

ポリオキシメチレンの固相転移に関する分光学的研究

—— I. 斜方晶から三方晶への転移について ——

森下 浩史・小林 雅通*・下村 正樹**
井口 正俊**・桑原 宏永

長崎大学教育学部化学教室
(平成1年4月5日受理)

Vibrational Spectroscopic Study on the Solid-State Phase Transition of Polyoxymethylene I. On the Phase Transition from the Orthorhombic to the Trigonal System

Hirofumi MORISHITA, Masamichi KOBAYASHI*,
Masaki SHIMOMURA**, Masatoshi IGUCHI**
and Hironaga KUWAHARA

Department of Chemistry, Faculty of Education
Nagasaki University, Nagasaki 852
(Received April 5, 1989)

Abstract

The thermally and mechanical deformation induced solid-state phase transition of polyoxymethylene from the orthorhombic (metastable phase) to the trigonal phase (stable phase) has been investigated by means of DSC, IR and Raman spectroscopic methods, using two single crystals (moth-shaped and rod-like crystals) of orthorhombic polyoxymethylene differed in an observation by a light microscope. Upon being heated, drawn and ground, the metastable orthorhombic crystals transform irreversibly to the stable trigonal form of polyoxymethylene. In the before and after this solid-state phase transition, the morphology, the fiber axis orientation, and the extended-chain structure of the starting orthorhombic single crystals were kept unaltered. It

* 大阪大学理学部

** 通産省工業技術院繊維高分子材料研究所

was clear this transitional behavior was of the change from single crystal to single crystal between the modifications of polyoxymethylene. And it is presumed that both orthorhombic polyoxymethylene single crystals of the starting materials consist of the extended chains.

1. はじめに

分子振動の基準振動解析や分子配向の研究において、偏光データは本質的に大変重要なものである。ポリオキシメチレン $(\text{CH}_2\text{O})_n$ (POM) の結晶変態には、三方晶ポリオキシメチレン (t-POM) と斜方晶ポリオキシメチレン (o-POM) がある。準安定相の o-POM 試料はこれまで粉末状態でしか得られず、従って、これらの偏光データは全く得られていなかった¹⁾。最近、我々はトリオキサンのカチオン重合の過程で、蛾の形に似た o-POM の微小な板状単結晶 (文献 2, Fig. 1 写真, Moth-o-POM) が生成することを見出した^{3,4)}。この単結晶について顕微ラマンスペクトル測定により初めて o-POM の偏光データを得ることに成功した^{2,4)}。さらに、多数の o-POM 単結晶を KBr 板面上に面配向させた時の顕微赤外スペクトルを得ることができたことから⁵⁾、o-POM の基準振動解析の結果に実験的な裏付けを与えることができた。また同時にこれらの結果から、Moth-o-POM の結晶軸の配向方向を決定することができた^{2,5,6)}。o-POM の試料として Moth-o-POM の他に高純度の粒体試料が得られている³⁾。この粒体試料は多数の微小な六角柱状単結晶 (Rod-o-POM) から構成されていた。そして、これらの単結晶が密に詰まっていたことから、これまでにまだ未報告であった o-POM のラマンバンドを多数感度良く観測できた。特に、斜方晶結晶に特有な結晶場分裂による $A-B_1$ モードおよび B_2-B_3 のダブルレットを多数確認することができるなど²⁾、o-POM について分光学的に有用な情報を得ることができた。

安定相の t-POM の構造についての研究は既に多数の報告が成されている⁷⁻¹²⁾。t-POM および t-POM 重水素化物の薄膜を延伸した試料について、それぞれ偏光赤外スペクトルが測定されている。これらの偏光データに基づいて基準振動解析がなされ、基準振動バンドの帰属は確立されている¹³⁾。他方、ラマンスペクトルの測定については、配向試料を得る目的で試料に機械的な変形を施すと試料は失透し、その結果偏光の混合が起こったり¹⁴⁾、また、これまでに得られた t-POM 単結晶が過小であったことが理由で^{15,16,17)}、偏光スペクトルは得られていなかった。最近、Moth-o-POM を 100°C に加熱して Moth 形の t-POM の板状単結晶 (Moth-t-POM) が生成することを見出した。この微小な単結晶について、顕微ラマン法により初めて t-POM の偏光ラマンデータを得ることができた^{18,19)}。そしてこの結果が端緒となって、Moth-o-POM および Rod-o-POM についての熱転移前後ではこれらの単結晶の外形的な変化は殆ど認められないこと、かつ、結晶の繊維軸方向および伸び切り鎖構造が保たれることを明らかにすることができた。また、最近 t-POM の Needle-like および Feather-shaped 単結晶の偏光ラマンスペクトルの測定にも成功し、Moth-t-POM から得られたラマンスペクトルの偏光特性を確認することができ、これらの結果について前報²⁰⁾で報告した。

(n/m)らせん分子のうち $n > 5$ のものは全て理論的に E_2 種が活性となる。従って、9/5らせん分子鎖から成る t-POM では E_2 種が活性であるにもかかわらず、これまであまり研究がなされないままになされてきた。t-POM の試料において、透明でかつ 90° ラマン散乱測

