



Title	斜方晶ポリオキシメチレン伸び切り鎖結晶の赤外,ラマンスペクトル
Author(s)	森下, 浩史; 金子, 文俊; 田代, 幸二
Citation	長崎大学教育学部紀要. 教育科学. vol.62, p.41-56; 2002
Issue Date	1999-03
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10069/6062">http://hdl.handle.net/10069/6062</a>
Right	

This document is downloaded at: 2020-12-02T03:08:33Z

## 斜方晶ポリオキシメチレン伸び切り 鎖結晶の赤外, ラマンスペクトル

森下 浩史 ・ 金子 文俊\* ・ 田代 孝二\*

長崎大学教育学部化学教室

(平成10年10月31日受理)

## The Infrared and Raman Studies of Orthorhombic Modification of Poly(oxymethylene) Consisting of Extended Chain Crystal

Hirofumi MORISHITA, Fumitoshi KANEKO and Kohji TASHIRO

Department of Chemistry, Faculty of Education,

Nagasaki University, Nagasaki 852-8521, Japan

(Received Oct. 31, 1998)

### Abstract

In order to make vibrational assignments of the metastable orthorhombic modification of poly(oxymethylene), polarized infrared and Raman spectra in the frequency range covering both molecular and lattice vibrations of the moth-shaped and rod-like single crystals of orthorhombic poly(oxymethylene), and the oriented orthorhombic poly(oxymethylene) samples were measured. On the basis of the polarization data the orientation of the orthorhombic poly(oxymethylene) unit cell was decided. The morphology-dependent frequency shifts of the parallel infrared  $B_1(10)$  modes of the oriented orthorhombic poly(oxymethylene) samples and the extended chain samples of orthorhombic poly(oxymethylene) obtained pressure-induced solid-state phase transition from the trigonal poly(oxymethylene) were investigated.

### 1 はじめに

ポリオキシメチレン(以後 POM と省略)は物性的に機械的強度, 耐衝撃性や耐候性に優れた性質をもった典型的なエンジニアリングプラスチックで, 金属の代替材として注目

---

\*大阪大学理学部

されている結晶性高分子である。ポリオキシメチレン $(\text{CH}_2\text{O})_n$ には三方晶ポリオキシメチレン (t-POM)<sup>1-3)</sup>と斜方晶ポリオキシメチレン (o-POM) の2種類の結晶変態がある。t-POMが安定相で、9/5らせん分子鎖からなる三方晶系の $\text{P3}_1\text{-C}_3^2$  (又は $\text{P3}_2\text{-C}_3^3$ ) 構造である。他方、準安定相のo-POMは単位胞中に2本の2/1らせん分子鎖が通った斜方晶系の $\text{P2}_12_12_1\text{-D}_2^4$ 構造である。

o-POMは30数年前にホルマリンの弱アルカリ水溶液中から粉末状態で得られた<sup>4)</sup>。この当時なされたX線回析<sup>5)</sup>や赤外、ラマン測定<sup>6-9)</sup>は全て無配向試料についてのものであった。この理由は、o-POM粉末試料を配向させる目的で加温や延伸等の処置を施すと、直ちに安定相のt-POMへと固相転移を起こすためであった。

1983年井口等はt-POM針状単結晶の合成系内に微小なo-POMの板状単結晶および六角柱状単結晶が副成していることを見出した<sup>10)</sup>。我々はこれらの単結晶から顕微ラマン法を用いて初めてo-POMの偏光測定に成功した<sup>11)</sup>。得られたラマンの偏光データから、o-POM板状単結晶の表面に観られる線条方向がc軸に平行で、結晶板面に垂直な方向がa軸あるいはb軸の何れかに平行であることを明らかにした。

o-POMからt-POMへの熱固相転移におけるDSC観測から、この間の熱転移過程は吸熱であることが分かった。この実験事実を基にして、t-POM相が高温で安定化できる要因を分光学的に明らかにできた<sup>12)</sup>。また、転移後のt-POMの融点が伸び切り鎖t-POMの融点と同じであったことから、転移前のo-POM単結晶も伸び切り鎖構造であると推定した。

分子鎖のモルフォロジーがそれぞれ異なったt-POMを加圧することにより誘起させたo-POMの研究<sup>13-15)</sup>から、o-POMの分子鎖のモルフォロジーを反映する特性モードを見出した。また、これらの特性モードの検討からo-POM単結晶が伸び切り鎖構造であることを明らかにすることができた。

最近、畑田等はPOMの鎖状オリゴマー構造のデカオキシメチレンジアセテートの単結晶作成に成功し、X線構造解析の研究からこの結晶がo-POM副格子構造をとることを明らかにした<sup>16)</sup>。我々はこの単結晶を用いて偏光赤外およびラマンスペクトルを測定し、得られたこれらの実験結果とo-POMの単結晶や配向試料の偏光データとの比較から、o-POM板状単結晶の配向方向を決定した<sup>17)</sup>。

本報告は、o-POM伸び切り鎖結晶の偏光データに基づいて指紋領域および格子振動領域におけるo-POMの基準振動を確定することを目的とした。

## 2 実 験

### 2-1 試 料

本研究に用いたPOM試料〔I〕〔II〕〔III〕は全て通産省工業技術院繊維高分子研究所より提供を受けた。

試料〔I〕：多量のt-POM針状単結晶に、特定の形状（蛾が羽根を上げた形に酷似）をした幅数 $\mu\text{m}$ 、厚さ約 $2\mu\text{m}$ のo-POM板状単結晶が少量混在していた。この試料にアルコール水溶液を少量加えて分散させた後、o-POM板状単結晶を実体顕微鏡下で選別した。なお、これらの板状単結晶の表面には、結晶の羽先方向に平行な線条が何本も観察された（文献12, Fig. 1写真参照）。

試料〔II〕：t-POM 膜上に直径約 1 mm の粒状体の o-POM が多数付着していた。これらの o-POM 粒体を t-POM 膜から丁寧に剥ぎ取った。o-POM 粒体の外観は t-POM 膜に接していた部分が一部平らでほぼ球形であった。なお、この o-POM 粒体は長さ約 20  $\mu\text{m}$ 、幅約 3  $\mu\text{m}$  の o-POM 六角柱状単結晶が不特定方向に多数密着して形成されていることが観察された。

