

## 三方晶ポリオキシメチレン伸び切り鎖結晶の 分光学的研究

森下 浩史・小林 雅通\*・下村 正樹\*\*  
井口 正俊\*\*・金子 文俊\*

長崎大学教育学部化学教室

(昭和63年10月31日受理)

### Vibrational Spectroscopic Study on Trigonal Polyoxymethylene consisting of the Extended Molecular Chains

Hirofumi MORISHITA, Masamichi KOBAYASHI\*  
Masaki SHIMOMURA\*\*, Masatoshi IGUCHI\*\*,  
and Fumitoshi KANEKO\*

Department of Chemistry, Faculty of Education

Nagasaki University, Nagasaki 852, Japan

(Received Oct. 31, 1988)

#### Abstract

Polarized Raman spectra of needle-like and feather-shaped single crystals of trigonal polyoxymethylene (t-POM) consisting of fully extended molecular chains, were measured on a micron-sized crystal by means of the Raman microprobe technique. It was clear that the spectra of these single crystals were quite similar to the spectra of the moth-shaped t-POM single crystals which were obtained by the thermal-induced phase transition of the moth-shaped single crystals of orthorhombic polyoxymethylene<sup>1)</sup>.

Polarized Raman spectra of pressurized superdrawn fibers, which were well-oriented and semitransparent samples of t-POM, were obtained theoretically by the ordinary right-angle scattering at room temperature<sup>2)</sup>. In the present study, we could observe the spectra of [YY] polarization of the superdrawn fibers. In addition, two bands at 1230 and 462  $\text{cm}^{-1}$  in the [YX] polarization, and one band at 198  $\text{cm}^{-1}$  in the

---

\* 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

[YZ], were newly detected by polarized Raman measurements without the filter for the excitation laser beam, respectively. And polarized infrared spectra of these fibers were measured, too. The bond assignments of t-POM including the C-H stretching vibration region were able to be confirmed on the basis of these polarized spectral data.

The angular dispersion of  $E_1(7)$  and  $E_1(8)$  were measured and discussed on the LO-TO splitting.

Raman spectra of needle-like single crystals of polyoxymethylene- $d_2$  consisting of fully extended molecular chains were measured, and it was discussed on the  $E_2$  modes.

## 1. はじめに

ポリオキシメチレン $(\text{CH}_2\text{O})_n$ の結晶変態には、9/5 (又は29/16) らせん分子鎖から成る安定相の三方晶ポリオキシメチレン (t-POM),<sup>3~5)</sup> 空間群  $P3_1$  と、2/1 らせん分子鎖から成る準安定相の斜方晶ポリオキシメチレン (o-POM),<sup>6~12)</sup> 空間群  $P2_12_12_1$  がある。一般に鎖状の結晶性高分子の場合、約10nmの厚さでその分子鎖が折りたたまれたラメラを形成することが知られている。<sup>13)</sup> この様な結晶組織は高分子に独特なもので、これを折れたたみ鎖結晶 (Folded Chain Crystal) と呼んでいる。t-POM においても、非極性の有機溶媒希薄溶液から、折れたたみ鎖構造を有した微小な六角板状の単結晶が得られる。1969年井口等によって、三弗化ホウ素を触媒としたトリオキサンのカチオン重合により矢羽根型をした微小な板状単結晶 (図1) が得られた。ところが、この結晶は分子鎖が伸び切った構造の伸び切り鎖結晶 (Extended Chain Crystal) であることが電子線回折法により明らかにされた。<sup>14)</sup> さらに、1973年井口等は上記と同一の合成方法で、極く微量の水を助触媒とした系から微小な針状の伸び切り鎖構造をした単結晶 (図2) を得た。この結晶のc軸は針先方向であること、結晶の横断面が正六角形をしていること、そしてX線やその他の方法により高分子結晶として初めて結晶の秩序性が最も高いウィスカーを成していることが明らかにされた。<sup>15, 16)</sup> この後、t-POM 以外でも伸び切り鎖構造の高分子が幾つか知られるようになり、そして結晶性高分子における2つの極限構造 (折れたたみ鎖と伸び切り鎖構造) の生成機構を含めて、分子鎖形態や凝集相形態についても現在広く多角的に研究が行なわれるようになってきた。

t-POM では上記したように典型的な折れたたみ鎖と伸び切り鎖結晶の単結晶が得られる。また、両極限構造間のいろいろなモルフォロジーを有する結晶が得られるなど非常に特異な高分子である。

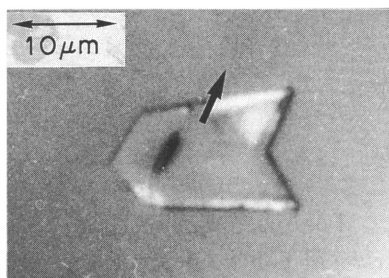


Fig. 1 Photomicrograph of feather-shaped single crystal (t-POM)

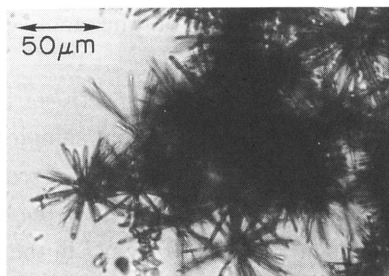


Fig. 2 Photomicrograph of needle-like single crystal (t-POM)

従って、高分子結晶のモルフォロジーに関する研究を行なうには最も適した物質である。これまでの詳細な研究により、折れたたみ鎖結晶および伸び切り鎖結晶は共に同一の三方晶のX線回折パターンを示すのに対して、赤外吸収スペクトルに活性な  $A_2$  モードのみが折れたたみ鎖結晶で高波数側に波数シフトすることが分っている。<sup>17)</sup> 我々は最近、*o*-POM においても  $A_2$  モードと同一の分子鎖軸方向に遷移モーメントを持つ  $B_1$  モードが、同様な波数シフトを起すことを明らかにした。<sup>18, 19)</sup> また、*o*-POM と *t*-POM の結晶変態間における加熱および加圧固相転移において、これらの転移前後で分子鎖のモルフォロジーが保持されることを見出した。<sup>1, 18)</sup> 本報告では、結晶のモルフォロジーと分子振動との関連について研究を進めるに当り、まず、*t*-POM 伸び切り鎖結晶の分光学的情報を得ることを目的とした。

