ポリ(L-乳酸)の破壊挙動に及ぼす加水分解の影響

東藤 貢^{*1}・篠原 信之^{*1}・新川 和夫^{*1}・辻 秀人^{*2}

(受付 2003 年 6 月 18 日・審査終了 2003 年 8 月 7 日)

要 旨 最長 24 週間リン酸緩衝液中に浸漬したポリ(L-乳酸)の破壊靱性を計測し、破壊靱性に及ぼす加水分解の影響について調べた。その結果、非晶化試料と結晶化試料ともに加水分解の影響を受け破壊靱性は次第に低下するが、結晶化試料の方が低下率は大きく、加水分解試験開始後わずか 1 週間で破壊靱性は大きく低下した。加水分解試験後の試料ならびに破面の顕微鏡観察の結果、加水分解による分子鎖の切断が原因と考えられる球晶界面でのき裂生成などの劣化が生じ破壊靱性が低下したことが明らかになった。

1 緒 言

生分解性プラスチックの一種であるポリ乳酸 (PLA) は、原料を植物から得られるデンプンに依存し、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ため、環境にやさしい材料として一般成形品、農業、漁業などさまざまな分野での応用が注目されている^{1)~3)}。最近では、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として整形外科や口腔外科の領域で使用されている^{4)~6)}。さらに、医療用材料として、PLA にヒドロキシアパタイトを分散させた複合材料の研究・開発も進んでいる^{7)~12)}。なお、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、その重合体であるポリ乳酸にもおもに L 体からなるポリ(L-乳酸) (PLLA)、D 体からなるポリ(D-乳酸) (PDLA) が存在する。医療用としては、生体内の乳酸が L 体であることから、PLLA を中心に研究・開発が進んでいる。

生体吸収性インプラント材料として PLLA が使用される場合の形状は、プレートやロッドなどのバルク状態であるため、剛性、強度および破壊靱性などの機械的特性を十分に把握しておくことが重要となる。しかし、通常、機械的特性としては、平滑材を用いた曲げ試験や引張試験から得られる剛性と強度のみが評価されることが多く、き裂の存在を前提とする破壊力学に基づいた破壊靱性の評価はほとんど行われていないのが現状である。し

かし、高分子材料において平滑材の強度と破壊靱性の間には相関関係がないことが多く¹³⁾、とくに生分解性プラスチックの場合、分解過程で表面や内部にき裂状の欠陥が生じることを考えると、破壊力学に基づいた評価が必要不可欠であることは明らかである。これまで、筆者らはポリ乳酸の破壊挙動に及ぼす高次構造や負荷速度の影響について調べており^{14)~16)}、結晶状態が静的破壊靱性と衝撃破壊靱性に対して異なる影響を及ぼすことを明らかにした。加水分解が PLLA の機械的特性に及ぼす影響については Tsuji らにより詳細に調べられているが^{17), 18)}、これらはフィルム状試料に関するものであり、バルク状試料の破壊特性に関してはまだ未知の部分が多い。

そこで本研究では、厚さ 5 mm の板状 PLLA の破壊靱性に及ぼす加水分解の影響について調べることを目的とした。成形条件を変えることで高次構造が異なる PLLA 試験片を作製し、最長 24 週間まで一定期間加水分解試験を行った後破壊靱性試験を行い、破壊靱性に及ぼす高次構造および加水分解の影響について調べた。さらに、偏光顕微鏡によるき裂の進展状態の観察、ならびに実体顕微鏡と走査型電子顕微鏡による破壊面の観察を行い、破壊メカニズムについて考察し、破壊靱性試験結果との関連付けを行った。

2 実験方法

2.1 材料と試験片

試験材に用いた PLLA はラクティ #5000 ((株)島津製作所製)であり、ペレットの重量平均分子量 (M_w) は $1.8 \sim 2.2 \times 10^5$ 、ガラス転移温度 (T_g) は $60 \sim 62^\circ\text{C}$ 、融点 (T_m) は $172 \sim 178^\circ\text{C}$ 、L-乳酸の光学純度は 98~99% ee である¹⁹⁾。ホットプレスを用いてペレット状の PLLA を 30

