

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3540208号
(P3540208)

(45) 発行日 平成16年7月7日(2004.7.7)

(24) 登録日 平成16年4月2日(2004.4.2)

(51) Int. Cl.⁷

F I

D O 2 J 1/20
A 6 1 L 15/00
A 6 1 L 27/00
H O 1 L 41/09
H O 1 L 41/193D O 2 J 1/20
A 6 1 L 15/00
A 6 1 L 27/00 Z
H O 1 L 41/08 U
H O 1 L 41/18 1 O 2

請求項の数 10 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-236230
 (22) 出願日 平成11年8月24日(1999.8.24)
 (65) 公開番号 特開2000-144545(P2000-144545A)
 (43) 公開日 平成12年5月26日(2000.5.26)
 審査請求日 平成15年6月26日(2003.6.26)
 (31) 優先権主張番号 特願平10-285847
 (32) 優先日 平成10年8月31日(1998.8.31)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000001339
 グンゼ株式会社
 京都府綾部市青野町膳所1番地
 (72) 発明者 富田 直秀
 京都市左京区聖護院川原町53番地 京都
 大学内
 (72) 発明者 筏 義人
 京都府宇治市五ヶ庄広岡谷2番地182
 (72) 発明者 鈴木 昌和
 京都府綾部市青野町粟ヶ市46番地 グン
 ゼ株式会社 研究開発部内
 審査官 佐野 健治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧電材およびその製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

圧電性高分子からなる繊維状物、または成形物であり、これの軸方向に付加される張力によって圧電性を発生させるために、かかる張力の付加方向と異なる方向に捩りを加えて構成したことを特徴とする圧電材。

【請求項2】

張力の付加方向と異なる方向に結晶軸を構成した請求項1記載の圧電材。

【請求項3】

捩り方向が同一方向にまたは、反対方向と交互に、もしくは方向がアトランダム加えられて成る請求項1または2項記載の圧電材。

【請求項4】

軸方向に対し、10～60°の捩りを加えて構成した請求項1～3のいずれか1項記載の圧電材。

【請求項5】

圧電性高分子がポリ乳酸である請求項1～4のいずれか1項記載の圧電材。

【請求項6】

外科用補綴材あるいは補強材として使用される請求項1～5のいずれか1項記載の圧電材。

【請求項7】

繊維状物、または成形物が配向したものである請求項1～6のいずれか1項記載の圧電材

【請求項 8】

結晶軸方向が結晶あるいは軸方向と一致している繊維状物、または成形物を抜ることによって結晶軸方向が繊維あるいは成形物の長軸方向と異なるよう構成する圧電材の製造法。

【請求項 9】

非結晶状態の繊維状物あるいは成形物をそのまま、若しくは延伸しながら抜ることを特徴とする圧電材の製造法。

【請求項 10】

抜りを同一方向または、反対方向と交互に、もしくは方向がアトランダムなるよう加えることを特徴とする圧電材の製造法。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、圧電性高分子より成る繊維状物、或いは成型であり、これの長軸方向に力（運動）が作用したときに圧電効果が生じることに特徴を有するもので、特に、外科用補綴材あるいは補強材、圧電素子等の電気材料分野等に用いて好適なものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、圧電性高分子の研究は多くなされ、これに関連する特許も多く出願されている。例えば、特公昭61-34278号公報には全芳香族ポリアミドフィルムを素材とした耐熱性に優れた高分子圧電性フィルムに関する技術が開示され、また、特公昭62-17801号公報においては、ポリフッ化ビニリデン系フィルムを素材とした圧電性、焦電性高分子フィルムの製造方法が、更に、特開平5-152638号公報にはポリ乳酸を原料とし、押し出し成形やプレス成形した後、さらに一軸延伸することにより、圧電性を付与する技術が開示される。

20

【0003】

一方、電気刺激による人体組織、とくに硬組織の成長促進効果は古くから知られている（I. Yasuda, J. Jpn. Orthop. Assoc., 29, 351(1955)）。また、ポリ乳酸の骨成長促進に関しても筏らが報告している（Y. Ikada et al. J. Biomed. Mater. Res., 30, 553(1996)）。さらに、ポリ乳酸の圧電性を利用して医用材料に応用した特許としては特開平6-142182および特開平6-142184がある。これらの研究から圧電性高分子は生体組織の運動により圧電効果が生じ、生体組織の成長促進を促すことが期待される。ポリ乳酸フィルムは一軸延伸することにより d_{14} なる圧電率テンソルを有することが知られている。つまり、延伸軸に対してずり変形が加わると軸方向に分極が生じる。従って、繊維やロッドのような成形物にこれらの軸方向の運動に応力が加わると予測される形状の場合には圧電効果は小さいと考えられる。

30

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

圧電性高分子を原料とした繊維およびロッド等の成形物、ならびにそれらを加工した織物、編物においては、付加される力は繊維軸方向、あるいは繊維軸と直角方向が多い。通常、圧電性高分子を用いてこのような繊維、あるいはロッド等を作製しても上述したように、例えば延伸は繊維軸方向に沿って行われるので、このような繊維軸方向にかかる力によっての圧電効果は小さく、また、繊維軸と直角方向の力に関して圧電効果は0と考えられる。