これまで多くの研究者によって *t*-POM の赤外およびラマンスペクトルについて、構造や分析的面から研究がなされている。基準振動解析や観測されたバンドの帰属、そして分子配向について分光学的な研究を行なう場合、殊に、偏光スペクトルは本質的に重要である。そのためには試料として、単結晶あるいは十分に配向させた試料を準備することが不可欠である。既に、赤外の偏光スペクトルは *t*-POM および *t*-POM- $d_2$  の延伸された薄膜について測定されている。そして、これらの偏光データに基づいた基準振動解析により、*t*-POM および *t*-POM- $d_2$  の吸収バンドの帰属は完全に確立されている。<sup>20)</sup> これに対して、最近まで *t*-POM についての偏光ラマンスペクトルは得られていなかった。これは *t*-POM の微小な単結晶サイズで測定する手段が無かったこと、および光学的に透明な配向試料を得ることができなかったためである。

最近我々は、*o*-POM から *t*-POM への加熱固相転移を研究する過程で、幅数十ミクロン、厚さ数ミクロンの *o*-POM 板状単結晶（文献23の Fig. 1 写真参照）が熱転移により、その外形に顕著な変化を起すことなく、分子鎖軸の配向方向を保ったままで *t*-POM へ転移することを見出した。即ち、顕微ラマン法で測定可能な大きさや厚みをもった *t*-POM 単結晶を得ることができた。さらに、この単結晶は光学的に透明であったので、顕微ラマン法により初めて *t*-POM の偏光データを得ることができた。<sup>1)</sup>

*t*-POM はポリエチレンと比べて硬いために延伸は容易でない。*t*-POM の配向試料を得る目的で延伸等の機械的な外力を施すと、試料中に多数のボイドが生じ、そのために可視領域では入射光および散乱光の偏光が混ざられてしまう（白濁不透明となる）。1986年透明で十分に配向した *t*-POM 試料が旭化成工業㈱により開発された。<sup>21)</sup> 加圧流体中で均一に加熱しながら延伸したもので、殆んどボイドを含んでいなかった。この試料から *t*-POM の明瞭な偏光スペクトルを通常の90°ラマン散乱法により得ることができた。<sup>2)</sup> なお、偏光ラマンスペクトルを得ることができた上の2つの試料は共に伸び切り鎖構造である。

*t*-POM 伸び切り鎖構造の結晶として、矢羽根型単結晶、針状単結晶、*o*-POM 粒体試料<sup>22, 23)</sup> の熱転移 *t*-POM 粒体試料、*t*-POM- $d_2$  の針状単結晶がある。本研究では、これらのそれぞれの結晶について今回ラマン測定を行なった。そしてこれらの伸び切り鎖結晶から得られた観測データについて、主に分光学的見地より検討を加えた。

## 2. 実 験

**2-1 試料** t-POM の矢羽根型単結晶、針状単結晶、t-POM-d<sub>2</sub>針状単結晶<sup>17)</sup>および o-POM 粒体試料<sup>22)</sup>は共に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、トリオキサン又はトリオキサン-d<sub>2</sub>のカチオン重合系から合成されたものである。矢羽根型単結晶は長さ約10 $\mu$ m、厚さ1 $\mu$ m 弱の板状晶で、双晶として出現した。この結晶の c 軸は板面上の線条方向に平行 (図 1, 矢印方向) であることが分っている。<sup>14)</sup>針状単結晶は長さ約50 $\mu$ m、直径約2 $\mu$ m の六角柱状様の針形であって、この結晶の c 軸は針の長軸方向に平行である。この結晶はウニ様に放射状に会合して出現する (図 2)。従って、針状単結晶の顕微ラマン測定を行なう場合、あらかじめ三弗化ホウ素によるエッチングにより、針状結晶を各1本ずつに分離させておく必要があった。

o-POM 粒体試料は多数の六角柱状単結晶が密に固く詰った高純度 o-POM の試料である。<sup>22, 23)</sup>そして、それぞれの o-POM 単結晶は伸び切り鎖構造をもつ。<sup>1, 18)</sup>この試料の t-POM への転移点と融点はそれぞれ69°Cおよび187°Cであった。この融点は針状単結晶のそれと全く同一である。また、熱転移後の t-POM 粒体試料の遠赤外スペクトルは、t-POM 伸び切り鎖構造特有のパターンを示し、A<sub>2</sub>(5)バンドの観測波数が針状単結晶のものと同一であったことから、熱転移後の t-POM 粒体試料は伸び切り鎖構造であることが明らかになっている。<sup>1)</sup>そこで、本研究では o-POM 粒体試料を100°Cで1時間加熱して伸び切り鎖構造の t-POM 粒体試料を得て、赤外およびラマンの測定に供した。

t-POM の加圧超伸繊維 (延伸倍率19倍) は旭化成工業(株)より提供を受けた。これを長さ約10mmで切断し (10×2×0.8mm)、さらに試料の切断面を光学的に透明になるまで研磨剤で磨き、ラマン測定用の試料とした。この試料の融点も針状結晶の融点に略近い値を示し、伸び切り鎖構造であることが報告されている。<sup>24)</sup>(折れたたみ鎖結晶の融点は、伸び切り鎖結晶のものに比べて約10°C低い。)

**2-2 測定** t-POM 矢羽根型単結晶および針状単結晶を顕微ラマン法により測定した。それぞれの試料を顕微鏡部のサンプルステージ上に固定し、レーザー光 (励起光 Ar<sup>+</sup>514.5 nm) を照射しながら1/2波長板と偏光板を用いて偏光測定を行なった。矢羽根型単結晶については対物レンズ100倍を用いて高感度の測定を行ったが、針状単結晶では絞り込まれたレーザー光の照射による熱のために融解や分解を生じるので、これらを防ぐために対物レンズ50倍 (開口数0.80) を使い、かつ、レーザー出力を極力下げて測定した (顕微ラマンの詳細は文献23, 25参照)。分光器は JASCO NR-1000 を用いた。

t-POM 粒体試料、針状晶の粉末、重水素化物の針状晶および加圧超延伸試料については通常の90°散乱ラマン法で測定した。励起光として Ar<sup>+</sup>レーザー514.5nm、又は488.0nm を用い、JASCO R-500 分光器で測定した。加圧超延伸試料の角度分散測定は、散乱面に置かれた繊維軸 (延伸方向) の角度を変化させ、それぞれの角度でラマン測定を行なった。

t-POM 粒体試料の赤外スペクトルは、KBr 板を用い nujoul mull 法により JASCO A-3 分光器を用いて測定した。加圧超延伸試料の赤外測定は、研磨剤を用いて薄い膜にした試料について行なった。この場合、偏光測定はワイヤーグリッド型の KRS-5 偏光板を試料膜の前に設置して、Shimadzu IR-450 型分光器を用いて行なった。