^{*1} 九州大学応用力学研究所 (☎816-8580 春日市春日公園 6-1)

^{*2} 豊橋技術科学大学工学部エコロジー工学系 (☎441-8580 豊橋市天伯町字雲雀ヶ丘 1-1)

MPaの圧力下180℃で1時間保持後、ある特定の温度まで自然冷却し、一定時間保持した後室温まで冷却することで、160×160×5 mm³の板材を成形した。非晶化試料を得る場合には、180℃で加熱後、氷水中に10 min浸漬することで急冷を行った。Table 1に成形温度と保持時間を示す。成形した各板材より、80×15 mm²の短冊状試験片を切り出し、片側中央部に機械加工によりノッチを導入することでSingle-edge-notch-bend (SENB)試験片を作製した。Fig. 1に試験片形状を示す。

また、結晶構造に及ぼす成形温度と保持時間の影響を調べるため、ホットプレートを用いて2枚のスライドガラス間でペレット1個を180℃で熔融した後、各温度まで冷却し一定時間保持した後、自然冷却することでフィルム状試料を作製した。これらの試料を偏光顕微鏡により観察し結晶構造をデジタルカメラで撮影した。

2.2 加水分解試験

リン酸水素二ナトリウム水溶液 (Na₂HPO₄ · 12 H₂O) とリン酸二水素ナトリウム水溶液 (NaH₂PO₄ · H₂O) を混合することで、pH=7.4に調整したリン酸緩衝液を作製した²⁰⁾。リン酸緩衝液 500 mLが入ったプラスチック容器の中にSENB試験片を10本ずつ浸漬し、37℃の恒温槽の中で加水分解試験を行った。1~24週間リン酸緩衝液中に浸漬した後、試料を取り出し十分に乾燥した後で破壊靱性試験を行った。

2.3 破壊靱性試験

油圧サーボ式試験機を用いて負荷速度1 mm/minでSENB試験片の3点曲げ試験を行い、デジタルレコーダにより荷重-変位曲線を記録した。得られた荷重-変位関係より、臨界荷重 P_c と臨界エネルギー U_c を求め、破壊靱性として臨界応力拡大係数(K_{Ic})と臨界エネルギー解放率(G_{Ic})を評価した。 K_{Ic} は次式で与えられる²¹⁾。

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

ここで、 B (=5 mm)、 W (=15 mm) および a (=7 mm) はそれぞれ試験片の厚さ、幅および初期き裂長さである (Fig. 1 参照)。また、 f は形状補正係数であり、SENB試験片に対しては次式で表される。

$$f(\alpha) = 6 \alpha^{1/2} \frac{1.99 - \alpha(1 - \alpha)(2.15 - 3.93\alpha + 2.7\alpha^2)}{(1 + 2\alpha)(1 - \alpha)^{3/2}} \quad (2)$$

G_{Ic} は次式で求めることができる²¹⁾。

$$G_{Ic} = \frac{U_c}{BW\phi} \quad (3)$$

ここで、 ϕ はエネルギー補正係数と呼ばれ、SENB試験

Table 1. Molding conditions

Temperature (°C)	Time
0	10 min
70	3, 8, 24 h
100	3, 8, 24 h
130	3, 8, 24 h

Fig. 1. SENB specimen geometry.

験片に対しては次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \phi &= \frac{A + 1.86}{dA/d\alpha} \\ A &= \frac{16\alpha^2}{(1-\alpha)^2} (8.9 - 33.717\alpha + 79.616\alpha^2 \\ &\quad - 112.952\alpha^3 + 84.815\alpha^4 - 25.672\alpha^5) \\ dA/d\alpha &= \frac{16\alpha^2}{(1-\alpha)^2} (-33.717 + 159.232\alpha \\ &\quad - 338.856\alpha^2 + 339.26\alpha^3 - 128.36\alpha^4 \\ &\quad + 16(8.9 - 33.717\alpha + 79.616\alpha^2 - 112.952\alpha^3 \\ &\quad + 84.815\alpha^4 - 25.672\alpha^5) \left(\frac{2\alpha(1-\alpha) + 2\alpha^2}{(1-\alpha)^3} \right) \end{aligned} \quad (4)$$