定に対し適当な大きさをもっている配向試料，加圧超延伸試料，が旭化成工業㈱より開発された^{21,22)}。この試料から，理論的に予想された偏光ラマンスペクトルを得ることができ，これらの偏光データに基づいて殆どの E_2 バンドを帰属することができた。また， E_1 のうち特に赤外吸収強度の大きな $E_1(7)$ および $E_1(8)$ バンドにおいて，高分子結晶として稀な事象である LO-TO 分裂を明瞭に観測できた^{19,20)}。以上のように，種々の POM 結晶の偏光ラマンデータやその他の有用な分光学的情報が最近得られたことから，結晶性でしかも高極性高分子の構造に関連した事象について，多くの研究が行われるようになってきた。

鎖状の結晶性高分子では特有な結晶組織を構成することが知られている。融液や希薄溶液からの一般的な再結晶過程では，分子鎖が約10nmの厚さで折れたたまためた折れたたみ鎖結晶 (Folded Chain Crystal, 以下 FCC と略す) が得られる。他方，分子鎖が十分に伸び切った伸び切り鎖結晶 (Extended Chain Crystal, 以下 ECC と略す) の単結晶も最近得られるようになってきた¹⁵⁻¹⁷⁾。t-POM 結晶では，これらの両極限構造をもつ単結晶，およびこれらの間の結晶組織を成した結晶が種々得られることから，高分子結晶の高次(組織)構造(モルフォロジー)について研究するには最適な物質である。t-POM 結晶のモルフォロジーと分子振動について，これまでの詳細な研究から赤外に活性なモードである A_2 種のみが，モルフォロジーの差異により波数シフトすることが分った^{23,24)}。また，最近我々は斜方晶の B_1 種についてもモルフォロジーの違いによって波数シフトが生じることを明らかにすることができた^{25,26)}。 A_2 だけでなく B_1 種でも波数シフトが観測されたことから，これらの現象は高極性の高分子では一般的な事象であると考えられる。

準安定相の o-POM を加熱したり，あるいは機械的な変形(延伸，圧延，粉碎)を施すと直ちに不可逆的に安定相の t-POM へ固相転移を生じる。加熱誘起固相転移については，この転移の際に吸熱を示すことが報告されていたが，詳細についてはなお不明な点が多かった¹⁾。最近，我々は o-POM 粒体試料について初めてこの転移点および転移熱を観測することに成功した。また，三方晶結晶の斜方晶に対する安定性について，分子鎖軸回りの分子鎖の回転的運動がエントロピー項として大きく寄与する結果であることを，分光学的に確かめることができた。さらに，熱転移後の t-POM の融点および A_2 バンドの観測波数値が，ECC である Needle 単結晶のこれらの値と丁度一致したことから，この熱転移前後では伸び切り鎖構造が保存されることが分った¹⁸⁾。

POM では斜方晶および三方晶系で，それぞれ結晶の形状，組織，秩序が異なった単結晶が存在している。そこで，本報ではこれらの多様な結晶の関連性を知る目的で，o-POM から t-POM への転移について，熱転移の場合と比較しながら，機械的な外力を加えた場合の転移について主に分光学的手法を用いて検討したので報告する。

2. 実 験

2-1 試料 Moth-o-POM および Rod-o-POM は通産省工業技術院繊維高分子研究所より提供を受けた。何れの結晶も n-ヘキサン溶液中において，三弗化ホウ素を触媒，水を助触媒としたトリオキサンのカチオン重合系により合成されたものである³⁾。

o-POM 粒体試料から t-POM への熱転移は，試料を90°Cで1時間加熱して実施した。また，メノウ乳鉢中で Rod-o-POM 粉末試料をすり潰したり，ローラーで圧延することに

よって、機械的な外力を加えた場合の t-POM への固相転移を試みた。

2-2 測定 顕微ラマンスペクトルは OLYMPUS BH-2 光学顕微鏡を装着した JASCO NR-1000 分光器、普通の 90° 散乱法によるラマンスペクトルは JASCO R-500 分光器で、励起光として Ar⁺ レーザ 488.0nm あるいは 514.5nm 線を用いて測定した。赤外スペクトルは、フィルム法あるいは nujol mull 法により JASCO A-3, HITACHI FIS-3 分光器を用いて測定した。DSC の測定は SEIKO DSC-20 を用いた。

3. 結果および考察

3-1 o-POM → t-POM 固相転移の熱収支

斜方晶と三方晶ポリオキシメチレンのそれぞれの結晶格子の投影図と単位構造を図 1 に併せて示す。それぞれの結晶の密度は 1.54 および 1.49 である。o-POM では単位胞中を 2 本の 2/1らせん分子鎖が通る構造で空間群は $P2_12_12_1$ である²⁷⁾。この光学活性な振動モードは D_2 と同型の因子群で表わすことができる。t-POM では単位胞中を 1 本の 9/5らせん分子鎖が通り空間群は $P3_1$ である。1 本の 9/5らせん分子は点群 D_9 と同型の $D(10\pi/9)$ 線群対称に属する。その光学活性な振動モードを表 I に示した。

o-POM 結晶については、20年以上も前に Carazzolo 等が合成した試料²⁸⁾、近年井口等が合成した Moth-o-POM および Rod-o-POM が知られている³⁾。斜方晶試料を加熱したり、外力により変形を

