

ハイブリッドフィラーを用いた強靱性医療用部材の開発

浅倉秀一、大川香織、丹羽厚至、林浩司、道家康雄

Development of toughness medical materials using hybrid filler

Shuichi ASAKURA, Kaori OKAWA, Atsunori NIWA and Yasuo DOKE

本研究では、従来の熔融混練によってアクリルとフィラーを混ぜて複合材料を作製するのではなく、アクリルの原料のモノマーにフィラーを分散させ、in-situ 重合することで、フィラーが均一分散した複合材料の作製を行った。走査型電子顕微鏡写真で断面を観察した結果、フィラーであるベーマイトが凝集なく均一に分散していた。しかしながら、重合前の脱泡処理や重合の際の密閉性が不十分であったことが原因と思われる空隙が見られた。熱的・機械的物性を測定した結果、長さが $4\mu\text{m}$ のフィラーを添加したアクリルは、熱変形温度や熱膨張係数はフィラーを添加していないものより向上していたが、表面硬度やアイゾット衝撃強度は減少した。しかし、引張り及び曲げ弾性率はフィラーを添加したことで大きくなり、特に長いフィラーを添加したものはその効果が顕著であった。

1. はじめに

今日、医療現場で活用される機器は、多種多様に細分化しており、高品質化している。また、その医療用機器部材は用途により特化した品質が求められている。その中でも、用途の広範なカテーテルやコンタクトレンズ、骨接合材、義歯床など生体に接する医療用部材には、生体親和性のあるプラスチック（アクリル(PMMA)やシリコン、ウレタンなど）が主に活用されている。

本研究では、特にアクリル材料に注目し、従来のアクリルを熔融させたものにフィラーや無機微粒子を混練して複合材料を作製するのではなく、アクリルを重合する際のモノマーにシランカップリング処理したフィラーを加えて、それを in-situ 重合させることでフィラーがアクリル中に均一分散した複合材料を作製することを目指す。また、フィラーの有無やフィラーの種類による熱的・機械的物性の変化についても考察する。

2. 実験方法

2. 1 フィラーの表面処理

フィラーには、長さが約 $4\mu\text{m}$ および $1\mu\text{m}$ でアスペクト比がどちらも約 40 の針状ベーマイト (AlO(OH)、河合石灰工業(株)製) を用いた。最初に、1.0 g に計量したベーマイトを、 160°C に保持した電気炉を用いて大気雰囲気下で 24 時間乾燥し、ベーマイト表面に吸着している水分を除去した。続いて、真空紫外光露光装置 (エヌ工房製: 波長 $\lambda = 172\text{nm}$) を用いて真空紫外 (Vacuum ultraviolet; VUV) 光をベーマイト表面に照射し、ベーマイト表面に水酸基を付与し親水化させた。次に、熱可塑性・熱硬化性樹脂に対して親和性のあるエポキシ官能基を持ったシランカップリング剤を化学気相反応 (CVD) 法により化学吸着させた。原料には、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(GPMS)を用いた。

表面修飾方法は、最初に $100\mu\text{l}$ の原料が入ったガラス容器と共に乾燥させたベーマイトをテフロン容器中に窒素雰囲気下 (相対湿度 10%以下) で密閉し、 100°C に保持した電気炉で 24 h 加熱した。処理前後のベーマイトフィラーの表面形状を走査型電子顕微鏡 (SEM; 日本電子(株)製 JXA-8600S 型) で観察した。また、GPMS のベーマイト表面への吸着は、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR; 日本分光(株)製 FT-IR 6200) や電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA; SEM と同じ機種) で確認した。

