

材料・部品を理解する

材料の基礎知識

中 村 隆¹⁾

キーワード 高分子材料, 物性, 構造

1. はじめに

義肢装具がどんな材料できているかを一言でいえば、硬い材料と軟らかい材料を組み合わせできているといえます。支持の必要な部分には金属、木、プラスチックといった硬い材料が、生体に接触する部分には圧分散のため発泡材料やゴムといった軟らかい材料がよく使われています。しかし具体的にどのような材料を使うかは処方・製作する側の裁量に任せられ、現在の補装具費の支給基準では、アルミニウム、皮革、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂といった大まかな分類しかありません。

ライナー式義足の普及が示すように、新しい材料の導入は装着感の改善や簡単な装脱着といったユーザーの利便性だけでなく、適合や製作手法の改良など義肢装具の質自体を変える高いポテンシャルをもっています。学会の商品展示ではいろいろな材料が紹介され、また新しい部品の中にも組み込まれています。しかし、材料は商品名で流通されることが多く、特に義肢装具材料は海外からの輸入品や他分野からの転用もあり、それらがどのような性質をもった材料であるかを理解することは簡単ではありません。例えば義足ライナーの材料はシリコン、ウレタン、熱可塑性エラストマーとあり、ちょっと手に取っただけではその硬さの違いしかわかりません。カタログを見ながらそのような材料について調べようとすると、専門用語も多く、それを理解するための知識が必要です。最近では材料メーカーのホームページから材料についての情報を直接得ることができるようになりましたが、これらが義肢装具向けに記載されているわけではなく、これらの情報を義肢装具の製作や使用に見られる現象と関連付けて整理することが重要です。

我々が手にする材料には純粋なものほとんどなく、基本的には“混ざりもの”です。同じ原料であってもその組成や添加物、製造方法により材料の性質は異なり、またその性質は劇的に変化することがあります。したがって、材料を理解する際に“○○という材料は△△性に優れる”と一義的に丸暗記しようとすると混乱を招きます。△△性と

いうのは相対的なものであり、材料の進歩によりかつての材料の欠点を補う新しい材料が開発され、その性質を分類・整理することが難しくなっています。したがって、材料を理解するには、それが何からできて、どうしてそのような性質が発現するかを用語も含めて理解することがその基礎となります。

義肢装具の教科書等を見ますと、材料を金属、皮革、プラスチック等に分類した解説が多いのですが、いくつかの合成材料は同じ材料からできているものがあります。そこで本稿では、もう一步踏み込んで各種義肢装具材料を構成する合成高分子材料に着目し、原料と構造、物性についてその一部を概説します。なお、義肢装具材料の各論についてはすでに本学会誌の特集として詳しくまとめられていますのでそちらをご参照ください^{1,2)}。

2. 材料の多様性

地球上にある物質は100種類以上ある原子(元素)という粒子で構成されています。その中には鉄やアルミニウムといった金属を構成する金属原子と、炭素、水素、酸素などの非金属原子があります。金属原子はそれ自体が結合して金属材料となり、非金属原子はいろいろな原子が結びついて分子となります。分子は物質の性質をもつ最小単位で、これが様々な組み合わせで集合し、物質の多様性を示すこととなります。なかでも、小さな分子がある規則に従って結びついた巨大な分子を高分子(ポリマー: polymer)といいます。高分子には天然高分子と合成高分子があり、天然高分子はタンパク質からなるコラーゲンや糖からなるセルロースといったもので、皮革や繊維などの天然材料となります。合成高分子は石油を原料とし、製造過程で様々な形態と性質が付与され、板状のプラスチックや、発泡材料、繊維、ゴムとなります。例えば飲料用ボトルで知られるPET (polyethylene terephthalate) はポリエステル系のプラスチックですが、衣類のポリエステル繊維と同じ材料といえます。

Basic knowledge of materials

- 1) 国立障害者リハビリテーションセンター研究所 〒359-8555 所沢市並木4-1
Research Institute, National Rehabilitation Center for Persons with Disabilities
4-1 Namiki, Tokorozawa-shi, Saitama, 359-8555 Japan
Takashi NAKAMURA (義肢装具士)

3. 合成高分子材料の呼び方

合成高分子材料のカタログを見ると商品名の他に“ポリ○○○系”といった表記があります。高分子材料は原料である低分子（モノマー：monomer）の性質やその結合の性質をある程度反映しますので、“○○○系”として分類することができます。

