ポリ乳酸のモード I 破壊挙動に及ぼす微視構造と負荷速度の影響*

篠原 信之^{*1}, 東藤 貢^{*2}, 新川 和夫^{*2}Effect of Microstructure and Loading-Rate on the Mode I
Fracture Behavior of Poly(lactic acid)Nobuyuki SHINOHARA, Mitsugu TODO^{*3} and Kazuo ARAKAWA^{*3} Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University,
6-1 Kasuga-koen, Kasuga-shi, Fukuoka, 816-8580 Japan

Poly (lactic acid) was molded under four different kinds of condition to obtain samples with different microstructures. A single crystal was not observed in the specimen molded at 0°C. The size of spherulites became larger with increase of molding temperature. The density of spherulites increased with increase of molding time. Mode I fracture toughness, K_{Ic} , was measured at a static (1 mm/min) and an impact loading rate (1 m/s). K_{Ic} became lower with increase of degree of crystallization at the static loading rate. This is mainly due to suppression of craze formation in the vicinity of crack-tip. On the other hand, at the impact loading rate, K_{Ic} increased with increase of degree of crystallization. Thus, the results showed that crystallization has significant influence on K_{Ic} , and its effect on the static K_{Ic} was different from that on the impact one. Relationship between fracture toughness and fracture micromechanism was discussed on the basis of the results of fracture tests and microscopies.

Key Words: Biomaterials, High Polymer Materials, Fracture Toughness, Stress Intensity Factor, Molding Condition, Crystallization, Loading Rate

1. 結 言

近年、環境保護の観点から生分解性プラスチックが注目を集めているが、また、この種の材料は生体適合性、生体吸収性にも優れており、生体材料としても使用されている⁽¹⁾。たとえば脂肪族ポリエステル系のポリカプロラクトン (PCL)、ポリグリコール酸 (PGA)、ポリ乳酸 (PLA) などは、縫合糸、人工皮膚、人工骨などとしての応用が始まっている^{(2)~(5)}。PLA は原料を植物から得られる澱粉に依存し、使用後環境中へ投棄しても、加水分解と微生物の酵素の働きにより最終的に二酸化炭素と水に分解される。また、人体中での代謝作用による吸収性および分解後無毒なことから、骨固定材や骨補填材など様々な生体材料として利用されることが期待されている⁽³⁾⁽⁶⁾。

このように PLA が人工骨として使用される場合、剛性や強度などの力学的特性を十分理解しておくことが重要である。しかし、PLA の力学的特性、特に変形・破壊挙動についてはいまだ未知の部分が多い。さらに、PLA はその成形条件により結晶構造

を形成することが知られているが^{(6)~(8)}、そのような微視構造が破壊特性にどのような影響を及ぼすかについては明らかになっていない。また、人工骨として使用される場合、静的負荷から衝撃的負荷まで様々な負荷を受けることが予想されるが、高分子材料の力学的特性は負荷速度の影響を強く受けるため⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾、負荷速度の影響についても十分に把握しておく必要がある。

PLA は乳酸の脱水縮重合体であり、乳酸には光学異性体である D 体と L 体が存在するため、その重合体である PLA にも L 体のみからなる PLLA、D 体のみからなる PDLA が存在する。また、両者からなる光学的共重合体、PLLA と PDLA のブレンド材も作製可能であり⁽¹¹⁾、これら各 PLA 系材料についてその微視構造と力学的特性の関係を調べることは基礎的研究として興味深いテーマである。なお、医用材料としては、生体内の乳酸が L 体であるため、PLLA を中心に研究・開発が進められているのが現状である。

本研究では、L-乳酸の光学純度が高い PLA ペレットを用いて、成形条件を変えることで微視構造が異なる板材を作製し、2種類の負荷速度 (1mm/min, 1m/s) でモード I 破壊靱性を測定した。また、同じ条件でフィルム状の試料を作製し、偏光顕微鏡を用

* 原稿受付 2002 年 2 月 18 日。

^{*1} 九州大学大学院 (〒816-8580 春日市春日公園 6-1)。^{*2} 正員、九州大学応用力学研究所。

E-mail: tohdoh@riam.kyushu-u.ac.jp

いて結晶化状態を観察することで、成形温度、成形時間が微視構造に及ぼす影響について調べた。さらに、偏光顕微鏡によるき裂先端部のプロセスゾーン観察、及び SEM による破面観察を行い、破壊の微視機構について考察した。