2. 2 アクリル中へのベーマイトフィラーの分散

ベーマイトが分散したアクリルシロップを作製した。原料には、メタクリル酸メチルモノマーおよびメタクリル酸メチルポリマー (どちらも和光純薬工業(株)製) を用い、この混合溶液に GPMS で表面処理した針状ベーマイトを分散させた。最初にポリ容器にモノマー 300 g を測り取り、数ポイズ程度の粘性が出るまでポリマーを攪拌子で攪拌しながら添加した。完全にポリマーがモノマーに溶解した後、針状ベーマイトを加えた。ベーマイトはモノマーとポリマーの混合溶液に対し、約 8 wt% 添加した。添加したフィラーは、長さ $4\mu\text{m}$ のベーマイトのみ、長さ $1\mu\text{m}$ のベーマイトのみ、そして $4\mu\text{m}$ と $1\mu\text{m}$ のベーマイトを同質量ずつ混合したものとした。また比較として、フィラーを全く添加していないアクリルシロップを同様に作製した。

次に、アクリルシロップにベーマイトを攪拌子を使って混ぜたものを、プライミックス(株)製フィルミックスを用いて、周速 30 m/s で 3 分間高速ミキサー処理をし、ベーマイトをアクリルシロップ中に均一分散させた。このフィルミックスは、遠心力で攪拌・混合する層流混合方式であり、フィラーの形状を壊すことなく、溶液中にフ

ィラーを分散することができる。

2. 3 注型重合によるアクリル複合材料の作製

最初に、フィラーが分散したアクリルシロップをポリ容器に95 g測り取り、重合開始剤である2,2'-アゾビスイソブチロニトリル（和光純薬工業(株)製）を0.1 wt%加え、よくかき混ぜた。次に、吸引脱泡を行い、シロップ中に溶け込んでいる空気を取り除いた。注型重合の方法は、シリコンシートで外側を密閉した2枚のガラス板の間にアクリルシロップを流し込み、60 °Cに保持された電気炉で20時間、続いて80 °Cで2時間、最後に100 °Cで2時間熱処理をし、重合させた。重合後の板は物性試験用に短冊状に切削加工を行った。

2. 4 評価

フィラーを添加していないアクリル（ブランク）、及びフィラーを添加したアクリル（サンプル）の物性を評価した。

重合度の評価として、分子量をヘキサフルオロイソブロパノール(HFIP)を溶媒としてゲル透過クロマトグラフィー(GPC : Waters製 e2695型)を用いて測定した。標準物質はPMMAとし、注入量を40 μ l、流速0.4 ml/min、カラム温度は40°Cで測定した。また検出器には、Waters製 RI 2414を、カラムにはShodex GPC HFIP-606M $\times$ 2（昭和電工(株)製）を用いた。測定の前処理として、メンブレンフィルター（孔径0.2 μ mまたは0.45 μ m）で濾過した。

示差走査熱量測定(DSC)装置（TA インスツルメント(株)製、DSC Q100 型）を用いてガラス転移温度を測定した。測定条件は、窒素気流下(50 min/min)で行い、昇温速度を 10 °C/min で室温から 300 °Cまで昇温した後、10 °C/min で 0 °Cまで冷却し、再び 10 °C/min で 300°Cまで昇温させた時のガラス転移温度(Tg)を測定した。また、示差熱重量同時測定装置（TG/DTA）（TA インスツルメント(株)製、SDT Q600 型）を用いて、窒素中で室温から 650 °Cまで 10 °C/min で加熱し、残った灰分量からベーマイト入りのサンプルに含まれる正確なベーマイト量を求めた。さらに、試験片の熱膨張係数を熱機械測定装置(TMA)（TA インスツルメント(株)製、TMA Q400 型）を用いて測定した。試料は、10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 3 mm の試験片を、1.0 N の荷重で室温 $\sim$ 270 °Cまで、昇温速度 5 °C/min で行った。

荷重たわみ温度は、熱変形測定装置（東洋精機製作所(株)製 HDT 3M-2）を用い、80 mm $\times$ 10 mm $\times$ 3 mmの短冊をJIS K7191に準じて、昇温速度120 °C/hで行った。

