

高分子強誘電体と熱分析

田坂 茂*

昭和62年10月19日受理

Thermal Analysis of Ferroelectric Polymers

Shigeru Tasaka

Thermal properties of ferroelectric polymers, such as poly (vinylidene fluoride), vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymers and amorphous vinylidene cyanide polymers were reviewed on the basis of the data from differential scanning calorimetry. The effect of cohesive force between polar molecular chains on ferroelectric transition was discussed from the results of DSC. Moreover, it was pointed out that all the polymers in paraelectric phase showed a liquid-crystal like structure.

1. はじめに

強誘電性とは、物質に自発分極が存在し、これが外部電界で反転できるような性質と定義され、BaTiO₃のような無機極性結晶やいくつかの有機極性結晶にこの現象が観測されている。高分子の強誘電性の研究は、1969年河合の圧電性高分子の発見に端を発し¹⁾、1979年八木ら²⁾、および古川ら³⁾のフッ化ビニリデントリフルオロエチレン共重合体における誘電異常によって強誘電性が確認された。その後構造および物性が測定され、ようやくその本質が明かになってきた。このような強誘電性高分子は、圧電材料、メモリー材料、光学材料としてすでに実用化しているものもあり、機能材料の一つとして注目されている。しかしながら高分子が複雑な高次構造となっているため、細部には多くの問題点が残されている。

本主題である高分子強誘電体の熱的性質は、通常の結晶性高分子の熱的性質と強誘電体の熱的性質の両者が複合したものと考えればよい。したがって、主に融点と強誘電転移点（キュリー点）の挙動が注目される。しかし非晶の性質や役割を無視することもできない。ガラス転移点以下の温度における非晶性高分子の双極子配向の問題は、強誘電性の問題とは無関係であるかのようなが、たとえば極性高分子のシアン化ビニリデン系共重合体等

については、非晶でありながら結晶のような双極子相互作用が見出されている⁴⁾。したがって結晶・非晶の問題と同時に、一次元の極性鎖をもつ分子の性質として統一的な見地からも考えられよう。

高分子強誘電体の電気的性質、構造については、多くの総説で詳細に紹介されているので^{5),6)}、本稿では省略する。熱的性質については、まだ分らない部分も多いが、この高分子独自の新しい性質もあり、これが逆に高分子結晶を考える上で多くの新しい知見を与えてくれると考えられるので、以下概説することにする。

2. フッ化ビニリデン系高分子の熱分析

フッ化ビニリデン系共重合体の特徴は、フッ素という電気陰性度の最も大きいハロゲン分子を含み、モノマー自身も大きな双極子モーメントを持っており、そのためポリマー結晶においてもその極性を反映した構造が現れる。更にフッ化ビニリデンといくつかのフッ素系モノマーの共重合体は、組成比によらずランダム共重合でありかつ結晶性が保持されている。このような特異な性質は、フッ素原子の電子が核に強く引き寄せられているため、Van der Waals半径は小さく（1.35 Å）で、水素の1.2 Åに近い。炭素との結合距離もCF=1.3 Åで、CH=1.1 Åに近い。したがってフッ素系モノマーとの共重合体とはポリフッ化ビニリデンの水素を若干量フッ素に置き換えたことになり、格子は乱れるが結晶を破壊するには至らない。これは、異種物質の混入により分子パッキングは乱れるが、結晶の凝集力がそれ以上大きいため本質的に構造が変わらないことを示している。さら

静岡大学工学部：浜松市城北3-5-1 〒432

Faculty of Technology, Shizuoka University, 3-5-1, Johoku, Hamamatsu-shi 432, Japan

に共重合の結果、CFの結合エネルギーが高いこと、HFのジッパー型脱離反応を抑制するため耐分解性、耐候性も賦与されている。

ポリフッ化ビニリデン (PVDF) は電気物性および構造解析からは、強誘電体としての必要条件を満足していた⁸⁾、しかし、キュリー点が存在しないことから強誘電体として受入れられず、共重合体においてはじめてその存在が確認された。あとで示すが、これはPVDFの凝集力の強さに関係している。