40

本発明は、圧電性高分子を原料とした繊維状物および成形物、ならびにそれらを加工した織物、編物に繊維軸と平行あるいは直角の力（運動）が働いた場合に圧電効果が大きく生じる繊維あるいは成形物を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

しかるに、本発明は、圧電性高分子からなる繊維状物、または成形物であり、これの軸方

50

向に付加される張力によって圧電性を発生させるために、かかる張力の付加方向と異なる方向に捩りを加えて構成したことを特徴とする圧電材、張力の付加方向と異なる方向に結晶軸を構成した圧電材、捩り方向が同一方向にまたは、反対方向と交互に、もしくは方向がアトランダム加えられて成る圧電材、軸方向に対し、 $10 \sim 60^\circ$ の捩りを加えて構成した圧電材、圧電性高分子がポリ乳酸である圧電材、外科用補綴材あるいは補強材として使用される圧電材、繊維状物、または成形物が配向したものである圧電材、結晶軸方向が結晶あるいは軸方向と一致している繊維状物、または成形物を捩ることによって結晶軸方向が繊維あるいは成形物の長軸方向と異なるよう構成する圧電材の製造法、非結晶状態の繊維状物あるいは成形物をそのまま、若しくは延伸しながら捩ることを特徴とする圧電材の製造法、捩りを同一方向または、反対方向と交互に、もしくは方向がアトランダムなる

10

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明に用いる圧電性高分子は延伸可能なものであり、また、延伸時あるいは延伸後に熱あるいは液体で膨潤させる等の手段により捩り変形を与え、これをそのまま固定することが可能であればその素材は問わない。例えば、そのような素材としてポリフッ化ビニリデン系高分子、ポリ乳酸系高分子が例示できる。特に、体内埋入用の医用材料として用いる場合にはポリ乳酸系高分子が好適である。かかるポリ乳酸は光学活性を有するL体であっても、D体であっても構わない。また、重合体が結晶を有するのであればモノマーである乳酸がL体およびD体の共重合体であっても構わない。分子量に関して特に限定される

20

ものではなく、實際上、使用条件に合致しておれば低分子量でもよい。また、ねじることが可能であれば高分子量のものでも差し支えない。繊維状物および成形物はある一定値以下の直径であれば繊維として、それを上回るサイズであれば成形物として定義することができるが、捩り変形を生じさせることが可能であればそのサイズに限定はない。実際には織物で 사용되는 $5 \mu\text{m}$ のものから数cmのものまで例示できる。また、その断面形状は円形であっても方形であっても構わない。

【0007】

かかる素材に圧電性を付与するための方法としては対象物に対し捩れ加える方法が例示できる。かかる条件については、使用する圧電性高分子によって異なり、またその条件によっても結晶化度や結晶形態が変化することも考えられるが、特に、捩り加工後の結晶軸が繊維軸と異なっていれば目的を達する。その意味において、素材とする繊維、成形物は延伸され、分子配向したものであることが好ましく、また、その捩り角度については軸に対し $5 \sim 75^\circ$ 好ましくは $10 \sim 60^\circ$ の範囲にあることが望ましい。

30

かかる加工は、例えば走行する対象物に対し連続的に行っても、また、定サイズに寸断された素材に対しバッチ式で行っても良い。その際の条件としては、加工素材に塑性変形を生じさせる足る温度を加え、捩った後これを固定するために冷却することが好ましい。

以下、具体的にその方法について例示した図面をもとに説明する。

【0008】

図1には本発明に係る圧電材を連続的に製造する装置を例示する。同図において、1は加撚のための回転を与える駆動装置、2は糸管、3は乾熱槽、4はローラー槽、5は巻取機であり、駆動装置1の回転を受けてこれに連結された糸管2より繰り出される糸に一定の回転を与えて捩り、これを乾熱槽3、ローラー槽4を経て巻取機5に巻き取られる過程において固定する。なお、かかる加工に供される糸は延伸されたものであっても、未延伸のものであっても良い。

40

一方、他の方法として、紡糸、延伸を連続的に行い、これを巻き取る過程で図1のような回転を与え、その後熱セットして固定する方法も例示できる。

また、成形物においては一端を固定し、他端よりトルクを加えたり、或いは押し出し成形、延伸装置を用い、成形物を押し出す際に回転を与えることによって加工を行うことができる。

図3および図4には、本発明における捩り方法の他の例を示す。かかる方法は同一方向に

50

回転する1対のローラ(A)、(B)を並設し、被加工物を該ローラでニップしてx方向に進行させるに際し、ローラ(B)をy方向に往復動させることによって図5で示すように異なる方向の捩りが交互に繰り返される例を示す。かかる構成によると、捩り方向が切り変わる境界部で電位差が生じ易い特徴がある。