施すと、安定相の三方晶へ固相転移を起こす。これらの事象は既知であるにもかかわらず、その転移点が 75~80°C で吸熱を示すという報告があるだけで¹⁾、転移点および転移熱についての詳細な報告はこれまで成されていない。この主な原因は転移熱が小さいこと、また試料の取り扱いによっては o-POM は容易に t-POM へ転移してしまうからである。

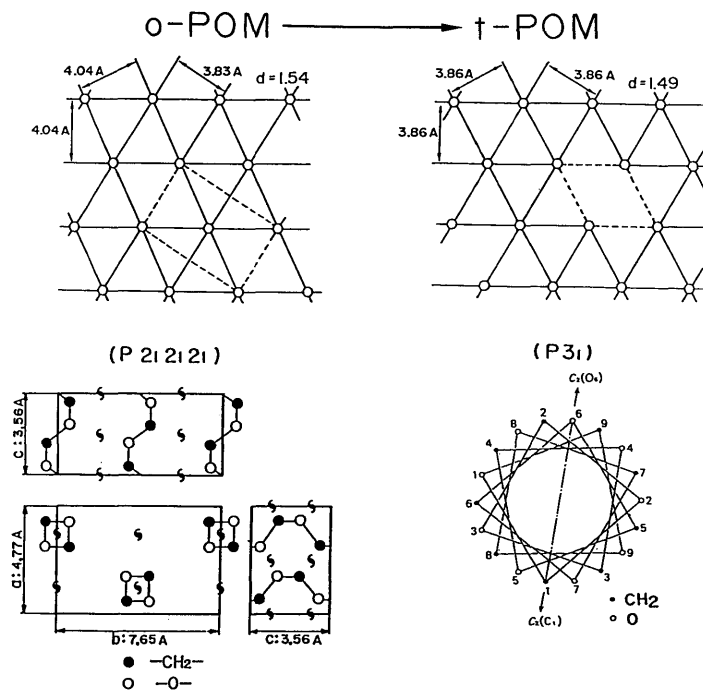


Figure 1. Projections onto plane ab (or aa*) of the crystal lattice and the unit cell of o-POM (left) and t-POM (right). a*; the perpendicular direction to the ac plane

Rod-o-POM についての昇温過程の DSC 測定を図 2 上に示す。69°C に 0.6 kJ/(mol CH₂O 単位) の吸熱ピークが観測された。ここで注目される結果として、転移熱が吸熱を示したことである。エンタルピー的には斜方晶の方が三方晶よりも安定であることを示している。結晶系が異なるので一概には言えないが、斜方晶の結晶密度が大きいこともこの結果を支持する。従って、斜方晶に比べて三方晶のエントロピー項が大きく、この項が三方晶の安定化に寄与していることが分る¹⁸⁾。187°C の大きなピークは転移後の t-POM の融点を示す。高分子物質の融点は結晶組織における秩序性や分子鎖間の状態を反映する。これまでの研究から t-POM の融点は FCC では 175°C を示し、ECC では 187°C を示すことが分かっている。従って、この融点の観測結果から転移後の t-POM は ECC であることは明らかである。なお、図 2 下には Rod-o-POM について井口によって報告された DSC 測定結果³⁾を併せて示した。

3-2 t-POM の A₂ モード

t-POM には異なったモルフォロジーを持つ結晶が多種知られている。モルフォロジーが異なったこれらの結晶と分子振動の観測の結果、A₂ モードのみが選択的に、しかも ECC と比べて FCC でその出現波数が高波数側に観測されることが分かっている^{21,22)}。A₂ モードは表 I に示したように、赤外にのみ活性で、繊維軸に平行な遷移モーメントを持つ。図 3 に各種モルフォロジーが異なった t-POM の遠赤外スペクトルを示す。それぞれの試料の A₂(5)、CO torsion バンドが観測されている。このバンドは、図の一番上に示した典型的な ECC の Needle 単結晶では 220 cm⁻¹ に出現し、一番下に示したプロモベンゼン希薄溶液から再結晶させて得た典型的な FCC 結晶では 236 cm⁻¹ に観測された。両極限構造の間のモルフォロジーをもつパラホルムアルデヒド、フィブリル結晶、デルリン樹脂膜からの A₂(5) バンドはそれぞれ 220~236 cm⁻¹ 間で観測された。A₂(5) バンドの他 A₂(3)、A₂(4) でも同様な傾向が明らかに観られる^{21,22)}。t-POM 各種試料の指紋領域の赤外吸収スペクトルを図 4 に示した。矢印をつけた E₁ バンドの吸収ピーク位置はそれぞれの試料において E₁(6)1240, E₁(7)1093, E₁(8)938, E₁(9)633, E₁(10)457 cm⁻¹ と全く変化がないのにたいして、t-POM 結晶のモルフォロジーが