ここではまずこの共重合体の基本となるPVDFの結晶構造とその高次構造がどうなっているのかを示した後、PVDFおよびその共重合体の熱的性質を言及する。

2.1 PVDFとその共重合体の構造と特徴

ポリフッ化ビニリデン (PVDF) の結晶構造は、比較的自由度のある分子鎖のため現在までに5つもの結晶多型を有することがわかっている^{6,9)}、特に興味ある点として、これらの結晶中の一本の分子鎖に注目すると、すべての結晶多型とも、分子鎖と直角方向に極性がある事、すなわち鎖として極性構造が安定となっていることである。PVDFではTGTG'のコンフォメーションが最も安定、次にTTTGTTG'とトランス鎖が安定であり、これらはすべて極性である。従って、電場中でこれらの結晶分子鎖が回転できれば、強誘電または反強誘電体になりうる。

強誘電性の起因として双極子自身による局所場の重要

性すなわちクーロン力による遠距離相互作用が古くから指摘されているが、計算によるとこのフッ化ビニリデン結晶では非常に小さいことより⁷⁾、双極子の相互作用だけでなく鎖のコンフォメーションやパッキング (Van der Waals 力) が重要な因子になっている。

実際通常メルトキャストで得られる α 型 (2/1ラセン = TGTG') は一本の鎖としては極性であるが結晶としてパッキングしたときは非極性である。しかし高電界 (通常の強誘電体に加えられる電界の10倍以上高い電界) を印加すると極性鎖の反転が起こり極性 α 型となる。この結晶は準安定相で、さらに電界強度を上げると極性の β 型に変化する。

このような電界誘起結晶転移は分子鎖全体の回転と分子内のコンフォメーション変化に基づき生ずるが、前の例にあるように分子鎖全体の回転、すなわちVan der Waals 力と電場の相互作用のほうがより容易に起こる。従っていかに分子鎖間の回転ポテンシャルを低下させるかが強誘電性発現の鍵となる。

Table 1にポリフッ化ビニリデン系高分子の結晶構造と鎖のコンフォメーション、融点、融解エンタルピー等を示した。ここで比較のためポリエチレンとポリテトラフルオロエチレンのデータも併せてある。ポリエチレンはトランス構造で平面ジグザグであるが、PVDFはフッ素の効果により平面からすこしずれた形になっている。一方PTrFEについては3/1ラセンのコンフォメーション

Table 1 Thermal properties of various polymers.

polymer	conformation	T_m (°C)	ΔH_m (kJ/mol)	ΔS_m (J/deg·mol)
PE	(TT)	142	4.00	19.4
PVDF	$\alpha, \alpha\beta$ (TGT \bar{G})	210	5.85-6.69	12.1-13.8
	β (TT)			
	δ (TTTGTTG \bar{G})			
P(VDF-TFE) TFE: 0.2	β (TT)	143	5.85	13.4
P(VDF-TrFE) TrFE: 0.25	β (TT)	149 ($T_c = 128$)	2.34 ($\Delta H_c = 3.76$)	5.85 ($\Delta S_c = 8.78$)
P(TrFE)	3/1 helix	210	5.43-6.27	11.3-12.9
P(TFE)	13/6 or 15/7 helix TT (under high pressure)	327	5.73	9.6

TFE: tetrafluoroethylene

TrFE: trifluoroethylene

ンが安定であり、これは一本の鎖として無極性である¹¹⁾。PTFEでは高圧下では平面ジグザグ、常圧下では19°C以下で13/6ラセン、19°C以上で15/7ラセンとなり無極性である^{12,13)}。したがって、TFEやTrFEとVDFを共重合させると、鎖の平面性や極性を制御することができる。

実際、適度の共重合によりTG TG' が安定であったPVDFがトランス構造が安定になる。しかしながら多量の共重合は逆に鎖のねじれを生じさせ結晶化度を低下させたり、他の結晶へ転移させる。

またここに示した全ての高分子 (PT_rFEを除く) が結晶化条件等は異なるが、伸び切り鎖結晶 (ECC) に近い構造を持つことができるのは大変興味深い。ポリエチレンにおいては、このECCが高圧下の六方晶 (液晶) 相で容易に形成することが明らかになっている。ポリフッ化ビニリデン系においても、高圧下または常圧融点直下の熱処理で、100~300 nm 程度のバンド構造を観測することができる。