試料〔III〕：t-POM 針状単結晶が多数放射状に会合してウニ様の形状をした微小結晶のみから構成された試料であった。これらの会合体に解離エッチング剤として三弗化ホウ素を作用させて、各 t-POM 針状単結晶に解離させた。なお、針状単結晶は長さ約数十  $\mu\text{m}$ 、直径約 2  $\mu\text{m}$  で先端が尖がった六角柱状の結晶であった。この単結晶は高分子としては極めて希なポリマーウィスカーをなしており、分子鎖は典型的な伸び切り鎖構造である。

本研究では以上に述べた 3 種の POM 単結晶を用いた。これらの単結晶は何れも明瞭な結晶のエッジをもっており、また明瞭な複屈折を示した。

## 2-2 ラマンスペクトル測定

o-POM 六角柱状単結晶および o-POM 板状単結晶について顕微ラマン法により偏光スペクトルの測定を行った。装置は JASCO NR-1000 ラマン分光光度計に OLYMPUS HB-2 光学顕微鏡を組み込み、励起光として Ar<sup>+</sup> レーザ 514.5 nm (NEC GLG3200, GLS3200) を用いた。1/2 波長板およびポーラライザー、アナライザーの組合せで各偏光測定の設定を行った。結晶のジオメトリーとして、o-POM 板状単結晶の線条に平行な方向を X、板面内で X に垂直な方向を Y、板面に垂直な方向を Z とした。顕微鏡のサンプルステージに乗せた板状単結晶に垂直な Z 方向からレーザー光を照射し、逆方向 ( $\bar{Z}$ ) の散乱光を観測する 180° 散乱法を用いて測定した。顕微ラマン法は試料を非破壊的に *in situ* で、しかもマイクロオーダーでの微量分析ができる等の特徴がある。準安定で微小な o-POM 単結晶の構造研究に不可欠な偏光データを得る方法として、この方法は最も適した方法であった。

o-POM 板状単結晶の格子振動領域および指紋領域の偏光顕微ラマンスペクトルを図 1 および図 2 の底部に示した。板状単結晶の配向方向はデカオキシメチレンジアセテート単結晶の偏光データとの比較検討で、X // c 軸、Y // b 軸、Z // a 軸を既に決定している<sup>17)</sup>。従って、表 1 に示した o-POM 結晶の因子群解析結果から、図 2 の X X 偏光スペクトルで活性なラマンバンドは A モードに帰属でき、Y X 偏光で活性なバンドは B<sub>3</sub> モードに帰属できた。ただし、顕微ラマン法では高倍率の対物レ

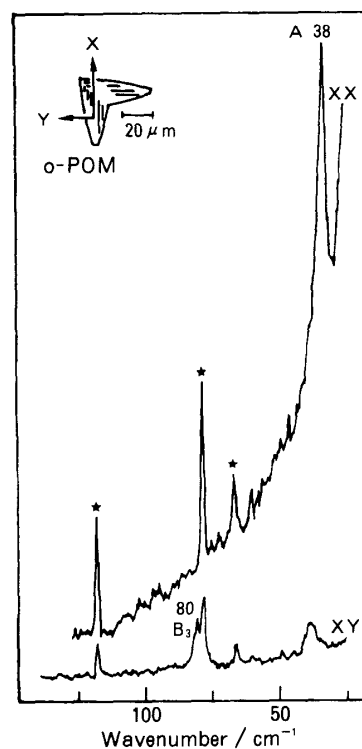


Fig. 1 Polarized micro-Raman spectra of moth-o-POM single crystal in the low-frequency region. The lines marked with asterisks are due to the natural emission from the Ar<sup>+</sup> laser.

レンズを使用するために、本来活性な横方向の偏光成分の他にその絞り込み作用により縦方向のラマンテンソル成分が混入する。例えば、Y X 偏光スペクトルで本来活性な  $B_3$  バンド以外にも、偏光の混入成分として数本の A バンドや  $1110\text{cm}^{-1}$  および  $937\text{cm}^{-1}$  に  $B_2$  バンドが観測されている。これらの偏光混入成分は、より低倍率の対物レンズを使用して測定するか、絞り込み作用があまり顕著に現われない対物レンズ中心部を通過する散乱光のみを観測することにより排除できる<sup>18)</sup>。逆に、これらの偏光混入の排除効果は、基準振動バンドを帰属する際に、その根拠の一つとして利用することができる。

o-POM 粒体試料の室温および極低温の高感度測定は JASCO R-500 分光光度計を用いて  $90^\circ$  散乱法で行った。励起光として  $\text{Ar}^+$  レーザ  $514.5\text{nm}$  又は  $488.0\text{nm}$  を用いた。低温測定には Oxford 製のクライオスタットと温度コントローラ—OMRON E5D-X4CA, IWATANI 製クライオミニ CM303 を用いた。

### 2-3 赤外スペクトル測定

o-POM および t-POM の薄膜法およびヌージュール法により指紋領域の赤外スペクトルを JASCO A-3 型分光光度計で測定した。 $1600\text{cm}^{-1}$  位置でのスリット幅  $2.6\text{cm}^{-1}$  で測定した。また、二色性測定はワイヤグリッド型 KRS-5 製偏光板を用いて繊維軸方向(延伸方向)とそれに直角な方向の測定を行った。遠赤外スペクトルは HITACHI FIS3 型分光光度計を用いて測定した。多数の o-POM 板状単結晶を面配向させた場合の顕微赤外スペクトルは赤外顕微鏡を装着した JASCO DS-402G 分散型分光器で測定した。この試料は流動パラフィンを少量垂らした KBr 窓材表面上に、実体顕微鏡下で約 200 個の o-POM 板状単結晶を  $1 \times 3\text{mm}^2$  の範囲に互ってできるだけ密着させて作製した。さらにこの試料上に別の薄い

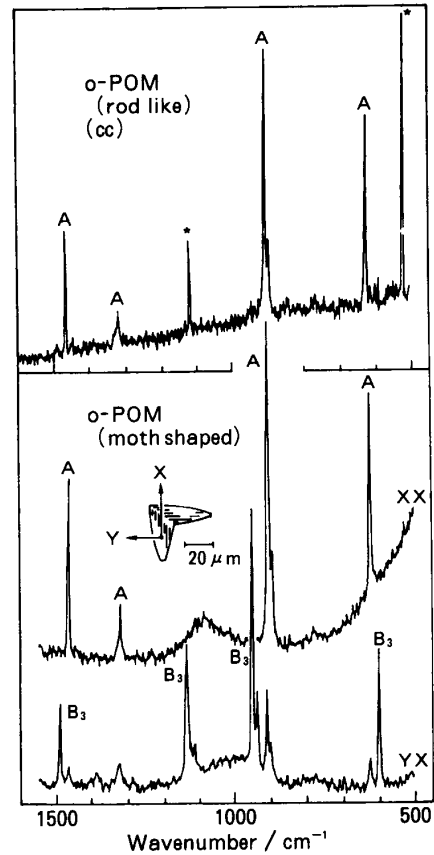


Fig. 2 Polarized micro-Raman spectra of rod-like single crystal (upper part) and moth-shaped single crystal (bottom part). The lines marked with asterisks are due to the natural emission from the  $\text{Ar}^+$  laser.