Table I. Infrared and polarization of t-POM molecule

Species	Infrared	Raman
A ₁	forbidden	($\alpha_{aa} + \alpha_a^* a^*$), α_{cc}
A ₂	μ_c	forbidden
E ₁	(μ_a, μ_a^*)	($\alpha_{ac}, \alpha_a^* c$)
E ₂	forbidden	($\alpha_{aa} - \alpha_a^* a^*$, α_{aa}^*)

a* : the perpendicular direction to the ac plane

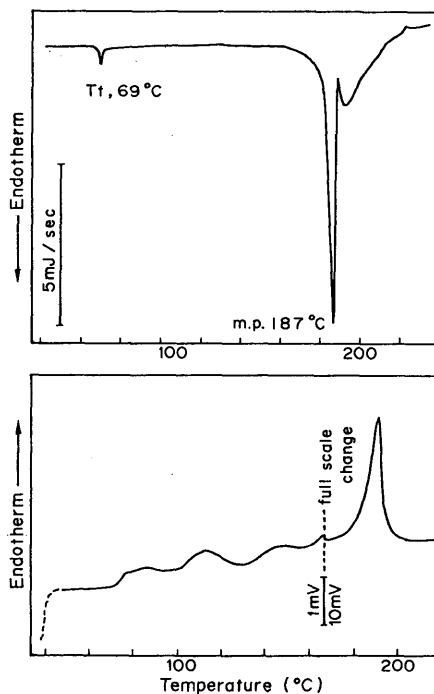


Figure 2. Differential scanning calorimetry curve of Rod-o-POM (upper). bottom; redrawn from Fig.3 of ref.2

異なることにより A_2 バンドのみが波数シフトする。従って、同一物質のスペクトルであるにもかかわらず全く別物質のスペクトルであるかのように見える。この様に A_2 モードは t-POM 結晶のモルフォロジーの違いを顕著に反映するので、逆に A_2 赤外バンドの出現波数を観測することにより結晶のモルフォロジーを特定できる。即ち、 A_2 バンドは t-POM 結晶のモルフォロジーの特性バンドとして利用され得る。

3-3 o-POM → t-POM 固相転移時のモルフォロジーについて

Moth-o-POM および Rod-o-POM (図5)の両単結晶における、室温から130°Cまでの顕微鏡下の観察では、この間のすべての温度において両結晶の外形、また Moth-o-POM 表面で見られる線条等の形態的变化は全く視認できなかった。Moth-o-POM 単結晶の偏光顕微ラマンスペクトルと、この単結晶を130°Cまで加熱して t-POM へ熱転移させた試料についての偏光顕微ラマンスペクトルを図6に示す。偏光測定は Moth-o-POM および Moth-t-POM で見られる線条方向を X、板面内で X に垂直な方向を Y、そしてこの面に垂直な方向を Z とし、後方散乱法により行なった。これまでの研究から、既に Moth-o-POM の X 方向は結晶軸の c 軸、Y は a 軸そして Z は b 軸に平行であることが決定されている^{2,4,5}。

図6右に示した Moth-t-POM では (X X) 偏光スペクトルにおいて、斜方晶由来の $\nu_5(\text{OCO}) 909\text{cm}^{-1}$ のバンドが消失し、新たに 921cm^{-1} に三方晶由来の $\nu_5(\text{OCO})$, $A_1(4)$ バンドが出現した。即ち、この結果からも斜方晶から三方晶への熱固相転移は明らかである。また、Moth-t-POM のスペクトルは明確な偏光特性を示しており、得られた結晶は単結晶状態にあることが分る。従って、高分子結晶としてこの系において

