高分子の圧電性の発現

ポリフッ化ビニリデンを中心として

田所宏行・田代孝二

Hiroyuki Tadokoro・Kohji Tashiro, 大阪大学 理学部

1. はじめに

1950年代、深田らにより木材セルロースや腱コラーゲンなど生体物質に圧電性が発見されて以来¹⁾、高分子物質と圧電性とのかわりに大きな関心が寄せられてきた。特に1969年河合によってポリフッ化ビニリデン(PVDF)に大きな圧電性が見いだされるや²⁾、その学問的興味とあいまって応用分野の開発研究は今日に至るまで飛躍的發展を遂げている。すなわち、合成高分子物質特有の成形加工のしやすさ、柔軟性、耐摩耗性、耐候性、耐水性など種々の優れた性質に圧電性を付与することが、その応用範囲を極めて広いものにならしめた³⁾。このような状況に鑑み、特に分子論的立場から圧電性発現の原因を究明し、より高度な機能性を備えた圧電性高分子を開発することは、現在のわれわれに課せられた緊急必要事項と考えられる。この小論では圧電性高分子の中心的存在であるPVDFに焦点をおき、原子、分子の次元から眺めた構造と圧電性との関係を総括的に検討する。

2. PVDF 結晶構造の多様性

第1図、第2図にこれまでに明らかにされたPVDF 4種の分子および結晶構造を示す。また第3図にそれらの間の転移についてのまとめを示す。

I型：I型分子鎖は、隣接モノマー間のフッ素原子どうしの立体反発を避けるようにわずかずつ左右に首

を振った平面ジグザグ型をしており、これらの分子鎖が b 軸方向に同じ向きで配列している⁴⁾。すなわち、I型は極性結晶である。両面にアルミニウム電極を蒸着したPVDFフィルムに約80°Cで100 MV/m程度の高電圧をかけ、そのままの状態を室温まで下げた後に電圧を切る。これをポーリング(分極処理)という。I型結晶を含む試料に分極処理を施すと、電場方向に結晶の双極子配向(b 軸配向)を起こすことがX線、赤外によって明らかにされている^{5)~7)}。I型極性結晶が電場方向に b 軸配向する、この事実がまさしく、PVDF圧電性発現の根本要因となる(後述)。

II型およびII_p型：II型の単位格子にはTGT $\bar{G}$ の映進面型分子鎖が2本、対称心の関係で充てんされている⁴⁾。分子鎖自体は極性を有するが、結晶全体としては無極性である。最近、いわゆる極性II型(II_p)が見いだされた⁸⁾。II型試料に分極処理を施したところ、一部分II→Iの相転移が起こってI型X線反射が強くなるが^{9),10)}、それと同時にII型X線反射の相対強度が大きく変化し、単位格子内部の構造変化を考えない限り説明はできない。ところが赤外吸収スペクトルは一見すると元のII型のパターンと同一であり、分子構造そのものには変化がないと考えられる。DavisらはTGT $\bar{G}$ 型分子鎖が互いに同一方向を向いたII_p構造への転移によってこれらの実験事実を説明した⁸⁾。しかし、詳細に関してはまだ不明な点が多い¹¹⁾。II型試料と異なり、II_p型結晶を含む試料はI型試料ほど大きくはないが圧電性を示す¹²⁾。

III型：筆者らはII型の高温熱処理によって高度に

Piezoelectricity of High Polymers—Mainly on Poly(vinylidene Fluoride)

田所宏行 大阪大学理学部高分子学科(560 豊中市待兼山町1)教授・理博
昭和26年大阪大学理学部化学科卒。専門は高分子物理化学。結晶性高分子の構造から物性に目を付けている。著書に「高分子の構造」(化学同人)、「Structure of Crystalline Polymers」。(Wiley-Interscience) <趣味>クラシック音楽、写真、ブックアルピニスト

田代孝二 同上・理博

昭和53年大阪大学理学部博士課程修了。専門は高分子物理化学。結晶性高分子の構造と物性の関係を分子レベルで把握しようとしている。<趣味>読書、音楽から絵画まで雑学的趣味

第1図 PVDF の分子構造^{4), 8), 13)}

配向したIII型試料を得、その構造解析を行なった¹³⁾。III型は $T_3GT_3\bar{G}$ 型分子鎖が単斜晶の結晶格子に同じ向きに充てんされた極性結晶である^{*1}。