引張り特性は、JIS K7161に準拠し、オートグラフ（(株)島津製作所製AG-10TB）を用いて、23 °Cの恒温室下で測定した。試験片は、120 mm $\times$ 15 mm $\times$ 3 mmの短冊状の試験片を用い、引張り速度2 mm/minで、引張り弾性率及び試験片の靱性を評価した。3点曲げ試験は、

JIS K7171に準じて80 mm $\times$ 10 mm $\times$ 3 mmの短冊を用い、支点間距離を64 mm、曲げ速度を2 mm/minで行い、曲げ弾性率を求めた。

アイゾット衝撃特性は、JIS K7110に準拠し、計装衝撃試験機（ZWICK製型）を用いてノッチ付きアイゾット衝撃強さを評価した。試験片は、65 mm $\times$ 10 mm $\times$ 3 mmに、機械加工により切り欠き（深さ2 mm）を付与したものをを用いた。

硬さ試験は、JIS K7202-2 に準じて電動ロックウェル硬度計（アカシ製 ARK-F1000）を用いて評価した。スケールは、M スケール（圧子：1/4 インチ鋼球、試験荷重：100 kg）で行った。

3. 結果及び考察

3. 1 フィラーへの表面処理

図 1(a)にシランカップリング剤の GPMS を 100 μ l、CVD 法で 24 時間処理した針状ベーマイトの SEM 画像を示す。また、ベーマイト表面に吸着している水分の影響を調べるために、160 °Cでの乾燥処理を行わず、同様に CVD 処理を行った SEM 画像を図 1(b)に示す。図 1(a)から明らかなように乾燥処理をしたサンプルはほとんど凝集がなかったが、事前に乾燥処理をせずに GPMS で処理を行った場合は図 1(b)のように凝集が多く見られた。つまり、CVD 処理中に、テフロン容器内に水蒸気が過剰にあることによって GPMS の加水分解及び脱水反応により GPMS 同士が架橋していき、凝集が進むと考えられる。

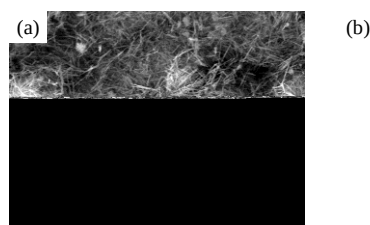


図1 長さ4 μ mの針状ベーマイトをGPMS処理した後のSEM写真(a)と乾燥処理していないベーマイトを同様に処理したSEM写真(b)

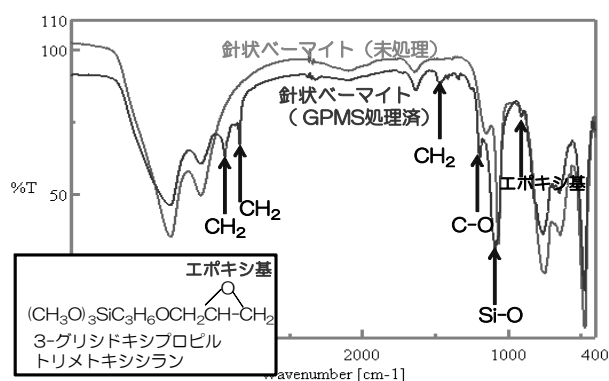


図2 GPMS処理した針状ベーマイトのFT-IRスペクトル

次に、GPMS で処理した後のベーマイトの表面分析を行った。EPMA で元素分析を行ったところ、Si が検出された。ベーマイトの構成元素はアルミニウムや酸素であるため、Si は GPMS に起因すると考えられる。さらに FT-IR を用いてベーマイト表面の化学結合を測定した結果を図 2 に示す。GPMS で処理することで、GPMS の構造式にある CH_2 や C-O 結合、エポキシ結合のような針状ベーマイトにはない結合が現れた。

以上の結果より針状ベーマイトにシランカップリング剤を、CVD 法による非常に簡単な手法で化学的に修飾できることを確認した。

3. 2 重合物の外観及び断面観察

図 3 に重合後、切削加工した試験片の写真を示す。ベーマイトを加えていないアクリルは透明であることに対し、ベーマイトを加えたものは白くなった。アクリルの透明性が必要な窓材や水槽などの用途以外では利用可能であるが、長さ 100 nm 程のベーマイトを用いることでプラスチックとの光学的屈折率が近くなり、透明性を維持した複合材料の作製も可能である。