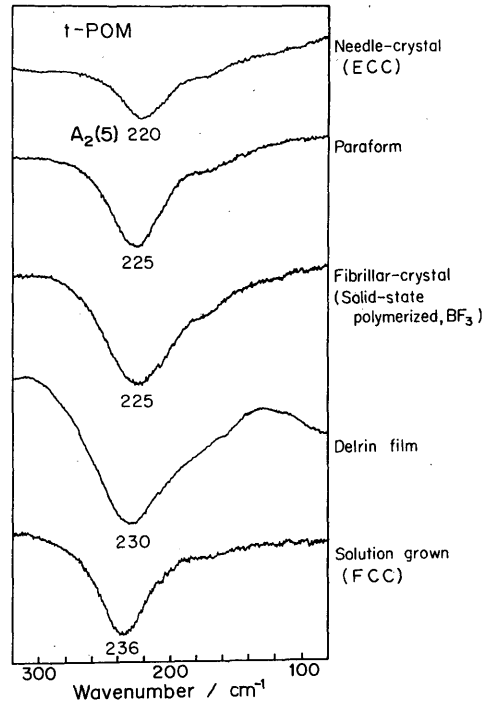


Figure 3. Far infrared spectra (CO torsional region) of t-POM crystals

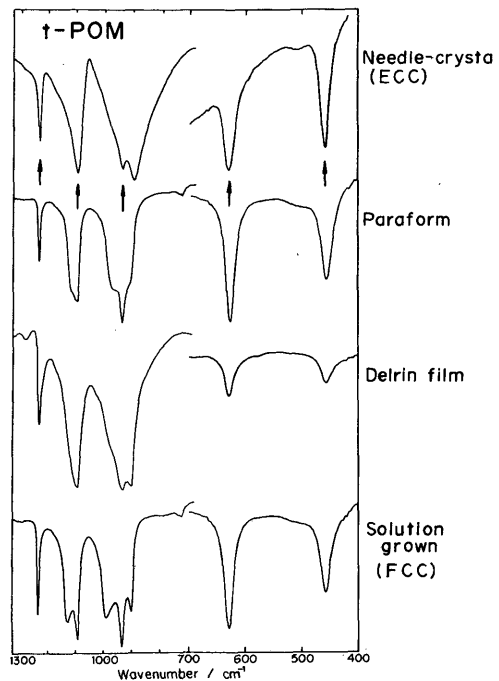


Figure 4. Infrared spectra of t-POM crystals

初めて、単結晶から単結晶への固相転移が観測されたことになる。(XX)で観測された 921cm^{-1} の強いバンドは A_1 種に容易に帰属される。表Iに示した A_1 種のラマン活性成分からも明らかのように、 c 軸はMoth-o-POMと同じくX方向に平行であると考えられる。顕微鏡観察による線条方向の保存と併せて、また、t-POMのNeedle単結晶(polymer whisker)の c 軸をXとした場合、やはり(XX)で同一の偏光スペクトルが得られたことから^{19,20}), Moth-o-POMの c 軸配向方向は結晶表面上の線条方向に平行であることが確かめられた。従って、Moth-t-POMで(YX)に出現したバンドは全て E_1 種に帰属できる。

o-POMの粒体試料は多数の微小なRod-o-POM単結晶から構成されている。この粒体試料の直径は約1mmで、赤外の透過スペクトルを

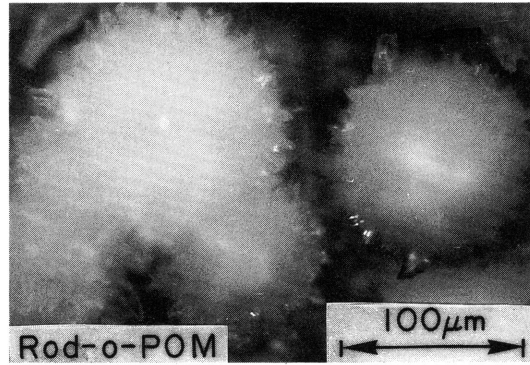


Figure 5. Photomicrograph of rod-like single crystals of o-POM

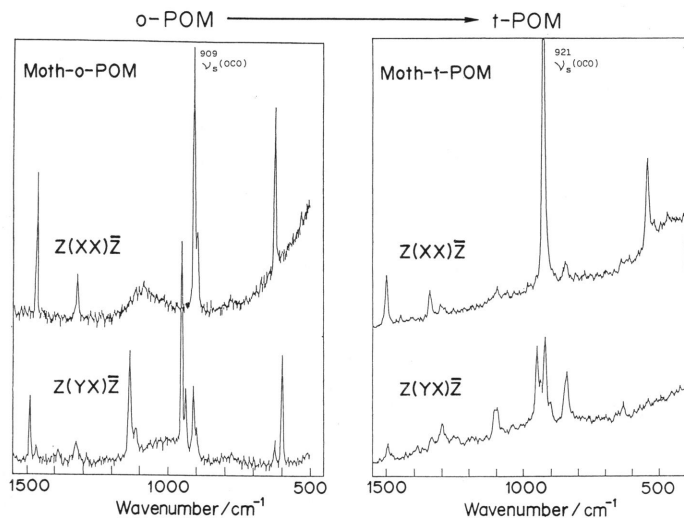


Figure 6. Polarized microfocus Raman spectral change on the thermal phase transition from Moth-o-POM to Moth-t-POM single crystals

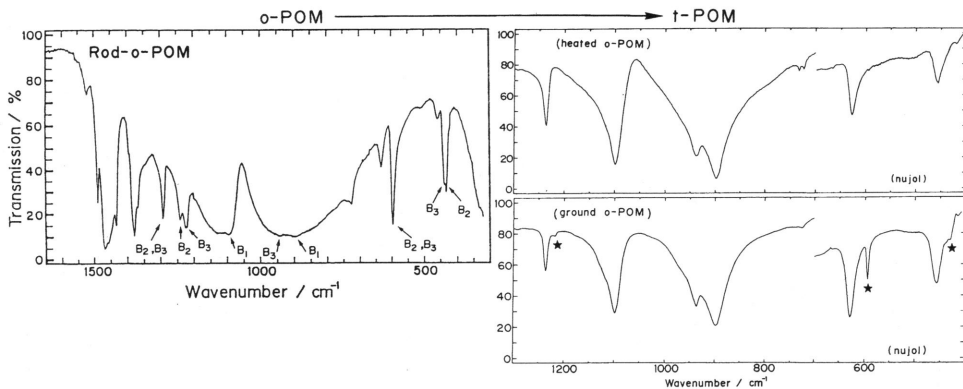


Figure 7. Infrared spectral change on the thermal phase transition (upper) and the mechanical deformation-induced phase transition (bottom) from Rod-o-POM to t-POM crystals. The bands indicated by the asterisks are due to the orthorhombic phase.

