

# ポリ乳酸を用いた固相延伸フィルムの 高圧電性発現機構の検討

吉田 光伸<sup>\*,\*\*,\*1</sup>, 田實 佳郎<sup>\*\*</sup>

(2015年9月24日受付; 2016年1月6日受理)

## A Study of Mechanism of High Piezoelectric Performance Poly (lactic acid) Film Manufactured by Solid-State Extrusion

Mitsunobu YOSHIDA<sup>\*,\*\*,\*1</sup> and Yoshiro TAJITSU<sup>\*\*</sup>

(Received September 24, 2015; Accepted January 6, 2016)

A piezoelectric film of poly (L-lactic acid) (PLLA) has no pyroelectricity and has a high voltage output coefficient  $g$ ; thus, recently, it has become a key material for realizing pressure sensors with high sensitivity.

For realizing small sensors with high sensitivity, the piezoelectric performance of PLLA films should be improved. Previously, we investigated solid-state extrusion (SSE) to improve the piezoelectric performance of poly (D-lactic acid) (PDLA), which showed that piezoelectric constant  $d_{14}$  reached 18.9 pC/N<sup>1</sup>. In this paper, we conducted crystal structural analysis by X-ray diffraction (XRD) and geometric structural analysis of a helical chiral polymer to investigate the mechanism of the high piezoelectric performance of SSE films.

### 1. はじめに

ポリ乳酸 (PLA) は結晶性のヘリカルキラル高分子であり, その一軸延伸フィルムは圧電性を有している<sup>1)</sup>. 圧電性とは応力を印加すると電荷が発生する性質である. またポリ乳酸は, 結晶性の高分子で, 様々な結晶形態をとる. 比誘電率が 2.5~2.7 程度と比較的小さく, 高感度な押圧センサーなどへの応用が進んでいる<sup>2,4)</sup>. さらにセンサーの小型化, 高感度化のために, 圧電性のさらなる向上が求められている.

一般に高分子圧電フィルム, マクロ的な圧電定数  $d^*$  は下式(1)で表現される<sup>5)</sup>.

$$d^* = \psi \times X_c \times d \times K_a, \quad (1)$$

ここで,  $\psi$  は結晶の配向度,  $X_c$  は結晶化度,  $d$  は結晶の

圧電定数,  $K_a$  は外力が結晶へ伝達する効率を示す.

筆者らはこれまでに圧電性能を向上させるため式(1)の結晶化度  $X_c$  の増大と力の伝達効率  $K_a$  の2点を増大可能なプロセス技術について検討してきた. まず結晶化度増大のために, ポリ乳酸を溶融後, 徐冷しラメラ晶からなる球晶を成長させたものを延伸前フィルムとして用いた. 延伸時に延伸方向に対して垂直に圧縮応力を印加すると, ラメラ晶間の非晶領域が圧縮され, 一部結晶に転化し, より剛直な非晶領域が生成され, 力の伝達効率の増大に繋がり圧電性能が向上すると考えた.

固体状態のポリ乳酸をガラス転移点温度  $T_g$  以上, 融点  $T_m$  以下の温度で圧縮応力を印加しながら延伸することが可能な固相延伸プロセス<sup>6-8)</sup>に着目し, ポリ乳酸の延伸配向プロセスに適用することで, 従来の一軸延伸プロセスに比べて1.5倍の高い圧電定数 ( $d_{14}$ : 18.9pC/N) を達成した<sup>9)</sup>.

本研究では, 固相延伸プロセスは従来の一軸延伸プロセスに比べて, なぜ圧電応力定数が高くなるか, その原因を追究する. はじめに, 固相延伸法で作製したフィルムの結晶構造の違いについてX線回折(XRD)により評価した. その結果, 従来技術である一軸延伸したポリ乳酸フィルムからはFig.1で示すような, 螺旋状の $\alpha$ ヘリックスの分子鎖からなる $\alpha$ 晶由来の(0010)面のピークしか観察されなかったが, 固相延伸では $\alpha$ 晶に加えて,  $\alpha$ ヘリックスが引き伸ばされてできる $\beta$ ヘリックスの分子鎖からなる $\beta$ 晶由来の(003)面のピークが観