第1～3図から明かなように、PVDFの構造上の特徴は多くの結晶型をとりうることで、それらの間の相互転移が起こりやすいことである。Hopfingerら¹⁵⁾は種々の分子構造について自由エネルギーを計算し、TTTT, TGTG, $T_3GT_3\bar{G}$, …… の間で室温でもたかだか 400 cal/モルモノマー単位のエネルギー差しかないことを示しているが、上記の特徴と符合しており興味深い。

3. PVDF 圧電性の原因

PVDF フィルムにおける圧電効果に関してはこれまでに膨大な量の研究が行なわれているが^{16), 17)}、(1) I型極性結晶固有の自発分極によるのか、(2) 非晶領域における双極子配向の固定によるのか、あるいは(3) 高分子中で電離した電荷やポーリング時に電極から注入された電荷のトラップによるのかなど、PVDF 圧電性の原因については明確な結論の出ていないのが実情

第2図 PVDF 4種の結晶構造^{4), 8), 13)}

DMA: dimethylacetamide
HMPTA: hexamethylphosphorictriamide

第3図 PVDF の結晶転移^{8), 10), 18), 43)~46)}

である。われわれは結晶構造を基にした圧電定数の計算を行なうことが、この問題に対し重要な基礎的知見を与えるものと考えた。そして具体的結晶構造と適切な分子内、分子間ポテンシャルを用い、格子力学理論に基づいて高分子結晶の圧電定数計算方法を導出した¹⁸⁾。

圧電定数は結晶に応力 f やひずみ σ を与えた時に発生する分極 ΔP の大きさの目安であり、一定温度、電場 0 の条件下では次の関係が存在する。

$$\begin{bmatrix} \Delta P_1 \\ \Delta P_2 \\ \Delta P_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & \dots & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & \dots & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & \dots & d_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \\ f_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e_{11} & e_{12} & \dots & e_{16} \\ e_{21} & e_{22} & \dots & e_{26} \\ e_{31} & e_{32} & \dots & e_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} \quad (1)$$

$$\Delta P = df = e\sigma, \quad e = dC \quad (2)$$

ここで d を圧電ひずみ定数テンソル、 e を圧電応力定数テンソル、 C を弾性定数テンソルと呼ぶ。結晶中の原子 i の電荷を Q_i 、その位置を X_i とすると、結晶のもつ分極 P_0 は次式で与えられる。

$$P_0 = \frac{1}{v} \sum_i Q_i X_i \quad (3)$$

v は単位格子の体積である。外部応力が加わって結晶が変形する時、それに伴う分極変化は次のようになる。

$$\Delta P = \Delta \left(\frac{1}{v} \sum_i Q_i X_i \right) = \frac{1}{v} \sum_i Q_i \Delta X_i - P_0 \frac{\Delta v}{v} \quad (4)$$

右辺第1項は、結晶格子内で外部から加わった変形エネルギーをできるだけ最小にするように原子が変位すること（内部ひずみ）に由来する分極変化、第2項は単位格子の体積変化に由来する分極変化である。(2)と(4)式の比較から圧電定数が

*1 III型に関して Landoら¹⁴⁾は斜方晶系の構造を提案しているが、彼らの構造ではX線反射の指数づけはできない。上記のように単斜晶系とすべきである¹³⁾。

求められる。計算の詳細は省くが、PVDF I 型について圧電ひずみ定数を求めると下記ようになる¹⁸⁾。ただし座標軸は分子鎖軸=1軸, a 軸=2軸, b 軸=3軸と定義した(第2図)。また $10^{-11}\text{C/N}=3\times 10^{-7}\text{cgse}$ である。

$$d = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ -0.025 & -0.405 & -2.519 \\ 0 & -3.070 & 0 \\ -0.428 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \times 10^{-11}\text{C/N} \quad (5)^{*2}$$

小田島らは試料に電位を与えた時の格子面間隔の変化をX線法で測定し、結晶の圧電ひずみ定数を求めた¹⁹⁾。結果は $d_{33} \approx -2 \times 10^{-11}\text{C/N}$, $d_{31} \approx 10^{-12} \sim 10^{-13}\text{C/N}$ である。上述の計算値 $d_{33} = -2.5 \times 10^{-11}\text{C/N}$, $d_{31} = -2.5 \times 10^{-13}\text{C/N}$ はこの実測値とよく一致している。ところがマクロな圧電定数 d_{31}^M は室温で 10^{-11}C/N の order であり、結晶の値よりも2桁も大きい。すなわち、結晶の圧電効果そのものはマクロな圧電効果にそれほど大きく寄与しておらず、他の原因を考える必要がある。

