

(1998年6月1日受付・1998年10月11日受理)

## ポリL-乳酸の固有複屈折度

信州大学繊維学部 大越 豊・白井宏彦・  
後藤康夫・奈倉正宣

### Intrinsic Birefringence of Poly(L-lactic acid)

*Yutaka Ohkoshi, Hirohiko Shirai, Yasuo Gotoh and Masanobu Nagura*

Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University  
3-15-1 Tokida Ueda Nagano 386-8567 Japan

**Abstract** : The intrinsic birefringence value of Poly(L-lactic acid) was estimated experimentally for the drawn and annealed fiber, in which almost all of the crystals involved are the  $\alpha$ -form. The value 0.030 - 0.033 was obtained using Stein's formula by substituting the results of structural analysis for highly drawn and annealed samples. The extrapolated value 0.030 was also obtained by assuming the affine deformation. On the other hand, as the intrinsic birefringence value of the  $\alpha$ -form crystal,  $-0.013$  was also obtained by summation of bond polarizability using crystal structure data. The experimental value is more believable because the contribution of covalent bond alone was included in the calculation.

(Received 1 June, 1998 ; Accepted 11 October, 1998)

## 1. 緒 言

ポリL-乳酸(以下PLLA)は生分解性があり、分解して人体に無害なL-乳酸になるため、人工骨などの医用材料として注目されている。また同様に生分解性であるポリカプロラクトンと組み合わせた乳酸/カプロラクトン共重合体は柔軟かつ丈夫であり、手術用の分解性縫合糸として使用されている[1]。

PLLAの繊維化に関しては、乾式紡糸・熱延伸によって強靱な繊維を得る方法[2]、溶融紡糸法と溶液紡糸法の比較[3,4]、延伸・熱処理時の繊維構造・物性変化[3,5]などの報告が有る。

成形物の構造、特に繊維構造を評価するためには、分子配向は最も重要な因子の一つである。分子配向度は複屈折度によって評価できるが、このためには完全配向時の複屈折度すなわち固有複屈折度の値が必要になる。

PLLAの光学特性に関しては、特にその高い旋光性に注目した研究が多く、理論計算値と実測値との比較がなされている。これらの報文では複屈折度の測定結果も報告

されており、正の温度依存性を示し、室温で0.03程度に達するとされている[6,7,8]。

本研究では結晶構造を基に各結晶型についての固有複屈折度を算出するとともに、繊維についての実測値から推定し、比較・検討した。

## 2. 理 論

PLLAの結晶構造からBunnの方法[9]によって固有複屈折度を算出した。結晶格子に含まれるすべての結合について、結合方向に平行な単位ベクトルの $a$ 、 $b$ 、 $c$ 各結晶軸成分を $S_a$ 、 $S_b$ 、 $S_c$ 、軸方向および軸と垂直方向の結合分極率をそれぞれ $P_L$ 、 $P_T$ とすると、結晶各軸方向の屈折率は式1より計算できる。さらに式2から平均屈折率を、式3から $c$ 軸配向についての固有複屈折度を算出した。

$$\text{式1} \quad \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} = \frac{4\pi N \alpha_i}{3}, \quad \alpha_i = \sum_k (P_{Lk} - P_{Tk}) S_k^2 + P_{T0} \quad (i = a, b, c)$$

$$\text{式2} \quad \bar{n} = \sqrt{\frac{n_a^2 + n_b^2 + n_c^2}{3}}$$

$$\text{式 3 } \Delta n = n_c - \frac{n_a + n_b}{2}$$

PLLAは高結晶性であり、結晶構造には $\alpha$ 型と $\beta$ 型がある。通常の熱処理では $\alpha$ 型が得られるが、応力下で熱処理した場合には部分的に準安定な $\beta$ 型になる。いずれの結晶系も斜方晶であり、格子定数は $\alpha$ 型で $a=1.06\text{nm}$ ,  $b=0.61\text{nm}$ ,  $c=2.88\text{nm}$ ,  $\beta$ 型では $1.031\text{nm}$ ,  $1.821\text{nm}$ ,  $0.900\text{nm}$ である。 $\alpha$ 型が3/10ヘリックスなのに対して $\beta$ 型は1/3ヘリックスであり、 $\beta$ 型の方が多少伸びたらせんになっている[3]。結晶内での各原子の座標は表1の値[3]、結合分極率にはBunnの値[9]を使用した。結果を表2に示す。