**キーワード**: ポリ乳酸, 圧電性, 固相延伸, ヘリカルキラルポリマー, 結晶

\* 三井化学株式会社 機能材料研究所  
(〒457-8522 愛知県名古屋市南区丹後通 2-1)  
Functional Materials Laboratory / MITSUI CHEMMICALS,  
INC, 2-1 Tangodori, Minami-ku, Nagoya-shi, Aichi 457-  
8522, Japan

\*\* 関西大学大学院 理工学研究科  
(〒564-8680 大阪府吹田市山手町 3-3-35)  
Graduate School of Engineering, Kansai University, 3-3-35  
Yamate-cho, Suita-shi, OSAKA 564-8680, Japan

<sup>1</sup> Mitsunobu.Yoshida@mitsuichemicals.com

表 1 固相延伸プロセス (SSE) の結晶系と圧電定数  
Table 1 Crystal type and piezoelectricity of SSE

|                            | Crystal types                            | $d_{14}$ (pC/N) |
|----------------------------|------------------------------------------|-----------------|
| Solid-State extrusion film | $\alpha$ -ctystals and $\beta$ -ctystals | 18.9 (High)     |
| Uniaxially Stretched film  | $\alpha$ -ctystals                       | 12 (Low)        |

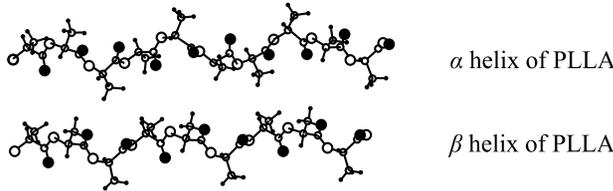


図 1 PLLA の  $\alpha$  ヘリックスと  $\beta$  ヘリックス  
Fig. 1  $\alpha$  helix and  $\beta$  helix of PLLA

測された<sup>10-11)</sup>. すなわち固相延伸によって  $\beta$  晶が新たに生成していることが明らかになった. 以上を Table 1 に整理する.

固相延伸プロセスによる圧電定数向上要因を解明するため, 固相延伸フィルム特有の  $\beta$  晶の役割を明確にする必要がある.  $\beta$  晶そのものの圧電定数が,  $\alpha$  晶の圧電定数より高ければ,  $\beta$  晶の存在そのものが圧電定数向上に寄与している可能性が高くなる. また  $\beta$  晶の圧電定数が  $\alpha$  晶より小さければ,  $\beta$  晶の役割は, 非晶の剛直化等, 非晶から結晶の力の伝達効率  $K_0$  向上に寄与している可能性が高くなる.

本論文では,  $\alpha$  晶および  $\beta$  晶の圧電定数への寄与について考察し, ヘリカルキラル高分子の圧電性発現機構について定性的な考察が可能な幾何学的モデルを提案し, 固相延伸プロセスにおける圧電性能向上の要因を明らかにすることを目的とする.

## 2. ポリ乳酸1軸延伸フィルムの圧電応力定数のテンソル表現

一般に, 一軸延伸したポリ-L-乳酸 (PLLA) の圧電定数  $d_{14}$  は式(2)で示すテンソル形式で記述される.

$$D_1 = d_{14} \cdot T_4 \tag{2}$$

Fig. 2 に示すように, ポリ乳酸の螺旋軸方向を 3 軸 (y 軸) にとり, 他の 2 軸をそれぞれ, 1 軸 (z 軸), 2 軸 (x 軸) とし, ずり応力  $T_4$  の方向に対して, 発生する電束の方向  $D_1$  が定まる<sup>13)</sup>. また, ずり応力  $T_4$  は, 1 軸を進行軸とする右ネジ回転方向を向き, 3 軸に平行な対の応力ベクトルとし, その極性を正, その逆回転方向の  $T_4$  の極性を負とする.

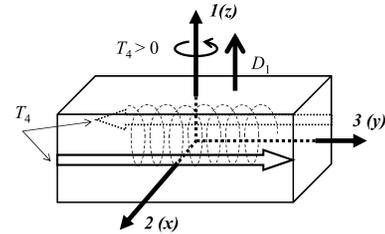


図 2 PLLA の圧電テンソル  
Fig. 2 Piezoelectric tensors of PLLA

## 3. ポリ乳酸のずり圧電発現の簡易モデル

ヘリカルキラル高分子のずりの圧電性発現を説明する, シンプルな幾何学的なモデルを提案する. まず, ずり変形とは何か, そして, 螺旋構造に及ぼす効果について考察する. ずり変形は, Fig.3 に示すように, ずり変形させる対象を矩形としたとき, 正負のずり応力  $T_4$  を矩形に印加した際に, 2つの対角線成分が互いに逆に交互に伸縮する変形と見做せる.