図3 ブランク及びサンプル1～3の写真

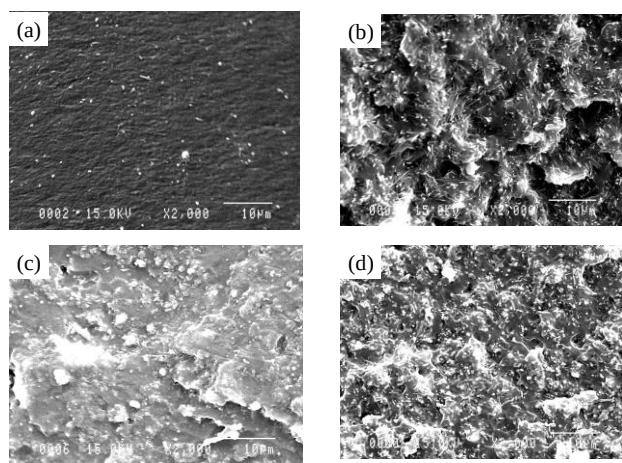


図4 ブランク(a)及びサンプル1(b)、サンプル2(c)、サンプル3(d)の断面SEM写真

ク)、長さ 4 μm のベーマイトを加えたアクリル(サンプル 1)、長さ 1 μm のベーマイトを加えたアクリル (サンプル 2) 及び 4 μm と 1 μm のベーマイトを同質量加えたアクリル (サンプル 3) の断面を SEM で観察した結果を図 4 に示す。図 4(b)のサンプル 1 の SEM より長さ 4 μm のベーマイトが均一に分散されていることが観察された。つまり、アクリルのペレットを混練しながらフィラーを加えて複合材料を作製する方法では、高せん断をかけないとフィラーが凝集したり、均一に分散しなかったりすることが起こるが、本研究では重合前にフィルミックスを用いてアクリルモノマー中にベーマイトフィラーを分散させたものを重合することで、均一分散されたまま、かつ再凝集が起こらずにアクリルの複合材料が作製できることが示唆された。しかしながら、図 4(a)と比較してフィラーを添加したものは空隙と思われる箇所も観察される。これは重合段階における脱泡処理が不十分であったことが原因と考えられる。

3. 3 分子量測定

ブランクのアクリル及びサンプル 1～3 の複合材料を GPC で測定した結果、どのサンプルも分子量が 20 万～100 万を示したことから、本研究の手法で非常に高分子のアクリルが重合されていることが示唆された。ただし、ベーマイトフィラーの有無やフィラーの種類によって分子量のばらつきがあったことから、フィラーの添加量や形状による物性を比較していくには、同じ程度の分子量のアクリルを重合する技術が必要である。

3. 4 熱特性の評価

DSC を用いてガラス転移温度を測定した結果を図 5 に示す。ブランクが 115.8 $^{\circ}\text{C}$ だったのに対し、サンプル 1 が 116.5 $^{\circ}\text{C}$ 、サンプル 2 が 113.4 $^{\circ}\text{C}$ 、サンプル 3 が 115.8 $^{\circ}\text{C}$ を示したことからサンプル 2 に関しては、減少したが、サンプル 1 および 3 に関しては、同等もしくは上昇した。