Table 1 Atomic coordinates of PLLA crystals

|                                   | $\alpha$ -form/pm |        |       | $\beta$ -form/pm |        |       |
|-----------------------------------|-------------------|--------|-------|------------------|--------|-------|
|                                   | x                 | y      | z     | x                | y      | z     |
| O <sub>(ester)</sub>              | 0                 | -123.7 | 0     | 0                | -103.9 | 0     |
| C <sub><math>\alpha</math></sub>  | -92.1             | -109.9 | 111.8 | -88.4            | -90.3  | 115.5 |
| C                                 | -25.9             | -29.2  | 223.2 | -11.2            | -27.4  | 231.8 |
| O                                 | 91.0              | -24.5  | 245.8 | 102.3            | -50.6  | 259.3 |
| C <sub><math>\beta</math></sub>   | -128.7            | -247.5 | 164.7 | -138.9           | -227.5 | 156.9 |
| H <sub><math>\alpha</math></sub>  | -179.0            | -60.4  | 79.7  | -169.9           | -29.0  | 90.3  |
| H <sub><math>\beta 1</math></sub> | -214.1            | -282.8 | 114.9 | -198.7           | -267.4 | 80.3  |
| H <sub><math>\beta 2</math></sub> | -48.9             | -313.7 | 148.5 | -57.2            | -291.1 | 174.1 |
| H <sub><math>\beta 3</math></sub> | -148.5            | -241.2 | 267.6 | -195.7           | -219.0 | 244.9 |

Table 2 Calculated refractive indices

|             | $\alpha$ -form | $\beta$ -form |
|-------------|----------------|---------------|
| $n_a = n_b$ | 1.476          | 1.467         |
| $n_c$       | 1.463          | 1.467         |
| $\bar{n}$   | 1.472          | 1.467         |
| $\Delta n$  | -0.013         | 0.000         |

### 3. 実験

#### 3.1 試料

本研究ではグンゼ株式会社より提供された2種類のPLLA繊維(以下試料AおよびBと呼ぶ)を使用した。これらは溶融押出機のノズルから250°Cで押し出した後、なるべく無配向になるように自由落下させたもので、直径はいずれも約0.195mm、複屈折度は試料Aが0.0030、Bが0.00016である。

最適な延伸温度を決定するため、試料Aを手回し延伸機に取り付け、所定の温度のシリコンオイル中で3分間浸漬後、初長(20mm)の1%/sで延伸し、破断時の延伸倍率を測定した。結果を図1に示す。PLLA繊維はガラス転移

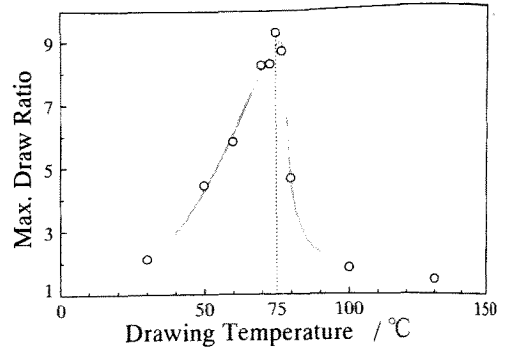


Fig. 1 Maximum draw ratio.