ここで, 螺旋構造にずり変形を及ぼした場合, どのような運動が生起するかについて検討する. まず, Fig.4 に左巻き螺旋の PLLA の分子鎖を 1 本の線状螺旋で表現したイメージを示す. この螺旋に対し, 螺旋の中心軸に平行な方向のずり応力を印加したとき, そのずり応力を構成する 2つの平行なずり応力ベクトルを含む平面 (以降「ずり平面」と呼称) で螺旋を分割する. このとき, ずり平面上側に膨らむ螺旋部分 (黒色部) と, ずり平面の下側にへこむ螺旋部分 (白色部) に分割できる. ずり平面上側に膨らむ黒色の螺旋部分を山部 (mountain side), ずり平面下側にへこむ白色点線部分を谷部 (valley side) と呼称する. Fig.5 に PLLA の左巻き螺旋と, PDLA の右巻き螺旋の簡易モデルを示す. ここで螺旋の中心軸方向を 3 軸 (y 軸), 3 軸と直交し, ずり平面に

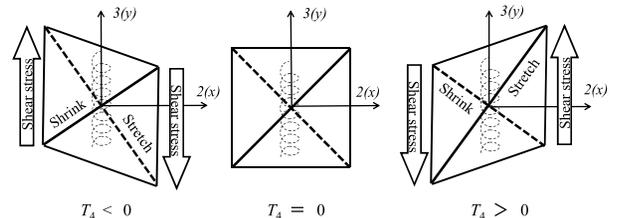


図 3 ずり変形のイメージ  
Fig. 3 Image of shear deformation

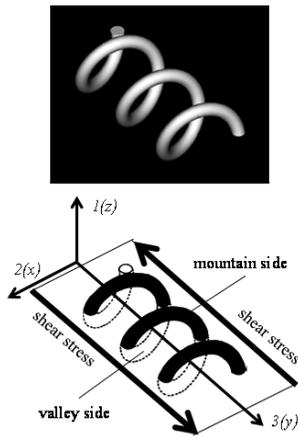


図4 PLLAの $\alpha$ ヘリックス構造  
Fig. 4  $\alpha$ -helix structure of PLLA

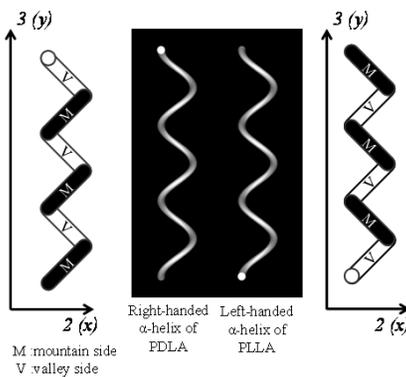


図5 PLLAとPDLAの $\alpha$ ヘリックス構造  
Fig. 5  $\alpha$ -helix structures of PLLA and PDLA

平行な軸を2軸(x軸)とする。ずり平面で螺旋を山、谷に分割すると、山部(記号M)と谷部(記号V)が矩形の2つの対角線のように交差し、交互に連なる螺旋として表現できる。

さらに、螺旋構造を単純化して考察するために、Fig. 6のように螺旋の最小単位を、山部の①②の線分と、谷部の③④の計4本の線分で1回転する螺旋構造、すなわち、4/1螺旋構造で、ずり圧電 $d_4$ の発現機構について考察する。

Fig. 7, Fig. 8にポリ乳酸分子の側鎖から延びる電気双極子を考慮した4/1螺旋モデルを示す。Fig. 7のモデルで、ポリ乳酸の圧電性を考察できるようにするため、以下の①~⑦の仮定を設ける。

①4/1螺旋モデルは、4本の線分(以降それぞれを「構成線分」と呼称する。)が連なり構成されるものとする。尚、Fig. 7, Fig. 8の4/1螺旋モデルはPLLAと同じ左巻螺旋とした。