### 3. 結果および考察

t-POM 分子の分子鎖軸に垂直な aa\*面への投影図を図3に示す。t-POM の単位胞は  $P3_1-C_3$  の空間群に属する。t-POM は繊維周期中に9個のモノマー単位を含み、その間に5回転する9/5らせん構造をもつ。<sup>3)</sup> 1本の9/5らせん分子は点群  $D_9$  と同型の  $D(10\pi/9)$  線群対称をもっており、そのゾーンセンター基準振動モードは6つの対称種に区分される。表Iにその対称種と基準振動の数および赤外・ラマンの選択律をまとめて示した。

**3-1 熱転移 t-POM 粒体試料** 図4に o-POM 粒体試料を熱転移させて生成した t-POM 粒体試料の、nujol mull 法による赤外吸収スペクトルを示す。赤外に活性な  $A_2$  モードのみが t-POM 結晶のモルフォロジーの違いにより波数シフトを生じることが分っている。即ち、 $A_2$  モードの(3), (4), (5)バンドに対して、伸び切り鎖結晶では  $1093, 895, 220\text{cm}^{-1}$  に、一方、折れたたみ鎖結晶では  $1138, 1000, 234\text{cm}^{-1}$  に何れのバンドも伸び切り鎖結晶のそれより高波数側に観測される。<sup>17)</sup> 従って、これらの  $A_2$  バンドは t-POM 結晶の分子鎖のモルフォロジーの特性バンドとして利用できる。

図4の赤外スペクトルは典型的な伸び切り鎖結晶のスペクトルパターンを示す。 $A_2(3), (4), (5)$  はそれぞれ  $1098, 898, 220\text{cm}^{-1}$  に観測された。これらの値は伸び切り鎖結晶のそれと略一致した値を示した。また、融点も針状単結晶の融点と同一<sup>1)</sup>であったことから、この結晶は伸び切り鎖構造をもつと容易に結論できる。

熱転移後の t-POM 粒体試料のラマンスペクトルを図5に示す。これらのスペクトルも完全に o-POM から t-POM へ転移した事を示している。熱転移前の o-POM 粒体試料(直径約1mm)1個から得られたラマン測定結果を前報<sup>22)</sup>で既に報告しているが、o-POM

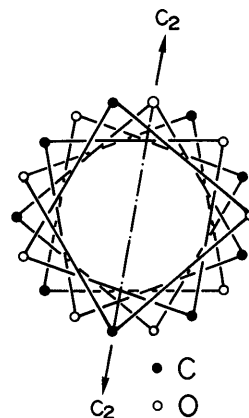


Fig. 3 Projection onto plane aa\* of t-POM

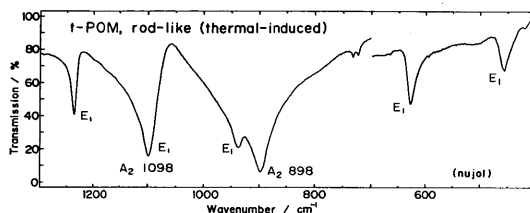


Fig. 4 Infrared spectrum in the finger print region of ECC t-POM generated by the thermal-induced phase transition from o-POM

Table I. Factor group analysis of crystalline t-POM

phase angle	species	normal modes (n)	polarization	
			IR	Raman
0	$A_1$	5	forbidden	$(\alpha_{aa} + \alpha_{aa}^{**}), \alpha_{cc}$
0	$A_2$	5	$\mu_c$	forbidden
$10\pi/9$	$E_1$	$11 \times 2$	$(\mu_a, \mu_a^*)$	$(\alpha_{ac}, \alpha_{ac}^*)$
$20\pi/9$	$E_2$	$12 \times 2$	forbidden	$(\alpha_{aa} - \alpha_{aa}^{**}, \alpha_{aa}^*)$
$30\pi/9$	$E_3$	$12 \times 2$	forbidden	forbidden
$40\pi/9$	$E_4$	$12 \times 2$	forbidden	forbidden

a\* : the perpendicular direction to the ac plane

単結晶が密に詰まっていることから大きなラマン散乱強度が得られ、斜方晶結晶についての多くの貴重なデータを得ることができた。当然、熱転移後の t-POM 粒体試料においても、三方晶結晶についてより多くの情報を得ることができると期待された。なお、図5は本試料について、分光器の射入および出射スリットを共に $60\mu\text{m}$ まで絞って測定した時のスペクトルである。また、 $A_1(4) \nu_s \text{OCO}$ ,  $919\text{cm}^{-1}$ 領域について両スリットを $40\mu\text{m}$ にした時のスペクトルも併せて示した。

さらに、本試料について高感度条件下のラマン測定を試みたところ、図6に示した $464$ および $199\text{cm}^{-1}$ に新たに2本のバンドを観測した。それぞれのバンドは基準振動の計算値<sup>19)</sup>では $E_1(10)$ ,  $E_2(10)$ に対応する。これらのラマンバンドに対して赤外では、 $455\text{cm}^{-1}$ に分子鎖軸に垂直な電気ベクトルの偏光測定で $E_1(10)$ が観測されており、他方、 $200\text{cm}^{-1}$ 付近には赤外バンドは観測されない。従って、上のラマンバンドはそれぞれ $E_1(10)$ および $E_2(10)$ に帰属されるのは妥当であると考えられる。なお、本試料の様に不透明な試料における低波数測定ではレイリーのピークの裾切れが悪くなる。 $199\text{cm}^{-1}$ バンド測定時は、試料からの反射光を分光器の中へ入れないように注意した。