一般の結晶性高分子物質と同じく、PVDF 試料においても極性結晶が非晶相中に埋め込まれていると考えてよい。和田らは非圧電性のマトリックス中に自発分極をもった球状電荷が埋め込まれた構造モデルについて圧電応力定数 e_{31}^M の理論式を提出している²⁰⁾。この理論式に力学的直列模型を仮定し PVDF に対して適用すると、例えば、圧電ひずみ定数 d_{31}^M は次式で与えられる¹⁸⁾。ただし、フィルムに固定した座標軸を、延伸方向=1軸, フィルム面に垂直方向=3軸, 両者に垂直に2軸と定義した。

$$d_{31}^M = \frac{3\epsilon^a}{2\epsilon^a + \epsilon^c} \frac{\phi(1-\phi)}{Y_1^a} \chi P_s^0 \left(\frac{\epsilon^c}{2\epsilon^a + \epsilon^c} \frac{\kappa_{31}^a}{\epsilon^a} + m_{31} \right) + \frac{3\epsilon^a}{2\epsilon^a + \epsilon^c} \phi \chi (e_{31}S_{11} + e_{32}S_{21} + e_{33}S_{31}) \quad (6)$$

ここで ϵ は誘電率, κ は電歪定数 ($\kappa \equiv \partial \epsilon / \partial \sigma$), Y はヤング率, ϕ は I 型結晶度, m_{31} はフィルムのポアソン比, e, s は結晶相の圧電応力定数, compliance 定数である。前節2.で述べたように分極処理によって結晶は3軸方向に b 軸配向するが、その配向度はそれほど完全ではない。この効果を結晶の分極が $P_s = \chi P_s^0$ (P_s^0 は結晶本来の自発分極, $\chi \leq 1$) に低下するという形で導入した。添字 a, c はそれぞれ非晶相, 結晶相に関する量であることを示す。実験的に得られた適切な値を上式(6)に代入して数値計算すると、室温で

$$d_{31}^M \approx 0.6 \times 10^{-11} - 0.3 \times 10^{-13} \approx 0.6 \times 10^{-11}\text{C/N} \\ d_{33}^M \approx -1.1 \times 10^{-11} - 0.3 \times 10^{-11} \approx -1.4 \times 10^{-11}\text{C/N} \quad (7)$$

となり、実測値($d_{31}^M = 0.2 \sim 3 \times 10^{-11}\text{C/N}$, $d_{33}^M \approx -1 \times 10^{-11}\text{C/N}$)をよく再現している。上式の第2項つまり結晶相固有の圧電効果がマクロな圧電定数に寄与する割合は d_{31}^M ではほぼ0%, d_{33}^M で約20%である。 d_{31}^M は上式(6)の第1項、つまり非晶相の海の中に結晶 dipole が浮遊しており、両相の誘電的、力学的挙動に差があるというごく自然な原因から生じた圧電効果であること、 d_{33}^M はこの効果とともに結晶相自体の圧電効果もある程度含むことがわかった。

上式(6)は次のような、いくつかの単純化した式で置き換えられる。 $d_{31}^M = A_1 P_s + B_1$, $d_{31}^M = A_2 \phi + B_2$ ($\phi < 0.5$), $d_{31}^M = A_3 \chi + B_3$, $d_{31}^M = A_4 \kappa_{31}^a + B_4$ 。ここで A, B は定数である。これらの式は PVDF フィルムに共通して観測される圧電現象、すなわち圧電ひずみ定数 d_{31}^M が (1) 試料の残留分極に比例している^{21), 22)}, (2) I 型結晶の分率に比例している^{22), 23)}, (3) b 軸配向性の良さに比例している^{7), 24), 25)}, (4) 電歪定数に比例していること²⁶⁾とよく対応している。

次に圧電定数の温度変化を考えてみる。深田らによれば²⁷⁾、圧電定数と電歪定数はよく似た温度依存性を示し、温度上昇とともに電歪定数が、ガラス転移点 ($T_g \sim -40^\circ\text{C}$) を境として、負の小さい値から正の大きい値へ急増するのに伴い、 d_{31}^M は 10^{-13} から 10^{-11}C/N へと急上昇する。ところが d_{33}^M はほとんど温度変化を示さず、ほぼ -10^{-11}C/N の値である²⁸⁾。上式(6)で電歪定数 $\kappa = 0$ とし、非晶相のヤング率が高くなるとして T_g 以下での圧電定数を計算すると¹⁸⁾,

$$d_{31}^M \approx 7.0 \times 10^{-13} - 0.2 \times 10^{-13} = 6.8 \times 10^{-13}\text{C/N} \\ d_{33}^M \approx -0.3 \times 10^{-11} - 0.2 \times 10^{-11} = -0.5 \times 10^{-11}\text{C/N} \quad (8)$$