②ポリ乳酸のずり圧電性を発現する電気双極子のC=O結合をイメージし、電気双極子の負極(−(マイナス)記号)部分は、螺旋の中心軸(3軸)に向け配置される。また電気双極子の正極(+ (プラス)記号)部分は、構

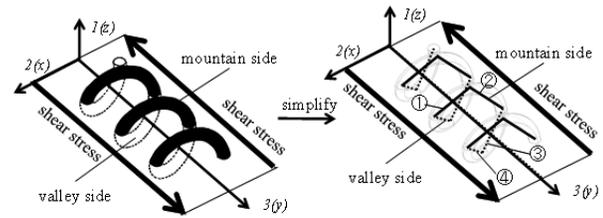


図6 単純化した4/1ヘリックスモデル (a)  
Fig. 6 Simplified 4/1 helix model (a)

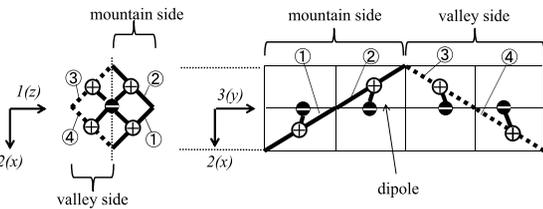


図7 単純化した4/1ヘリックスモデル (b)  
Fig. 7 Simplified 4/1 helix model (b)

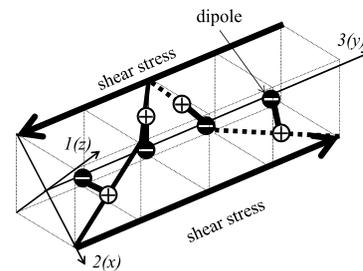


図8 単純化した4/1ヘリックスモデル (c)  
Fig. 8 Simplified 4/1 helix model (c)

成線分の中点に配置される。

- ③4/1螺旋モデルでの電気双極子は、構成線分の中点から、構成線分に直交する方向に配置される。
- ④4つの電気双極子は相互にクーロン力を及ぼさず、幾何学的、機械的な結合に基づく変形のみを考慮する。
- ⑤1本の螺旋モデルは、結晶中に存在するものとし、周囲の螺旋に拘束されて、ずり変形は、螺旋のどの部分でも一様に生じるものとする。
- ⑥結晶の対称性から、3軸方向の分極の総和はゼロと見做し考慮しない。
- ⑦螺旋構造の幾何学的対称性より、ずり変形においても2軸方向の分極の総和はゼロと見做す。

先ず、ずり応力が印加されていない状態では、Fig. 7の螺旋断面方向の中心向きに配置された電気双極子において、1軸2軸を含む平面内の電気双極子モーメントの総和は、幾何学的対称性より、ゼロになる。

次に4/1螺旋モデルにずり応力を印加した場合を考察する。Fig. 9に示すように正のずり応力 $T_4$ を印加した場合、4/1螺旋の山部は縮み、谷部は伸びる。また、これとは反対に負のずり応力 $T_4$ を印加すると、山部は、伸び、

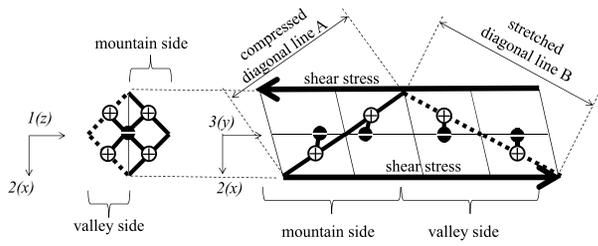


図9 ずり応力を印加した4/1ヘリックスモデル  
Fig. 9 Shear stressed 4/1 helix model

谷部は縮む。すなわち、山部と谷部では、ずり応力を印加したときの伸縮の状態は互いに逆となる。

この山部と谷部の伸縮変形において、山谷のそれぞれの対角線方向を横軸、ずり平面に垂直な1軸を縦軸とした時の、ずり変形時の電気双極子の回転運動の様子を Fig. 10 に示す。左巻の4/1螺旋に正のずり応力が印加される時、山部の対角線 A の矢印方向に圧縮、収縮する。山の構成線分に連結した2つの電気双極子は、構成線分の伸長運動と連動し、点線部から実線部へと、それぞれがずり平面に対して平行な方向を向くように回転運動を起こす。

