

冷熱サイクル試験による短下肢装具用ポリプロピレンの機械的性質の評価

Evaluation of Degradation of Mechanical Properties of Polypropylene for Ankle Foot Orthoses by Thermal Cycle Test

村原 伸* 堀内 寿晃* 小池 晃広* ** 早川 康之* 見山 克己*

Shin Murahara, Toshiaki Horiuchi, Akihiro Koike, Yasuyuki Hayakawa, Katsumi Miyama

概要

装具材料のポリプロピレンの規格および加熱・冷却工程には規定が定められておらず、それらが寒冷地環境での長期間使用にどのような影響を与えるのかについては不明な点が多い。また、ポリプロピレンのガラス転移点は $-20\sim 0^{\circ}\text{C}$ に存在し、この温度を下回ると機械的性質が大きく変化することが知られているが、ガラス転移点を下回る温度に繰り返し曝された際にポリプロピレンの機械的性質がどのように変化するかについても不明な点が多い。これらの知見を蓄積することは、北海道のような寒冷地を活動圏とする装具使用者の安全確保および活動圏の拡大につながると共に、医師の装具処方判断にも有用である。本研究では、製作工程の異なるポリプロピレンの機械的性質が寒冷地環境での長期間使用によりどのように変化するかを明らかにすることを目的として、冬季の屋内外の出入りという寒冷地環境での生活を想定した冷熱サイクルを冷却工程の異なるポリプロピレンに付加し、それらが機械的性質に与える影響を評価した。また、機械的性質の変化に影響を及ぼす内部構造因子を調査するために、冷熱サイクルに伴う結晶化度の変化を測定した。その結果、冷熱サイクル試験後のポリプロピレンは引張強さが向上し、破断時呼びひずみが低下したため、低靱性化すると考えられる。冷熱サイクルに伴う結晶化度の変化を測定した結果、冷熱サイクル数の増加とともに結晶化度が増加する傾向が認められたことから、引張強さの向上は結晶部の増加により、破断時呼びひずみの低下は非晶部の減少によるものであると推察される。

1. 緒言

脳卒中片麻痺患者の尖足変形等を矯正し、患者の歩行を補助する器具として短下肢装具がある。短下肢装具用材料にはプラスチックが使われていることが多いが、中でもポリプロピレンは高分子中で最も比重が小さく、強度や耐衝撃性、弾性率に優れているといった特長がある⁽¹⁾。

高分子鎖の相対的な位置は変わらないが、分子鎖のミクロブラウン運動が開始または停止する温度をガラス転移点という。ガラス転移点を下回ると高分子はガラス状に凍結し、弾性や延性が低下する。ポリプロピレンのガラス転移点は $-20\sim 0^{\circ}\text{C}$ にあるため、寒冷地で使用した場合、冬期の外気温がガラス転移点を下回る場合がある。しかし、氷点下での高分子の機械的性質を評価したデータは乏しく、装具材料のポリプロピレンの規格および加熱・冷却工程には規定が定められておらず、これらが寒冷地環

境での長期間使用にどのような影響を与えるのかについては不明な点が多い。また、ガラス転移点を下回る温度に繰り返し曝された際にポリプロピレンの機械的性質がどのように変化するかについても不明な点が多い。これらの知見を蓄積することは、北海道のような寒冷地を活動圏とする装具使用者の安全確保および活動圏の拡大につながると共に、医師の装具処方判断にも有用である。

本研究では、製作工程の異なるポリプロピレンの機械的性質が寒冷地環境での長期間使用によりどのように変化するかを明らかにすることを目的として、冬季の屋内外の出入りという寒冷地環境での生活を想定した冷熱サイクルを冷却工程の異なるポリプロピレンに付加する冷熱サイクル試験を実施し、それらが試料の機械的性質に与える影響を評価した。また、機械的性質の変化に影響を及ぼす内部構造因子を調査するために、冷熱サイクルに伴う

結晶化度の変化を測定した。

2. 実験方法

2.1 試料作製

装具製作工程でのポリプロピレンへの熱履歴を想定し、試料を加熱・軟化させ、種々の冷却速度で冷却・固化させた。ポリプロピレンシート材（厚さ 4.0mm×幅 1000mm×長さ 2000mm、日立化成製コウベポリシート）から、厚さ 4.0mm×約 230mm×約 230mm の平板を切り出し、2枚のアルミニウム板に挟み、230℃に保持した強制熱風循環換気方式のオープン内に設置し、試料温度が 230℃に到達した後、冷却・固化操作を行った。オープンから取り出し実験室内で室温まで放冷したものを“自然冷却材”，オープンから取り出し、20℃および−45℃に保持した小型環境試験機内に移し、室温まで冷却したものを各々“20℃冷却材”および“−45℃冷却材”，オープンから取り出し氷水中に浸漬して室温まで冷却したものを“水冷材”と以降は呼称する。これら 4水準の熱履歴を加えた試料を各 2枚作製し、冷熱サイクル試験に供した。