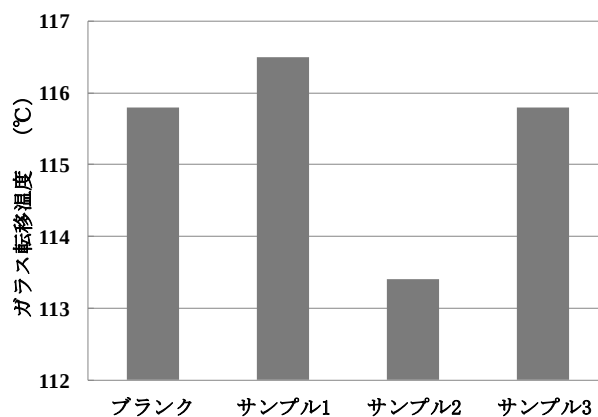


図5 ブランク及びサンプル1～3のガラス転移温度

次に、ベーマイトを添加していないアクリル (ブラン

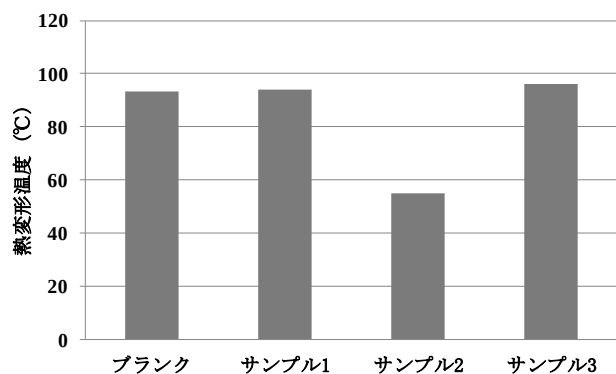


図6 ブランク及びサンプル1～3の熱変形温度

さらに、熱変形温度を測定した結果、図6のようにブランクが 93.2 °Cであったのに対し、サンプル 1 が 94.1 °C、サンプル 2 が 54.9 °C、サンプル 3 は 96.2 °Cを示した。以上の結果から、サンプル 1 および 3 に関してはベーマイトの添加により結晶化度が促進されていることが考えられる。しかしながら、サンプル 2 に関してはガラス転移温度の低下や特に熱変形温度に関しては大幅に低下したことから、フィラーの添加効果が出ておらず、モノマーの残存や SEM 断面写真のような空隙が原因と考えられる。これらの傾向は TMA による熱膨張係数の結果（図 7）からも言える。ブランクの PMMA が $9.288 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ に対し、サンプル 1 が $8.529 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 、サンプル 2 が $13.6 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 、サンプル 3 が $8.939 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ の熱膨張係数を示した。サンプル 1 と 3 はフィラー

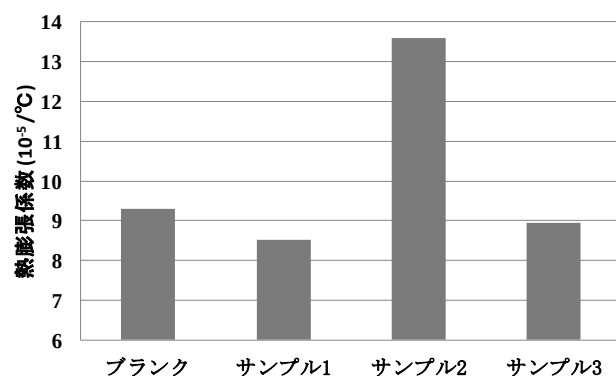


図7 ブランク及びサンプル1～3の熱膨張係数

の添加によって熱膨張が抑制されたが、サンプル 2 はブランクより大きくなった。これは、サンプル 2 の内部に空隙が多く、また熱変形温度が低いことから比較的軟らかいことが原因と考えられる。義歯材料などの医療用部材では熱膨張係数は小さい方が適しているため、フィラーの添加量を増やすことや重合度をさらに上げることによって、さらに物性の向上が期待できる。本実験で得られた複合材料の正確なベーマイトの量を求めるために、TG/DTA を用いて、窒素中で 650°Cまで加熱した。アク