Fig. 10 の点線丸の部分拡大し、Fig. 11 に電気双極子の回転運動により生起する電気双極子  $\Delta P$  のイメージについて示す。山部の2本の電気双極子ベクトル  $P$  を、ずり平面に垂直な成分  $P_1$  と対角線 A 方向に平行な成分  $P_d$  に分解する。2つの互いに逆向きの  $P_d$  は、螺旋の対称性より打ち消し合うので考慮しない。ずり変形により、山部の電気双極子はずり平面に対して平行になるように互いに逆向きに回転し、回転に伴い、電気双極子ベクトル  $P_1$  は、 $P_1'$  に減少する。ずり変形後の電気双極子ベクトルの変化分は、Fig. 11 の黒実線矢印の向きの電気双極子  $\Delta P$  となる。すなわち、ずり変形により、ずり平面に垂直な1軸の方向に電気双極子  $\Delta P$  が生起し、 $\Delta P$  の生起と等価的に  $\Delta P$  に平行に電束  $\Delta D$  が生起する。

次に Fig. 12 に谷部のずり変形時の電気双極子の運動の様子について示す。Fig. 12 で示すように、左巻螺旋にずり応力が印加されると、谷部は対角線 B の方向に伸長する。谷部を構成する構成線分に連結した電気双極子は、構成線分の伸長運動と連動し、回転運動を誘起する。谷部を構成する2つの電気双極子は、それぞれがずり平面に対して垂直な方向を向くように互いに逆向きに回転する。Fig. 12 の点線丸の部分拡大し、Fig. 13 に電気双極子の回転運動により発生する電気双極子  $\Delta P$  のイメージを示す。Fig. 11 と同様に谷部の2本の電気双極子ベクトル  $P$  を、ずり平面に垂直な成分  $P_1$  と対角線 B 方向に平行な成分  $P_d$  に分解する。2つの互いに逆向きの  $P_d$  は、螺旋の対称性より打消し合うので考慮しない。

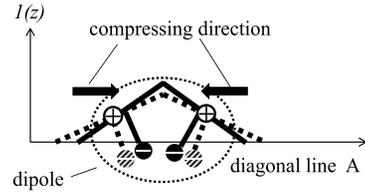


図10 山部での電気双極子の回転  
Fig. 10 Rotation of dipoles in mountain side

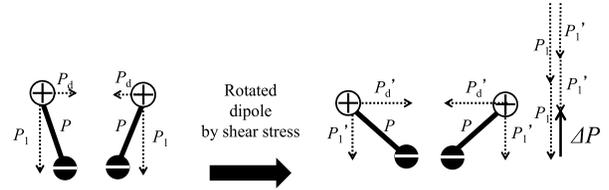


図11 山部での電気双極子の回転と  $\Delta P$   
Fig. 11 Rotation of dipoles and  $\Delta P$  in mountain side

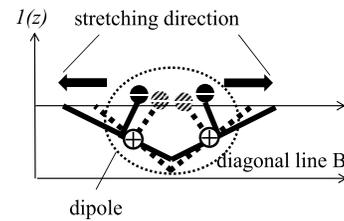


図12 谷部での電気双極子の回転  
Fig. 12 Rotation of dipoles in valley side

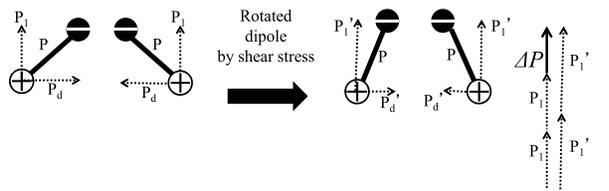


図13 谷部での電気双極子の回転と  $\Delta P$   
Fig. 13 Rotation of dipoles and  $\Delta P$  in valley side

ずり変形により、谷部の電気双極子はずり平面に対して垂直になるように回転し、回転に伴い、電気双極子ベクトル  $P_1$  は、 $P_1'$  に増大する。ずり変形後の電気双極子ベクトルの変化分は、Fig. 13 の黒実線矢印の向きの電気双極子  $\Delta P$  となる。すなわち、ずり変形により、ずり平面に垂直な1軸方向に電気双極子  $\Delta P$  が生起し、 $\Delta P$  の生起と等価的に、 $\Delta P$  に平行に電束  $\Delta D$  が生起する。以上が、ポリ乳酸がずり変形したとき山部、谷部における、螺旋と、それに連結した電気双極子の回転運動のイメージである。