なお、 P_c の評価法としては、試験片の剛性がき裂進展開始により急激に変化する点を臨界点とする方法を採用した²²⁾。また、荷重-変位関係を臨界点まで数値積分することで U_c を評価した。

2.4 材料特性の評価

上述の方法で作製した試験片の結晶化度を求めるため、示差走査熱量計 (DSC) ((株)島津製作所製, DSC-60) を用いて熱解析を行った。各試験片より総重量10 mg程度の薄片をいくつか切り出し、アルミニウム製のセルでパッキング後、リファレンスとしてアルミナを用いて窒素雰囲気中で測定を行った。なお、加熱範囲は40~230℃、加熱速度は10℃/minである。また、結晶化度に及ぼす加水分解の影響を調べるため、加水分解試験後の試験片についても同様の測定を行った。結晶化度(X_c)は次式を用いて評価した^{17), 23)}。

$$X_c = \frac{\Delta H_c - \Delta H_m}{93} \times 100 \quad (5)$$

ここで、 ΔH_c と ΔH_m はそれぞれ結晶化と融解のエンタルピー、93 J/gは結晶化度が100%となるとききの ΔH_m である^{23), 24)}。また、 T_g と T_m に及ぼす成形条件と加水分解の影響を調べるため、非晶化試料として0℃-10 minの成形条件で成形したもの、結晶化試料として130℃-3 hの成形条件で成形したものの2種類の試料を選び、加水分解前と12週間の加水分解後の試料についてDSC分析を行い T_g と T_m を決定した。

さらに、これら4種類の試料について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(昭和電気(株)製, SYSTEM-21 Shodex)を用いて加水分解前後での M_w と数平均分子量 M_n の測定を行った。なお、溶媒としてはテトラヒドロフランを用い、60℃に加熱してPLLA試料を溶解した。

2.5 顕微鏡観察

き裂の進展挙動を観察するため、SENB試験片を用いた3点曲げ試験において、荷重が最大となったところで負荷を停止し、き裂をわずかに進展させた試験片を作製した。き裂先端近傍を切り出した後、切断と研磨処理により薄片を作製し²⁵⁾、偏光顕微鏡を用いてき裂の進展挙

動を観察した。また、完全に破断させた試験片の破面を光学顕微鏡とSEMにより観察した。

3 結果と考察

3.1 高次構造に及ぼす成形条件の影響

Fig. 2に偏光顕微鏡で観察したフィルム状試料の高次構造を示す。Fig. 2(a), (b)では明るい部分が球晶を表し、暗い部分が非晶領域を表している。成形温度が70℃の場合、Fig. 2(a), (b)より、直径が数十μm程度の球晶が生成し、成形時間が長くなると球晶発生密度が高くなることがわかる。一方、成形温度が130℃の場合、Fig. 2(c), (d)より、球晶はより大きく成長し、お互いに接触し合っている。また、成形時間3時間ではすでに球晶の成長が終了し、3時間と24時間では高次構造に変化は見られない。このように、成形温度と時間は球晶発生密度と球晶サイズに影響を及ぼし、成形条件を制御することで高次構造の制御が可能であることが理解できる。なお、Fig. 2はフィルム状試料より得られた観察結果であり、本研究で用いたSENB試験片の高次構造には厳密には対応しておらず、厚みのある板状試料では厚さ方向で球晶密度や球晶サイズが異なることが予想される。なお、フィルム状のPLLAの高次構造に及ぼすアニーリングの影響についてはTsujiとIkadaにより詳細

Fig. 2. Polarization photomicrographs of PLLA molded under different conditions.