リルは分解・除去されるため、残ったものがベーマイトである。試験前後の試料の重さ変化を調べることで複合材料中のベーマイトの充填量を算出した。その結果、サンプル 1 は 4.8 %、サンプル 2 は 7.2 %、サンプル 3 は 7.5 %を示した。サンプル 1 のベーマイト含有量が他と比べて低いのは、フィルミックスでの攪拌処理の際、スラリー化したことで回収率が悪かったことが原因と考えられるが、今回の実験では、長いフィラーのみを添加したものが少ない量で熱的物性に対する効果があったことが示唆された。また、短いフィラーのみの複合材料の熱的特性は減少したことから、今後はフィラーの形状や添加量に応じた重合条件（温度、時間、重合開始剤の量等）を変える必要がある。

3. 5 引張り・曲げ弾性率の評価

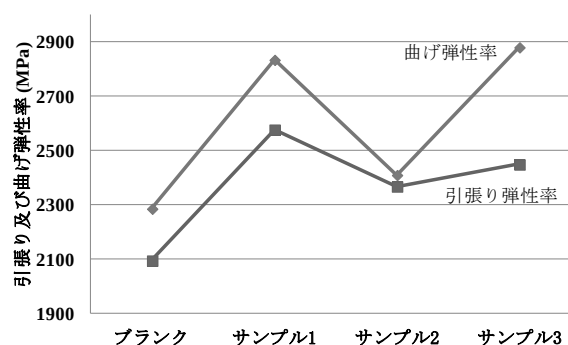


図8 ブランク及びサンプル1～3の引張り及び曲げ弾性率

次に、引張り・曲げ試験を行い、それぞれのサンプルの弾性率を求めた。ひずみが小さい時、ひずみと応力は比例し、この比例係数を弾性率と呼ぶ。この弾性率を求めることで、材料の固さ（弾性率が大きい）や柔らかさ（弾性率が小さい）を評価することができる。図8に引張り弾性率および曲げ弾性率を示す。ブランクの引張り弾性率が 2095 MPa、曲げ弾性率が 2286 MPa であったのに対し、サンプル 1 はそれぞれ 2577 MPa と 2834 MPa、サンプル 2 は 2368 MPa と 2410 MPa、サンプル 3 は 2449 MPa と 2880 MPa であったことから、どのサンプルもブランクの値より 1.1～1.2 倍上昇した。ただし、熱特性と同様にサンプル 2 は 1 や 3 の弾性率と比較して低かったことから、短いフィラーよりは長いフィラーの方が効果があると考えられる。靱性は、試験片の破断までの応力-歪み曲線の面積に相当するエネルギーで表されるが、今回のアクリルでは靱性の向上は見られなかった。これは、元々アクリルは引張り伸び率が他のプラスチックより低く、さらに今回の重合法では、フィラーは配向しておらずランダムであるため、引張り方向に対して伸びず、弾性的に破断したことが原因と考えられる。

そこでプラスチック材をポリ乳酸樹脂に換え、GPMS で表面処理した長さ 4 μm の針状フィラーを溶融混練に

よって混ぜ、ペレット化した後、射出成形によって得られた試験片を同様に引張り試験を行った。その結果、ブランクのポリ乳酸の破断までのエネルギーが 6.98 J だったのに対し、ベーマイトを 7.2 重量%添加したポリ乳酸は、17.85 J を示し、約 2.5 倍増大した。さらに、ポリ乳酸中のベーマイトは、破断方向に垂直に配向していることが SEM での断面観察により確認された。以上より、靱性はプラスチックの種類やフィラーの配向によって大きく変化することが分かる。

3. 6 硬さ及び衝撃強度

ロックウェル硬度計を用いて表面硬さを測定した結果を図 9 に示す。これより、ベーマイトを加えることで硬度が小さくなり、特にサンプル 2 においてはブランクの 5 % 近く減少した。また、アイゾット衝撃強度の結果を示した図 10 より、ベーマイトを加えることでブランクの 40 % 以上の減少が見られた。一般にプラスチックより硬いフィラーを添加することで硬度や衝撃強度は上昇するが、今回減少したことから、フィラーの添加量を増やすことや、フィラーの形状を針状以外に板状のものでも試してみる必要がある。また、ベーマイトとアクリルとの界面強度を向上させるために、ベーマイト表面をシランカップリング剤の GPMS で処理したが、被覆率までは評価しておらず、これを高めることでアクリルとベーマイトの界面強度が上がり、その結果衝撃強度や他の