螺旋構造に正負のずり応力が印加されると、いずれのずり応力が印加されても、常に山部と谷部の伸縮状態は互いに逆になる。その結果、螺旋に連結する電気双極子も、連動して山部と谷部で、ずり平面に対して平行或いは垂直方向に、互いに逆方向に回転運動する。しかし、

Fig. 6~Fig. 8 に示すように 4/1 螺旋モデルの電気双極子は、螺旋の中心軸を向くように配置されているので、各々の電気双極子の負極性部は、山部では、下側を向き、谷部では上側を向く。その結果、正負のいずれのずり変形時においても、ずり平面に垂直方向に、山部と谷部で常に同じ方向の電気双極子  $\Delta P$  が現れる。

このときの発現する分極の極性は式(2)および Fig. 2 で示される分極の方向と一致し矛盾がなく、この仮説を支持している。また PLLA と螺旋巻回方向が反対の PDLA においても、この仮説で圧電定数の極性が PLLA の真逆であることの説明がつく。以上がポリ乳酸における  $d_{14}$  ずり「圧電」効果についての 4/1 螺旋モデルを用いた解釈である。

逆圧電効果についても、この 4/1 螺旋モデルで説明できる。Fig. 2 を用い考察する。ポリ乳酸の螺旋の中心軸を 3 軸とし、1 軸方向に電界を印加する。電界の印加に伴い、螺旋に連結した電気双極子は、電界方向を法線とし、螺旋の中心軸を含む平面（以降ずり平面）で分けられる山部、谷部で、ずり平面に対してそれぞれ垂直方向或いは平行方向に回転運動が誘起される。電気双極子に連結した山部と谷部は、互いに逆に伸長、収縮する。交差する山部と谷部が互いに逆に伸縮することにより、結晶中の螺旋構造のずり変形が誘起され、逆圧電効果（電界に応じた歪）が発現すると考えられる。

今回、問題を単純化するために 4/1 螺旋構造を用いて検討したが、本稿で述べるずり圧電の発現機構は、4/1 螺旋と同様の対称性を有するヘリカルキラル高分子において成り立つ普遍的な現象であると考えられる。

#### 4. ポリ乳酸の結晶系と圧電定数の関係について

ポリ乳酸の  $\alpha$  晶と  $\beta$  晶の圧電性について、前述のポリ乳酸のずり圧電性の発現機構の簡易モデルをベースとし、 $\alpha$  晶と  $\beta$  晶のどちらがずり圧電性が高いかについて定性的な考察を行う。

まず、ずり圧電性発現における、螺旋内の電気双極子の最適な配置について考察する。螺旋がずりの圧電性を有するには、螺旋の山谷が互いに逆に伸縮変形することが必要である。そのためには、伸縮変形のエンジンとなる電気双極子が山谷に必ず存在することが必要となる。どのようなずり平面を仮定したときでも、螺旋内の電気双極子が圧電性発現に有意な回転運動を生起するには、螺旋内に万遍なく、様々な角度で螺旋の中心軸を向くように配置されているのが望ましい。また、螺旋構造を、3 軸方向から、螺旋の円形断面を見た場合、Fig. 14 に示すように、ずり平面に対して  $0^\circ$ 、 $90^\circ$ 、 $180^\circ$ 、 $270^\circ$  の黒

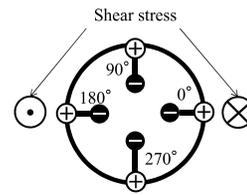


図 14 ずり圧電発現に好ましくない電気双極子の配置  
Fig. 14 Unfavorable positions of dipole in shear piezoelectricity

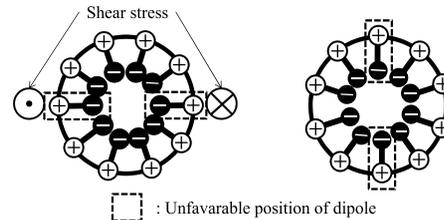


図 15 PLLA の  $\alpha$  結晶構造 (10/3 ヘリックス)  
Fig. 15  $\alpha$  crystal structure of PLLA (10/3 helix)