となる。(7)式の室温値と(8)式の低温値を比べると、上述した実測の温度変化とよく対応している。厳密には計算に使用するパラメータの値を試料ごとに变える必要があり、また不純物などの影響も考慮すると、個々の試料の実測値との具体的比較は困難であろう。しかし、PVDF 圧電性発現の本質はこのモデルである程度記述しうるものと思われる。

ここで不純物イオンの役割を考えてみる。村山ら²⁹⁾, Sussner ら³⁰⁾はポーリング時にマイラー膜やアルミナをフィルムと陽電極の間にはさむ(blockする)と、陰極側に block を施した場合に比べ圧電定数が大きく低下すること、またフィルムを3枚重ねて分極処理すると陽極側のフィルムほど圧電定数が大きいことを示した。この場合陽極側のフィルムほど結晶の b 軸配

*2 PVDF I 型結晶は空間群 $C_{2m}2_m - C_{2v}^{14}$ に属し、対称性の要請から上の(5)式の五つの d 定数以外はすべて0になる。

第4図 PVDF II型フィルム分極過程における
圧電定数の電場依存性 (Newman¹²⁾ ら)

向性のよいことが指摘されている³¹⁾。Sussner らは光学変調法を用い、PVDF 試料の厚み方向に沿った分極不均一分布の存在を指摘した³⁰⁾。また Latour はラマン散乱法により陽極の近くで特に電界強度の大きいことを示した³²⁾。これらの結果すべてを矛盾なく説明することはまだ困難であろうが、分極処理中に陽電極から注入され、クリスタリットの周辺に捕獲されたホールなどの電荷が局所的高電場を作り、クリスタリットの配向を促進させるなどの考え方が有力である^{18), 33), 34)}。すなわち、これらの電荷の圧電効果そのものへの寄与は二次的であると考えられているようである^{18), 33), 34)}。

上述の議論からフィルムの圧電定数は結晶の自発分極が大きいほど大きな値を持つことが理解される[(6)式]。第4図はPVDF II型試料のポーリング電圧 (E_p) 上昇に伴う圧電定数 e_{31}^M の変化を示した Newman らのデータである¹²⁾。X 線からは $E_p=1\sim 2$ MV/cm の間で II $\rightarrow$ II $_p$ の結晶転移が起こり、2 $\sim$ 3.5 MV/cm では変化がなく、電圧をさらに上げると I 型に転移することが明らかになった。圧電定数はこの構造転移と平行して2段階の変化を示している。結晶分極の大きさは $P_{II}\neq 0 < P_{IIp} < P_I$ の関係があり、構造と圧電性との密接な関係がよく理解できる。

PVDF フィルムの圧電定数を高めることは工業的にも重要である。それには(6)式の種々の因子を変えることが必要であるが、中でも b 軸配向度 χ が最もコントロールしやすいであろう。不安定状態にある試料に分極処理を施す、例えば、延伸と同時にコロナ分極する方法により^{35)~37)}、最高 4×10^{-11} C/N の d_{31}^M 値が深田ら、および宮田らによって得られている。不安定構造から安定構造への移行過程で b 軸配向の起こりやすい状態になっていることを利用したものと考えられている³⁶⁾。

第1表

	PVDF	水晶	PZT
圧電ひずみ定数 $d(\times 10^{-11}$ C/N)	2	0.2	9.4
誘電率 ϵ/ϵ_0	13	4.5	730
弾性率 c (GPa)	3	77.2	72
電気機械結合定数 k (%)	10	10	31
音響インピーダンス ($\times 10^6$ kg/m ² sec)	2.3	14.3	23.2