に調べられており、上述の成形条件の影響と同様の結果が得られている²³⁾。

3.2 材料特性に及ぼす成形条件と加水分解の影響

Fig. 3に式(5)より求めた X_c と成形条件の関係を示す。成形温度が一定の場合、成形時間が長くなるにつれて X_c は増加する。また、成形温度が高いほど結晶化度は高い。このことは、PLLAの成形時に加えられた熱量が、非晶領域の結晶化と球晶成長のためのエネルギーに用いられているためであり、より高温で長時間の成形が球晶の発生と成長を促進することを示したFig. 2の結果と対応している。これらの結果より、成形時に加えられる熱量と X_c の間には密接な関係があることが理解できる。氷水で急冷し成形した非晶化試料については、偏光顕微鏡下では球晶の存在を認識できなかったが、6.3%の X_c を示していた。これは、ごく微細な球晶が冷却中あるいはDSC解析実験までの保存期間中に発生した結果だと考えられる。なお、130℃-24hの条件で成形した試料がもっとも高い X_c (71.5%)を示していた。

Table 2に非晶化試料(0℃-10min)と結晶化試料(130℃-3h)の材料特性を示す。両試料とも加水分解により M_w は低下するが、非晶化試料では41%の低下であるのに対して、結晶化試料では97%も低下しており、結晶化試料の方が加水分解による分子鎖の切断が著しいことが理解できる。また、 M_w/M_n 、 T_g 、 T_m についても結晶化試料の方が加水分解の影響が大きく表れている。結

Fig. 3. Effect of molding condition on crystallinity (X_c) of PLLA.

晶化試料の結晶間の非晶領域では、非晶化試料と比較して、ヒドロキシル基やカルボキシル基などの親水性の末端基と自己触媒効果のあるカルボキシル基の密度が著しく上昇しているため、水の拡散速度と触媒効果が相乗的に高くなる。結晶化試料では、この相乗効果により非晶領域での加水分解が著しく促進されるため、非晶化試料よりも加水分解の影響が大きくなると考えられる^{23,3)}。

3.3 破壊靱性試験結果

Fig. 4に荷重-変位曲線の測定例を示す。非晶化試料(0℃-10min)の場合、最大荷重で比較してみると、1週間の浸漬期間では浸漬前の85%程度に低下し、12週間では30%程度にまで低下している。一方、結晶化試料(130℃-3h)の場合、最大荷重に及ぼす加水分解の影響は大きく、1週間ですでに浸漬前の30%程度にまで低下し、12週間後にはわずか7%ほどにまで低下している。き裂の進展状態に対応する最大荷重後の荷重-変位曲線の変化を見てみると、非晶化試料の場合、浸漬前や浸漬後1週間では緩やかな荷重の低下を示しており、これはき裂の安定成長に対応している。しかし、12週間後には最大荷重到達後荷重は急激に0まで低下しており、これはき裂が進展を開始した後不安定成長し、一気に試験片が破断したことを表している。一方、結晶化試料の場合、12週間まではき裂の安定成長に対応する緩やかな荷重の低下が観察された。

Fig. 5に K_{Ic} および G_{Ic} と加水分解期間の関係を示す。非晶化試料(0℃-10min)の方が結晶化試料(130℃-3h)よりも K_{Ic} と G_{Ic} ともに高い値を示しており、結晶化が促進されると破壊靱性が低下することを表している¹⁵⁾。加水分解の影響を見てみると、非晶化試料の場合、1週間の浸漬期間で K_{Ic} と G_{Ic} はすでに低下を示しており、その後8週間以降でふたたび低下した後、24週間まではほぼ一定の状態を維持している。一方、結晶化試料の場合、1週間後には K_{Ic} と G_{Ic} ともに大きく低下し、その後24週間まで次第に低下していく傾向にある。とくに G_{Ic} の低下が著しく、浸漬前は2.59 kJ/m²であるが、1週間後にはすでに0.15 kJ/m²にまで低下している。その後24週間後にはわずか0.08 kJ/m²しか示していない。また、加水分解の影響による K_{Ic} や G_{Ic} の低下速度は結晶化試料の方が非晶化試料より大きい。浸漬期間1週間での低下率を比較してみると、 K_{Ic} より G_{Ic} の方が低下率が大きく、このことは、き裂先端近傍の応力集中の度

Table 2. Properties of PLLA samples molded under two different conditions before and after hydrolysis

Molding condition	$M_w/10^5$ (g/mol)		M_w/M_n		X_c (%)		T_g (°C)		T_m (°C)	
	Before	After	Before	After	Before	After	Before	After	Before	After
0 °C-10 min	1.7	1.0	2.0	2.0	6.3	8.0	68	68	176	175
130 °C-3 h	13.9	0.4	2.7	2.0	64	77	66	55	175	169

(a) 0 °C-10 min

(b) 130 °C-3 h

Fig. 4. Effect of hydrolysis on load-displacement relation of PLLA molded under different conditions.