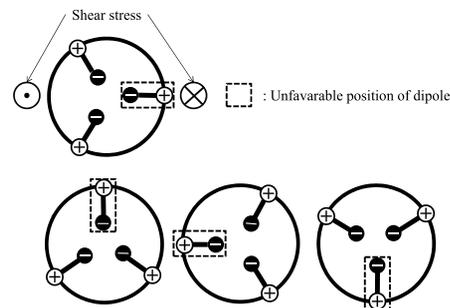


図 16 PLLA の  $\beta$  結晶構造 (3/1 ヘリックス)  
Fig. 16  $\beta$  crystal structure of PLLA (3/1 helix)

丸で示した位置に電気双極子が配置すると、ずり変形時に圧電性発現に有意な、ずり平面へ垂直な方向への回転運動が生じず、圧電性が発現しないと考えられる。逆に、どのようなずり平面に対しても、 $0^\circ$ 、 $90^\circ$ 、 $180^\circ$ 、 $270^\circ$  を除く 4 象限に、電気双極子が配置すれば、ずり圧電性は必ず発現すると考えられる。

以上の観点より、ポリ乳酸の  $\alpha$  晶と  $\beta$  晶の結晶系の違いによる圧電性発現の差異について考察する。Fig. 15 に PLLA の  $\alpha$  晶の 10/3 螺旋を、螺旋の 3 軸側から見た電気双極子の分布イメージを示す。10/3 螺旋の PLLA は、乳酸 1 分子に相当するユニットが 10 ユニット連なり左巻螺旋を形成し、螺旋が 3 回転して結晶単位胞を形成する。黒丸、白丸は、それぞれ、螺旋軸方向を向く電気双極子の負極部と正極部を表し、点線で囲った電気双極子は、ずり変形時に有意な分極を生起しない電気双極子を示す。

$\alpha$  晶の電気双極子は  $108^\circ$  ( $360 \times 3/10$ ) ずつ回転しながら分布し、3 軸方向から螺旋の円形断面を見たとき、 $36^\circ$  ずつ等間隔の角度で 10 個の電気双極子が中心を向くように配置される。先の圧電性を発現する配置角度の考えに従う

表2 PLLA 結晶の諸特性  
Table 2 Crystal characteristics of PLLA

| Crystal form                     | $\alpha$  | $\beta$  |
|----------------------------------|-----------|----------|
| Chain conformation               | 10/3helix | 3/1helix |
| The number of dipoles per a cell | 10        | 3        |
| Cell dimensions/nm               |           |          |
| <i>a</i>                         | 1.06      | 1.03     |
| <i>b</i>                         | 0.61      | 1.82     |
| <i>c</i>                         | 2.88      | 0.9      |
| Cell volume /nm <sup>3</sup>     | 1.86      | 1.68     |
| dipole density of a cell         | 5.37      | 1.78     |

と、たとえ 0°, 90°, 180°, 270° の位置に電気双極子が配置されても、それを除く 4 象限にかならず電気双極子が少なくとも 2 個ずつ配置される。すなわち、どのようなずり平面を仮定しても圧電性能は発現されると考えられる。

一方、 $\beta$  晶は、3/1 螺旋、すなわち乳酸 1 分子に相当するユニットが 3 ユニット連なり、左巻螺旋を形成し、螺旋が 1 回転して結晶の単位胞を形成する。電気双極子は 120° (360°/3 は回転) ずつ回転して配置される。120° 間隔の 3 方向にのみ電気双極子が分布しているため、0°, 90°, 180°, 270° を除く 4 象限すべてに電気双極子を配置することは不可能である。また仮に 0°, 90°, 180°, 270° の位置にどれか一つの電気双極子が配置されると、残りの電気双極子が山のみ或いは谷のみに 2 個配置される場合が生じ、ずり圧電性の発現が期待できない状態となる。

Table 2 に、 $\alpha$  晶  $\beta$  晶それぞれの結晶の格子定数<sup>13)</sup> と電気双極子数から、単位体積当たりの電気双極子の数密度を試算した結果を示す。 $\alpha$  晶が  $\beta$  晶のほぼ 3 倍 (5.37/1.78) の数密度になると試算される。

以上の観点から  $\beta$  晶に比べ  $\alpha$  晶の方が、電気双極子数密度が高く、かつずりの圧電性発現に好ましい電気双極子の配置が可能なることから、圧電定数が高くなることが予想される。