温度付近から低温結晶化温度付近(図2参照)までの温度範囲で良く伸び、75°C付近で延伸倍率が最大になることから、以下の試料はすべて75°Cで延伸した。

試料Aは初長の1%/sおよび初長の5%/sの速度で所定倍率まで延伸した。一方試料Bは、初長の5%/sの延伸速度で4倍に延伸した試料と、これをさらに延伸後の長さに対して5%/sで3倍に延伸した試料(総延伸倍率12倍)を作成した。いずれの試料も延伸終了後はただちに室温のシリコンオイル中で冷却した。

試料Bの未延伸繊維を細かく切ったもの、および12倍に二次延伸後針金に巻き付けて固定長の状態に保ったものについて、セイコー電子株式会社製示差走査熱量計(DSC 10)を用い、窒素雰囲気下で30°Cから250°Cまで昇温速度5°C/minでDSC測定を行った結果を図2に示す。未延伸試料では40°C付近にガラス転移点、80°C付近に低温結晶化、170°C付近に結晶融解ピークが観察された。また延伸後固

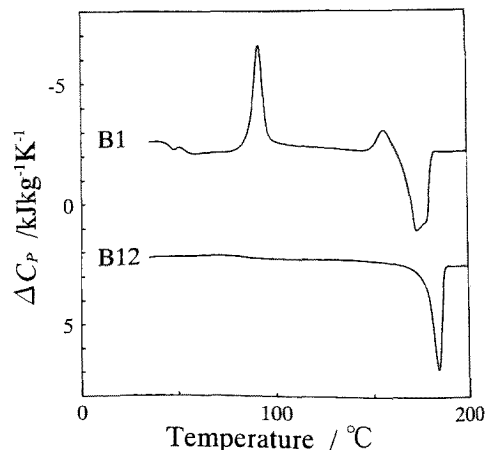


Fig. 2 DSC thermograms of unconstrained B1 and constrained B12 samples.

Table 3 Treatment conditions and structural parameters.

| Code   | Origin | Draw Ratio | Drawing Rate<br>× 100 s | Annealing Conditions                          | $\Delta n$<br>× 1000 | $X$<br>× 100 | $f_c(200)$<br>× 100 | $f_c(10010)$<br>× 100 |
|--------|--------|------------|-------------------------|---|----------------------|--------------|---------------------|-----------------------|
| A1     | A      | 1.0        | —                       | —   | 0.30                 |              |                     |                       |
| A1.5-1 | A      | 1.5        | 1                       | —   | 2.26                 |              |                     |                       |
| A2-1   | A      | 2.0        | 1                       | —   | 4.03                 |              |                     |                       |
| A3-1   | A      | 3.0        | 1                       | —   | 9.69                 |              |                     |                       |
| A5-1   | A      | 5.0        | 1                       | —   | 16.8                 |              |                     |                       |
| A10-1  | A      | 10         | 1                       | —   | 26.8                 |              |                     |                       |
| A12-1  | A      | 12         | 1                       | —   | 28.4                 |              |                     |                       |
| A3-5   | A      | 3.0        | 5                       | —   | 18.1                 | 47           | 97                  | —                     |
| A5-5   | A      | 5.0        | 5                       | —   | 23.9                 | 52           | 94                  | 80                    |
| A8-5   | A      | 8.0        | 5                       | —   | 26.4                 | 71           | 94                  | 85                    |
| A8H-5  | A      | 8.0        | 5                       | 180°C 60 min                                  | 27.2                 | 94           | 99                  | 98                    |
| B1     | B      | 1.0        | —                       | —   | 0.16                 | —            | —                   | —                     |
| B4     | B      | 4.0        | 5                       | —   | 23.1                 | 59           | 92                  | 67                    |
| B12    | B      | 12         | 5                       | —   | —                    | 72           | 89                  | 60                    |
| B12H1  | B      | 12         | 5                       | 170°C 60 min + 175°C 30 min<br>+ 180°C 30 min | 36.8                 | 91           | 96                  | 94                    |
| B12H2  | B      | 12         | 5                       | 170°C 60 min + 180°C 90 min                   | 37.0                 | 93           | 99                  | 94                    |

定した状態で測定した試料では融点が185°C付近まで上昇した。この結果より、なるべく高配向かつ高結晶性の試料を得るため、延伸後の試料を固定長のまま180°C以下で熱処理した。試料の作成条件を表3にまとめて示す。以後、試料名は略号で示す。