**3-2 矢羽根型単結晶, 針状単結晶** 図7および図8に t-POM 伸び切り鎖構造をもつ矢羽根型単結晶, および針状単結晶の偏光顕微ラマンスペクトルをそれぞれ示す。これらのラマン散乱測定のジオメトリとして、それぞれの結晶のc軸に平行な方向をX, そして面内でXに垂直な方向をY, 平面に対して垂直な方向をZとした。試料に固定した直交座標系に対して、偏光ラマンスペクトルの偏光を Porto 表記法<sup>25)</sup>でそれぞれ示している。

矢羽根型単結晶は厚さ $1\mu\text{m}$ 弱であり、ここから出てくるラマン散乱情報を得なければならないので、対物レンズ100倍(開口数0.9, 厚さ方向の最高空間分解能の計算値 $0.4\mu\text{m}$ <sup>27)</sup>)を用い積算回数80回での偏光測定の結果を図7に示している。必ずしも明瞭な偏光スペクトルではないが、(XX)で

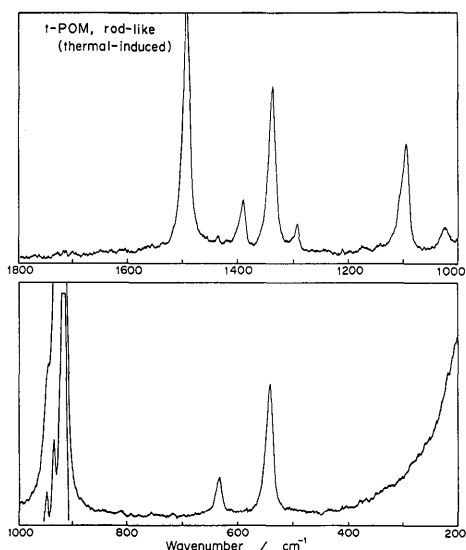


Fig. 5 Raman spectra of ECC t-POM generated by the thermal-induced phase transition from o-POM

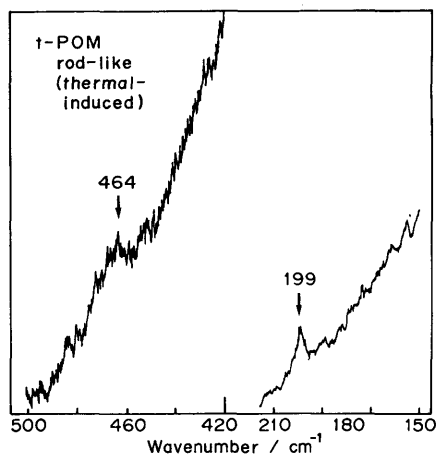


Fig. 6 Raman spectra of ECC t-POM generated by the thermal-induced phase transition from o-POM

観測された強いバンドはそれぞれ  $A_1$  バンドに帰属できる。従って、この結果からも結晶の  $c$  軸は  $X$  方向に平行であることを確かめることができた。なお、この測定から普通の顕微ラマン法における試料厚の測定限界は、約  $1\ \mu\text{m}$  までと推定される。

針状単結晶は Polymer whisker として知られているように、伸び切り鎖構造でしかも結晶の秩序性が極めて高い単結晶である。この単結晶は六角柱状であり、熱の逸散ができ難い形状をしている。従って、レーザ光を絞って測定する顕微ラマン法では、レーザ光の熱のためにこの様な試料はダメージを受け易い。この点に注意して測定した。図 8 に示した様に、針状単結晶から明瞭な  $t$ -POM の偏光ラマンスペクトルを得ることができた。これらのスペクトルは、図 7 に示した熱転移  $t$ -POM 板状単結晶の偏光スペクトル<sup>1)</sup>と、全く同一

の偏光特性を示した。 $919\text{cm}^{-1}$  の  $A_1(4)$   $\nu_s\text{OCO}$  バンドが  $(XX)$  で一番強く観測された。このバンドは  $\alpha_{cc}$  のラマンテンソル成分が強く現われることが知られている。この結果は結晶の  $c$  軸が  $X$  方向（針軸方向）であることを示す。<sup>25)</sup> またこれらの偏光測定で、 $(YX)$  には  $(XX)$  や  $(YY)$  に於て観測されなかったバンドが出現した。偏光の特性から(表 1), これらのバンドは  $\alpha_{ac}$  成分をもつ  $E_1$  モードに帰属できる。 $E_1(7)$  および  $E_1(8)$  バンドはそれぞれダブルットを示した(図 8 矢印)。我々は既に、 $E_1(7)$  および  $E_1(8)$  バンドがダブルットを示すことを、 $t$ -POM 板状単結晶<sup>1)</sup> や加圧超延伸試料<sup>2)</sup> において見出している。赤外スペクトルでは、 $E_1$  バンドは全て垂直偏光で、そしてシングレットで観測されている。 $E_1(7)$  および  $E_1(8)$  赤外バンドは、ダブルットラマンバンドの低波数側のバンドと観測波数が一致する。そして他の  $E_1$  バンドと比べて著しく大きな吸収強度をもっている。以上の結果から、これらの  $E_1(7)$  および  $E_1(8)$  バンドは LO (縦波光学モード) -TO (横波光学モード) 分裂によりダブルットを生じたものと結論した。<sup>1, 2)</sup> 本針状単結晶の顕微ラマン測定では、分子鎖に対して入射光および散乱光が垂直方向であるため、分子鎖に垂直な方向にベクトルをもつ  $E_1$  モードが LO-TO のダブルットを示したものと言える。 $E_1$  モードの LO-TO の角度分散については 3-6 節で考察する。

**3-3 加圧超延伸試料** 図 9 に  $t$ -POM 加圧超延伸試料の偏光ラマンスペクトルを示す。1983年

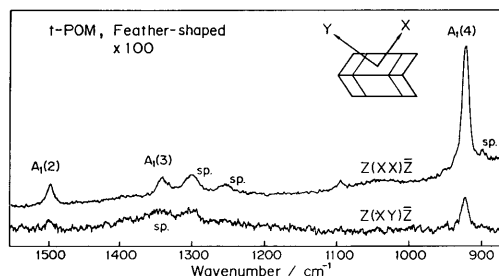


Fig. 7 Polarized micro-Raman spectra of feather-shaped single crystal of ECC  $t$ -POM. Bands marked with sp. are spoiled bands by objective themselves.