### 5. 固相延伸フィルムの圧電定数の発現機構

以上より、固相延伸によって  $\beta$  晶の割合が増えたとしても、圧電定数発現への寄与は  $\alpha$  晶に比べて期待できない。すなわち  $\beta$  晶の生成の効果は、 $\beta$  晶そのものの圧電性が寄与しているのではなく、非晶を剛直にすることに寄与し、外力の結晶への力の伝達係数  $K_c$  が増大した結果、固相延伸フィルムの圧電性能が向上したと考えられる。ポリ乳酸の圧電フィルムの圧電性向上において、外力の結晶への力の伝達効率  $K_c$  の向上が鍵であるといえる。

### 6. 結論

本論文では固相延伸により延伸したポリ乳酸フィルムの圧電性能向上の要因解明のため、固相延伸フィルムに特異に生成される  $\beta$  晶の圧電性向上への影響について検討した。さらに結晶性ヘリカルキラル高分子のずりの圧電性発現の機構についてシンプルな 4/1 螺旋モデルを提案し、ずり変形が螺旋に与える効果を、ずり平面で 2 分される山側と谷側の伸縮運動と見做し、ずり圧電性は、伸縮する山谷に連結する電気双極子の回転運動に基づく分極現象と解釈した。

さらに本モデルをベースに、ポリ乳酸の  $\alpha$  晶と  $\beta$  晶の圧電定数の大小について考察し、 $\beta$  晶は  $\alpha$  晶に比べて圧電性が低くなると結論し、固相延伸フィルムの高圧電性発現の理由は、 $\beta$  晶そのものの圧電性の寄与ではなく、非晶内に  $\beta$  晶が生成し、非晶領域が剛直化することで、外力と結晶間の力の伝達効率が向上することによるものと結論した。

### 参考文献

- 1) T. Ochiai and E. Fukada: Electromechanical Properties of Poly-L-Lactic Acid. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** (1998) 3374
- 2) M. Ando, H. Kawamura, K. Kageyama, and Y. Tajitsu: Film Sensor Device Fabricated by a Piezoelectric Poly (L-lactic acid) Film. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51** (2012) 09LD14
- 3) Y. Tajitsu, S. Kawai, M. Kanesaki, M. Date, and E. Fukada: Microactuators with Piezoelectric Poly(lactic acid) Fibers. *Ferroelectrics*, **304** (2004) 195
- 4) M. Ando, H. Kawamura, H. Kitada, Y. Sekimoto, T. Inoue, and Y. Tajitsu: Pressure-Sensitive Touch Panel Based on Piezoelectric Poly (L-lactic acid) Film. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52** (2013) 09KD17
- 5) E. Fukada: History and recent progress in piezoelectric polymers. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **47** (2000) 1277
- 6) S. M. Aharoni and J. P. Sibilja: Crystalline transitions and the solid-state extrusion of polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, **23** (1979) 133
- 7) Y. Lee and R. S. Porte: Crystallization of poly(ether ether ketone) oriented by solid-state extrusion. *Macromolecules*, **24** (1991) 3537
- 8) D. Sawai, K. Takahashi, A. Sasashige, T. Kanamoto, and S. H. Hyon: Preparation of oriented  $\beta$  -form poly (L-lactic acid) by solid-state coextrusion: effect of extrusion variables. *Macromolecules*, **36** (2003) 3601
- 9) M. Yoshida, T. Onogi, K. Onishi, T. Inagaki, and Y. Tajitsu: High piezoelectric performance of poly (lactic acid) film manufactured by solid-state extrusion. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53** (2014) 09PC02
- 10) T. Miyata and T. Masuko: Morphology of poly(l-lactide) solution-grown crystals. *Polymer*, **38** (1997) 4003
- 11) W. Hoogsteen, A. R. Postema, A. J. Pennings, and G. T. Brinke: Crystal structure, conformation and morphology of solution-spun poly(L-lactide) fibers. *Macromolecules*, **23** (1990) 634
- 12) Y. Tajitsu: Piezoelectricity of chiral polymeric fiber and its application in biomedical engineering. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **55** (2008) 1000
- 13) P. D. Santis and A. J. Kovacs: Molecular conformation of poly (S - lactic acid). *Biopolymers*, **6** (1968) 299