2.2 冷熱サイクル試験

装具製作工程での熱履歴を想定したこれらの試料に対し、冬季の屋内外の出入りという寒冷地環境での生活を想定し、冷熱サイクル試験を行った。装具使用者が 11月～3月の冬期間（5ヶ月間）、外出等のために 1日平均 10回の寒暖変化を受けると想定すると、2年間で約 3000回の冷熱サイクルが短下肢装具に与えられることとなる。本研究では、DIC株式会社設置の冷熱衝撃試験機を用い、高温側を 60℃、低温側を−40℃に保持した恒温槽間を 1サイクル約 20分で往復する冷熱サイクル試験を 3926回行った。途中 1000、2000、3000回にて試験を一時中断し、試験機の保守を行うと共に、一部の試験片を取り出して結晶化度を測定した。

2.3 引張試験

3926回の冷熱サイクルを付加する前後の試料の機械的性質を評価するために、引張試験を行った。試験片切り出し操作で試料に熱が加わらないように、ウォーターカッターを用いて JIS K 7139 タイプ A の引張試験片を切り出した。引張試験機は本学設置の島津製作所製 AUTOGRAPH を用いた。最大荷重 50kN のロードセルを使用し、つかみ部間の距離を

115mmとし、試験速度は 50mm/minとして、各条件に対して 2回の試験を実施した。

2.4 結晶化度測定

ポリプロピレンの機械的性質に影響を及ぼす内部構造因子を調査するために、冷熱サイクルを付加する前、および 1000、2000、3000、3926回の冷熱サイクルを付加した試料に対して X線回折法による結晶化度測定を行った。測定には本学設置のリガク製全自動多目的 X線回折装置 SmartLab を使用し、データ解析にはリガク製統合粉末 X線解析ソフトウェア PDXL2 を用いた。X線回折の測定条件は表 1 のとおりである。結晶化度 $x\%$ は、全体の散乱強度 a からバックグラウンド強度 b を差し引いた強度に対する、結晶に由来する散乱強度 c の割合として式 (1) によって求めた。

表 1 X線回折の測定条件

管球	Cu
管電圧	40kV
管電流	30mA
測定法	平行ビーム法
入射ソーラースリット	開口角 5.0deg
長手制限スリット	10mm
入射スリット	1mm
平行スリットアナライザー	1.0deg
受光スリット 1	20mm
受光スリット 2	20mm
スキャンモード	連続
ステップ	0.1deg
測定スピード	2.0deg/min

$$x = \frac{c}{(a - b)} \times 100 \quad (1)$$

3. 実験結果および考察

3.1 試料の熱履歴

装具製作工程でのポリプロピレンへの熱履歴を想定して作製した試料の加熱・軟化および冷却・固化操作における温度変化を図 1 に示す。230℃まで加熱後の冷却操作において、自然冷却材、20℃冷却材、−45℃冷却材、水冷材の順に冷却速度が増加することが示された。また、約 130℃において、結晶化に伴う温度低下の一時的な停滞が認められた。これを非晶状態から結晶を含む固化状態への変相化

とみなし、冷却開始温度から 130℃までに要する時間をもとに、2 点間を結ぶ直線の傾きとして冷却速度を算出した。結果を表 2 にまとめる。

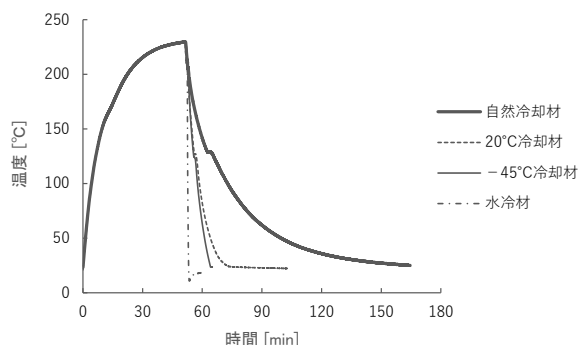


図 1 ポリプロピレン試料作製のための加熱・軟化および冷却・固化操作における温度変化

表 2 ポリプロピレン試料の冷却速度

冷却方法別の試料名	冷却速度 [°C/min]
自然冷却材	9.3
20°C冷却材	21.9
-45°C冷却材	27.7
水冷材	116.2

3.2 引張試験

冷熱サイクルを付加する前および 3926 回の冷熱サイクルを付加した、自然冷却材、20°C冷却材および -45°C冷却材の応力-呼びひずみ線図をそれぞれ図 2~4 に示す。水冷材は冷却後の変形が著しく、JIS K 7139 タイプ A の引張試験片を切り出すことができなかった。図 2~4 の破線は冷熱サイクルを付加する前、実線は 3926 回の冷熱サイクルを付加した試料の結果である。