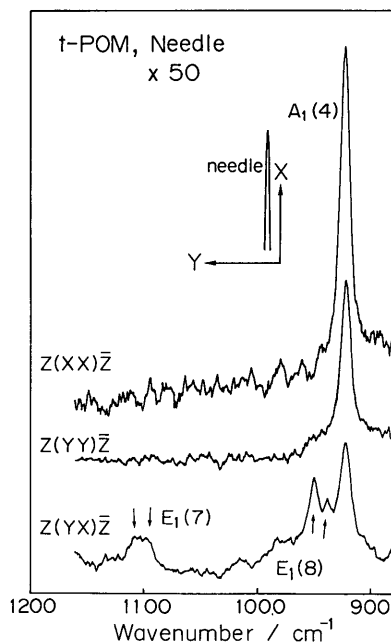


Fig. 8 Polarized micro-Raman spectra of needle-like single crystal of ECC  $t$ -POM

中川等によって開発された誘電加熱法による t-POM 超延伸試料<sup>20)</sup>が白濁不透明であったのに対して、本研究に用いた加圧超延伸試料は半透明である。このために偏光の混ざり込みが少なく、明瞭な偏光スペクトルを得ることができた。<sup>2)</sup> 偏平な直方体の試料をラマン測定に用いた。本試料の延伸方向（分子鎖軸方向）を X、板面に対して垂直な方向を Z、X および Z に垂直な方向を Y とした。(XX) に強く出現した 2923, 1491, 1339, 919, 539 $\text{cm}^{-1}$  のそれぞれのバンドは直ちに  $A_1$  モードに帰属される。 $A_1(4) \nu_s \text{OCO}$ , 919 $\text{cm}^{-1}$  バンドは、殊に、ラマン散乱能が大きいバンドとして知られ、板状単結晶,<sup>1)</sup> 矢羽根型単結晶および針状単結晶でも強く (XX) でこのバンドを観測している。また、t-POM 分子の基準振動計算の結果<sup>20)</sup>も上の帰属を強く支持する (表 II)。

(YX) で観測された 3005, 2925, 1436, 1294, 1106, 1095, 949, 937, 639, 40<sup>2)</sup> $\text{cm}^{-1}$  のそれぞれのラマンバンドは  $\alpha_{ac}$  成分をもつ  $E_1$  モードに帰属される。また、この  $E_1$  モードは赤外にも活性で、分子鎖軸に垂直な遷移モーメントをもつ (表 I)。1106, 949 および 40 $\text{cm}^{-1}$  のバンドを除いて、赤外の垂直偏光で得られたバンド<sup>20)</sup>の出現波数と一致し、基準振動計算の結果は上の帰属を満足する。 $E_1(7)1095\text{cm}^{-1}$  と  $E_1(8)937\text{cm}^{-1}$  に対応する赤外バンドは大きな吸収強度を有する。そこで、二重に縮重した  $E_1$  種は共に赤外、ラマンに活性であり、かつ繊維方向が入射光と散乱光が成す面に対して垂直に置かれて測定されたために、 $E_1$  種の極性ラマン活性フォノンによる LO-TO 分裂を生じ、1106 $\text{cm}^{-1}$  および 949 $\text{cm}^{-1}$  バンドはそれぞれ  $E_1(7)$  および  $E_1(8)$  の LO 成分として出現したものと考えられる。

$E_2$  モードは 5 回以上のらせん軸をもった高分子には本質的にラマン活性である。しかしながらこれまで殆んど研究されておらず、デルリン樹脂の融解によって得たポリアセタール膜において観測された 1387 $\text{cm}^{-1}$  および 65 $\text{cm}^{-1}$  バンドを振動計算の結果から、それぞれのバンドを  $E_2$  に帰属していたにすぎなかった。<sup>29)</sup> 最近、我々は針状単結晶粉末の低温 (35K) におけるラマン測定で殆んど  $E_2$  バンドを観測できた (図 12)。<sup>25)</sup> ただ、何れの  $E_2$  についても無偏光データであり、これまで偏光データによる裏付けがなされてなかった。 $E_2$  モードは本延伸試料において、理論的に (YY) や (YZ) に出現することが期待される (表 I)。従って、これらの偏光でのみ観測された 2997, 2957, 1388, 1334, 1021, 948, 552 および 65<sup>2)</sup> $\text{cm}^{-1}$  のバンドはそれぞれ  $\alpha_a^*$  成分をもつ  $E_2$  モードに帰属される (表 II)。なお、室温でさえもこれらの  $E_2$  バンドが本延伸試料で観測されたことは、この試料の分子鎖が十分に伸び切って、しかも結晶が高秩序状態にあることを示している。

本延伸試料における高感度条件

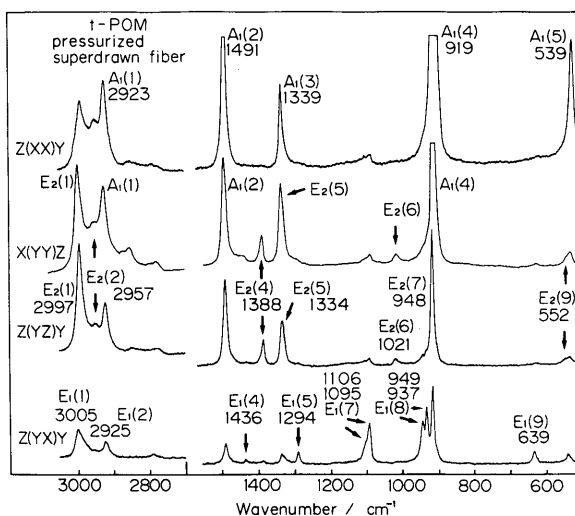


Fig. 9 Polarized Raman spectra of pressurized superdrawn samples of t-POM



下の偏光ラマン測定の結果を図10に示す。(YX) 偏光で $1230\text{cm}^{-1}$ および $462\text{cm}^{-1}$ にバンドが観測された。これらのラマンバンドに対応する赤外バンドは $1235$ および $455\text{cm}^{-1}$ に垂直バンドとして観測されている。これらの偏光から、 $1230$ および $462\text{cm}^{-1}$ のバンドはそれぞれ  $E_1(6)$  および  $E_1(10)$  に帰属できた。また、(YZ) 偏光で $198\text{cm}^{-1}$ にバンドが観測された。この領域に赤外バンドは観測されないこと、更に、基準振動計算結果<sup>20)</sup>と併せて、このバンドは  $E_2(10)$  に帰属できた。