測定するためには粒径が大き過ぎる。ただし、o-POM は準安定相であることから、乳鉢等を用いて細かい粉末試料を得るために、単に粉碎操作を行なうと容易に t-POM へ転移してしまい、o-POM そのもののスペクトルは得られない。そこで、この粒体試料の粉碎操作を極低温の液体チソ中で試みた。この結果、試料を構成している単結晶単位にほぐされるだけで殆ど t-POM への転移は起らないことが分かった。DSC 測定に成功したのもこの効果に気付いた結果である。Rod-o-POM の nujol mull 法による指紋領域の赤外吸収スペクトルを図 7 左に示す。赤外に活性なモードは、 B_1 、 B_2 および B_3 であり各々の活性な遷移モーメント成分はそれぞれ μ_c 、 μ_b および μ_a である。それぞれのバンドの帰属を図の中に示している。図 8 には、Rod-o-POM 試料を低温下ローラーにより圧延して作成したフィルムについて、その圧延方向とこれに垂直方向の赤外の二色性測定結果を示した。破線は入射偏光赤外線の電気ベクトルの振動方向が試料の圧延方向に対して垂直な場合を示す。表 I から、 B_2 および B_3 種では破線で示されるスペクトルの吸収強度が大きくなることが期待される。図 7 中で B_2 および B_3 種に帰属したバンドはそれら破線の吸収強度がそれぞれ大きくなっており上の帰属を満足する。尚、Moth-o-POM 単結晶を面配向させた時の、顕微赤外スペクトルの測定は既に得られているが、この結果も上の o-POM の帰属を支持している⁵⁾。

図 8 中の太い矢印で示した $1384(A_2)$ 種、 $630(E_1)$ 、 $455cm^{-1}(E_1)$ バンドはそれぞれローラーの圧延操作による固相転移で生じた t-POM に由来するバンドである。これらのバンドの二色比に注目してみると、o-POM 由来のバンドと比較して、これらの二色比が大きくなっている。つまり、ローラーによってより圧延を受けて配向させられた部位ほど、o-POM から t-POM へ転移が起る割合の大きいことを示している。

図 7 右に、Rod-o-POM を $90^\circ C$ に加熱した時の赤外スペクトルを上側に、下側には室温下乳鉢中で粉碎した試料についての指紋領域の赤外スペクトルをそれぞれ示す。上側のスペクトルでは、o-POM 由来のバンドは全て消失し、t-POM 由来のバンドのみが観測されていることから、加熱により o-POM \rightarrow t-POM 転移が完全に終了したことを示す。他方下側のスペクトルでは若干 o-POM 由来のバンドが $1220cm^{-1}$ 、 $590cm^{-1}$ および $430cm^{-1}$ 付近に観られている。

従って、この場合の粉碎操作では、まだこの o-POM \rightarrow t-POM 転移が完了していないことを示している。ここで、図 7 右の上下の両スペクトルが t-POM の Needle 単結晶の赤外スペクトルパターンに酷似している (図 4) こと

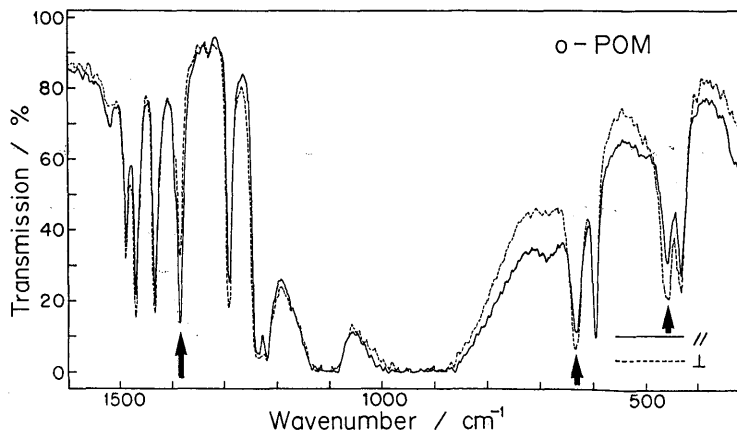


Figure 8. Polarized infrared spectra of o-POM film

が注目される。これは転移後の t-POM の A_2 バンドが Needle 単結晶の A_2 バンドと同一出現波数の吸収ピークを示した結果であり、Needle 単結晶と同一のモルフォロジーをとることが考えられる。つまり、Rod-o-POM の加熱および機械的な外力による相転移によって生じた t-POM では、ECC が生成することを示している。

o-POM → t-POM 転移について、同様に遠赤外スペクトルの観測を行なった。図 9, 図

10に、Rod-o-POM を 90°C に加熱した時のスペクトル変化, および室温下乳鉢中で粉碎した時のスペクトル変化をそれぞれ示す。図 9 において、転移前に観られていた o-POM 由来の $B_1(10)$ CO torsion 297cm^{-1} , $B_1(\text{R}'\text{c})$ 129cm^{-1} , $B_2(\text{T}'\text{a})$ 83cm^{-1} の各バンドは全て消失し、新たに t-POM 由来の $A_2(5)$ CO torsion バンドのみが観られる。従って、これらのスペクトルから o-POM → t-POM 転移が完了したことが分る。他方、図 10 に於ては $A_2(5)$ バンドのほか斜方晶のバンドが 302cm^{-1} に観られる。これは一部がまだ転移が完了していないことを示す。図 9 および図 10 に示されるように、Rod-o-POM の加熱および粉碎操作による t-POM への転移によって $A_2(5)$ バンドの出現波数は共に 220cm^{-1} に観測された。この観測波数は Needle 単結晶で観測される $A_2(5)$ バンドと全く同一の出現ピーク位置である(図 3)。従って、赤外の指紋領域および低波数領域における t-POM 結晶のモルフォロジーの特性バンドである A_2 種の観測値(表 II)の比較から、Rod-o-POM から固相転移で生じた t-POM の分子鎖は伸び切り鎖構造であると結論できる。なお、表 II には、t-POM の典型的な折れたたみ鎖結晶と伸び切り鎖結晶, および Rod-o-POM から固相転移により生じた t-POM について、各 A_2 種の観測波数を示した。