Table 1. Factor group analysis of crystalline o-POM

Species	N. of molecular modes	N. of lattice modes	Polarization	
			IR	Raman
A	10	2	Forbidden	$\alpha_{aa}, \alpha_{bb}, \alpha_{cc}$
$B_1$	10	1	$\mu_c$	$\alpha_{ab}$
$B_2$	10	1	$\mu_b$	$\alpha_{ac}$
$B_3$	10	1	$\mu_a$	$\alpha_{bc}$

KBr 窓材でカバーして測定した。

1 枚の *o*-POM 板状単結晶の偏光顕微 FT-IR は, DTGS 検出器を装備し ATOS 方式を採用した JASCO Janssen を用いて測定した。測定に適した大きさと厚味をもった *o*-POM 板状単結晶を KBr 窓材上に置き, これを赤外用顕微鏡のサンプルステージに乗せ, 試料の測定範囲を  $40 \times 25 \mu\text{m}^2$  に設定して  $2 \text{cm}^{-1}$  の分解能で偏光測定を行った。*o*-POM 板状単結晶の C-H 伸縮振動領域および指紋領域の赤外スペクトルを図 3 および図 4 に示した。表 1 の結果から, *c* 軸に平行な偏光で活性な吸収バンドは  $B_1$  モードに帰属でき, *b* 軸に平行な吸収バンドは  $B_2$  に帰属できた。図中には測定結果も併せて示した。

### 3 結果および考察

#### 3-1 *o*-POM 結晶構造と分子振動

*o*-POM は空間群  $D_2$  で取扱うことができる。表 1 にその因子群解析結果を示す。*o*-POM 結晶では単位胞中に 2 本の分子鎖が通っているため, 分子振動は結晶場による分裂で  $A-B_1$ , あるいは  $B_2-B_3$  の分子鎖間の振動に由来するペアーバンドを生じる。 $\text{CH}_2$  伸縮振動 ( $\nu\text{CH}_2$ ) の振動型を図 5 に例示した。なお, 一般に  $AB_1-B_2B_3$  間の分裂よりも  $A-B_1$  間や  $B_2-B_3$  間の分裂幅は狭く観測される傾向を示す。

図 2 に示した *o*-POM 板状単結晶の YX 偏光ラマンスペクトルにおいて,  $1120 \text{cm}^{-1}$  と  $940 \text{cm}^{-1}$  付近に  $B_2-B_3(7)$  および  $B_2-B_3(8)$  のペアーバンドが分裂して観測されている。偏光の混入成分として出現した  $B_2$  バンドの散乱強度は本来観測されるべき  $B_3$  バンドの散乱強

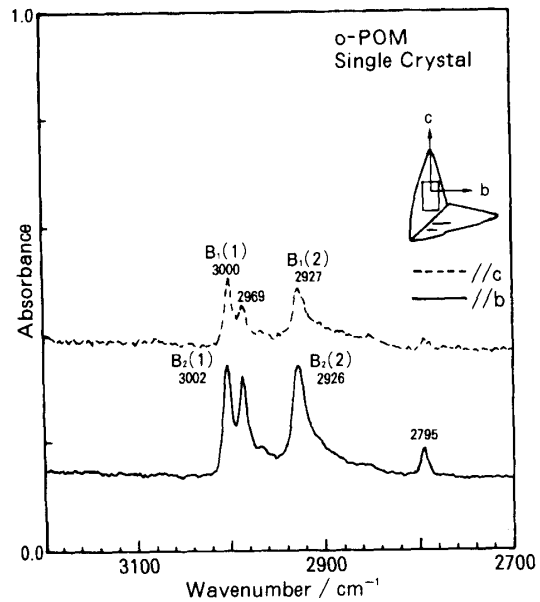


Fig. 3 Polarized microfocus infrared spectra of a moth-shaped single crystal of *o*-POM.

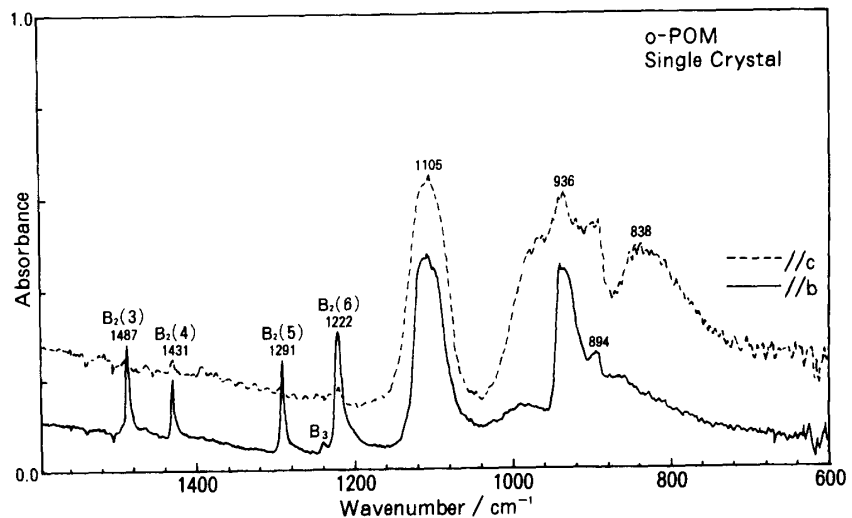


Fig. 4 Polarized microfocus infrared spectra of a moth-shaped single crystal of *o*-POM

度と比較して弱い。これに対して図6に示した *o*-POM 粒体試料の無偏光測定では、これらの  $B_2$ - $B_3$  ペアーバンドにおける  $B_2$  と  $B_3$  バンドのそれぞれの散乱強度には大きな差異は認められない。理想的モデルでは、これらのペアーバンドにおける  $B_2$  と  $B_3$  の散乱強度は本来等価である筈である。従って、*o*-POM 板状単結晶の Y X 偏光の  $B_2$  と  $B_3$  の散乱強度の差異から、この単結晶が結晶軸に対して特定の配向構造をとっていることが分かる。