合いに基づく破壊基準である K_{Ic} より、き裂の進展開始に要するエネルギーを基準とする G_{Ic} に、加水分解の影響がより大きく現れることを示している。

3.4 き裂進展状態の観察結果

Fig. 6 にき裂進展状態の偏光顕微鏡写真を示す。Fig. 6(a) に示すように、非晶化試料では、ノッチの先端から真直ぐに伸びた主き裂の周辺で複数のクレイズの発生が観察される。このようなき裂周辺での複数のクレイズ生成は非晶質 PS²⁶⁾ や微細な球晶が分布する PP²⁷⁾ などでも観察されている。一方、結晶化試料では、Fig. 6(b), (c) が示すように、き裂は主に球晶界面に沿って蛇行しながら伝播する。非晶化試料のような複数のクレイズ生成は見られない。結晶化 PLLA と同様の構造を有する結晶化

(a) Critical stress intensity factor, K_{Ic}

(b) Critical energy release rate, G_{Ic}

Fig. 5. Effect of hydrolysis time on fracture toughness.

PP では、球晶界面でのクレイズ生成とき裂の伝播が観察されており²⁶⁾、結晶化 PLLA においても同様の現象が生じていることが推察される。以上の結果から、非晶化試料と結晶化試料を比較すると、非晶化試料ではき裂先端近傍において複数のクレイズが生成することにより応力集中の緩和あるいはエネルギー散逸の増加が生じるため、単一のクレイズ先導型き裂進展を示す結晶化試料に比べ K_{Ic} や G_{Ic} がより大きな値を示すものと推測される。前述のように、結晶化試料では非晶領域においてより速い速度で加水分解が生じ、この加水分解は、この領域に存在し応力を支持している tie chain を切断する。そのためおもに結晶界面に沿ってき裂が伝播する結晶化試料では、加水分解により主き裂の成長が容易になり、破壊靱性の低下をより速く引き起すと考えられる。

3.5 破面形態の観察結果

Fig. 7 と Fig. 8 にそれぞれ破面の光学顕微鏡写真と SEM 写真を示す。図中で矢印はノッチ先端部を示して

Fig. 6. Crack growth behaviors in amorphous and crystalline PLLA molded under different conditions.

おり、き裂は右方向へ進展している。Fig. 7(a), (b)およびFig. 7(c), (d)を比較すると、12週間の加水分解試験により破面が平滑化していることがわかる。この破壊形態の変化はとくに非晶化試料で著しい。このような破面の平滑化はFig. 8においてより明瞭に観察できる。Fig. 8(a)においては延性的破壊を表す局所的なネッキングの生成が見られるが²⁸⁾、Fig. 8(b)ではそのような破壊形態は観察されない。一方、Fig. 8(d)に見られるような結晶化試料における破面の平滑化は、き裂の進展が球晶中を容易に進展していることを示している。通常、結晶化試料では、Fig. 8(c)のように、き裂は球晶界面を中心に選択的に進むため粗い破面となる。PLLAやPDLAにおいて、加水分解の影響は分子鎖の切断による分子量の低下として現れ、さらに生成した水溶性オリゴマーやモノマーが材料から溶出して欠陥が生じる^{18), 29)}。Fig. 9に浸漬期間12週間の結晶化試料中央部の薄片の透過光学顕微鏡写真を示すが、球晶界面や内部においてき裂状の欠陥が観察される。以上のことから、加水分解により試料の劣化が生じたため、破面が平滑化し、またFig. 5に示すような破壊靱性の低下をひき起こしたと考えられる。

ところで、本研究においては、浸漬後わずか1週間で破壊靱性の大きな低下が見られた。この現象は、フィルム状PLLA試料で観察された加水分解による強度の低下速度よりかなり早い¹⁸⁾。この原因としては、厚みがあるPLLA試料における内部加速分解の影響³⁰⁾、初期分子量

Fig. 7. Entire view of fracture surface.