### 3.2 屈折率

オリンパス光学社製偏光顕微鏡BHS751P型を用いて複屈折度測定を行った。浸漬液にはリン酸トリクレジルを用いた。

また、試料A1についてはKarl-Zeiss社製干渉顕微鏡で繊維と垂直および平行方向の屈折率を測定し、これから平均屈折率および複屈折度を算出した。使用した浸漬液は酢酸-n-アミルとキシレンの混合液である。

### 3.3 X線回折

理学電機株式会社製X線回折測定装置(RAD-C12)によりX線回折測定を行った。X線源は電圧40kV、電流150mAで発生させたCu-K $\alpha$ 線(波長0.154nm)で、Niフィルターを通過させて使用した。

細かく切断して繊維軸の方向がランダムになるようにした試料について、回折角方向の強度プロファイルから結晶化度を測定した。試料方向のランダムさを検証するため、方位角を変えて強度プロファイルを測定したところ、方位角依存性は見られなかったため、各方位角について測定した回折角方向強度プロファイルを方位角につ

いて平均した。

また全ての繊維が平行になるように並べた試料について、回折方向の強度プロファイルから(200)面および(0010)面回折のピーク位置を測定し、それぞれの回折角で方位角方向の回折強度プロファイルを測定し、これから結晶配向度を求めた。また後者の試料について、試料中のボイド量を推定するため、位置敏感型比例計数管(PSPC)により赤道方向の小角散乱強度プロファイルを測定した。ダイレクトビームの強度を測定する必要があるため、出力は20kV、10mAとし、まず試料を付けずにストッパーでダイレクトビームを遮断して測定し、得られたプロファイルを $i_{(0)}$ とした。ここでyはPSPCの測定方向に沿った距離である。次に繊維軸がy軸およびX線の光軸と互いに垂直になるように試料を装着して測定し、得られたプロファイルを $i_{(y)}$ とした。3番目にストッパーを外して入射X線の積分強度を測定し、最後に試料をはずして同様に積分強度( $I_0A$ )を測定した。3番目の測定と最後の測定から試料の透過率( $T$ )を求め、これを使って式4によりダイレクトビームおよび空気散乱の影響を補正した。また、透過率、密度( $\rho$ )および質量吸収係数( $c$ )を用いて、式5より各試料の厚さ( $d$ )を算出した。

$$\text{式4} \quad i_{(y)} = i_{(1y)} - i_{(0y)} \times T$$

$$\text{式5} \quad -\log T = \rho c d$$

## 4. 結果と考察

### 4.1 屈折率

図3に偏光顕微鏡によって測定した複屈折度を示す。偏光顕微鏡で測定された値と干渉顕微鏡で測定された値はほぼ一致する。延伸倍率の増加に伴って複屈折度は大きくなるが、0.03付近で飽和する。12倍に延伸した試料は大きな複屈折度を示しているが、いずれも白濁している。特にB試料で著しく、熱処理していないB12試料では光を透過しないために複屈折度を測定できなかった。

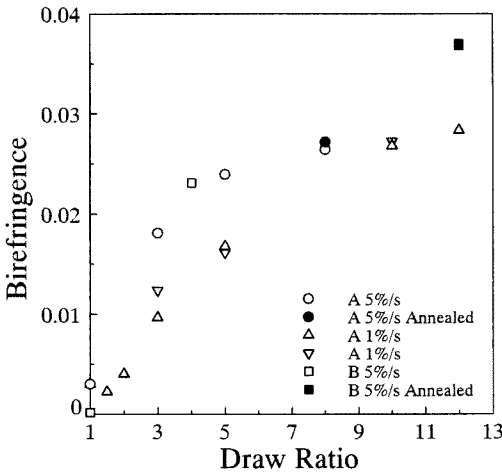


Fig. 3 Birefringence of samples measured with an interference microscope ( $\nabla$ ) or a polarized microscope (the other). Drawing conditions are shown in the figure.