Fig. 1 に 270°C, 5 Kbr で高圧結晶化したP (VDF-TFE) (80:20mol%) の電顕写真を示した¹⁰⁾。150 nm 程度のバンド構造が観測されるが、ポリエチレン (100 nm~数μm) とは異なりそれ以上のものは見いだせない。分子量は数万であることから条件によっては、1ミクロン程度のものがあるかもしれない。ここでは観測できなかった。しかしいずれにせよ融点近傍 (高圧下) においてポリエチレンと同様な分子鎖間の相互作用の少ない液晶的構造が存在する可能性もある。常圧ではキュリー点を示さないこの試料も、高圧下では分子内のコンフォメーションが変化するか、分子間の変化で極性が消失する可能性、すなわちキュリー点の存在が示唆される。なお、常圧下でも Lovinger らはこの共重合体 (組成は異なる) の結晶化時に誘電異常、発熱過程を観測している。

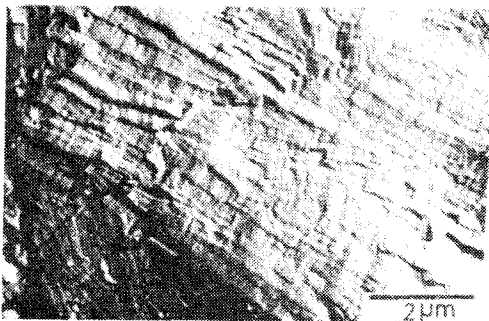


Fig. 1 Electron micrograph of fractured surface of the P (VDF-TFE) crystallized at 270°C (5 kbar)⁴⁾.

次に Table 1 の融点の変化に注目すると、共重合により融点が低下している。これは共重合によるエントロピー効果と鎖のパッキング等にもなうエンタルピーの効果の両者の寄与によるものと考えられる。

Fig. 2 に PVDF に フッ素系モノマー (TFE, T_rFE, hexafluoropropylene, hexafluoroacetone) をランダム共重合させたときのβ型結晶の(110, 200)面の格子定数と、単位モノマーあたりのVan der Waals 体積の増加を示している¹⁵⁾。すなわち、分子体積の大きなモノマーの導入により、結晶の体積は膨張する。格子定数が約8%膨張したところで曲線がなくなるのは非晶化してしまうためである。Van Krevelen らによれば¹³⁾、高分子の結晶と非晶の比容差は経験則より約15%である。共重合にとまなうc軸方向の膨張がないとすれば、上のa, b軸方向の格子定数の変化の2倍が体積膨張の割合となる。この値8×2=16%は、結晶・非晶の体積差と考えられ、高分子が結晶性から非晶性になる限界値と言える。従ってPVDFは、共重合によって結晶から非晶に近い状態まで連続的に制御できることになる。もちろん、格子ひずみの大きいところでは非晶の割合が多くなる。

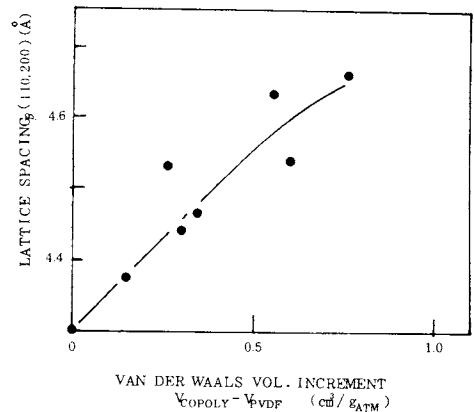


Fig. 2 Plots of lattice spacing and Van der Waals Volume increment for VDF copolymers¹⁵⁾.

Fig. 3 に P (VDF-T_rFE) の各モル比に対するDSC 曲線を示すと同時に、結晶内双極子の配向の変化を示した^{21,16)}。この双極子一つがCF双極子に対応するわけではないが、それに対応する値と考えられる。まずある方向に向いた双極子の集合体 (結晶) がある。これがキュリー点 (T_c) における吸熱ピークを境に極性構造が乱れ、強誘電-常誘電転移を生じる。そして2番目のピークで融解 (融点) し液体となる。融点とキュリー点の間では固体であるが、このような高分子の場合、乱れた構造を