の相違、あるいは、あらかじめノッチを導入した試験片をリン酸緩衝溶液に浸漬して加水分解させたため、ノッチ先端部の状態が支配的となる K_{Ic} や G_{Ic} の測定結果に、ノッチ先端部の加水分解の影響が大きく反映されたことなどが考えられる。これらの点についての詳細な検討は今後の課題としたい。

4 結 言

ポリ(L-乳酸)の臨界応力拡大係数 K_{Ic} と臨界エネルギー解放率 G_{Ic} に及ぼす加水分解の影響を調べた。また、偏光顕微鏡とSEMを用いた観察結果より破壊のメカニズムについて考察した。得られた結果は以下の通りであ

Fig. 8. SEM microphotographs of fracture surface.

Fig. 9. Microcrack formation in a crystalline sample (130 °C-3 h) after hydrolysis for 12 weeks.

る。

(1) 非晶化試料の場合、浸漬開始後1週間で K_{IC} と G_{IC} は低下を示し、その後8週間以降でふたたび低下した後、24週間まではほぼ一定の状態を維持する。一方、結晶化試料の場合、1週間後には K_{IC} と G_{IC} ともに大きく低

下し、その後24週間まで次第に低下していく傾向にある。また、 K_{IC} と G_{IC} の低下速度は結晶化試料の方が速い。

(2) 浸漬期間1週間での低下率を比較してみると、 K_{IC} より G_{IC} の方が低下率が大きく、このことは、き裂先端近傍の応力集中の度合いに基づく破壊基準である K_{IC} より、き裂の進展開始に要するエネルギーを基準とする G_{IC} に、加水分解の影響がより大きく現れることを示している。

(3) 非晶化試料では、ノッチの先端から真直ぐに伸びた主き裂の周辺で複数のクレイズが発生する。一方、結晶化試料では、き裂は球晶界面や球晶中を蛇行しながら伝播し、複数のクレイズ生成は伴わない。非晶化試料と結晶化試料を比較すると、非晶化試料ではき裂先端近傍において複数クレイズが生成することにより応力集中の緩和あるいはエネルギー散逸の増加が生じるため、単一のクレイズ先導型き裂進展を示す結晶化試料に比べ K_{IC} や G_{IC} がより大きな値を示すものと推測される。

(4) 非晶化試料、結晶化試料ともに加水分解により破面は平滑化する。また、結晶化試料では、加水分解によ

り生じたと思われる球晶界面や内部におけるき裂状欠陥が観察された。これらのことから、加水分解により試料の劣化が生じたことにより、破壊靱性の低下をひき起こしたと考えられる。