4. PVDF 圧電フィルムの応用および他の 物性との機能的結合

PVDF フィルムの圧電特性を無機圧電素子の水晶および PZT セラミックと比較すると上表のようになる³⁸⁾。

PVDF 圧電フィルムはスピーカー、マイクロホンなど電気音響変換素子あるいは圧力変換素子などに利用されているが、大面積の自由な形状に成形加工できる、力学的衝撃に耐えうる、可とう性があるなど高分子特有の性質を生かし、従来より融通のきく、しかも安価な応用法が考案されている。イギリス、フランス、スイスの各国では電話器の炭素粒の代わりとして実用化が検討されている由である。PVDF 圧電膜で注目すべき点は音響インピーダンスが水の固有インピーダンス 1.4×10^6 kg/m²sec に近いことである。音響インピーダンスとは膜を振動させた時に発生する音波エネルギーの大きさの目安を与えるものであるが、振動膜と媒質とのインピーダンス差が小さいほど媒質中への音波伝達が効率よく行なわれる。PVDF 圧電膜は発生した音波エネルギーの約 50% を水中発振させることができ、セラミックに比べ約 10 倍も高い³⁾。しかも耐水性は抜群である。これらの特徴を生かし、現在最も有望視されているのは水中聴音器など水中での応用法および胎児の心音検知器など医学面での応用法である。電気機械結合定数 k (電気エネルギー E_e と機械エネルギー E_m の変換程度を表わすもので、 $k=\sqrt{E_m/E_e}=\sqrt{d^2c/\epsilon}$ と定義される) はセラミックに比べるとまだ小さいが、先に述べたような試みによって改良する余地は十分にあらう。フッ化ビニリデンとトリフルオロエチレンの共重合体は無配向試料でも分極処理によって約 0.5×10^{-11} C/N の圧電効果を与え、これらの点に対して有望視されている³⁹⁾。

PVDF 圧電体はポーリング温度以上に加熱すると圧電定数が大きく減少するため、高温での長時間使用に難点がある³⁾。そのため耐熱性と圧電性を機能的に結合した熱的に安定な圧電素子の開発が望まれる。例えば、Nomex (ポリメタフェニレンイソフタルアミド)

は消防服などに用いられている耐熱性繊維であるが、極性結晶構造をとり圧電効果を持つことが予想され⁴⁰⁾、現実に観測された⁴¹⁾。 $d_{31}^M \approx 3 \times 10^{-18}$ C/Nと圧電効果そのものは小さいが、室温から 200°C まで安定で、上記の観点から注目されている。また C—C≡N 双極子を分子構造中に含むビニリデンシアナイド系共重合体は 175°C の T_g 以下で $d_{31}^M \approx 1.1 \times 10^{-11}$ C/N の熱的に安定な圧電体であることが見いだされ、今後の発展が期待される⁴²⁾。