含み、かつ鎖の自由度が非常に大きい状態にある。
 キュリー点は、この熱分析、X線、誘電率の不連続性、そしてこれらには熱履歴があり、冷却時の転移点は加熱

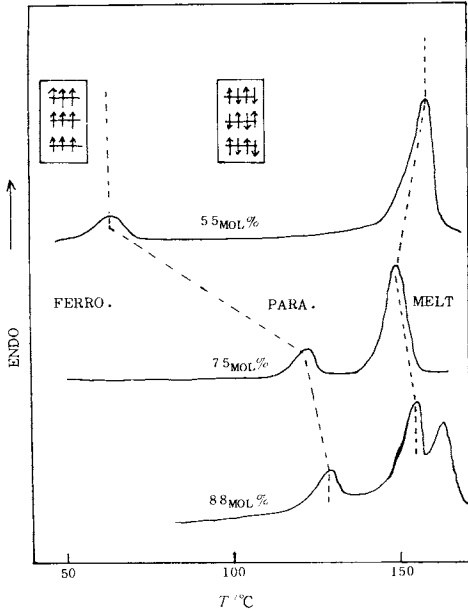


Fig. 3 DSC curves and schematic states of P(VDF-TrFE)^{2), 16)}.

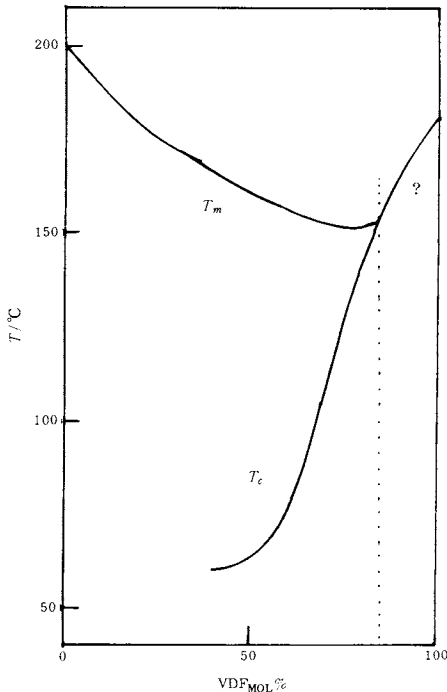


Fig. 4 Phase diagram of P(VDF-TrFE)^{2), 16)}.

時の転移点から低温にシフトすることから一次転移と考えられている。このキュリー点は共重合組成比によって大きく変化する。

Fig. 4 にフッ化ビニリデン (VDF) とトリフルオロエチレン (TrFE) 共重合体 β 結晶の相転移点と融点の組成依存性を示した^{2), 16)}。PVDF および 82 mol% 以上の試料では β 結晶だけでなく、 α 型や γ 型を含み相転移と融点を区別できなかったり一定しないが、82 mol% 以下の共重合体では両者がはっきり分れ一定の傾向を示す。とくに 50 mol% 以上のもので熱履歴が顕著である。したがってこのような試料では、フィルム作製条件によっては準安定状態で凍結するため、電気的性質が大きく変化したり、測定中構造が変化したりする。

現在までのところ、DSC で相転移がはっきり示される高分子は、P(VDF-TrFE) のみであるが、まえに示したように、ある P(VDF-TrFE) については DSC 曲線で昇温時には T_c が観測されないが、結晶化時のみ観測される。

2.2 熱処理、延伸と強誘電転移¹⁶⁾

P(VDF-TrFE) を熱処理、延伸すると、転移点 (T_c) は大きく変化する。 T_c 以下の温度の熱処理では、若干の結晶化度の増大を与えるが大きな変化はない。しかし T_c 以上 T_m 以下の温度で熱処理すると、結晶化度は急激に増大する。これは、X線からも明かである。しかし、この熱処理試料を延伸したり、ローラーでつぶすと、結晶化度は低下してしまう。さらに延伸した試料を $T_c \sim T_m$ でゆっくり熱処理すると、フィルム表面から単結晶に近い大きな結晶が析出してくる^{19), 20)}。大きいものでは数ミクロンに達し、このような単結晶は、従来の fold 結晶の成長機構とは異なる可能性がある。実際もし fold 結晶の機構に従えば、急冷・除冷等、結晶化条件を変えることで fold の厚さが変わり、それに伴い融点も大きく変化するはずであるが¹⁸⁾。この共重合体ではこれが小さい。すなわち結晶化時には、必ず滑り拡散の容易な六方晶の常誘電相を通過するため、ここで fold 結晶でなく伸び切り鎖に近い結晶が形成するのだろう²¹⁾。これは先に示したポリエチレンにおける高圧結晶化の類似の現象である。

Fig. 5 に大東らの示した熱処理による単結晶生成の模式図を示す^{19), 20)}。かなり長時間熱処理した試料では 100 nm 近いラメラが成長する。ここで重要なことは、fold と分子末端がどのようになっているかということである。たぶん ECC に近い構造で、fold は少なく、自由体積の大きい分子末端も結晶中に含まれているのだろう。さらに T_c 以上では液晶に近く、そのため鎖方向の平進自由度は大きくフィルム表面でさえ独立に結晶成長でき