2. 実験方法

2・1 材料と試験片 試験材に用いたポリ乳酸はラクティ #9030 ((株)島津製作所製)である⁽¹²⁾。分子量は 140,000、ガラス転移温度と融点はそれぞれ 60.5℃と 149.5℃である。一般に、L-乳酸の光学純度が高いほど結晶性の高いポリ乳酸となり、本研究で用いた材料の光学純度は 90~98%である⁽¹²⁾。なお、光学純度 OP は次式で定義される。

$$OP = \frac{[L] - [D]}{[L] + [D]} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $[L]$ 、 $[D]$ はそれぞれ L-乳酸と D-乳酸のモル濃度である。

成形には小型ホットプレスを用い、180℃でペレットを溶融後、表 1 に示す各条件で 160mm×160mm×5mm の板材を作製した。成形温度 0℃については、溶融後氷水に浸漬し急冷を行った。これらの板材よりモード I 破壊靱性試験片として、ノッチ付 3 点曲げ試験片である SENB (Single Edge Notch Bend) 試験片を作製した。試験片形状は長さ 80mm、幅 15mm、厚さ 5mm、ノッチ長さ 7mm である。試験直前にかみそりの刃をノッチ先端部にあて 1 回引くことで初期き裂を導入した。また、微視構造を観察するため、スライドガラスとホットプレートを用いて、ペレットよりフィルム状の試料を表 1 に示す各成形条件で作製した。

2・2 モード I 破壊靱性試験 破壊靱性試験は 2 種類の負荷速度 1mm/min、1m/s で行った。試験温度は室温 25℃である。負荷速度 1mm/min の準静的試験には油圧サーボ式試験機、負荷速度 1m/s の衝撃試験には計装化落錘試験機を用い、荷重と変位を計測した。本研究では、最大荷重 P_{max} を臨界荷

重 P_c と仮定し、次式を用いてモード I 臨界応力拡大係数 K_{IC} を求め破壊靱性とした。

$$K_{IC} = f(x) \frac{P_c}{BW^{1/2}}, \quad x = a/W \dots\dots\dots (2)$$

$$f(x) = \frac{6x^{1/2}}{(1+2x)(1-x)^{3/2}} \times$$

$$[1.99 - x(1-x)(2.15 - 3.93x + 2.7x^2)]$$

ここで、 B は試験片厚さ、 W は試験片幅、 f はき裂長さ a と W に依存する形状補正係数である。

き裂の進展挙動を観察するため、き裂を進展の途中で停止させた試験片より、プロセスゾーンを含む部分を切り出し、切断と研磨処理により作製した薄片を偏光顕微鏡で観察した。また、破面の SEM 観察を行い、微視的な破壊挙動について考察した。

3. 結果と考察

3・1 成形条件が微視構造に及ぼす影響 図 1 にフィルム状試料の偏光顕微鏡写真を示す。0℃成形の試料についてはほとんど結晶の発生を観察することはできなかった。図 1 より、成形温度が高くなると球晶のサイズが大きくなることがわかる。また、100℃-3 時間成形 (図 1(d)) では球晶が密に存在しているが、70℃-3 時間成形 (図 1(a)) や 130℃-3 時間成形 (図 1(g)) では結晶が存在しないアモルファス領域が広く存在しており、100℃付近で結晶密度が最大となることが予測される。また、温度一定の条件下では、成形時間が長くなると結晶化が促進され、結晶密度が高くなることがわかる。なお、図 1 に示した微視構造の偏光顕微鏡写真はフィルム状の試料を用いて撮影したものであり、厚さ 5mm の破壊靱性試験片の微視構造とは結晶のサイズや密度の点で必ずしも一致していないであろう。しかし、上述の成形温度や成形時間が結晶の形成に及ぼす影響は本質的なものであり、破壊靱性試験片においても同様のことが起こっていると考えられる。

3・2 破壊靱性試験結果 図 2 に静的試験で得られた荷重-変位曲線と衝撃試験で得られた荷重-時間曲線の例を示す。図 2 より、最大荷重で比較すると、静的負荷の場合、球晶が分散する 130℃-3 時間成形の試料は、結晶がほとんど存在しない 0℃成形の試料より大きな値を示している。また、結晶化が進んだ 100℃-24 時間成形の試料は、0℃成形の試料に比べ最大荷重と最大荷重に対応する変位共に大きな低下を示している。一方、衝撃負荷の場合

Table 1 Molding conditions

Molding temperature [°C]	Molding time
0	10min
70	3, 8, 24hrs
100	3, 8, 24hrs
130	3, 8, 24hrs