“ポリ○○○系”のポリ (poly-) とは“多くの”といった意味ですが、その後の“○○○”はモノマーを表す場合とモノマーの結合を表す場合があります（図1）。例えば、ポリエチレンは原料であるエチレン (ethylene) というモノマーが重合という化学反応をすることによってたくさん (poly-) 結合し鎖状の高分子であるポリエチレン (polyethylene) となります。ポリプロピレン、ポリスチレン等のポリオレフィンと総称されるポリマー群がこれに当たり、基本骨格として炭素原子と炭素原子の結合をもちます。ちなみに、“オレフィン (olefin)”, “ビニル (vinyl)”, “不飽和 (unsaturated)” という呼び方は炭素原子と炭素原子の二重結合 (エチレンの基本構造) を含む化合物またはその部分の慣用名で、この結合をもつモノマーは重合反応によりポリマーとなることができます。

一方、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド等はモノマーの名称ではなく、モノマーの結合の名称に由来します。例えば、ポリエステルは同一分子内に複数の反応部位をもつカルボン酸とアルコールという2種類のモノマーからなり、それらが反応してエステルという結合を生成します。エステル (ester) 結合がたくさん (poly-) 繰り返した高分子ですのでポリエステル (polyester) となります。この場合、カルボン酸とアルコールにはいろいろな種類があり、それらの組み合わせでできるポリエステルはより多くの種類になります。なお、熱硬化性樹脂として知られる不飽和

ポリエステルは不飽和結合をもったポリエステルをスチレンなどの架橋剤と重合反応してできるコポリマー (copolymer, 共重合体) であり、単なるポリエステルとは異なります。

コポリマーとは2種類以上のモノマーを重合させてできるポリマーの総称で、1種類のモノマーの場合はホモポリマー (homopolymer) と呼びます。異種のモノマーを混ぜることで、ホモポリマーの欠点を改良することが可能です。例えば装具等に使用されるいわゆるコポリマーは、ポリプロピレンとエチレンからなるコポリマーで、ポリプロピレンの欠点であった低温での耐衝撃性が改善します。また発泡材料が足底板等に用いられる EVA (ethylene vinyl acetate copolymer) は、ポリエチレンの柔軟性や透明性を改良するために酢酸ビニル (vinyl acetate) というモノマーとを共重合させたコポリマーで、酢酸ビニルの含有量が多いほど透明で軟らかくなり、板状からゴム状まで幅広い性質となります。義肢ソケット材料の1つであるイオノマー (またはアイオノマー：ionomer) という材料は高分子の中にイオン (ion) をもつことからこう呼ばれます。これはエチレンとメタクリル酸 (methacrylic acid) とのコポリマーであり、メタクリル酸の一部が金属塩となるとポリマー同士がイオンの結合力によりひきつけられ、適度な柔軟性や良好な成型性が発現します。このように材料の名称としてコポリマーとはあくまでも総称なので、何と何からできるコポリマーであるかがより重要です。