機械的特性の向上が期待できる。

4. まとめ

本研究では、フィラー表面に CVD 法による簡便な方法でシランカップリング処理を施し、これをアクリルモノマーに分散させた後に重合することで、フィラーが均一分散したアクリル複合材料を作製することができた。熱的・機械的物性を評価した結果、長さ 4 μm のベーマイトフィラーを分散させたサンプルはブランクのアクリルと比較してガラス転移温度や熱変形温度、熱膨張係数等の熱的物性は向上した。長さ 1 μm の短いベーマイトを分散させたサンプルでは、ブランクより物性が低下した。これは、サンプル中の空隙の存在や残存モノマー、分子量のばらつき等に起因すると考えられる。一方、機械的物性について、フィラーを添加したサンプルの引張りや曲げ弾性率はどれも向上したが、表面硬度や衝撃強度は低下した。靱性は、アクリル材料が元々伸びない材料であることや、今回添加したフィラーが配向していないことから、フィラーを添加することで靱性は低下した。一方、ポリ乳酸樹脂について試してみたところ、同様にフィラーを添加することで靱性は、約 2.5 倍に増大したことから、靱性はプラスチックの種類やフィラーの配向に依存していることが分かった。今後は、プラスチックに対応したフィラーの選択、その形状や添加量を制御することで、医療用部材だけでなく、幅広い分野での複合材料の利用拡大を目指す。

【謝 辞】

本事業は、地域イノベーションクラスタープログラム（都市エリア型）岐阜県南部エリア可能性試験により行われた。

Abstract

This paper describes a method to form composite materials by in-situ polymerization of polymethylmethacrylate (PMMA) with boehmite filler organic silane-modified. The SEM images indicated that boehmite filler was scattered homogeneously in PMMA. Thermal properties like heat distortion temperature, glass-transition temperature and linear coefficient of expansion were improved by adding boehmite filler of 4 μm -long. Bending and tensile elastic modulus were also increased. However, Rockwell hardness and notch Izod impact strength were decreased. Especially, boehmite 1 μm in length had little effect due to void and residual monomer of PMMA as far as thermal and mechanical properties concerned.

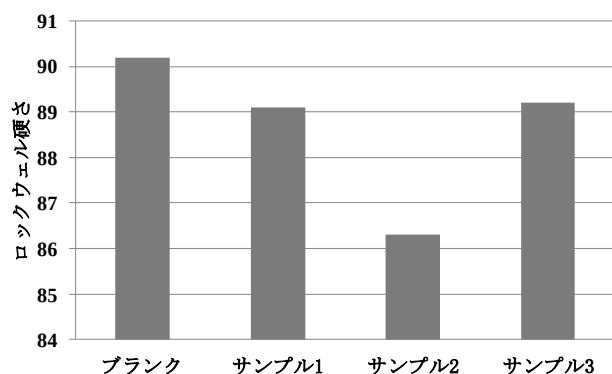


図9 ブランク及びサンプル1～3のロックウェル硬さ

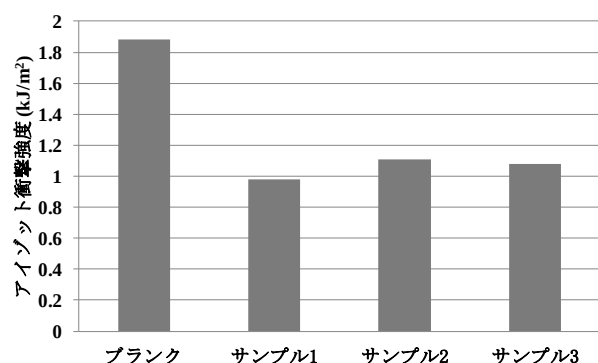


図10 ブランク及びサンプル1～3のアイゾット衝撃強度