以上の結果を要約する

- (1) Moth-o-POM および Rod-o-POM から t-POM への熱固相転移前後の結晶における光学顕微鏡下

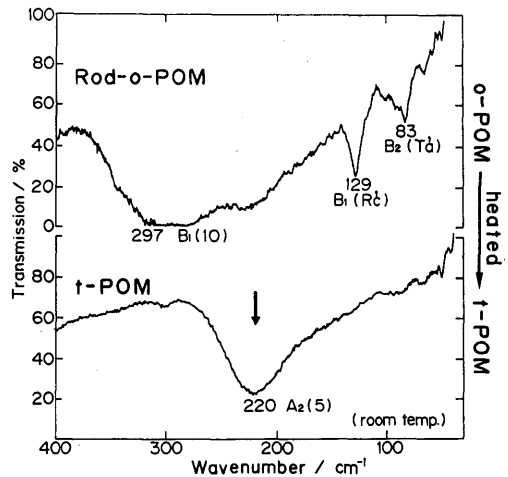


Figure 9. Far infrared spectral change on the thermal phase transition from Rod-o-POM to t-POM crystals. The band indicated by the arrow is due to the trigonal phase.

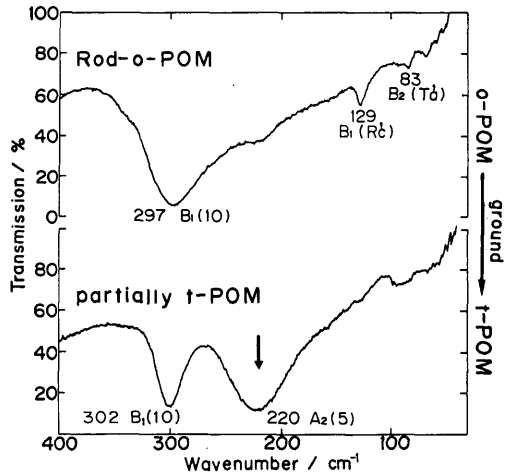


Figure 10. Far infrared spectral change on the mechanical deformation-induced phase transition from Rod-o-POM to t-POM crystals. The band indicated by the arrow is due to the trigonal phase.

の観察では、共に顕著な形態的变化は見られなかった。

(2) Moth-o-POM では c 軸を保存したままで Moth-t-POM へ、単結晶から単結晶への熱固相転移を生じた。

(3) Rod-o-POM から熱転移した t-POM の融点、典型的な ECC である t-POM Needle 結晶の融点と

一致し、さらに熱および機械的な外力による転移で生じた t-POM 結晶における A_2 バンドが全て Needle 結晶の A_2 バンドの観測波数と一致した。

これらの結果から、Moth-o-POM および Rod-o-POM から固相転移により生じた t-POM のモルフォロジーは Needle 結晶と同一の伸び切り鎖である結論できた。即ち、転移前の両 o-POM 単結晶も ECC であると当然考えられる。このことについて最近、我々は転移前の Moth-o-POM および Rod-o-POM 単結晶が ECC であることを分光学的手法により見出した^{25,26)}。従って、これらの o-POM 単結晶は伸び切り鎖構造を保存したまま、2/1らせんの斜方晶から9/5らせん分子鎖の三方晶へ固相転移を生じることが明らかとなった。

4. お わ り に

高分子結晶組織のモルフォロジーを反映する特性モードとして、t-POM の A_2 種が知られている。 A_2 種は表 I に示したように、繊維軸方向に対して平行な遷移モーメントを持つ。同様に斜方晶の B_1 種も A_2 と同一タイプの遷移モーメントを持っている。我々は最近、三方晶の加圧誘起固相転移による、斜方晶のモルフォロジーと B_1 種についての分光学的研究から、やはり A_2 種と同様にこの対称種も斜方晶結晶のモルフォロジーの特性バンドになり得ることを明らかにすることができた^{25,26)}。 B_1 種のこの特性を利用することにより、Moth-o-POM および Rod-o-POM は共に ECC であることを明らかにした。また、ポリオキシメチレン重水素化物の三方晶結晶においても、結晶のモルフォロジーにより A_2 バンドが波数シフトすることが見出された²²⁾。これらの結果は、t-POM の A_2 種のみが高分子結晶のモルフォロジーを反映する特殊な振動モードではなく、これらの現象は高極性の高分子には一般に共通の現象であることを示している。