図7に多数の *o*-POM 板状単結晶を面配向させた場合の  $700 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$  の顕微赤外スペクトルを示した。 $B_2$ - $B_3$  ( $10$ ) ペアーバンド領域では  $B_2$  の  $434 \text{ cm}^{-1}$  バンドのみを強く観測している。これに対して、*o*-POM 粉末無配向試料の赤外スペクトル (文献19, Fig. 2 参照) では  $B_2$   $434 \text{ cm}^{-1}$  バンドと  $B_3$   $428 \text{ cm}^{-1}$  バンドの吸収強度は同程度であった。これらの赤外スペクトルの結果は、面配向させた単結晶のスペクトルでは  $B_2$  バンドのみが活性 ( $\mu_b$ ) であることから、板状単結晶の板面内に  $b$  軸が優先的に配向していることを示す。また、図4に示した顕微 FT-IR による偏光データも上の結果を強く支持している。

### 3-2 *o*-POM の基準振動とラマンスペクトル

これまで *o*-POM のラマン活性バンドの実験的な報告は殆どなく<sup>7)</sup>、Davydov 分裂によるラマンバンドの観測もされていなかった。*o*-POM の基準振動モードを帰属するためには、基準振動バンドの確認と偏光測定に基づいた偏光データが実験的に必要である。顕微ラマン法ではレーザー光の出力を上げると試料に熱的なダメージを与えるなどの理由もあり、散乱強度が弱いラマンバンドの観測には適さない。未観測でしかも強度の弱いバンドの検出を目的として、1 粒直径 1 mm 大の *o*-POM 粒体試料について、高出力、高感度、高分解能の測定条件下で通常の  $90^\circ$  散乱法で室温のラマンスペクトルを測定した (図6)。これらのラマンスペクトルは Zerbi 等<sup>7)</sup>が既に報告していたものと本質的には同じであった。*o*-POM 粒体試料は秩

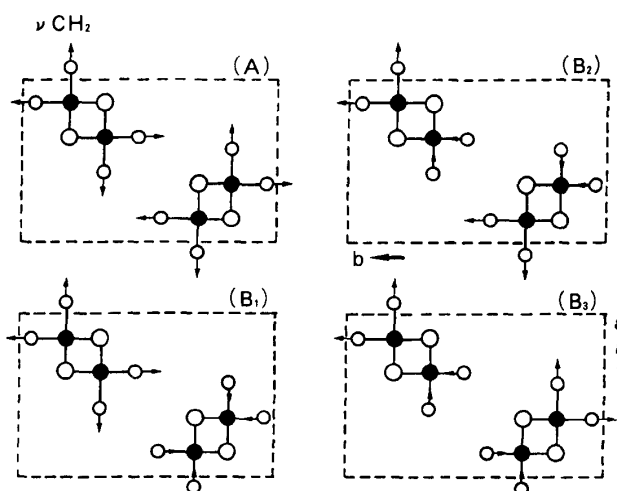


Fig. 5  $\text{CH}_2$  stretching vibrational molecular modes of *o*-POM crystal.

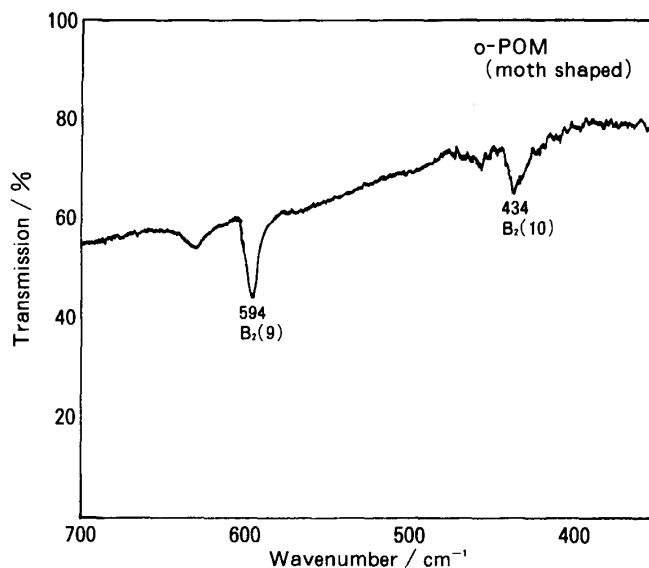


Fig. 7 Infrared spectra taken on plane-oriented moth-shaped single crystals of *o*-POM

序性の高い単結晶が密に詰っていたため、得られたバンドはシャープで、小さなピークも感度も良く観測できた。また、試料からの蛍光を除去するために、測定前に予め約10時間試料をレーザー光で照射した。その他、試料からの散乱光を減衰させないための工夫を凝らして測定を行った。結晶場分裂による  $B_2-B_3(5)$  の  $1290\text{cm}^{-1}$  と  $1286\text{cm}^{-1}$ 、 $B_2-B_3(10)$  の  $434\text{cm}^{-1}$  と  $428\text{cm}^{-1}$  の微弱な分裂ペアバンドを含めて、これまでラマン測定で未観測であった数本の基準振動バンドを新たに観測できた。本測定で観測した *o*-POM バンドについて、偏光測定結果および基準振動解析結果に基づいて帰属したものをまとめて表2に示した。

*o*-POM 粒体粉末試料を液体ヘリウム温度下で測定したラマンスペクトルを図9に示した。極低温測定ではバンドピークの波数シフトやバンド幅のシャープ化等が一般的に明瞭に観られる。この測定で  $B_1$  の  $1328\text{cm}^{-1}$  バンドと  $922\text{cm}^{-1}$  バンドが新たに観測された。図10に *o*-POM 粒体粉末試料の低波数域における温度変化によるラマンスペクトルを示す。室温で  $Tb'$  ( $B_3$ )  $80\text{cm}^{-1}$  バンドと  $Tc'$  (A)  $37\text{cm}^{-1}$  バンドが観測された<sup>20)</sup>。これらのバンドは図11に示したように低温ほど高波数側に波数シフトした。この様な傾向を示す温度依存の波数シフトは格子振動モードの特性の一つである。