また、試料A1について干渉顕微鏡により測定した平均屈折率は1.44であった。この値は $\alpha$ 型結晶の理論計算結果(表2参照)よりもやや小さく、この差は分極率に換算して6%ほどに相当する。A1試料の結晶化度は小さいことから差の主因は密度差と考えることができ、計算に用いた分極率の平均値はほぼ実験結果を満足する。

### 4.2 X線回折

図4に試料A8H-5の子午線方向の広角X線回折強度プロフィールを示す。ここで回折角 $2\theta \approx 31.0^\circ$ に見られる回折ピークは結晶格子定数[3]より $\alpha$ 型結晶の(0 0 10)面回折と考えられる。一方 $\beta$ 型結晶の(0 0 3)面回折が観察されるはずの約 $29.8^\circ$ にはピークは見られない。したがってこの試料に含まれる結晶はほぼ全て $\alpha$ 型であると見なせる。同様に、今回測定したすべての試料について、 $\alpha$ 型の結晶だけが観察された。

回折角 $2\theta = 8 \sim 35^\circ$ の範囲での強度プロフィールから式6

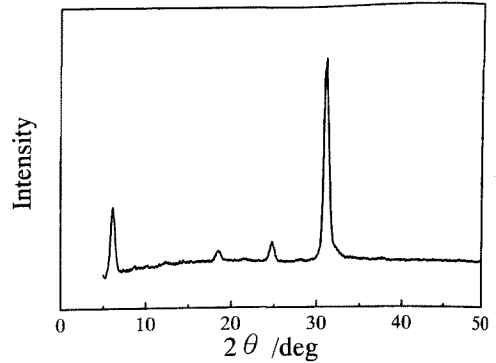


Fig. 4 Wide-angle X-ray diffraction profile in the meridional direction for the A8H5 sample.

によって見掛けの結晶化度を算出した。ここで $I_c$ 、 $I_a$ はそれぞれ結晶部、非晶部による散乱であり、非晶部のプロフィールにはA1試料のプロフィールを使用した。結果を表3に掲げる。延伸による結晶化度の増加は倍率8倍付近でほぼ飽和している。また、熱処理した試料の見掛けの結晶化度はすべて90%以上に達した。

$$\text{式 6} \quad X = \frac{\int_{2\theta=8^\circ}^{2\theta=35^\circ} I_c s^2 ds}{\int_{2\theta=8^\circ}^{2\theta=35^\circ} (I_c + I_a) s^2 ds}, \quad s = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

方位角( $\psi$ )方向の回折強度プロフィールから結晶配向度を求めた。強度プロフィールはPearson VII型の強度分布で近似し、式7から算出した。

$$\text{式 7} \quad f_c = \frac{3 \langle \cos^2 \varphi \rangle - 1}{2}, \quad \langle \cos^2 \varphi \rangle = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\varphi) \sin \varphi \cos^2 \varphi d\varphi}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\varphi) \sin \varphi d\varphi}$$

各試料の結晶配向度を表3に示す。延伸倍率の低い試料では子午線回折の強度が弱く、データが得られなかった。赤道方向の(2 0 0)面回折から求めた結晶配向度は、延伸倍率3倍で0.97にまで達し、ほぼ飽和することから、PLLA結晶中のらせん構造は3倍程度までの延伸でほぼ配向し終わっている。一方子午線方向の(0 0 10)面回折から求めた結晶配向度は(2 0 0)面回折から求めた値よりも小さい。熱処理して結晶の完全性が増すことで差が顕著に小さくなることから、この配向度差は隣り合ったヘリックスどうしの噛み合い状態が熱処理によって向上することを反映している可能性が高い[3]。

繊維を高度に延伸した場合、フィブリル間に繊維軸に沿ったフィブリル状のボイドが生じ、これが形態複屈折度( $\Delta n_t$ )の原因となる。本研究でも延伸倍率の高い試料について撮影した小角X線回折写真には明瞭な赤道ストリー