謝 辞 分子量計測を行うに当たり、ご助力いただきました電気化学工業(株)高橋淳氏に感謝いたします。

文 献

- 1) 土肥義治, “生分解性プラスチックのおはなし”, 日本規格協会, 東京 (1991).
- 2) 辻 秀人, 筏 義人, “ポリ乳酸—医療・製剤・環境のために—”, 高分子刊行会, 京都 (1997).
- 3) 辻 秀人, “生分解性高分子材料の科学”, コロナ社, 東京 (2002).
- 4) 根岸靖雄, 西谷光司, 安達みのり, 平 嗣良, 山内康治, 松田晶二郎, 生体材料, **19** (2), 65 (2001).
- 5) S. Higashi, T. Tamamoto, T. Nakamura, Y. Ikada, S. -H. Hyon, and K. Jamshidi, *Biomaterials*, **7**, 183 (1986).
- 6) L. Fambri, C. Migliaresi, K. Kesenci, and E. Piskin, “Integrated Biomaterials Science”, R. Barbucci ed., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2002), p. 119.
- 7) 玄 丞休, K. Jamshidi, 筏 義人, 東正一郎, 角谷慶明, 山室隆夫, 高分子論文集, **42**, 771 (1985).
- 8) C. C. P. M. Verheyen, J. R. de Wijn, C. A. van Blitterswijk, and K. de Groot, *J. Bio. Mater. Res.*, **26**, 1277 (1992).
- 9) Y. Shikinami and M. Okuno, *Biomaterials*, **20**, 859 (1999).
- 10) T. Furukawa, Y. Matsusue, T. Yasunaga, Y. Shikinami, M. Okuno, and T. Nakamura, *Biomaterials*, **21**, 889 (2000).
- 11) T. Kasuga, Y. Ota, M. Nogami, and Y. Abe, *Biomaterials*, **22**, 19 (2001).
- 12) X. Deng, J. Hao, and C. Wang, *Biomaterials*, **22**, 2867 (2001).
- 13) 成澤郁夫, “プラスチックの破壊靱性”, シグマ出版, 東京 (1993).
- 14) M. Todo, N. Shinohara, and K. Arakawa, *J. Mater. Sci. Lett.*, **21**, 1203 (2002).
- 15) 篠原信之, 東藤 貢, 新川和夫, 日本機械学会論文集 (A 編), **69**, 95 (2003).
- 16) M. Todo, N. Shinohara, and K. Arakawa, *Proceedings of 12th International Conference on Deformation, Yield and Fracture of Polymer*, (April 2003, Cambridge), p. 241.
- 17) H. Tsuji, A. Mizuno, and Y. Ikada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 1452 (2000).
- 18) H. Tsuji and Y. Ikada, *Polym. Degrad. Stab.*, **67**, 179 (2000).
- 19) 浦山裕司, 小原仁実, 島津評論, **56** (3・4), 163 (1999).
- 20) 日本生化学会, “基礎生化学実験法 1 基本操作”, 東京化学同人, 東京 (2001).
- 21) ASTM D 5041-91 a, Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials.
- 22) 東藤 貢, 高橋 清, 日本複合材料学会誌, **27** (2), 104 (2001).
- 23) H. Tsuji and Y. Ikada, *Polymer*, **36**, 2709 (1995).
- 24) E. W. Fischer, H. J. Sterzel, and G. Wegner, *Kolloid Z. Z. Polym.*, **251**, 980 (1973).
- 25) 東藤 貢, 高橋 清, P. -Y. B. Jar, Ph. Beguelin, 日本機械学会論文集 (A 編), **65**, 432 (1999).
- 26) J. Botsis, A. Chudnovsky, and A. Moet, *Inter. J. Frac.*, **33**, 263 (1987).
- 27) K. Friedrich, “Crazing in Polymers”, H. H. Kausch ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (1983), p. 225.
- 28) D. Hull, “Fractography”, Cambridge University Press, Cambridge (1999).
- 29) I. Grizzi, H. Garreau, S. Li, and M. Vert, *Biomaterials*, **16**, 305 (1995).

Effect of Hydrolysis on Fracture Behavior of Poly(L-lactide)

Mitsugu TODO,*¹ Nobuyuki SHINOHARA,*¹ Kazuo ARAKAWA*¹ and Hideto TSUI*²

*¹Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University (Kasuga-koen, Kasuga, Fukuoka 816-8580, Japan)

*²Department of Ecological Engineering, Faculty of Engineering, Toyohashi University of Technology (Tempaku-cho, Toyohashi, Aichi 441-8580, Japan)

Fracture toughness values of poly(L-lactide) (PLLA) samples hydrolyzed in phosphate-buffered solution for 1 to 24 weeks were measured, and effect of hydrolysis on the fracture toughness was investigated. For both amorphous and crystallized samples, fracture toughness decreased due to hydrolysis. The degradation of fracture toughness was much faster in the crystallized sample than in the amorphous sample. Fractographic studies exhibited that the toughness degradation was mainly caused by the deterioration due to hydrolysis such as crack formation at spherulite interfaces originated from the scission of molecular chains.

KEY WORDS Poly(L-lactide) / Hydrolysis / Fracture Toughness / Crystallinity / Crack Growth /

(Received June 18, 2003; Accepted August 7, 2003)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **60**(11), 644—651 (2003)]