4. 硬い材料と軟らかい材料

義肢装具材料としてよく使われるポリエチレンには、いわゆる“軟ポリ”と“硬ポリ”があります。ポリエチレンはエチレンが重合した鎖状のポリマーであることはすでに述

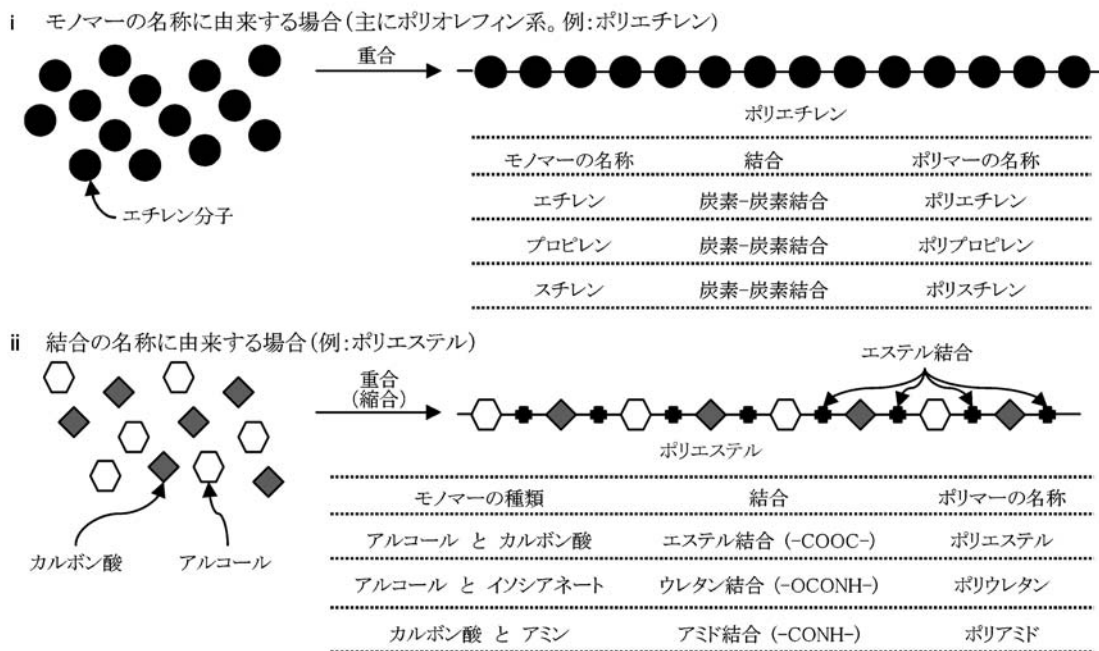


図1 ポリマーの呼び方のパターン

べましたが、実際にはきれいな鎖状になることはなく、製造条件によって途中で枝分かれをしたり、鎖の長さがまちまちになったりします。したがって、いわゆるポリエチレンという材料は同じ原料でも様々な状態のポリマーの集まりとなりますので、同じポリエチレンでも性質の違いが出てきます。

一般に、分子には自由に動こうとする力とお互いに集まろうとする弱い引力の両方が働いています。前者は熱エネルギーによって大きくなり、後者は分子の形や性質が同じであったり、大きさが大きくなったりすると強くなります。後者が優位の場合、分子は可能な限り規則正しく並ぼうとし、このような状態を結晶と呼びます。枝分かれの少ない直鎖状のポリマーであると規則正しく並ぶことができますので、結晶化度は高く、よりコンパクトに並ぶことで密集し(図2a)、高密度となります(高密度ポリエチレン)。一方、枝分かれが多いと枝が邪魔になってきれいに並ぶことができません(図2b)。結晶化度は低くなり、体積が大きくなって密度は低くなります(低密度ポリエチレン)。この状態ではポリマー同士の集まる力は弱くなり、外からの力で高分子が移動し材料が変形するようになります。実際のポリエチレンの中では結晶状態の部分とそうでない非結晶部分が混在しており、一般に結晶化度はポリマーの性質に大きく影響します。結晶化度が低い(低密度)と材料は軟らかく、高い(高密度)と硬くなります。また、結晶性材料の方がポリマーがバラバラになりにくいことから、耐熱性、耐溶剤性が向上します。このような理由で、同じポリエチレンでも硬さの違う材料となります。

高分子材料の硬さを変える別の方法として、可塑剤という添加物を材料に混ぜる方法があります。特にポリ塩化ビニル(polyvinylchloride)の場合は可塑剤の効果が顕著で、水道管のような硬質の製品から塩ビレザーのような軟らかい製品まで硬さを変えることができます。可塑剤としては主にオイル状のエステル化合物が用いられ、ポリマー同士が接近するのを防ぎ、動きやすくする働きをするので、材料は軟らかくなります。なお、可塑剤は色移りの原因となることが知られ、例えば、塩ビ製の義手グローブは汚れやすく、インクが付くと内部まで浸透するため、それを除くのは非常に困難です。

高分子材料と気体を混合して成型すると発泡材料(フォーム材)という衝撃吸収や可撓性に優れた材料となります。発泡材料の性質としては基本的に元となる高分子材料の性質を反映し、熱可塑性材料からできる発泡材料も熱可塑性となります。ただし、薄い膜構造であることと表面積が広くなることから、強度などの機械的性質や耐久性・耐候性は元の材料には劣ります。技術的にはほとんどの合成高分子材料を発泡成形することが可能で、発泡倍率や気泡の構造(連続気泡か独立気泡か)によって硬さの異なる材料となります。

5. 透明な材料と非透明な材料

透明プラスチックのチェックソケットの登場により、義肢ソケットの適合状態が可視化できるようになったことは材料による技術革新の1つです。義肢のチェックソケットに用いられているプラスチックはPET-Gという熱可塑性