従って、先の3-1節で述べた t-POM 粒体試料で新たに観測された $455$ および $199\text{cm}^{-1}$ のラマンバンドは、それぞれ  $E_1(10)$  および  $E_2(10)$  に帰属されることはこの結果から明らかである。

図11に加圧超延伸試料の赤外偏光スペクトルを示す。直方体の試料を厚さ約 $100\mu\text{m}$ の薄膜にしたものについて、繊維軸方向(実線)とこれに垂直な方向(破線)の測定を行なった。平行偏光で  $A_2$  モードが、垂直偏光で  $E_1$  モードがそれぞれ観測された。試料膜がまだ厚いために $1000\text{cm}^{-1}$ 領域では明瞭な吸収ピークが観測できなかった。それぞれの赤外バンドの帰属を図11中に示した。

$\text{CH}_2$ 伸縮振動領域には、 $\text{CH}_2$ 伸縮の基音と  $\text{CH}_2$ はさみ振動の倍音とのカップリングによる Fermi 共鳴<sup>30, 31)</sup>のために、この領域の帰属は複雑であるとされている。本加圧超延伸試料では、この領域で理論的に出現すべきバンドがそれぞ

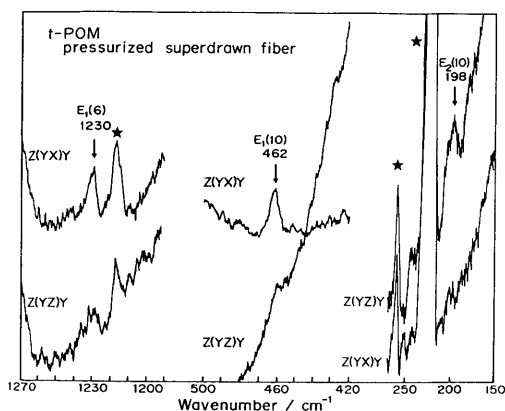


Fig. 10 Polarized Raman spectra of pressurized superdrawn samples of t-POM. The line marked with asterisks are due to the natural emission from the  $\text{Ar}^+$  laser

Table II. Vibrational Spectra of t-POM

Modes	Frequencies ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	Observed		Calculated
	Raman	IR	
$A_1(1)$	2923	XX m <sup>d</sup>	2924 <sup>a</sup>
$A_1(2)$	1491	XX vs	1508
$A_1(3)$	1339	XX s	1330
$A_1(4)$	919	XX vs	916
$A_1(5)$	539	XX s	587
$A_2(1)$			2985 <sup>b</sup> 2977
$A_2(2)$			1385 1425
$A_2(3)$			1093 1118
$A_2(4)$			895 922
$A_2(5)$			220 237
$E_1(1)$	3005	YX m	2999 2982
$E_1(2)$	2925	YX m	2928 2926
$E_1(3)$	1468	<sup>e</sup>	1470 1506
$E_1(4)$	1436	YX w	1435 1407
$E_1(5)$	1294	YX m	— 1318
$E_1(6)$	1230	YX vw	1240 1169
$E_1(7)$	{ 1106 YX vw 1095 YX m	1093	1072
$E_1(8)$	{ 949 YX w 937 YX m	938	930
$E_1(9)$	639	YX m	633 634
$E_1(10)$	462	YX vw	457 483
$E_1(11)$	40	YX m	— 22
$E_2(1)$	2997	YZ s	2978 <sup>c</sup>
$E_2(2)$	2957	YZ m	2897
$E_2(3)$	1482	<sup>e</sup>	1498
$E_2(4)$	1388	YZ m	1393
$E_2(5)$	1334	YZ sh	1334
$E_2(6)$	1021	YZ w	1133
$E_2(7)$	948	YZ vw	938
$E_2(8)$	907	<sup>e</sup>	912
$E_2(9)$	552	YZ vw	555
$E_2(10)$	198	YZ vw	189
$E_2(11)$	—		176
$E_2(12)$	65	YZ	56

<sup>a</sup> Refer to ref. 20. <sup>b</sup> Refer to ref. 17.

<sup>c</sup> Refer to ref. 34. <sup>d</sup> Relative intensity; vs : very strong, s : strong, m : medium, w : weak, vw : very weak, sh : shoulder  
<sup>e</sup> Needle crystal's data (at Liq. He temp.)

れの偏光で観測できた。これらの偏光に基づいてそれぞれの帰属を図9および図11中に示した。従来この領域でラマン強度が最大の $2997\text{cm}^{-1}$ は $E_1(1)$ に帰属されていたが、今回の偏光測定により、このバンドは $E_2(1)$ に、そして $3005\text{cm}^{-1}$ バンドを $E_1(1)$ に帰属されることが明らかとなった。

**3-4 針状結晶** ポリマーウィスカーをなしている t-POM 針状単結晶の粉末における35Kのラマンスペクトルを図12に示す。<sup>25)</sup> 低

温により一般に分子間相互作用に変化が生じるために、出現バンドに波数シフトが生じてバンドピークの分離が良くなる。また、分子振動が抑制されるのでバンド幅がシャープになる。その結果、t-POM 分子のラマンに活性な殆どどの基準振動を観測することができた。 $E_2$ モードについて、t-POM 折れたたみ鎖のラメラ晶やポリアセタール樹脂では感度良く $E_2$ バンドを観測できないのに対して、図12で示されている様に、明瞭に殆どどの $E_2$ バンドを検出できた。図12中にこれらのバンドの帰属を示した。