クが現れ、棒状ボイドの存在が確かめられた。

そこで高延伸試料についてボイド分率から形態複屈折度を推定し、補正を試みた。繊維軸方向長さが直径よりも充分大きな棒状ボイド(屈折率 $n_1=1.0$ )が平均屈折率 $n_2=1.44$ の試料中に微量(体積分率 $V$ )存在するとき、形態複屈折度は式8で算出できる[10]。

$$\text{式8 } \Delta n_f \approx \frac{V(1-V)(n_1^2 - n_2^2)^2}{2n_2\{(1+V)n_1^2 + (1-V)n_2^2\}}$$

$V$ は塩谷らの方法[11]を使用し、小角X線散乱プロフィール $I$ と $I_0A$ から式9により算出した。ここで $m_0$ は電子の質量、および $c$ は真空中での誘電率と光速である。カメラ長( $L$ )は0.3m、電子密度( $\rho$ )としては $3.8 \times 10^{29}$ 個/ $m^3$ (試料密度 $1.2Mg/m^3$ )を使用した。また $s=2 \sin \theta/\lambda$ 、 $y=L \tan 2\theta$ の関係式より、 $y$ から逆座標 $s$ を算出した。

$$\text{式9 } V = \frac{\int_0^\infty \tilde{I}(s) ds}{\rho I_0 A l}, \text{ ただし } \tilde{I}(s) = 2\pi \frac{i_{ij}}{\lambda L}, I_0 A = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_0 c^2 L}\right)^2 I_0 A$$

図5に回折強度プロフィールの片対数プロットを示す。白濁していない試料(B1・B4)でも測定したが、散乱強度はごく弱かった。このことはこれらの試料にほとんどマイクロボイドが含まれていないことを示すと共に、マイクロボイド以外の散乱因子、特にPLLA微結晶による散乱の寄与が、マイクロボイドによる散乱と比較して無視できるほど小さいことを表している。

式9の積分範囲は理想的には $0 \sim \infty$ だが、実測される小角散乱プロフィールの低角度側はストップパーによって隠され、高角度側はPSPCの測定範囲外になる。そこで文

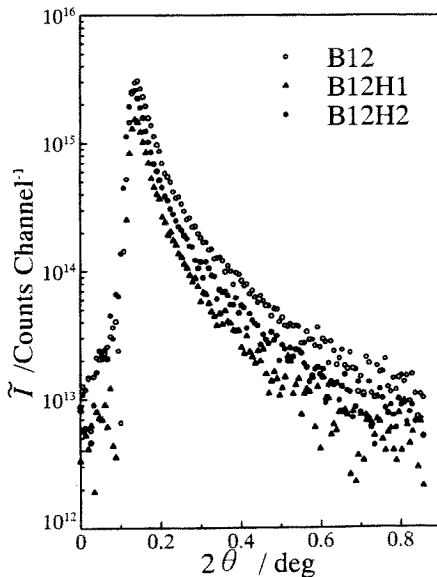


Fig. 5 Small-angle X-ray scattering profiles.

献[11]にしたがい、低角度側は $s^2 - \ln \tilde{I}(s)$ プロット、高角度側は $s^2 - (\tilde{I}(s))^{-2/3}$ プロットによって外挿した。

求めた体積分率、形態複屈折度を表4に示す。熱処理により $V$ は明瞭に低下する。また、固有複屈折度は少なくとも0.029以上である。

Table 4 Correction of form birefringence and intrinsic birefringence values estimated using Stein's formula.

| Sample | $V$<br>$\times 100$ | $\Delta n_f$<br>$\times 1000$ | $\Delta n$<br>$\times 1000$ | $(\Delta n - \Delta n_f)$<br>$\times 1000$ | $\Delta n_c$<br>$\times 1000$ |
|--------|---------------------|-------------------------------|-----------------------------|--|-------------------------------|
| B12    | 14                  | 16                            | —                           | —  |                               |
| B12H1  | 6                   | 8                             | 36.8                        | 29   | 30-33                         |
| B12H2  | 6                   | 8                             | 37.0                        | 30   | 31-33                         |