文 献

- 1) E. Fukada: *Adv. Biophys.*, **6**, 121 (1974)
- 2) H. Kawai: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **8**, 975 (1969)
- 3) H. Sussner, K. Dransfeld: *Coll. Polym. Sci.*, **257**, 591 (1979); 村山直広, 佐々木徹, 田村雅彦, 大東弘二, 北山豊樹: 応用物理, **46**, 705 (1977)
- 4) R. Hasegawa, Y. Takahashi, Y. Chatani, H. Tadokoro: *Polym. J.*, **3**, 600 (1972)
- 5) R. G. Kepler, R. A. Anderson: *J. Appl. Phys.*, **49**, 1232 (1978)
- 6) N. Takahashi, A. Odajima: *Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn.*, **21**, 141 (1979); 高分子学会予稿集, **23**, 1966 (1979)
- 7) D. Naegle, D. Y. Yoon: *Appl. Phys. Lett.*, **33**, 132 (1978); 高橋哲郎, 伊達宗宏, 深田栄一: 高分子学会予稿集, **29**, 529 (1980)
- 8) G. T. Davis, J. E. McKinney, M. G. Broadhurst, S. C. Roth: *J. Appl. Phys.*, **49**, 4998 (1978)
- 9) D. K. DasGupta, K. Doughty: *J. Appl. Phys.*, **49**, 4601 (1978)
- 10) P. D. Southgate: *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 250 (1976)
- 11) G. R. Davies, H. Singh: *Polymer*, **20**, 772 (1979); 高橋伸幸, 沢渡隆範, 小田島晟, 中村謙一, 村山直広: 高分子学会予稿集, **28**, 1966 (1979)
- 12) B. A. Newman, C. H. Yoon, K. D. Pae, J. I. Scheinbeim: *J. Appl. Phys.*, **50**, 6095 (1979)
- 13) Y. Takahashi, H. Tadokoro: *Macromolecules*, in press
- 14) S. Weinhold, M. H. Litt, J. B. Lando: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **17**, 585 (1979)
- 15) N. C. Banik, F. P. Boyle, T. T. Sluckin, P. L. Taylor, S. K. Tripathy, A. J. Hopfinger: *J. Chem. Phys.*, **72**, 3191 (1980); *Macromolecules*, **12**, 1015 (1979)
- 16) R. Hayakawa, Y. Wada: *Adv. Polym. Sci.*, **11**, 1 (1973)
- 17) Y. Wada, R. Hayakawa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **15**, 2041 (1976)
- 18) K. Tashiro, M. Kobayashi, H. Tadokoro, E. Fukada: *Macromolecules*, **13**, 691 (1980)
- 19) 高橋伸幸, 小田島晟, 中村謙一, 村山直広: 高分子学会予稿集, **27**, 364 (1978); 高分子電気物性シンポジウム, 東京 (1977) p. 3
- 20) R. Hayakawa, Y. Wada: *Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn.*, **19**, 321 (1976)
- 21) G. Pfister, M. Abkowitz, R. G. Crystal: *J. Appl. Phys.*, **44**, 2064 (1973)
- 22) N. Murayama, T. Oikawa, T. Katto, K. Nakamura: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 1033 (1975)
- 23) J. I. Scheinbeim, K. T. Chung, K. D. Pae, B. A. Newman: *J. Appl. Phys.*, **50**, 6101 (1979)
- 24) A. Odajima, N. Takahashi: *Symposium on Structure and Properties of Piezoelectric Polymers*, 札幌 (1980)
- 25) T. T. Wang: *J. Appl. Phys.*, **50**, 6091 (1979)
- 26) 田坂 茂, 吉川雅人, 宮田清蔵: 高分子学会予稿集, **23**, 1778 (1979)
- 27) T. Furukawa, J. Aiba, E. Fukada: *J. Appl. Phys.*, **50**, 3615 (1979)
- 28) H. Ohigashi: *J. Appl. Phys.*, **47**, 949 (1976)
- 29) N. Murayama: *J. Polym. Sci., Polym. Phys., Ed.*, **13**, 929 (1975)
- 30) H. Sussner, K. Dransfeld: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 529 (1978)
- 31) 高橋伸幸, 石橋輝雄, 小田島晟: 高分子学会予稿集, **27**, 1788 (1978)
- 32) M. Latour: *J. Electrostat.*, **2**, 241 (1976)
- 33) B. Stoll: *Koll. Z.-Z. Polym.*, **256**, 521 (1978)
- 34) 中村謙一, 寺本嘉吉, 庄司益宏, 村山直広: 高分子学会予稿集, **28**, 1782 (1979)
- 35) 五宝友哉, 古川猛夫, 伊達宗宏, 高松俊昭, 深田栄一: 高分子学会予稿集, **28**, 447 (1979)
- 36) 白石克己, 村上和朋, 田坂 茂, 宮田清蔵: 高分子学会予稿集, **29**, 522, 523 (1980)
- 37) 松重和美, 田頭克春, 今田 哲, 竹村哲男: 高分子学会予稿集, **29**, 526 (1979)
- 38) E. Fukada: *1979 Proc. 2nd Meeting. Ferroelectric Materials and Their Applications*, I-1 (1979)
- 39) 八木俊治, 東畑好秀, 佐古純一, 建元正祥: 日本学術振興会情報科学用有機材料第 142 委員会, 第 14 回研究会資料, 東京 (1979)
- 40) H. Kakida, Y. Chatani, H. Tadokoro: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 427 (1976)
- 41) K. Kato, T. Furukawa, E. Fukada, H. Tadokoro: *Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn.*, **22**, 343 (1979)
- 42) 吉川雅人, 田坂 茂, 宮田清蔵, 高 武南: 高分子学会予稿集, **29**, 524 (1980)
- 43) W. W. Doll, J. B. Lando: *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B4**, 897 (1970)
- 44) S. Osaki, Y. Ishida: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 1071 (1975)
- 45) W. M. Prest, Jr., D. J. Luca: *J. Appl. Phys.*, **46**, 4136 (1975)
- 46) R. Hasegawa, M. Kobayashi, H. Tadokoro: *Polym. J.*, **3**, 591 (1972)
- 47) K. Matsushige, T. Takemura: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 921 (1978)
- 48) J. Scheinbeim, C. Nakafuku, B. A. Newman, K. D. Pae: *J. Appl. Phys.*, **50**, 4399 (1979)