### 3-3 *o*-POM の赤外スペクトルと 分子鎖のモルフォロジー

準安定相の *o*-POM を  $69^\circ\text{C}$  以上に加熱したり機械的な処置を施すと *t*-POM へ固相転移を起こす。図12には *o*-POM 粒体粉末をメノウ製乳鉢中で軽くすり潰す前と後の遠赤外スペクトル変化を示す。図上部の *o*-POM スペクトルには  $B_1(10)$   $297\text{cm}^{-1}$ 、 $Tc'$   $130\text{cm}^{-1}$ 、 $Tb'$   $83\text{cm}^{-1}$  の各吸収バンドが観測された。試料をすり潰した後のスペクトルでは  $Tc'$  と  $Tb'$  バンドが消失し、 $B_1(10)$  バンドは吸収強度を減少させながら僅かながら  $302\text{cm}^{-1}$  へと高波数側に波数シフトした。また、新たに *t*-POM 由来の  $A_2(5)$   $220\text{cm}^{-1}$  バンドが出現したことから、*o*-POM  $\rightarrow$  *t*-POM の固相転移途中の状態を現わしていることが分る。なお、*t*-POM の  $A_2(5)$  と *o*-POM の  $B_1(10)$  は同一型の分子振動モードである。*o*-POM を加熱した場合も全体的に同様な変化を示すが、 $B_1(10)$  バンドのピーク位置は  $297\text{cm}^{-1}$  に固定されたままで、その吸収強度を減少させ、遂には検知できなくなった。

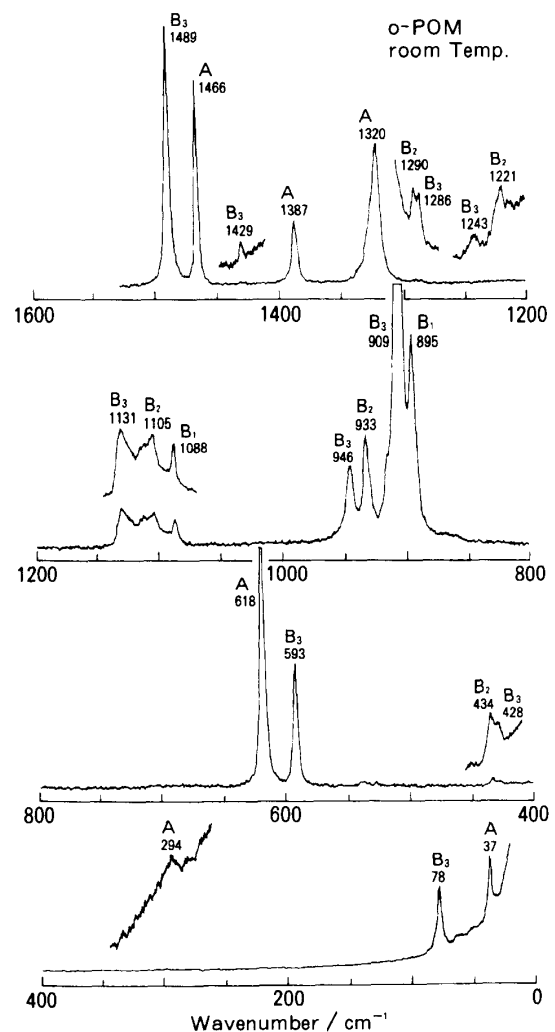


Fig. 6 Raman spectra of *o*-POM taken on high purity particle samples.



**Table 2.** Vibrational spectra of crystalline o-POM

Species	Frequencies (cm <sup>-1</sup> )			Assignment
	Raman	IR		
B <sub>2</sub> +B <sub>3</sub> (3)	1489	1487	⊥ <sup>b)</sup>	CH <sub>2</sub> bend.
A (3)	1466			CH <sub>2</sub> bend.
B <sub>1</sub> (3)		1466		CH <sub>2</sub> bend.
B <sub>2</sub> +B <sub>3</sub> (4)	1429	1431	⊥ <sup>b)</sup>	CH <sub>2</sub> wag.
B <sub>1</sub> (4)		1392		CH <sub>2</sub> wag.
A (4)	1387			CH <sub>2</sub> wag.
B <sub>1</sub> (5)	1328 <sup>a)</sup>			CH <sub>2</sub> twis.
A (5)	1320			CH <sub>2</sub> twis.
B <sub>3</sub> (5)	1286			CH <sub>2</sub> twis.
B <sub>2</sub> (5)	1290	1291	⊥ <sup>b)</sup>	CH <sub>2</sub> twis.
B <sub>3</sub> (6)	1243	1239	⊥ <sup>b)</sup>	CH <sub>2</sub> rock. COC def. CO str.
B <sub>2</sub> (6)	1221	1222	⊥ <sup>b)</sup>	CH <sub>2</sub> rock. COC def. CO str.
B <sub>3</sub> (7)	1131	1133		CO str. OCO def.
B <sub>2</sub> (7)	1112	1110		CO str. OCO def.
A (6)	1105			CH <sub>2</sub> rock. CO str.
B <sub>1</sub> (6)	1088	1096		CH <sub>2</sub> rock. CO str.
B <sub>3</sub> (8)	946			CO str.
B <sub>2</sub> (8)	933	936		CO str.
A (7)	915			COC str. CH <sub>2</sub> rock. CH <sub>2</sub> wag.
B <sub>1</sub> (7)	922 <sup>a)</sup>			COC str. CH <sub>2</sub> rock. CH <sub>2</sub> wag.
A (8)	909			CO str.
B <sub>1</sub> (8)	895	895		CO str. CH <sub>2</sub> wag.
B <sub>1</sub> (9)		636		OCO def. COC def. CO str.
A (9)	618			OCO def. COC def. CO str.
B <sub>2</sub> +B <sub>3</sub> (9)	593	595		OCO def. CO str.
B <sub>2</sub> (10)	434	434	⊥ <sup>b)</sup>	COC def. CO torsion
B <sub>3</sub> (10)	428	428		
A (10)	294			CO torsion
B <sub>1</sub> (10)		297	// <sup>b)</sup>	CO torsion
B <sub>1</sub> ( <i>Rc'</i> )		130	// <sup>b)</sup>	
B <sub>2</sub> ( <i>Ta'</i> )		89		} Fig. 8
B <sub>3</sub> ( <i>Tb'</i> )	80			
A ( <i>Rc'</i> )				
A ( <i>Tc'</i> )	37			