Fig.1 Polarizing microphotographs of microstructures of PLA

Fig.2 Typical load data obtained at static and impact loading rates

Fig.3 Effects of molding condition and loading-rate on K_{IC}

130°C-3 時間成形と 0°C成形の試料の最大荷重はほぼ同じであるが、静的負荷と異なり 100°C-24 時間成形の試料が最も高い最大荷重を示している。次に、最大荷重到達後の荷重の変化を見ると、静的負荷の場合は、なだらかな荷重の低下を示しており、き裂の進展は安定的であると思われる。一方、衝撃負荷の場合は、荷重は急激な低下を示し、不安定なき裂進展を示唆している。

図 3 に K_{IC} の測定結果を示す。静的 K_{IC} (負荷速度 1mm/min) で比較すると、アモルファスな 0°C 成形の試料より、適度に球晶が分散している試料の方がより高い K_{IC} を示すことがわかる。結晶化が促進され結晶密度が増加すると、逆に K_{IC} は低下する。一方、衝撃 K_{IC} (負荷速度 1m/s) については、結晶が存在する試料の方がアモルファスな試料より高い K_{IC} を示すことが理解できる。次に、負荷速度依存性を見てみると、0°C 成形の場合、静的 K_{IC} の方が衝撃 K_{IC} より大きな値を示している。また、各成形温度で成形時間が 3 時間の試料の K_{IC} についても、静的 K_{IC} の方が衝撃 K_{IC} より大きい。この結果は、結晶化がさほど進んでおらずアモルファスな領域が支配的な状態では、負荷速度の増加に伴い K_{IC} は減少することを示唆している。一方、成形時間が長くなり結晶化が促進されると、この関係は逆転し、衝撃 K_{IC} の方が静的 K_{IC} より高くなる傾向にある。以上のように、成形条件の違いによる結晶状態の変化は PLA の K_{IC} に大きな影響を及ぼす。

次に各成形温度で作製した試料の K_{IC} の成形温度依存性を図 4 に示す。図 4(a)より、70°C 成形の試料の場合、静的 K_{IC} に大きな変化は見られないが、衝撃 K_{IC} は成形時間の増加に伴い増加する傾向に

(a) Molding temperature: 70°C

(b) Molding temperature: 100°C

(c) Molding temperature: 130°C

Fig.4 Effect of molding time and loading-rate on K_{IC}

ある。この結果は、70℃成形で発生するような微細な結晶の場合、低負荷速度での K_{IC} には大きな影響を与えないが、衝撃下では材料の靱性を上昇させる作用があることが予測できる。図 4(b)より、100℃成形の試料の場合、静的 K_{IC} は成形時間の増加に伴い減少している。一方、衝撃 K_{IC} は成形時間の増加に伴い一度増加した後わずかに減少する傾向にある。このことから、100℃成形では、過度の結晶化は静的 K_{IC} を低下させるが、衝撃 K_{IC} に対しては最適な結晶条件までは K_{IC} は上昇するものの、それ以降は減少に転ずることが考えられる。図 4(c)より、130℃成形の試料の場合、100℃成形と同様、静的 K_{IC} は成形時間の増加に伴い減少している。一方、衝撃 K_{IC} は成形時間の増加に伴い増加している。このように、100℃成形と同様に 130℃成形でも、静的負荷に対しては過度の結晶化は試験片の靱性を低下させるが、衝撃に対しては靱性が上昇することがわかる。なお、70℃-24時間と 130℃-8時間で作製し

た試料が、両負荷速度に対して K_{IC} が大きな値を示しており、本研究での成形条件の中では、高破壊靱性を与える最適な条件であると思われる。

これらの結果は、低負荷速度と高負荷速度では破壊靱性と微視構造（結晶構造）の間に異なる相関関係が存在することを示している。通常、結晶化が進むとアモルファス領域が減少し、それに伴い延性破壊が抑制されるため材料は脆性的になり破壊靱性が低下する。しかし、衝撃下では、結晶領域が支配的になるほど何らかの高靱化機構が働き、破壊靱性が増加すると思われる。また、図 4 に示した結果は、広範囲の負荷速度域で安定した破壊靱性が得られる最適な微視構造、すなわち結晶化状態が存在することを示唆している。

3・3 破壊の微視メカニズム 130℃成形試験片における破面の SEM 写真を図 5 に示す。成形時間が 3 時間の試料の場合、Fig.5(a)より、静的試験後の破面では樹脂の延性破壊が観察できる。一方、

Fig.5 SEM micrographs of fracture surfaces of PLA molded at 130℃ (The tip and the direction of arrow correspond to the tip of initial crack and the direction of crack propagation, respectively)

(a) 0°C, 10min

(b) 130°C, 3hrs

(c) 130°C, 8hrs

(d) 130°C, 24hrs

Fig.6 Polarizing microphotographs of propagated cracks in PLA specimens molded under different conditions