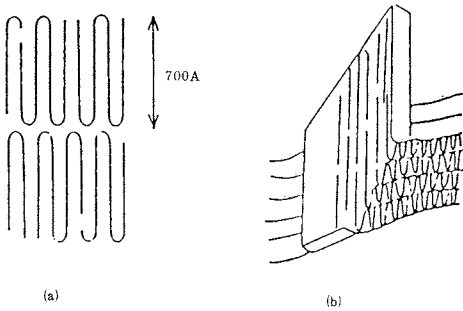


Fig. 5 (a) Crystalline lamella of P(VDF-TrFE)
(b) Single crystal on the lamellae in drawn P(VDF-TrFE) film^{19),20)}.

るのである。

このような T_c と T_m の間の熱処理の結果、結晶の増加により、DSCにおける転移点の吸熱量は増大し、ピークもシャープになる。強誘電転移がトランス構造からゴーシュの多い非極性構造への転移であることから、熱処理は良いトランス構造の結晶を増加させたことになる。一方 P(VDF-TrFE) の熱処理においては、 T_c がほとんど融点に近いため、P(VDF-TrFE) とは処理条件が異なるが、顕著な結晶化度の増加を示す。しかし、X線では結晶の質の向上は小さい。むしろ強制的に非晶質の鎖（不均一構造）を結晶が取り込むため、かえって格子が膨脹するという結果になっている¹⁰⁾。このことから P(VDF-TrFE) と他の VDF 共重合体とでは、かなり状況が異なっているようである。

2.3 電界の効果

電界を印加する（ポーリングする）と T_c のピークは著しく増大する。Fig. 6 に大東らの行った熱処理試料の電界印加前後における DSC 曲線を示す¹⁶⁾。電界によって生ずる構造変化は、1) 分域構造の双極子の回転による単分域化、2) 部分的コンフォメーションの変化（ゴーシュからトランスへ）、3) 結晶化、4) 非晶化等がある。このうちここで起こったことは、1~3) であり特に融解ピークの大きさがそれほど大きくならないことから、1~2 とこれに伴うディフェクトの減少によるのであろう。すなわち、強誘電結晶は電気的エネルギーを最小にするため分域構造を作り、PVDF の場合、擬六方晶構造に基づく 60° 分域構造になる。しかしこのドメインは非常に小さく、おそらく数十~100 nm 程度であろう。これが単分域化により、実質的に結晶粒は大きくなり、ドメイン境界にあったコンフォメーションの不規則部分がなくなる。したがって見かけ上単結晶の性質に近づいたのだと考えられる。一方この試料に歪を加えると、転移のピークが小さくなりかつ低温に移動してしまう。これは歪により分域が壊れたためである。

以上の熱処理等の結果及び Table 1 で示した P(VDF-TrFE) の転移点における吸熱量と融点における吸熱量の和が（結晶化度で補正）転移を示さない PVDF、P(VDF-TrFE) の融点の値とはほぼ一致すること等から Fig. 7 のようなエンタルピーの図を書くことができる。これによれば、PVDF 等は融解まで低いエンタルピーの状態にあるが、P(VDF-TrFE) では初めから高い状態にあり T_c でまずエントロピー（エンタルピー）の高い状態すなわち常誘電相を経て融解状態へ移る。これを $T_c \sim T_m$ で熱処理を行うとベースの状態が下がる。ただしこの場合、主な変化は結晶化度であるため全体の ΔH