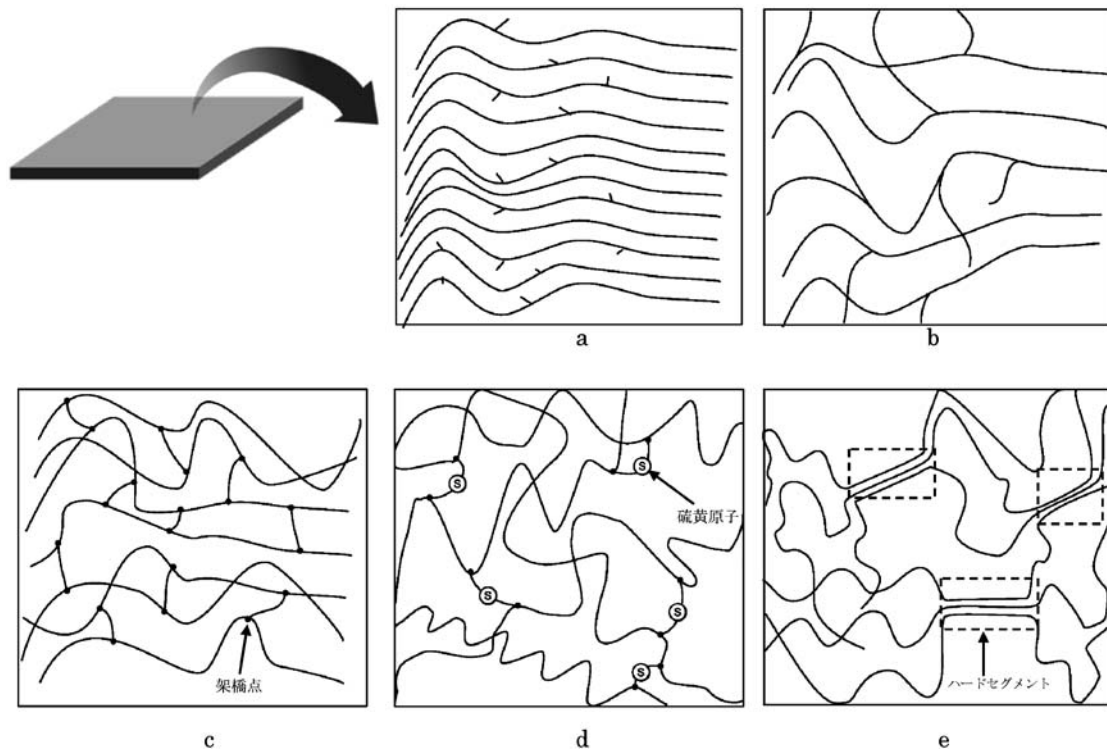


図2 高分子材料のポリマー鎖のイメージ

a: 高密度ポリエチレン, b: 低密度ポリエチレン, c: 熱硬化性樹脂, d: 天然ゴム, e: 熱可塑性エラストマー。

のポリエステル系コポリマー（コポリエステル）です。

透明な材料と非透明な材料の違いは、高分子の結晶状態の差であるといえます。通常、結晶化度が高いほど光を反射しやすくなるので、結晶性材料は白くなります。結晶性材料としては高密度ポリエチレンやポリアセタール（例えばプラスチック成型時の部品のダミーとして使用）が知られます。一方、非結晶性材料は光を通しやすく、透明になります。このような材料としてはアクリル樹脂やポリスチレン、ポリカーボネートが知られます。低密度ポリエチレンやポリプロピレンは、室温では結晶部分と非結晶部分が混在しているため半透明となります。オーブンで加熱すると結晶が融け、全体が非結晶状態になるため透明になり、モデルにかぶせて成型し、冷却すると再び結晶化が起こるので半透明に戻ります。なお、材料が結晶性であるかどうかは高分子の立体構造によりますので、同じ原料からできた材料でも結晶性になったり非結晶性になったりする場合があります。

結晶性材料（非透明な材料）と非結晶性材料（透明な材料）で大事なことは、成型後の収縮に差があることです。一般に結晶性材料のほうが収縮率は大きくなります。結晶性材料の場合、成型後の冷却によってポリマーは動かなくなり形が保持されますが、この時点では結晶化は十分ではなく、その後ゆっくりと室温で結晶化が進みます。結晶化が進むと体積は小さくなりますから、収縮が起こります。実際、義足の仮合わせが終わって仕上げ用の半透明のプラスチックで成型したら、チェックソケットの時と適合が少し変わってしまったという経験があるかもしれません。これを防ぐには、モデルもあらかじめ温めておき、成型後もモデルからプラスチックを外さず、吸引したままゆっくりと冷却して均一な結晶化を進めることが好ましいと考えられます。作業効率との兼ね合いがあり実際の製作現場では難しいかもしれませんが、少なくとも時間がないからといって、プラスチックがまだ温かいますぐにモデルから外すことは離型後の収縮が大きくなり好ましくありません。特に汎用されるポリプロピレンは収縮率の大きい結晶性材料なので注意が必要です。

