, we tried the "hybrid" interface control using both pectin and chitosan in HAp/PLA composites. Here, photo-dissociable protective groups, which can be eliminated from the protection site by the irradiation of ultraviolet rays, was applied into the carboxyl groups of pectin, in order to avoid the direct chemical reaction between pectin and chitosan. As results of tensile tests, tensile properties of HAp/PLA were markedly improved by the hybrid interface control. It is notable that fracture energy increased as more than 20 times by the proposed hybrid interface control as a result of the increase in fracture strain. This means that the hybrid interface control was successfully achieved for HAp/PLA composites. Finally, the effect of the hybrid interface control on the fracture behavior of HAp/PLA composite materials was discussed from the viewpoint of the interfacial mesoscopic structures, based on the fracture surface observation.

Key Words : Biomaterials, Composite Material, Interface, High Polymer Materials, Scaffold

1. 緒 言

骨再生医療用材料として期待されている材料のひとつに、骨の主成分であるハイドロキシアパタイト (HAp) と生体吸収性高分子であるポリ乳酸 (PLA) からなる HAp/PLA 複合材料が挙げられる。HAp/PLA 複合材料の界面強度は低く、生体吸収性を維持したまま骨機能代替に必要な力学特性 (骨と同程度以上の弾性率・強度) を確保するには至っていない。筆者ら^{(1)~(2)}は、静電相互作用を利用して天然由来高分子 (酸性ポリマーであるペクチンまたは塩基性ポリマーであるキトサン) を HAp 表面に修飾することにより、HAp/PLA 複合材料の界面強度の改善に成功した。しかし、静電相互作用を利用しているため、全 HAp 表面に界面制御を施すことが困難であり、表面修飾効率の向上により、HAp/PLA 複合材料のさらなる高強度化が実現可能であることが示唆された。

本研究では、ペクチンとキトサンを同時に HAp 表面に

修飾するハイブリッド界面制御を試みた。HAp/PLA 複合材料の引張変形・破壊挙動に及ぼすハイブリッド界面制御の影響を調べ、破面観察によりハイブリッド界面制御の効果について検討した。

2. 実験方法

2-1 ハイブリッド界面制御 HAp の作製 HAp (宇部マテリアルズ (株) 製 直径: 0.2 μm 程度, アスペクト比 10~20) を用いた。HAp 表面の修飾高分子として、ペクチン (関東化学 (株) 製 シトラス由来) およびキトサン (関東化学 (株) 製 蟹の殻由来) を用いた。ペクチンは酸性ポリマーで、キトサンは塩基性ポリマーである。そのため、ペクチンもしくはキトサンのどちらかを HAp に修飾したのち、残りの修飾高分子を修飾させようとしても、修飾高分子同士が直接化学反応を生じることが考えられる。

そこで、まずペクチン修飾 HAp を作製した後、ペクチン末端基のカルボキシル基に紫外線照射により脱保護可能な光解離性保護基を導入し不活性にした後、キトサンを修飾した。最後に紫外線照射による脱保護を行った。光解離性保護基として、 α -ニトロベンジルアルコール (和光純薬工業 (株) 製) を用いた。

^{*1} 正員, 金沢工業大学 (〒921-8501 石川県野々市市扇が丘 7-1)

^{*2} 学生員, 金沢工業大学 工学部.

^{*3} 学生員, 金沢工業大学 工学部.

^{*4} 正員, 金沢工業大学 ものづくり研究所.