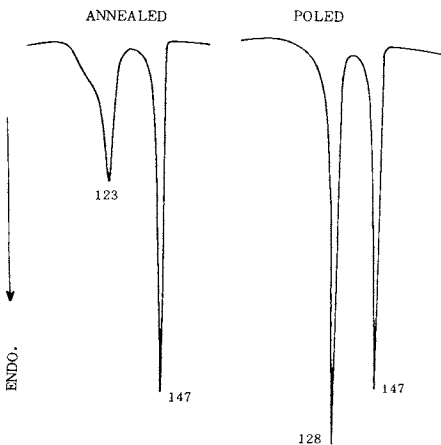


Fig. 6 DSC curves of annealed and poled P(VDF-TrFE)¹⁶⁾. VDF : 0.75

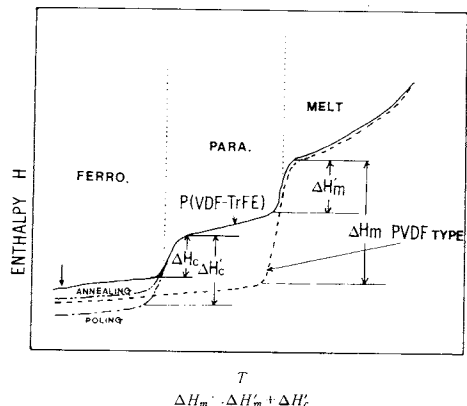


Fig. 7 Schematic diagram of enthalpy changes for P(VDF-TrFE) and PVDF.

も変化する。また、電場印加の場合は T_c 以下の状態が大きく変わることになる。

2-4 高分子ブレンドの効果²²⁾

PVDFとポリメチルメタクリレート (PMMA) は非常に相溶性の良い系であることは知られているが、VDF共重合体についても同様である。PMMAの若干の添加はVDF共重合体の結晶化度の低下を招来し、さらにガラス転移温度を大幅に変化させる。

Fig. 8にVDF (78.5 mol %) - TrFE (21.5 mol %) 共重合体とPMMAのブレンド物のDSC曲線を示す。相溶系ゆえ、約40 wt % PMMAを加えると完全に非晶化してしまう。結晶が存在するような部分でもPMMAの量に応じ融点降下現象を示し、融点は数度低下する。

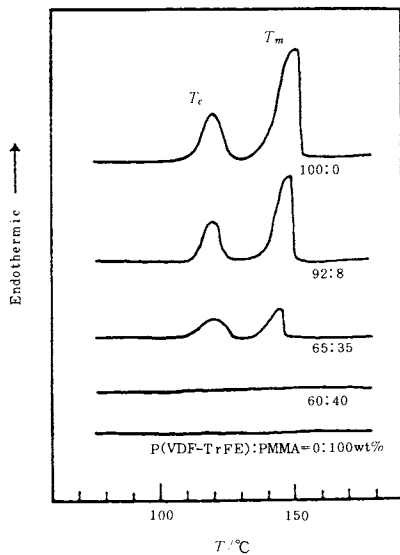


Fig. 8 DSC curves of P(VDF-TrFE), PMMA and some of their blends obtained at the heating rate of 20°C/min²²⁾.

しかし相転移点温度 (T_c) は殆ど変化しない。(Fig. 9) さらに結晶融解ピークはPMMAの添加とともに著しく低下するのに、 T_c のピークの低下は少ない。田代らの方法により²³⁾、IRで結晶中のトランス、ゴーシュ分率を測定した結果、ブレンド物の結晶中にはトランス構造が多いことがわかった。PVDFが極性溶媒中ではトランス構造を取りやすくこれが結晶構造にも反映されることから、極性で相互作用の強いPMMAのなかでVDF共重合体が結晶化し、トランス構造を取ることも十分考えられる。また、 T_c のピーク温度が変化しないのは、恐らくこの転移が固相転移で分子のモビリティが小さい領域すなわち独立した結晶内部で生じるためであろう。

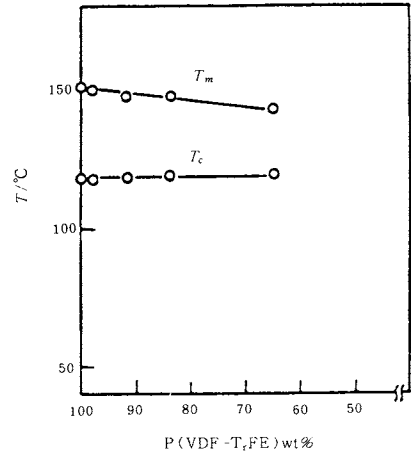


Fig. 9 Dependences of melting point (T_m) and Curie point (T_c) of P(VDF-TrFE)/PMMA blends on the weight fraction of P(VDF-TrFE)²²⁾.