高分子の結晶化は熱に影響されるだけでなく、外部からの力によって生じる時もあります。例えば、ポリプロピレンでできたプラスチック短下肢装具（SHB）の可撓性足継手の部分が、曲がりすぎて白くなる場合があります（白化）。これは応力により高分子の向きがそろえられて結晶化（配向結晶化）したもので、この場合、結晶化により硬さが変わり、そこから割れてしまうことがあります。

6. プラスチックとエラストマー

高分子の結晶化は熱可塑性材料に見られる現象です。熱可塑性材料はいろいろな成型や製造過程における物性の制御がしやすいことが利点であり、最近ではリサイクルの観点からも材料の主流となっています。一方、高分子材料には熱硬化性の材料が知られています。

ポリマーに熱を加えると、集まろうとする力よりも自由に動く力が優位になってポリマーが移動しやすくなり、外からの力により材料は容易に変形します。その状態で冷却すると、ポリマーは自由に動けなくなるのでその形状を維持します。熱によって塑性変形が可能になるので熱可塑性といえます。熱可塑性樹脂のポリマー鎖は基本的に一本一本独立していると考えられますが、これを化学結合により強制的に結びつけた（架橋）ものが熱硬化性樹脂となります（図 2c）。架橋によってポリマーは自由に動くことはできなくなりますので、硬くて耐熱性のある材料となります。具体的には、先に述べた不飽和ポリエステルやエポキシ樹脂などが知られます。通常は原料となるポリマーと架橋剤とを反応させますので、熱可塑性材料と異なり、硬化前と硬化後では別の材料ということになります。熱硬化性とは熱によって硬化したという意味であり、いったん硬化した後は熱によって硬くなるわけではありません。

ポリマーがしっかりと結合で架橋されると硬い熱硬化性樹脂となりますが、これが緩やかに結ばれるとゴムのような弾性を示すようになります。天然ゴムの主成分はポリイソプレンというポリオレフィン系のポリマーですが、硫黄を反応させることによってポリマー同士がつながった架橋構造となり（図 2d）、ゴムの弾性が発現します。この工程を加硫といいます。ゴムの弾性は硫黄の量によって変化し、輪ゴムのような伸びやすいゴムからエポナイトのような硬いゴム（例えば万年筆の軸やボウリングの球）まで硬さが変わります。なお、タイヤ等のゴムが黒色なのは補強材としてカーボンブラックが添加されているためです。

合成ゴムでは天然ゴムの弱点を補うために数種類のモノマーを組み合わせたコポリマーを原料とし、硫黄以外の架橋方法も知られています。ウレタンゴムやシリコンゴムもこれに当たります。

一方、ゴムといえば熱硬化樹脂と同じ架橋構造を有する高分子として知られていますが、ポリマー鎖の中に結晶しやすい部分と結晶しない部分が共存する一部のコポリマーでは、結晶部分があたかも架橋の役割をしてゴムのような弾性を示すことがあります（図 2e）。この場合、熱をかけると結晶部分が軟らかくなって材料は流動性を示し、冷却すると再び弾性を示します。このような材料を熱可塑性エラストマーといい、熱硬化性であるゴムと区別されます。なお、架橋の働きをする部分は必ずしも結晶性の構造をもつものばかりではなく、そのような軟化温度の高い硬い部分をハードセグメント、軟らかい部分をソフトセグメントと呼びます。また、熱可塑性エラストマーとは上記の性質を示す熱可塑性材料の総称ですので、ある特定の材料を示す名称ではありません。スチレン系、ウレタン系など多くの種類が開発されており、工業的にはゴムと熱可塑性エラストマーを合わせてエラストマーと呼ばれます。

7. 材料の物性

「材料の特性を理解し、適切な材料を選択することが必

要である」材料の本を読むとよくある結語ですが、それを具体化することは簡単ではありません。高分子材料には多くの物理的、化学的な基本物性(表1)があり、大雑把にいえば物理的性質は高分子の構造で、化学的性質はモノマーや結合の性質で理解されます。