**3-5 重水素化物の針状結晶** パラホルムの重水素化物からトリオキサン- $d_2$ を合成し、これを原料として、t-POM 針状単結晶の合成に従って、t-POM- $d_2$ の針状単結晶を合成した。<sup>17)</sup> この粉末試料の室温における普通の $90^\circ$ 散乱ラマンスペクトルを図13に示す。得られたスペクトルパターンは、t-POM 針状晶のラマンスペクトル(図12)と酷似している。t-POM- $d_2$ 針状単結晶は、その分子鎖が伸び切り鎖構造でしかも結晶の秩序性が最も高いために、これらの試料からは従来の試料よりも大きなラマン散乱強度を有するスペクトルが得られる。従ってラマン強度の小さいバンドが観測され易くなり、これまでに報告されていなかった数本のラマンバンドを検出することができた。これらのバンドの帰属についてはt-POM- $d_2$ の基準振動計算結果、<sup>20)</sup> t-POM- $d_2$ 延伸膜の赤外偏光データ、<sup>20)</sup> 本研究で用いたt-POM 加圧超延伸試料から得られたラマン偏光データ、およびt-POM 針状結晶のラマン散乱強度に

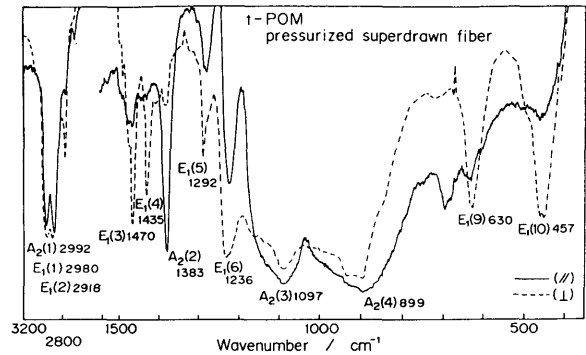


Fig. 11 Infrared spectra of pressurized superdrawn samples of t-POM

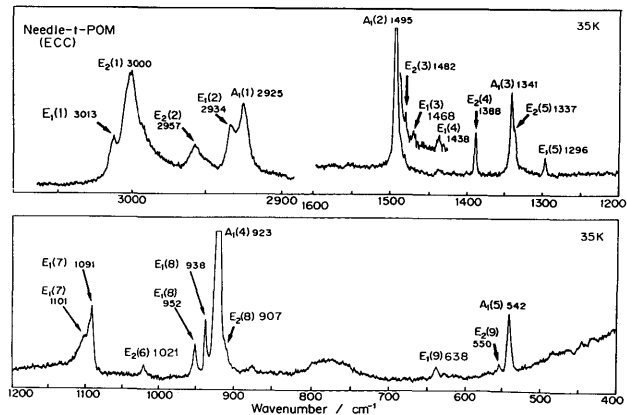


Fig. 12 Raman spectra of needle-like crystals of ECC t-POM. This figure was redrawn for ECC t-POM from Fig. 9 of ref. 25.

基づいて行なった。

2270 $\text{cm}^{-1}$ 付近の  $\text{CD}_2$ 伸縮振動領域で、これまで2268 $\text{cm}^{-1}$ バンドに  $E_1(1)$ が帰属されていたが、<sup>20)</sup> t-POMにおける偏光ラマンデータからは一番高波数の2280 $\text{cm}^{-1}$ を  $E_1(1)$ に、そして強度の大きな2267 $\text{cm}^{-1}$ バンドを  $E_2(1)$ に帰属するのが妥当であろう。 $E_1$ バンド<sup>11)</sup>として2280 $\text{cm}^{-1}$ の他に2100, 1130, 1080, 838および618 $\text{cm}^{-1}$ バンドを観測した。これらのバンドの殆んどは赤外の垂直偏光バンドの出現波数と一致した<sup>20)</sup>ことから、容易に  $E_1$ モードとして帰属できた。 $E_2$ モードについては、基準振動の計算結果<sup>29)</sup>から58 $\text{cm}^{-1}$ のラマンバンドのみが  $E_2$ モードであると報告されていたにすぎない。今回の測定で2267 $\text{cm}^{-1}$ の他に1108, 1049, 1002, 863, 58 $\text{cm}^{-1}$ のラマンバンドを、赤外スペクトルにおいて観測されなかった領域に観測した。従って、これらのバンドは  $E_2$ に帰属されるべきバンドであることは明らかである。t-POMの  $E_2(4)$ 1388 $\text{cm}^{-1}$ バンドは指紋領域における  $E_2$ モードの中で最大の強度をもち、偏光データの裏付けが無いまま基準振動計算の結果のみで  $E_2(4)$ であると特定されてきた。<sup>29)</sup> t-POM- $d_2$ においても  $E_2(4)$ バンドは比較的大きなラマン強度をもつと考えられる。1049 $\text{cm}^{-1}$ のバンドは既に観測されていたが、<sup>29)</sup> 帰属されるには致っていない。この領域の  $E_1$ モードは全て赤外の偏光データに基づいて帰属されているので、このバンドは  $E_2(4)$ に帰属できる。t-POM- $d_2$ の  $E_2$ モードについて、基準振動計算の結果、<sup>20)</sup> t-POMの偏光データおよび散乱強度に基づいて、2267, 1108, 1049, 1002, 863, 58 $\text{cm}^{-1}$ のバンドをそれぞれ  $E_2(1)$ , (3), (4), (5), (7), (12)に帰属できた。

表IIIに t-POM- $d_2$ の針状結晶から得られた結果をまとめて示した。

**3-6 LO-TOの角度分散** 3-2節で述べたように、t-POM伸び切り鎖構造を有する結晶の  $E_1(7)$ および  $E_1(8)$ ラマンバンドはそれぞれダブルットを示した。t-POMは圧電性の  $\text{P3}_1\text{-C3}$ 空間群に属し  $E_1$ モードは赤外に活性であるので、二重に縮重した  $E_1$ ラマンバンドはLO-TO分裂を生じ得る。また、ラマンの偏光特性および赤外から得られたデータは、 $E_1(7)$ および  $E_1(8)$ のダブルットがLO-TOとして出現したことを示している。ホルムアルデヒドの三量体であるトリオキサンで既にLO-TO分裂を示すことが報告されている。そして、これらのLO成分が明らかに角度分散を示すことが報告されている。<sup>32, 33)</sup> LO成分は、散乱面に対して結晶のc軸の傾きを変化させることによって角度分散を示し、ある特別な角度でこの成分は消滅する。