3. ビニリデンシアナイド系共重合体の熱的性質

T_c を示さなくとも自発分極が電場で反転すれば強誘電体と定義できる。この定義に従えば非晶性のビニリデンシアナイド (VDCN) 系共重合体も、 T_g 近傍で分極反転を示しこれが安定であれば『強誘電体的』高分子と言えよう²⁴⁾。この高分子は最近²⁵⁾、通常非晶性高分子とは異なることがわかってきたので以下に紹介する。

VDCNは単独重合もするが生成物は不安定で空気中で分解してしまう。しかしドナー性のモノマーとの共重合では、VDCNがアクセプターとして作用する電荷移動重合となり、安定な完全交互共重合体を生成する。たとえば酢酸ビニルとの共重合体の構造は、酢酸ビニルのタクチシティだけに注目すると、単独のラジカル重合と同様アタクチックである。ところが、VDCNは主鎖に対して対称でありTTコンフォメーションの分率が多くなっていることから、双極子の向きは比較的揃っている²⁶⁾、²⁸⁾。したがって一本の鎖として秩序部分と無秩序部分が交互に結び付いた構造が形成される。これは結果としてシアノ基の強い静電相互作用を緩和させる効果を持っている。

酢酸ビニルのようなビニルエーテルとの共重合体の特徴としては、非晶性でありながら、 T_g から50~60°C下でも高電界を印加すればある程度双極子配向をさせることができること、そして T_g 以下で熱処理すると非常に大きなエンタルピー緩和を示すことである。これら2つの現象は相互に関係しており、たとえば十分な熱処理は、双極子回転を阻害することがわかっている。

Fig. 10にビニリデンシアナイド・ビニルアセテート P (VDCN-VAc) の 160°C 熱処理にともなう DSC 曲線の変化を示す²⁷⁾。比較的単時間で顕著なエンタルピー緩和を示すが、これは熱処理前の状態によっても大きく変化する。たとえばキャスト溶媒の種類で挙動が大きく異なる。極性溶媒の中でもジメチルスルホキシドからキャストしたものが、もっとも顕著な効果が示される。

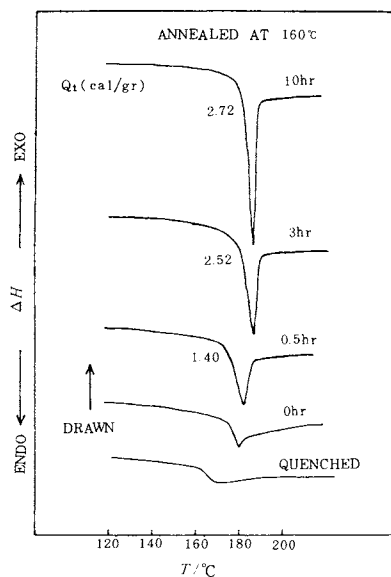


Fig. 10 DSC curves of P(VDCN-VAc) annealed for various times, at 160°C and subsequently programmed at 20°C/mm²⁷⁾.

一方モノマーとして、バルキーな構造のビニルピバレート等を用いた場合、エンタルピー緩和の効果は非常に大きく、殆ど熱処理をしなくとも T_g のところに吸熱ピークが観測される。熱処理後のこの吸熱量は 5~6 cal/g と通常の10倍以上となる。もちろん急冷すれば急熱ピークはきえる。さらに特異な現象として、X線回折に非晶ハローとは異なる回折が観測される。この回折は、面間隔で 9~13 Å で、延伸試料では赤道上に集中することから分子鎖間の秩序であることは明らかである。しかし熱処理とともに回折強度が増大すること、また T_g 以上ではこの強度が減少すること等、結晶とも非晶ともいえない挙動が示される。

一般に非晶性高分子はかなりの短距離秩序を有しているが、これはミクロな意味での液晶までで、通常の液晶までの秩序を持っていない。しかしこの共重合体においては、交互重合による鎖の均一性、静電的相互作用の結果、かなりの秩序をもっているのだろう。しかし、高次

の秩序ゆえ、構造的に弱く、 T_g におけるセグメントのミクロブラウン運動程度でこわれてしまう。したがって、この高分子のエンタルピー緩和はこの高次の秩序化と関係があると思われる。詳細については、これからの検討課題である。

以上、強誘電性高分子の熱的性質を述べてきたが、結局、一本の鎖内および鎖間の分子運動つまり熱運動と電気的エネルギーの微妙なバランスにより強誘電性が決定されると考えられる。ここで特に液晶的構造が分子鎖中の双極子の回転に重要な役割をもっていると思われる。