これらの性質についてはいろいろな試験方法がありますが、本来の製品に必要な実用的な物性となるとその評価は難しくなります。さらに短期物性と時間的因子を含む長期物性(耐候性など)があり、これらの評価はより難しいものとなります。例えば発泡材料の足底板を処方されてしばらくすると、装着者は「だんだん馴染んできた」とポジティブに表現しますが、より時間がたつと「へたってきた」とネガティブな表現となり、同じ性質による現象でもその評

表1 材料の主な物性とキーワード(文献3より改変)

	主な物性	キーワード
力学的性質	引張強度	・引張弾性率(ヤング率) ・引裂き強さ
	曲げ強度	・曲げ試験 ・曲げ弾性率
	衝撃強度	・アイゾット衝撃試験 ・シャルピー衝撃試験
	硬さ	・ロックウェル硬度 ・ショア硬度
化学的性質	耐薬品性	・耐酸・アルカリ性 ・耐溶剤性
	溶解性	・溶解度 ・SP値
熱的性質	耐熱性	・融点/ガラス転移温度 ・熱変形温度
	難燃性	・水平/垂直難燃性試験 ・自己消化性
光学的性質	透明性	・透過率 ・屈折率
電気的性質	絶縁性/導電性	・誘電率 ・固有抵抗
	帯電性	・帯電圧
安全性	生体安全性	・急性経口毒性 ・皮膚刺激性 ・皮膚感作性 ・変異原性
	環境安全性	・生分解性
快適性	吸湿性	・吸水率
	熱放散性	・熱伝導率
耐久性	耐候性	・促進耐候性試験 ・屋外暴露試験
	へたり性	・圧縮永久ひずみ ・クリープ/応力緩和

価は分かれます。義肢装具は治療用装具のように短期間でその役目を終わるものから、義足のように十年以上も使い続ける場合があります。また装着者の個別性が高いため、実用特性を把握することが重要かつ困難な課題の1つでもあります。

8. おわりに

義肢装具が定められた材料、方法で製作するだけならば今回紹介した内容は必要ないかもしれませんが、また、義肢装具のモジュラー化や半既製品の流れを見ると、今後、新しい材料を直接加工して義肢装具を製作する機会は多くはないのかもしれませんが、しかし、部品の中に新しい材料が組み込まれてくる可能性は高く、ライナーのように見かけは似ていてもいろいろな種類があるように、その材料についてユーザーに情報提供する場面があるかもしれません。さらに、いつも同じ材料を使用できれば良いのですが、最近では石油価格の変動で材料費が高騰したり、あるグレードの材料がメーカーの効率化のために生産中止になったりする場合もあります。新たな材料の探索をするには日常扱っている材料がどのようなものであるかを理解し、それを材料メーカーへ伝えることが必要です。さらに材料開発となれば分子レベルの話は避けて通れません。

一般製品における材料開発の方向性は社会情勢の変化も影響し、材料へのニーズも安価で大量生産の時代から高機能・高性能の時代で変わり、現在では環境・リサイクルを考慮した安全・安心の時代へ対応できる材料が求められています。各工業製品の材料には様々な物性が数値として提示されていますが、義肢装具材料としてどのような性能をもった材料が必要であるかの数値はなく、完成用部品のような試験基準もありません。義肢装具材料に関する基礎研究⁴⁻⁶⁾は極めて少なく、その溝を埋める作業が今後とも必要と考えられます。

文 献

- 1) 青山 孝ほか:義肢装具材料の現状と未来, 義装会誌, 20 (3):112-140, 2004
- 2) 石井栄一郎ほか:短下肢装具の歴史の変遷と今後の展望, 義装会誌, 27 (1):21-27, 2011
- 3) 飯田 襄:6プラスチックの特性, 竹本喜一(編)プラスチックが身近になる本, 104, シーエムシー, 2001
- 4) Corve, S.J., et al.: Flow constraint and loading rate effects on prosthetic liner material and human tissue mechanical response, J. Prosthet. Orthot., 12 (1):15-32, 2000
- 5) Phillips, S. L., et al.: Material properties of selected prosthetic laminates, J. Prosthet. Orthot., 17 (1):27-32, 2005
- 6) Klute, G. K., et al.: The thermal conductivity of prosthetic sockets and liners, Prosthet. Orthot. Int., 31 (3):292-299, 2007