<sup>a)</sup> Liquid He temp. data<sup>b)</sup> Polarization

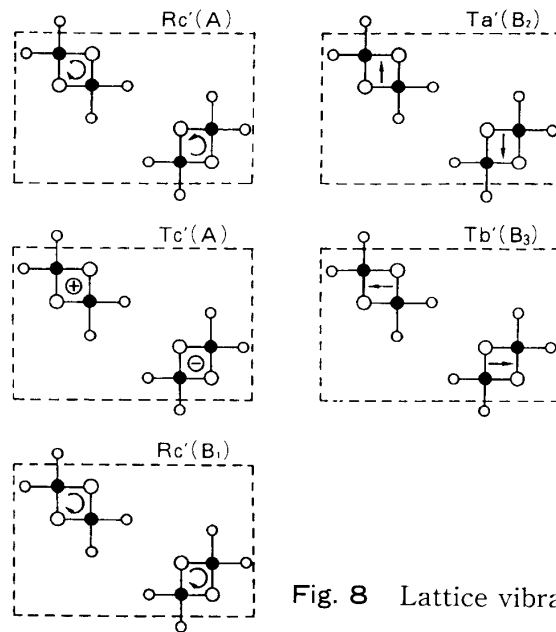


Fig. 8 Lattice vibrations of o-POM crystal

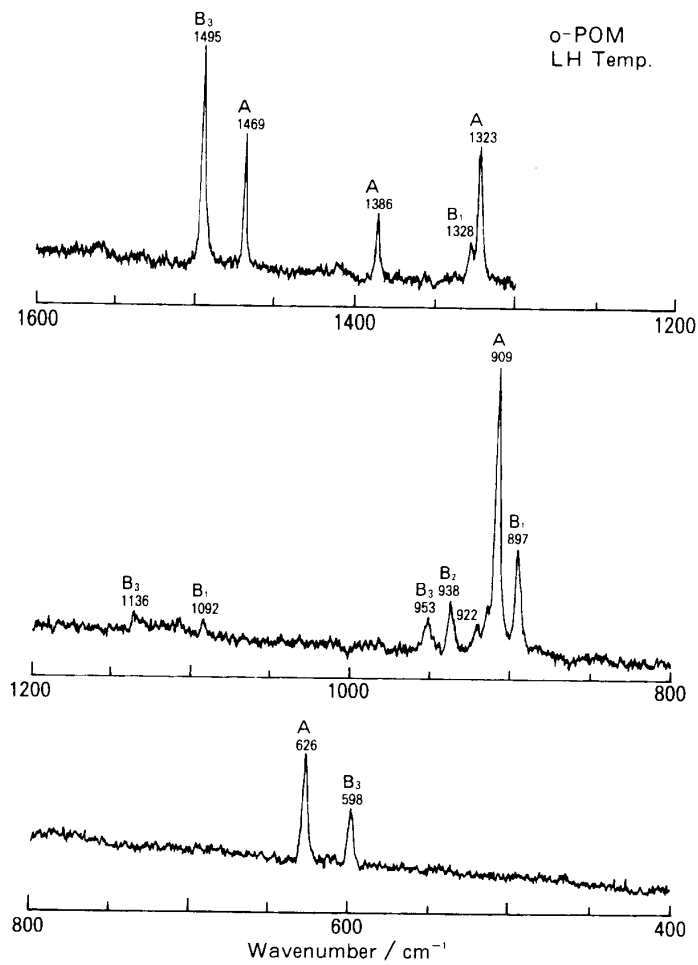


Fig. 9 Raman spectra of o-POM taken on a powder sample cooled at liquid He temperature.

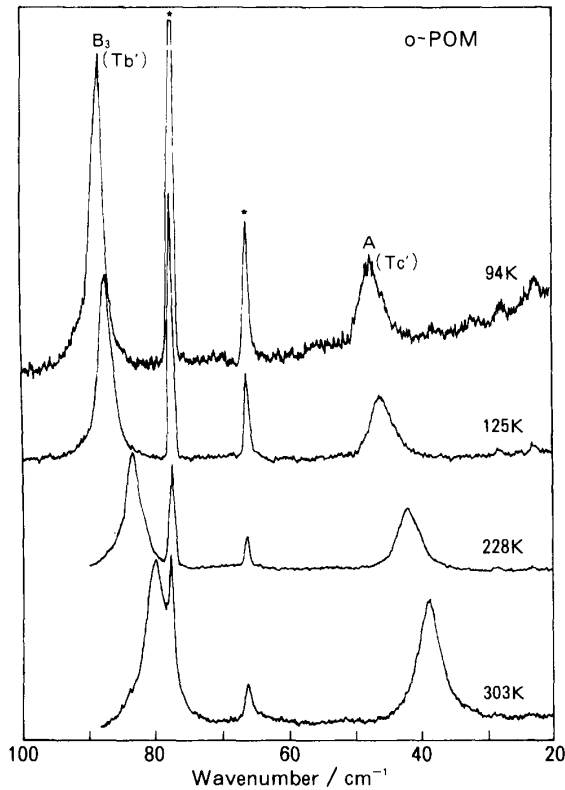


Fig. 10 Raman spectra of o-POM in the low-frequency region taken on a powder sample at various temperatures. The lines marked with an asterisk are due to the natural emission.

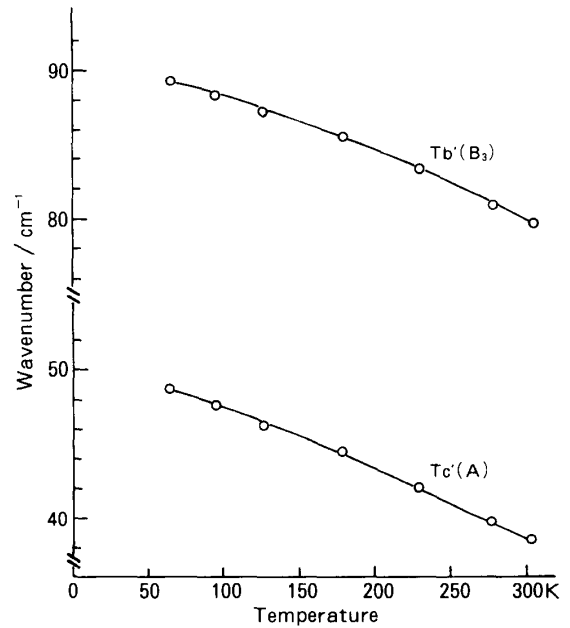


Fig. 11 Temperature dependence of  $Tb'$  ( $B_3$ ) and  $Tc'$  ( $A$ ) lattice modes.