これらの知見から新しい強誘電性高分子が設計、合成され、この分野がさらに発展することを切に願うものである。

文 献

- 1) H. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **8**, 975 (1969).
- 2) T. Yagi, M. Takemoto and J. Sako, *Polym. J.* **12**, 209 (1980).
- 3) T. Furukawa, M. Date, E. Fukada, Y. Tajitsu and A. Chiba, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, L109 (1980).
- 4) S. Tasaka, N. Inagaki and S. Miyata, *Polym. Pre* **37**, (1987).
- 5) 古川猛夫, 応用物理 **53**, 752 (1984).
- 6) 小田島晟, 田代孝二, 日本結晶学会誌 **26**, 103 (1984).
- 7) R. Al-Jishi and P. L. Taylor, *J. Appl. Phys.* **57**, 903 (1985).
- 8) R. Hasegawa, Y. Takahashi, Y. Chatani and H. Tadokoro, *Polym. J.* **3**, 600 (1972).
- 9) T. Yamamoto et al, *Jpn. J. Appl. Phys.* **16**, 1891 (1977).
- 10) S. Tasaka and S. Miyata, *J. Appl. Phys.* **57**, 906 (1985).
- 11) G. T. Davis, T. Furukawa, A. J. Lovinger and M. G. Broadhurst, *Macromolecules* **15**, 329 (1982).
- 12) C. W. Bunn and E. R. Howells, *Nature* **174**, 549 (1954).
- 13) E. S. Clark and L. T. Muus, *Z. Kryst.* **117**, 119 (1962).
- 14) H. D. Flank, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **10**, 1799 (1972).
- 15) 田坂 茂, 学振第 142 委員会第33回研究会資料.
- 16) K. Koga and H. Ohigashi, *J. Appl. Phys.* **59**, 2142 (1986).
- 17) D. W. Van Krevelen and P. J. Holtzyer, *J. Appl. Polym. Sci.* **13**, 871 (1969).
- 18) H. Hoffman and J. Week, *J. Res. Natl. Bur. Stand* **66**, 13 (1962).

- 19) S. Akama, K. Koga and H. Ohigashi, *Polym. Prepr. Jpn.* **35**, 3520 (1986).
- 20) S. Akama, K. Koga and H. Ohigashi, *Polym. Prepr. Jpn.* **36**, 927 (1987).
- 21) T. Koizumi, M. Hikosaka, T. Seto, S. Akama and H. Ohigashi, *Polym. Prepr. Jpn.* **36**, 928 (1987).
- 22) 齊藤一夫, 田坂茂, 宮田清蔵, 趙庸成, 中條利一郎, 日化誌 **1985**, 1909.
- 23) K. Tashiro and M. Kobayashi, *Polym. Prepr. Jpn.* **33**, 2603 (1984).
- 24) S. Tasaka, K. Miyasato, M. Yoshikawa, S. Miyata and M. Ko, *Ferroelectrics*, **57**, 267 (1984).
- 25) S. Tasaka, T. Okutani and S. Miyata, *Polym. Prepr. Jpn.* **36**, 1064 (1987).
- 26) Y. S. Jo, Y. Inoue, R. Chujo, K. Saito and S. Miyata, *Macromolecules* **18**, 1850 (1985).
- 27) Y. S. Jo, S. Tasaka and S. Miyata, *Sen-i Gakkaishi* **39**, 451 (1983).
- 28) Y. S. Jo, Y. Maruyama, Y. Inoue, R. Chujo, S. Tasaka and S. Miyata, *Polym. J.* **19**, 769 (1987).

日本熱測定学会編

熱分析の基礎と応用

——生物からセラミックスまで、その多彩な展開——

B 5 版 200頁

定価 ¥3,500(送料共)

学会初めての試みとして、100余名におよぶ会員の協力を得て、本書“熱測定の基礎と応用”を編纂した。わかりやすい熱分析の入門書を求める初心者の希望にそったことと、あまりにも広がった熱分析を概観しようとする専門家の要望にこたえるためである。

特長

1. 熱分析の原理、基礎技法、解析法、具体的応用例が一目でわかる構成
2. 一項目1頁、または2頁の短い、しかし要を得た記述
3. 107項目におよぶ具体的測定例
4. 全項目についている参照項目による相互関連性
5. 計算に必要な数値を網羅した付録
6. 目次、参照項目、索引を活用すれば、希望する情報をすぐ引きだせる大項目百科辞典方式

発行

科学技術社

〒113 東京都文京区湯島1-5-31 第一金森ビル
電話 03-815-8163 FAX. 03-815-8489