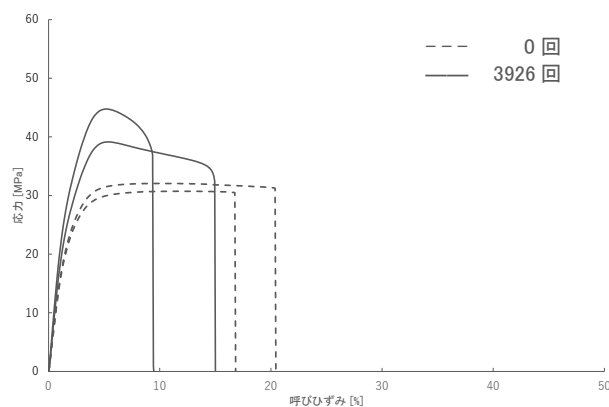


図 2 自然冷却材の応力-呼びひずみ線図（冷熱サイクルが機械的性質に及ぼす影響）

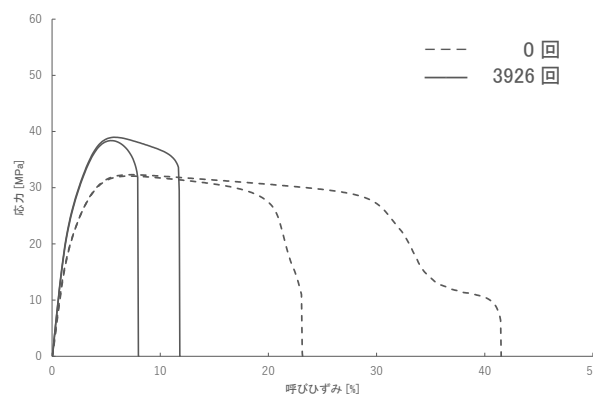


図 3 20°C冷却材の応力-呼びひずみ線図（冷熱サイクルが機械的性質に及ぼす影響）

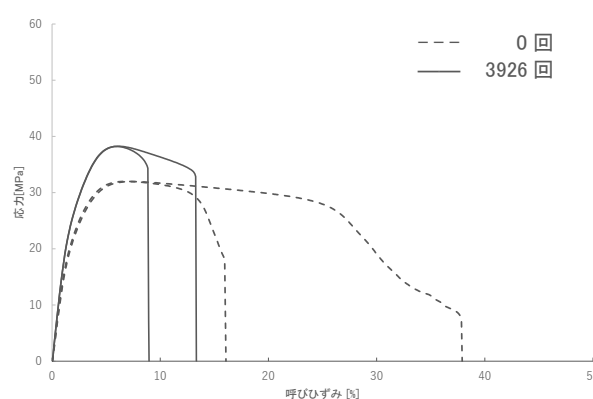


図 4 -45°C冷却材の応力-呼びひずみ線図（冷熱サイクルが機械的性質に及ぼす影響）

いずれの冷却速度においても、冷熱サイクルを付加すると、引張強さ（最大応力値）は冷熱サイクルを付加する前よりも増加した。一方、破断時呼びひずみは冷熱サイクルを付加する前よりも減少した。

冷熱サイクルによる引張強さおよび破断時呼びひずみの変化と、3.1 節で示したポリプロピレンの熱履歴（冷却速度の影響）の関係を図 5 および図 6 に示す。図中の実線および破線は最小二乗法で求めた回帰直線である。

図 5 より、本研究の冷却速度範囲では、3926 回の冷熱サイクルの付加によって引張強さは増加し、冷却速度が低い試料はその程度が顕著である傾向が認められた。

一方、図 6 より、本研究の冷却速度範囲では、3926 回の冷熱サイクルの付加によって破断時呼びひずみは減少し、冷却速度が高い試料はその程度が顕著である傾向が認められた。