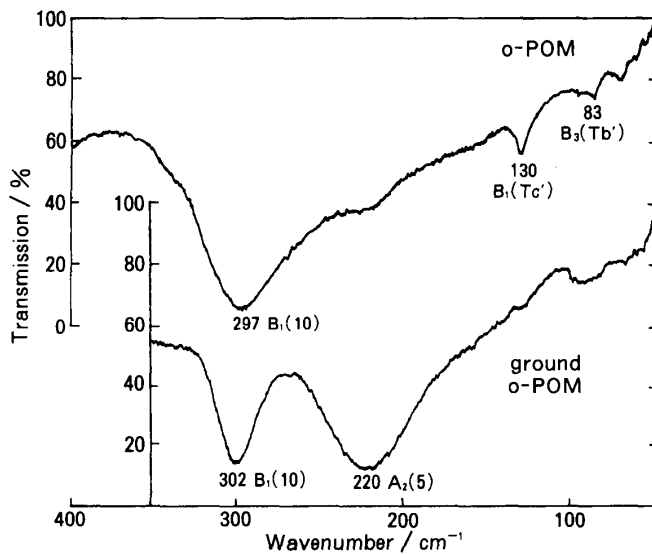


Fig. 12 Far infrared spectral change on the mechanical deformation of o-POM particle samples.

t-POM の  $A_2$  モードおよび o-POM の  $B_1$  モードは共に赤外活性で繊維軸に平行な振動モードである。これらのモードは分子鎖のモルフォロジーを波数シフトとして反映する特性バンドであることが知られており<sup>12, 14, 20, 21</sup>、 $A_2(5)$  の場合、典型的な伸び切り

鎖結晶からは  $220\text{cm}^{-1}$  に、典型的な折れたたみ鎖結晶では  $235\text{cm}^{-1}$  に吸収ピークを示す。 $B_1(10)$  の場合は、典型的な伸び切り鎖結晶では  $297\text{cm}^{-1}$  に、折れたたみ鎖結晶では  $316\text{cm}^{-1}$  と高波数側に吸収ピークを示す。即ち、o-POM 粒体試料の加熱処置による t-POM への変化は、伸び切り鎖結晶  $\rightarrow$  伸び切り鎖結晶への固相転移であろう。ただし、すり潰し処置の場合に  $B_1(10)$  のピーク位置が  $297\text{cm}^{-1} \rightarrow 302\text{cm}^{-1}$  へと高波数側に僅かに波数シフトしたことから、o-POM 粒体試料の伸び切り鎖結晶がメカノケミカル的な作用を受けて、o-POM 相の高秩序性が一部崩され

たことによる結果であろうと推察している。

o-POM 粒体試料から t-POM への熱固相転移における DSC 測定結果から、エンタルピー的には準安定相の o-POM 相の方が t-POM 相よりも安定であることが分った<sup>12)</sup>。t-POM を安定相として安定化させている要因はエントロピー項に関連した事象にあると考え、もし極低温下で o-POM に圧延、延伸処置を施すならば o-POM 相は安定であろうと推察した。そこで、o-POM 粒体試料の配向膜を液体窒素温度下でローラーにより圧延して作成した。図13および図14に o-POM 粒体試料配向薄膜の指紋領域および低波数領域の偏光赤外スペクトルを示す。圧延方向のスペクトルに  $B_1(10)297\text{cm}^{-1}$  と  $B_1(Tc')130\text{cm}^{-1}$  バンドが観測され、この方向は  $c$  軸方向に配向していることが分った。また、圧延方向に直角方向の偏光スペクトルでは選択的に  $B_2$  モードが観測され、圧延面に対して  $b$  軸が優先的に

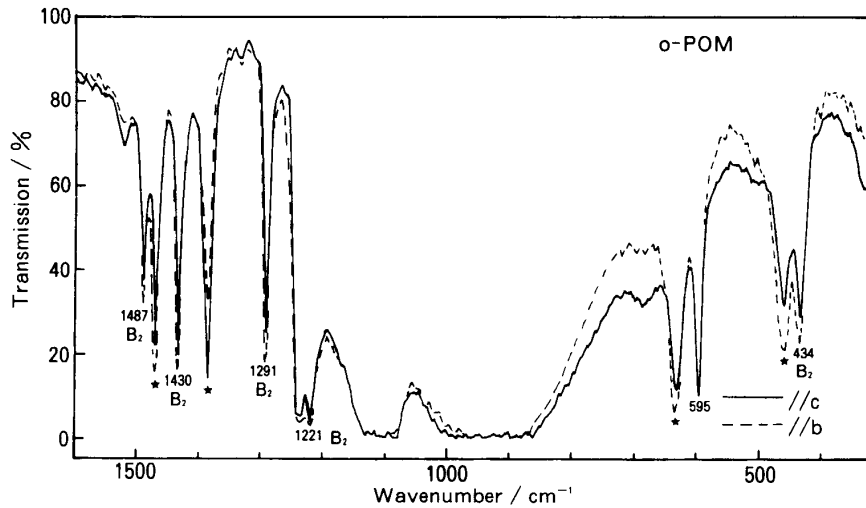


Fig. 13 Polarized infrared spectra of o-POM film. The bands indicated by the asterisks are due to the trigonal phase.

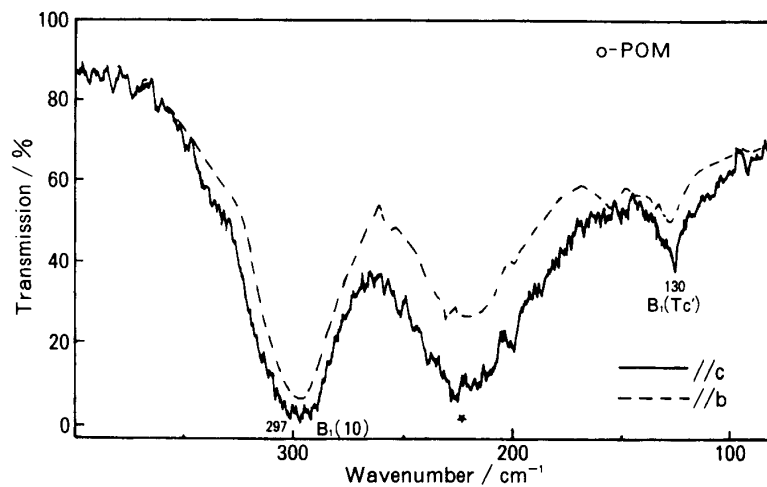


Fig. 14 Polarized far infrared spectra of o-POM film. The band indicated by the asterisk is due to the trigonal phase.