なお、かかる交互の捩りのピッチ、周期は任意に設定すればよい。

以下に実施例を挙げて説明する。

【0009】

【実施例1】

分子量が30万のポリL乳酸を原料とし、235度の温度で紡糸機より押し出し、水冷による冷却後、130の乾熱槽にて9倍に延伸し、直径0.3mmの繊維糸を得た。これを80のシリコンオイル中で15cm当り20回転/minの回転速度で90回ねじった。(600t/m(長さ1m当たりのネジリ数に相当))。走査電子顕微鏡観察からねじり角度は約30度であった。

10

前記において得たねじり加工前とねじり加工後の繊維の圧電性を測定した。測定方法は図2に概略図を示す、アクチュエーター(ソレノイド)6、試料はさみ治具(可動側)9、試料はさみ治具(固定側)10、電極11、ロックインアンプ12より成る装置に白金コート部分8を設けた試料7を装着し、測定した。

測定繊維長は6cm、この試験繊維の両端2cmに通電のため白金コートを行ったものを用いた。

ロックインアンプ12から出力された正弦波に従ってアクチュエーター6が往復運動し、試験繊維に繰り返し張力がかかるようになっており、静止時の抵抗値は10M以上で測定不可能であった。また、静止時の電圧は0.01~0.02mVであった。測定結果を表1に示す。なお、対照区は捩り加工前のものである。

20

【0010】

【表1】

	捩り回転数 (回)	負荷電圧 (V)	正弦波 (Hz)	動作時電圧 (mV)
対照区	0	1.25	3	52
	0	1.25	5	55
	0	1.25	7	88
実施例1	90	1.25	3	145
	90	1.25	5	227
	90	1.25	7	289

30

【0011】

測定結果からも明らかに繊維をねじることによって白金コートした電極間で大きな起電力が生じていることがわかる。これに対し、対照区のものは起電力が生じているが微弱である。これは上述した特開平6-142184に記載されているように理想的に結晶相に平行な力が加わっていないためであると考えられる。

40

【0012】

【発明の効果】

本発明は、圧電性高分子を原料とした繊維およびロッド、ならびにそれらを加工作した織物、編物であり、繊維軸と平行あるいは直角の力が働いた場合に圧電効果が大きく生じる繊維あるいは成形物を提供するものであり、具体的には圧電性高分子を原料とした繊維あるいは成形物を軸方向と結晶軸方向を異なるようにして達成したものである。その効果の一例として、外科用補綴、補強材としてこの繊維からなる織物を使用すると繊維軸方向の張力によって圧電効果が生じ、骨や軟部組織の再生を促すこと可能とし、更に、2次元、3次元の繊維製品に加工することが可能であるから当該用途のみでなく、

50

電気部品等、多くの産業分野への適用も可能なものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明圧電材の製造装置を例示した模式図。

【図 2】圧電効果の測定試験機を示す概略図。

【図 3】本発明圧電材の他の製造例を示す側面図。

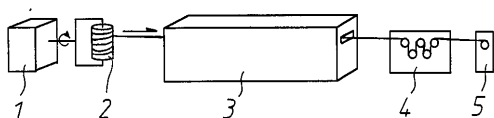
【図 4】図 3 の斜視図。

【図 5】図 3 の方法によって得た本発明圧電材の模式図。

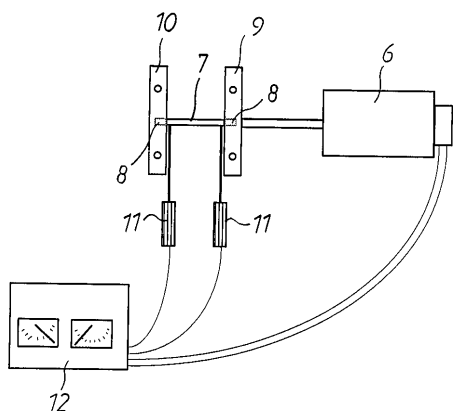
【符号の説明】

- 1 回転駆動装置
- 2 糸管
- 3 乾熱槽
- 4 ロール
- 5 巻取機
- 6 アクチュエーター（ソレノイド）
- 7 圧電性測定試料
- 8 試料（7）の白金コート部分
- 9 試料はさみ治具（可動側）
- 10 試料はさみ治具（固定側）
- 11 電極
- 12 ロックインアンプ

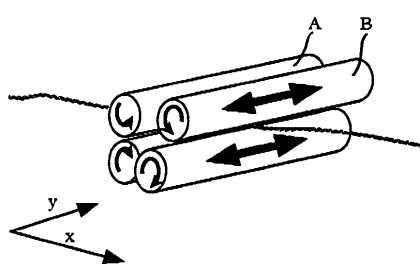
【図 1】



【図 2】



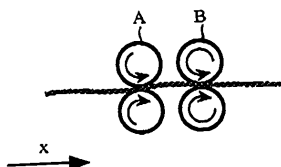
【図 4】



【図 5】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I
H 0 1 L 41/22 H 0 1 L 41/22 Z

(56)参考文献 特開昭60-196326(JP,A)
特開平07-000498(JP,A)
特開平09-110968(JP,A)
特開平06-142182(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

D02J 1/20
A61L 15/00
A61L 27/00
H01L 41/09
H01L 41/193
H01L 41/22