4.3 固有複屈折度の推定

構造モデルを仮定して、表4のデータから得られる極限複屈折度範囲の限定を試みる。PLLAのような結晶性の試料では、構造を結晶部と非晶部に分類し、式10(Steinの関係式[12])を仮定することができる。表3より、表4に示した試料の結晶化度は非常に高く(式6による見掛けの結晶化度の値は90%以上)、結晶配向度は0.95以上である。したがって非晶部は主に結晶の折り畳み部分や分子鎖末端・絡み合い部分などの欠陥部からなっていると考えることができ、量的寄与も小さい。したがって非晶部の配向度は結晶部の配向度よりは小さいと考えることができ、非晶部と結晶部の固有複屈折度差の効果は小さい。そこで $0 < f_0 < f_c$ 、 $\Delta n_c \approx \Delta n_f$ を仮定して式10に代入すると式11が得られ、これから固有複屈折度(表4)0.030-0.033が推定できる。

$$\text{式10 } \Delta n - \Delta n_f = X f_c \Delta n_c + (1-X) f_0 \Delta n_f$$

$$\text{式11 } \frac{\Delta n - \Delta n_f}{f_c} < \Delta n_c < \frac{\Delta n - \Delta n_f}{X f_c}$$

延伸時の分子鎖変形がAffine変形に依存すると仮定し、延伸倍率を無限に外挿することからも、固有複屈折度を推定することができる。この仮定は分子鎖の配向要素(セグメント)と外形とが相似的に変形するというもので、この仮定が成立する場合、配向度( $f_{calc}$ )は式12で与えられる。

$$\text{式12 } f_{calc} = \frac{3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2}$$

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \int_0^{\pi/2} \frac{\lambda^2 \cos^2 \theta}{\lambda^2 \cos^2 \theta + \lambda^{-1} \sin^2 \theta} \sin \theta d\theta = \frac{(1+r^2)(r - \tan^{-1} r)}{r^3}$$

ただし $r = \sqrt{\lambda^2 - 1}$ ( $\lambda$ は延伸倍率)である。

図6に試料Aについてのプロットを示す。A10-1とA12-1はB-12程ではないが白濁していたことから、形態複屈折の影響で複屈折度値が大きくなっていた可能性がある。

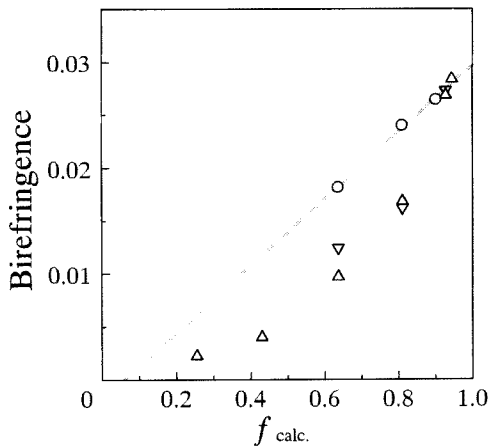


Fig. 6 Birefringence plotted against the theoretical segmental orientation by assuming affine deformation. Marks are equal to those in Fig.3. If the assumption is valid, the intrinsic birefringence value should be obtained by extrapolation of  $f_{calc}$  to unity.

アフィン変形が成立すれば図6のプロットは原点を通る直線になるはずだが、実際には下に凸の曲線状である。仮定からのずれは低倍率・低歪速度で顕著であり、主因が配向緩和であることを示している。試料A3-5, A5-5, A8-5についての最小自乗直線を $f_{calc} = 1$ に外挿することで、固有複屈折度0.030が得られた。外挿に用いたデータでも配向緩和が全く無いわけではないから、この値は真の値よりも小さめになっている可能性が高い。Steinの関係式から導いた値と比較しても、この値はほぼ等しいが多少小さい。