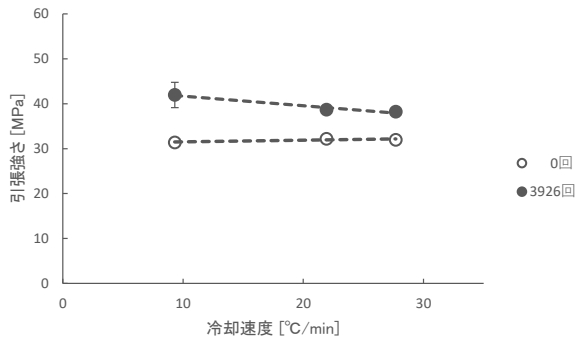


図 5 冷熱サイクルによる引張強さの変化とポリプロピレン試料作製時の冷却速度の関係

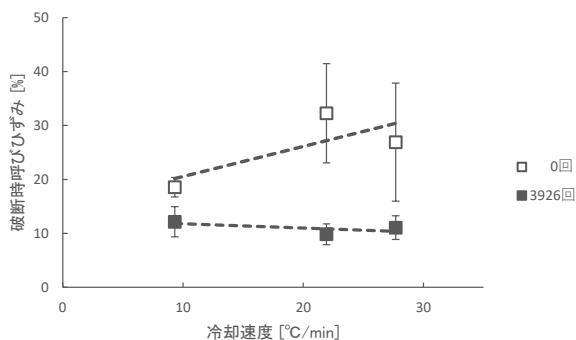


図 6 冷熱サイクルによる破断時呼びひずみの変化とポリプロピレン試料作製時の冷却速度の関係

3.3 結晶化度

自然冷却材, 20°C冷却材, -45°C冷却材および水冷材の結晶化度の測定結果を図 7 に示す。

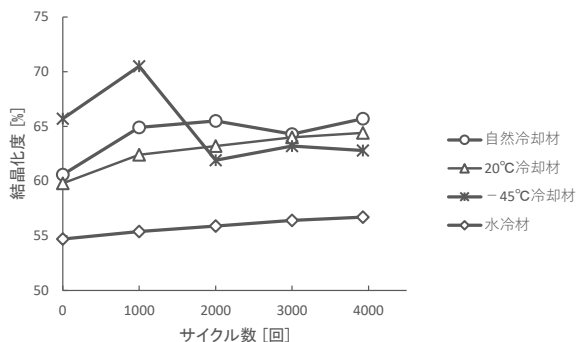


図 7 ポリプロピレン試料の結晶化度と冷熱サイクルの関係

-45°C冷却材を除いて, 冷熱サイクルの付加により結晶化度は増加した。結晶性高分子では, 一般に結晶部が多いと機械的強度が向上し, 非晶部が多いと延性・靱性が向上するとされる⁽²⁾。-45°C冷却材の結晶化度の値は他の試料と傾向が異なるため, 今後さらなる検討を要するものの, 図 5 の引張強さの増加は結晶部の増加により, 図 6 の破断時呼びひずみの低下は非晶部の減少によるものであると推察される。また, 図 2~4 に示した応力-呼びひずみ

線図の面積変化より, 3926 回の冷熱サイクルの付加によって, ポリプロピレンは低靱性化すると考えられる。

本研究で用いた冷熱衝撃試験機は, 高温側の恒温槽が 60°Cに保持されており, 1 サイクルのうち約 10 分間は試料が 60°Cに加熱される。この間に分子鎖による新たな結晶部の形成, または結晶部の成長が促進され, 結晶化度が増加してポリプロピレンの機械的性質が変化したものと推察される。しかしながら, 結晶化度のみではポリプロピレンの内部構造を記述しきれないため, 機械的性質に影響を及ぼす内部構造因子の解明に向けて今後さらなる検討を行う予定である。

4. 結言

製作工程の異なるポリプロピレンの機械的性質が寒冷地環境での長期間使用によりどのように変化するかを明らかにすることを目的として, 冷却工程の異なるポリプロピレンに対して冷熱サイクル試験を実施し, 試験前後の機械的性質および結晶化度の変化を調査した。

その結果, 冷熱サイクル試験後のポリプロピレンは引張強さが向上し, 破断時呼びひずみが低下したため, 低靱性化すると考えられる。冷熱サイクル数の増加とともに結晶化度が増加する傾向が認められたことから, 引張強さの向上は結晶部の増加により, 破断時呼びひずみの低下は非晶部の減少によるものであると推察される。

参考文献

- (1) 本間精一: 技術大全シリーズ プラスチック材料大全, 日刊工業新聞社, pp.68-69, 2017.
- (2) 成澤郁夫: プラスチックの機械的性質, シグマ出版, pp.23-24, 1997.