図 5(b)より, 衝撃試験後の破面では延性破壊が抑制され脆性的な破面が観察される. このような延性破壊から脆性破壊への破壊形態の移行は, 図 4(c)に示した負荷速度の増加に伴う K_{IC} の低下に対応してい

る. 成形時間が 24 時間の試料の場合, 図 5(c), (d)より, 静的, 衝撃両破面共に粗い破面を示しており, 高密度の結晶化の影響が現れている. この試料の場合, 衝撃 K_{IC} は静的 K_{IC} より高い値を示しており

(図 4(c)参照), 高密度の結晶化が耐衝撃性を高める効果を持つ事が予想される. 負荷速度 1mm/min において進展したき裂の周辺部の偏光顕微鏡写真を図 6 に示す. 図 6(a)より, アモルファスな試料では, き裂の進展に伴い長く伸びた多数のクレイズが観察される. このようなクレイズの生成はポリスチレンのような非晶性高分子材料で観察される⁽¹³⁾. 図 6(b)より, 130°C・3 時間成形の試料では, アモルファスな領域が大部分を占めるためクレイズの生成が見られる. 図 6(c), (d)に示すように, 結晶化が進み結晶密度が高くなるとアモルファス領域が減少し, クレイズの発生が抑制される. また, き裂は主に結晶界面に沿って伝播していると思われる. 以上の観察結果は, 図 3 と 4 に示した K_{IC} の成形条件依存性と対応している. アモルファス領域が支配的な試料の場合, 静的負荷下では主き裂周辺でクレイズの発生と成長が生じ, 応力集中が低減されるため高靱性を示すと考えられる. しかし, 結晶化領域が増加するとクレイズの発生が抑制され, 靱性は低下すると思われる. 一方, 衝撃下では結晶領域の増大が破壊靱性の向上を引き起こしていることが考えられるが, 詳細は今後の検討課題としたい.

4. 結 言

成形条件を変えて結晶構造が異なるポリ乳酸を作製し, 破壊靱性 K_{IC} に及ぼす成形条件と負荷速度の影響について検討した. 得られた結果は以下の通りである.

(1) 成形温度と成形時間はポリ乳酸の結晶構造に影響を及ぼし, 成形温度の増加と共に発生する球晶は大きくなり, 成形時間の増加と共に結晶の発生密度は増加する. また, 成形温度が 100°C前後で結晶の発生密度が最大となることが予測される.

(2) 負荷速度 1mm/min では, 結晶化が進むにしたがって, K_{IC} は低下する傾向にある.

(3) 負荷速度 1m/s では, 結晶化が進むにしたがって, K_{IC} は増大する傾向にある.

(4) 負荷速度 1mm/min において, アモルファス領域が支配的な場合, き裂進展に伴いき裂先端域でクレイズが発生する. それにより, 応力集中が軽減され K_{IC} が大きくなる. 結晶領域が増加すると, クレイズの生成が抑制されるため K_{IC} は低下する.

最後に, (株)島津製作所よりポリ乳酸ペレットの提供を受けた. ここに記して謝意を表する.

文 献

- (1) 土肥義治編, 生分解性プラスチックのおはなし, (1991), 日本規格協会.
- (2) 根岸靖雄ほか5名, 生体材料, 19-2(2001), 65-76.
- (3) Higashi, S., Yamamuro, T., Nakamura, T., Ikada, Y., Hyon S.-H. and Jamshidi, K., *Biomaterials*, 7(1986), 183-187.
- (4) Maruyama, T., Saha, S., Mongiano, D. O. and Mudge, K., *J. Biomed. Mater. Res.*, 33(1996), 9-12.
- (5) Deng, X., Hao, J. and Wang, C., *Biomaterials*, 22(2001), 2867-2873.
- (6) Nakafuku, C., *Polymer J.*, 26-6(1994), 680-687.
- (7) Tsuji, H. and Ikada, Y., *Polymer*, 36-14(1995), 2709-2716.
- (8) Tsuji, H. and Ikada, Y., *Polymer*, 37-4(1996), 595-602.
- (9) Beguelin, Ph. and Kausch, H.H., *J. Mater. Sci.*, 29(1994), 91-98.
- (10) 東藤貢・高橋清・Ph. Beguelin・H.H. Kausch, 機論, 64-617, A(1998), 36-43.
- (11) 辻秀人・筏義人, ポリ乳酸—医療・製剤・環境のために—, (1997), 高分子刊行会.
- (12) 浦山裕司・小原仁実, 島津評論, 56-3・4(1999), 163-168.
- (13) Botsis, J., Chudnovsky, A. and Moet, A., *Inter. J. Fracture*, 33(1987), 263-276.