図 7 右下および図10の一部 o-POM が残った状態の試料を、100°C 1 時間加熱後の赤外スペクトルでは、斜方晶由来のバンドは完全に消失した。従って、これらの状態では o-POM → t-POM 転移が完全に終わっていなかったことを示す。図 9 で、Rod-o-POM の B_1 (10) バンドは転移前に最大吸収ピークを 297cm^{-1} に持っていた。転移途中では 302cm^{-1} にそのピーク位置が変化している(図10)。なおかつ、その吸収バンドの半値巾が狭くなっている。現在、繊維軸に平行な遷移モーメントをもつ A_2 種あるいは B_1 種がモルフォロジーの違いにより波数シフトすることに対して、これらの原因は全く見出されていないが、上の結果と深い関係があるものと考えられる。詳細については今後検討していきたい。

本研究は著者の一人 (H. M.) が昭和60年および61年度の文部省内地研究員として大阪大

Table II. A_2 modes in t-POM crystals

A_2 modes	Solution grown (FCC)	Needle (ECC)	Rod-o-POM → t-POM
$A_2(2)$	1385	1385	1384cm^{-1}
$A_2(3)$	1136	1097	1098
$A_2(4)$	1002	897	898
$A_2(5)$	235	220	220

学理学部高分子学科固体構造論講座において行なった研究の一部である。なお、一部は昭和63年度分子構造総合討論会で口頭発表している。

ここに付記して関係当局に深く謝意を表する。

また、POM単結晶の写真撮影に関して、指導御助言をいただいた本学部玉利正人教授、陣野信孝助教授、古谷吉男助教授に深謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) V. Zamboni and G. Zerbi, *J. Polym. Sci., Part C*, **7**, 153 (1966)
- 2) H. Morishita, M. Kobayashi, M. Shimomura and M. Iguchi, *Sci. Bull. Fac. Educ., Nagasaki Univ.*, **39**, 47 (1988)
- 3) M. Iguchi, *Polymer*, **24**, 915 (1983)
- 4) M. Kobayashi, Y. Itoh, H. Tadokoro, M. Shimomura and M. Iguchi, *Polymer Commun.*, **24**, 38 (1983)
- 5) H. Morishita and M. Kobayashi, *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, **30**, 139 (1987)
- 6) M. Kobayashi, H. Morishita, T. Ishioka, M. Iguchi, M. Shimomura and T. Ikeda, *J. Mol. Struct.*, **146**, 155 (1986)
- 7) H. Tadokoro, T. Yasumoto, S. Murahashi and I. Nitta, *J. Polym. Sci.*, **44**, 266 (1960)
- 8) G. Carazzolo, *J. Polym. Sci., Part A*, **1**, 1573 (1963)
- 9) T. Uchida and H. Tadokoro, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **5**, 63 (1967)
- 10) Y. Matsui, Y. Kubota, H. Tadokoro and T. Yoshihara, *J. Polym. Sci., Part A*, **3**, 2275 (1965)
- 11) G. Zerbi and P. J. Hendra, *J. Mol. Spectroscopy*, **27**, 17 (1968)
- 12) H. Sugeta, T. Miyazawa and T. Kajiura, *Polym. Lett.*, **7**, 251 (1969)
- 13) H. Tadokoro, M. Kobayashi, Y. Kawaguchi, A. Kobayashi and S. Murahashi, *J. Chem. Phys.*, **38**, 703 (1963)
- 14) K. Nakagawa, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Edn.*, **21**, 933 (1983)
- 15) M. Iguchi, H. Kanetsuna and T. Kawai, *Makromol. Chem.*, **128**, 63 (1969)
- 16) M. Iguchi, *Br. Polym. J.*, **5**, 195 (1973)
- 17) M. Iguchi and I. Murase, *J. Crystal Growth*, **24/25**, 596 (1974)
- 18) M. Kobayashi, H. Morishita, M. Shimomura and M. Iguchi, *Macromolecules*, **20**, 2453 (1987)
- 19) H. Morishita, M. Kobayashi and T. Komatsu, *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, **30**, 131 (1987)
- 20) H. Morishita, M. Kobayashi, M. Shimomura, M. Iguchi and F. Kaneko, *Sci. Bull. Fac. Educ., Nagasaki Univ.*, **40**, 41 (1989)
- 21) T. Komatsu, S. Enoki and A. Aoshima, *Polymer Preprint (Jpn)*, **35**, No. 10, 3712 (1986)
- 22) S. Enoki, T. Komatsu and A. Aoshima, *Polymer Preprint (Jpn)*, **35**, No. 10, 3716 (1986)
- 23) M. Shimomura and M. Iguchi, *Polymer*, **23**, 509 (1982)
- 24) M. Shimomura, M. Iguchi and M. Kobayashi, *Polymer*, **29**, 351 (1988)
- 25) M. Kobayashi, H. Morishita and M. Shimomura, *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, **31**, 473 (1988)
- 26) M. Kobayashi, H. Morishita and M. Shimomura, *Macromolecules*, in press
- 27) G. Carazzolo and M. Mammi, *J. Polym. Sci., Part A*, **1**, 965 (1963)
- 28) G. Carazzolo and G. Putti, *Chim. Ind. (Milan)* **45**, 771 (1963)