ここで求めたPLLAの固有複屈折度の値を、ベンゼン環を含まない他の高分子と比較すると、分子鎖がジグザグ構造になっているNylon66(0.096[13])・ポリエチレン(0.072[14])・ポリビニルアルコール(0.0518[15])はもちろん、同じらせん構造をとるポリプロピレン(0.042[16])よりも小さい。これらの高分子との差の原因としては、分極率が大きいカルボニル基がらせん軸とほぼ垂直に配置していることが挙げられる。

理論計算結果はこの構造をより直接的に反映し、 $\alpha$ 型結晶の推定値は負の値(-0.013)を示した。この値は共有結合のみを考慮した値であり、非共有結合の寄与は考慮されていない。また分子鎖自体が棒状構造を取っていることによる増加要因も見逃さない[17]。

以上のように、本研究で得られた理論計算結果には不確定要因が多く、PLLA結晶の固有複屈折度値としては実

測結果からの推定値の方が信頼できる。

## 5. 結 論

PLLA繊維を限界まで延伸後熱処理した試料について、実験的に固有複屈折度を推定し、理論計算結果と比較した結果、以下の結論が得られた。

1. 本研究で作製したPLLA繊維に含まれる結晶はほとんど $\alpha$ 型であり、高倍率延伸・熱処理した試料についての構造解析結果をSteinの関係式に代入した結果、固有複屈折度の推定値0.030-0.033が得られた。

2. PLLAの結晶構造データと結合分極率を用いて算出したらせん軸方向に関する固有複屈折度は、 $\alpha$ 型結晶について-0.013、 $\beta$ 型結晶について0.000であり、実測結果と大きく異なる。この場合、実測からの推定値の方が信頼できる。

## 謝 辞

本研究に際し、試料を提供していただいたグンゼ株式会社および京都大学生体医療工学研究センターの篠義人教授および玄丞然氏に感謝します。なお本研究は文部省科学研究費補助金(COE形成基礎研究費；10CE2003)の補助を受けた。

## 文 献

1. M. Mochizuki, "Seibunkaisei polymer no hanashi", nikkankougousinbunshya (1995).
2. A. R. Postema, A. H. Luiten, H. Oostra, and A. J. Pennings, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 1275(1990).
3. W. Hoogsteen, A. R. Postema, A. J. Pennings, and G. ten Brinke, *Macromolecules*, **23**, 634(1990).
4. B. Eling, S. Gorolewski, and A. J. Pennings, *Polymer*, **23**, 1587(1982).
5. G. Perego, G. Domenico Cella, and Catia Bastioli, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 37(1996).
6. J. Kobayashi, T. Asahi, M. Ichiki, A. Oikawa, H. Suzuki, T. Watanabe, E. Fukada, and Y. Shikinami, *J. Appl. Phys.*, **77**, 2957(1995).
7. T. Asahi, H. Fukase, M. Ichii, J. Kobayashi, and E. Fukada, *Ferroelectrics*, **109**, 339(1990).
8. J. Kobayashi, M. Ichii, T. Watanabe, T. Asahi, A. Oikawa, and H. Suzuki, *Ferroelectrics*, **151**, 75(1994).
9. C. W. Bunn, "Chemical Crystallography", Oxford, 313(1961).
10. M. Born and E. Wolf, "Principles of Optics", Sixth edition, p.707, Pergamon Press(1980).
11. M. Shioya and A. Takaku, *Tanso*, **139**, 189(1989).

12. R. S. Stein, *"New Methods of Polymer Characterization"* (B. Ke Ed.), Interscience, New York, Chapter 4 (1964).
13. K. Matsumoto, *Sen'i Gakkaishi*, **32**, T365 (1976).
14. M. Pietralla and H. P. Grossmann, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1193 (1982).
15. S. Hibi, M. Maeda, M. Takeuchi, S. Nomura, Y. Shibata, and H. Kawai, *Sen'i Gakkaishi*, **27**, 2 (1971).
16. Z. Orito, N. Kishi, and N. Yamada, *Sen'i Gakkaishi*, **23**, 418 (1967).
17. M. Pietralla and H. G. Kilian, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 285 (1980).