E-mail: mototsugu@neptune.kanazawa-it.ac.jp

2・2 HAp/PLA 複合材料の作製方法 比較材料である未制御 HAp およびハイブリッド界面制御 HAp を、PLA (東レ (株) 製、エコディア) と複合化した。まず、HAp のジクロロメタン懸濁液に PLA を溶解させ、かく拌後、エタノール中に再沈殿させた。HAp の重量含有率は、PLA に対して 20 wt% (9.1 vol%) とした。得られた再沈殿物のろ過・乾燥後、フットポンプ式小型ホットプレス (テクノサプライ製 G-12) を用いてホットプレス (200 °C, 6 MPa) を二度繰返し、急冷することで、HAp/PLA フィルム (公称厚さ約 0.5 mm) を作製した。

2・3 引張試験方法 前節で作製したフィルムから、長さ 50 mm・幅 5 mm の試験片を切出し、10 mm 四方・厚さ 0.8 mm のガラス繊維強化プラスチック製タブを、エポキシ系接着剤を用いて接着した。引張試験には、小型卓上試験機 (株) 島津製作所製、EZ Test, ロードセル容量 500 N) を用い、1.0 mm/min で試験を行った。試験後、電界放射型走査顕微鏡 (株) 日立製作所製、S-4500) を用いて破面観察を行った。

3. 結果および考察

3・1 引張試験結果 代表的な応力-ひずみ曲線を図 1 に示す。未制御 HAp/PLA は、最大引張応力直後に破断した。一方、ハイブリッド界面制御 HAp/PLA は、最大引張応力後もしばらく破断せず、大きく塑性変形した。ハイブリッド界面制御によって破断ひずみが増加した結果、破断エネルギーの平均値は 20 倍程度に増加した。

Fig. 1 Typical stress-strain curves of HAp/PLAs.

破断様相を観察したところ、未制御 HAp/PLA ではネッキングや白化は見られなかったのに対し、ハイブリッド界面制御 HAp/PLA では全体にネッキングと白化が見られた。未制御 HAp/PLA およびハイブリッド界面制御 HAp/PLA の引張試験後の破面を図 2 に示す。未制御 HAp/PLA では、界面が大きくはく離している様子が見られる。一方、ハイブリッド界面制御 HAp/PLA では、界

面はく離は生じていなかった。このことから、ハイブリッド界面制御により、全 HAp 粒子表面の界面制御がほぼ完全におこなえていることが考えられる。

(a) Uncontrolled (b) Hybrid-interface-controlled

Fig. 2 Fracture surfaces of HAp/PLAs.

3・2 ハイブリッド界面制御の効果 未制御 HAp/PLA では、界面接着強度が極めて低いため、PLA の変形特性を活かす前に界面はく離が生じたと考えられる。一方、ハイブリッド界面制御 HAp/PLA では、界面接合特性が向上したために、PLA の塑性変形特性を生かすことができたと考えられる。また、HAp 粒子が材料内部の局所的な損傷が進行するのを妨げたため、全体にわたってネッキングと白化が生じ、その結果として破断ひずみが大きく向上したと考えられる。

正の電荷をもつ面と負の電荷をもつ面が存在する HAp に、ペクチン (酸性) とキトサン (塩基性) を同時に修飾することによって、HAp 表面全体に静電相互作用を働かせることができたと言える。また、ペクチンとキトサンの PLA の間には、ペクチンに存在するカルボキシル基または、キトサンに存在するアミノ基と PLA に存在するエステル結合との間に働く極性相互作用が働いている可能性がある。それに加えて、ペクチン分子鎖またはキトサン分子鎖と PLA 分子鎖の物理的な絡み合いが生じる可能性が考えられる。これらの効果により、ハイブリッド界面制御により界面特性が向上したと考えられる。

謝 辞

本研究は、澁谷学術文化スポーツ振興財団・大学の新技術研究活動への助成金の支援を受けた。また、神戸大学大学院工学研究科の西野孝教授 (界面制御に関する議論) および京都大学大学院工学研究科の木下定技官 (破面観察) に、心より謝意を表する。

文 献

- (1) 西野ら, ポリ乳酸/ヒドロキシアパタイト複合材料の界面制御と力学物性, *Polymer Preprints, Japan*, Vol. 56 (2007), p. 2216.
- (2) Tanaka, M. et al., Change in Deformation/Fracture Behavior of Interface-controlled HAp/PLLA Composites by Hydrolysis, *Proceedings of the 17th International Conference on Composite Materials*, (2009), CD-ROM.