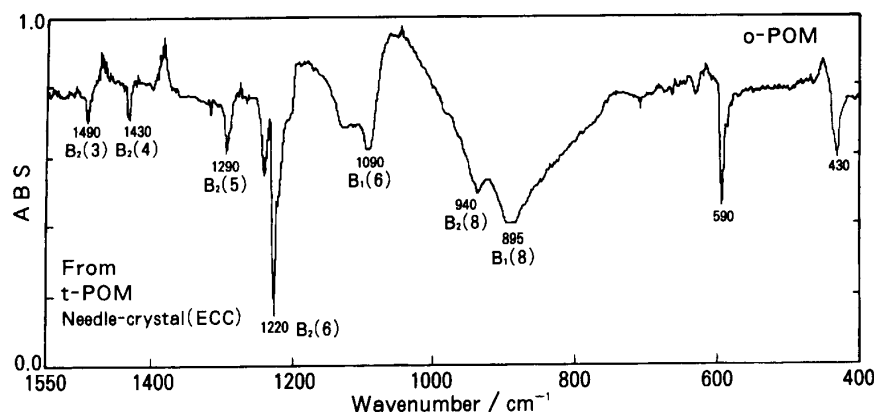


Fig. 15 Infrared spectra of o-POM generated by the pressure-induced phase transition from extended chain crystals of t-POM.

面配向していることは明らかである。得られたこれらの偏光データも表2にまとめて示した。

t-POM 試料を加圧すると部分的に o-POM 相が誘起されることが知られている<sup>14, 22, 23)</sup>。伸び切り鎖結晶 t-POM の加圧固相転移により生成した伸び切り鎖 o-POM の赤外スペクトル (差スペクトル) を図15に示す。このスペクトルでは特異的に B<sub>2</sub>バンドの吸収強度が大きく観測され、多数の o-POM 単結晶を面配向させた場合の顕微赤外スペクトル(図7)と同一のスペクトル特性を示したことから、t-POM の加圧により誘起された o-POM 相は加圧面に対して、この場合もまた、優先的に *b* 軸を面配向して誘起されると考えられた。

#### 4 おわりに

振動分光学的研究において偏光データは分子の構造に関する大変有力な情報を提供する。例えば、図2上部に示した o-POM 六角柱状単結晶の長軸方向成分の (*cc*) 偏光ラマンスペクトルと、図2底部に示した o-POM 板状単結晶の *XX* 偏光スペクトルと同一の偏光特性を示したことから、o-POM 六角柱状単結晶の長軸方向が *c* 軸に平行であることは一目瞭然である。従って、偏光データを得るために、単結晶や種々工夫して配向試料を作成しなければならない。ただし、単結晶等の配向した試料が得られても、試料を破壊してしまう測定方法は採用できない。また、結晶表面等の状態によっては観測できない場合がでてくる。図4に o-POM 板状単結晶の縦40 $\mu$ m、横25 $\mu$ m の範囲を顕微 FT-IR で測定した偏光スペクトルを示したが、単結晶表面の何等かの状態に関係した影響で1200 $\text{cm}^{-1}$ 以下の波数領域では正常なスペクトルが得られなかった。そこで1200 $\text{cm}^{-1}$ 以下の偏光赤外データは、分散型の顕微赤外法による o-POM 単結晶の測定や、極低温下で作成した o-POM 配向薄膜の測定により得た。準安定相でしかも伸び切り鎖の分子鎖をもった o-POM についての研究はこれまで報告がなかったが、今回いくつかの方法を用いて偏光データを得て、o-POM の基準振動を矛盾なく帰属することができた。附随した結果として、o-POM 板状単結晶の板面、o-POM 配向試料の配向面および加圧誘起で生じた o-POM の加圧面は何れも *b* 軸が優先的に面配向していることを明らかにすることができた。

本研究について長年に亘って懇切丁寧にご指導をいただいた故大阪大学名誉教授小林雅通教授に哀悼の意を表すと共に心より深謝申し上げる。

### 参 考 文 献

- 1) H. Tadokoro, T. Yasumoto, S. Murahashi and I. Nitta, *J. Polym. Sci.*, **44**, 266 (1960)
- 2) G. Carazzolo, *J. Polym. Sci.*, **Part A**, **1**, 1573 (1963)
- 3) T. Uchida, H. Tadokoro, *J. Polym. Sci.*, **Part A-2**, **5**, 63 (1967)
- 4) L. Mortillario, G. Galliazzo and S. Bessi, *Chem. Ind. (Milan)*, **46**, 139, 144 (1964)
- 5) G. Carrazzolo and M. Mammi, *J. Polym. Sci.*, **Part A**, **1**, 965 (1963)
- 6) V. Zamboni and G. Zerbi, *J. Polym. Sci. Part C*, **7**, 153 (1966)
- 7) G. Zerbi and G. Masitti, *J. Mol. Spectrosc.*, **22**, 284 (1967)
- 8) G. Zerbi and P.J. Hendra, *J. Mol. Spectrosc.*, **27**, 17 (1968)
- 9) F.J. Boerio and D.D. Cornell, *J. Chem. Phys.*, **56**, 1516 (1972)
- 10) M. Iguchi, *Polymer*, **24**, 915 (1983)
- 11) M. Kobayashi, H. Morishita, T. Ishioka, M. Iguchi, M. Shimomura and T. Ikeda, *J. Mol. Struct.*, **146**, 155 (1986)
- 12) M. Kobayashi, H. Morishita, M. Shimomura and M. Iguchi, *Macromolecules*, **20**, 2453 (1987)
- 13) H. Morishita, M. Kobayashi, *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, **30**, 139 (1987)
- 14) M. Kobayashi, H. Morishita and M. Shimomura, *Macromolecules*, **22**, 3726 (1989)
- 15) 森下, 小林, 長崎大学自然科学研究報告, **44**, 23 (1991)
- 16) K. Ute, T. Takahashi, K. Matsui, K. Hatada, *Individual Poly. J.*, **25**(12) 1275 (1993)
- 17) M. Kabayashi, T. Adachi, Y. Matsumoto, H. Morishita, T. Takahashi, K. Ute and K. Hatada, *J. Raman Spectrosc.*, **24**, 533 (1993)
- 18) 森下, 小林, 下村, 井口, 長崎大学自然科学研究報告, **39**, 47 (1988)
- 19) H. Marishita, M. Kobayashi and T. Komatsu, *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, **30**, 131 (1987)
- 20) M. Shimomura and M. Iguchi, *Polymer*, **23**, 509 (1982)
- 21) M. Shimomura, M. Iguchi and M. Kobayashi, *Polymer*, **29**, 351 (1988)
- 22) H. Miyaji and K. Asai, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **36**, 1497 (1974)
- 23) H. Miyaji, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **39**, 1346 (1975)