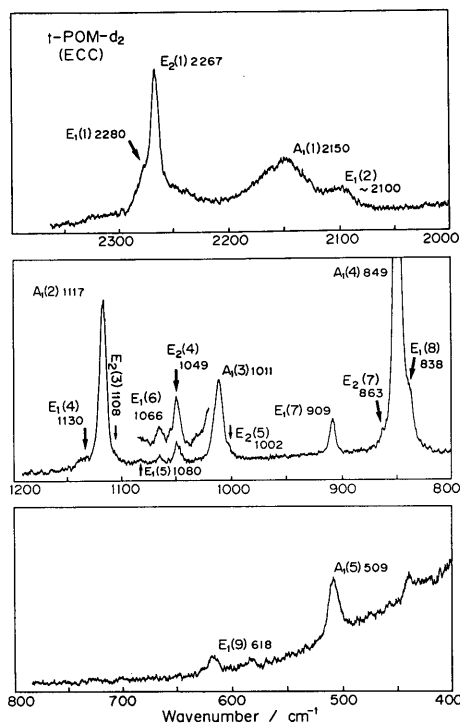


Fig. 13 Raman spectra of needle-like crystals of ECC t-POM- $d_2$

そこで、t-POM の  $E_1(7)$  および  $E_1(8)$  のダブルレットバンドについて角度分散を検討した。図14に測定ジオメトリと測定条件における  $E_1$  モードの LO 成分の出現状況 (TO 成分は紙面に対して垂直)、および測定結果を示した。t-POM 試料として加圧超延伸試料を用いた。散乱面にこの試料の繊維軸方向をとり、本測定ジオメトリにおいて、その波数ベクトルと繊維軸とのなす角を  $0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$  と変化させて測定した。図14からも明らかなように、 $E_1(7)$  および  $E_1(8)$  における高波数側のバンドの強度のみが共に著しく減少した。このことは二重縮重モード  $E_1$  の角度分散を示すもので、これらの高波数側のバンドは  $E_1$  の LO 成分であることは明らかである。即ち、 $E_1(7)$  および  $E_1(8)$  のダブルレットは LO-TO 分裂により、それぞれの成分が (XY) で観測されたものでありと結論できた。

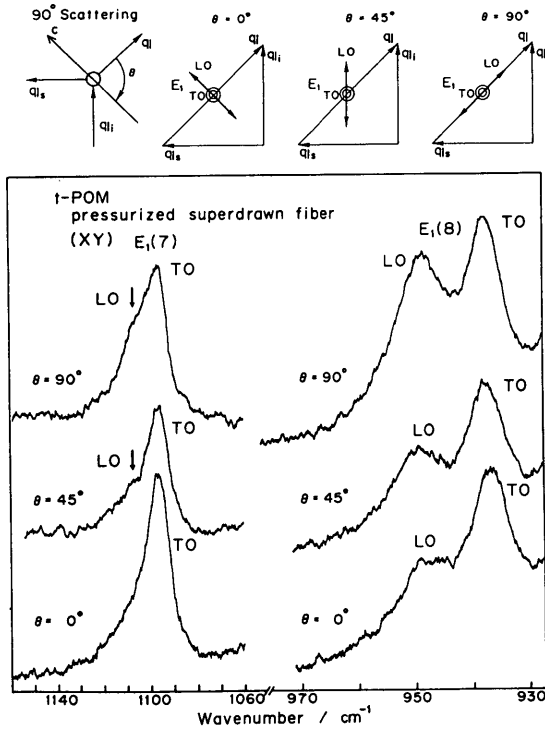


Fig. 14 Raman scattering geometries for  $90^\circ$  scattering and angular dispersion of  $E_1(7)$  and  $E_1(8)$  Raman bands of t-POM. The incident and scattered photon propagation vectors are denoted by  $q_i$  and  $q_s$ , respectively, and the phonon propagation vector by  $q = q_i - q_s$ .

Table III. Vibrational Spectra of t-POM-d<sub>2</sub>

Modes	Frequencies (cm <sup>-1</sup> )	
	Observed	
	Raman	IR
A <sub>1</sub> (1)	2150	2121 <sup>a</sup>
A <sub>1</sub> (2)	1117	1126
A <sub>1</sub> (3)	1011	1013
A <sub>1</sub> (4)	849	828
A <sub>1</sub> (5)	509	557
A <sub>2</sub> (1)	—	2193
A <sub>2</sub> (2)	—	1048 <sup>c</sup>
A <sub>2</sub> (3)	—	958
A <sub>2</sub> (4)	—	830
A <sub>2</sub> (5)	—	199
E <sub>1</sub> (1)	2280	—
E <sub>1</sub> (2)	~2100	—
E <sub>1</sub> (3)	—	1159
E <sub>1</sub> (4)	1130	1127
E <sub>1</sub> (5)	1080	1083
E <sub>1</sub> (6)	1066	1065
E <sub>1</sub> (7)	909	908
E <sub>1</sub> (8)	838	840
E <sub>1</sub> (9)	618	617
E <sub>1</sub> (10)	—	365
E <sub>1</sub> (11)	—	—
E <sub>2</sub> (1)	2267	2227 <sup>b</sup>
E <sub>2</sub> (2)	—	2122
E <sub>2</sub> (3)	1108	1112
E <sub>2</sub> (4)	1049	1057
E <sub>2</sub> (5)	1002	1014
E <sub>2</sub> (6)	—	994
E <sub>2</sub> (7)	863	842
E <sub>2</sub> (8)	—	830
E <sub>2</sub> (9)	—	518
E <sub>2</sub> (10)	—	183
E <sub>2</sub> (11)	—	158
E <sub>2</sub> (12)	58	51

<sup>a</sup> Refer to ref. 20. <sup>b</sup> Refer to ref. 34.

<sup>c</sup> Refer to ref. 17.

#### 4. お わ り に

高分子結晶として、高分子の特殊性から伸び切り鎖と折れたたみ鎖構造の2極限構造が存在するという大きな問題がある。そこで本研究ではこの問題の基本的情報を得る目的で、最近得られた幾つかの伸び切り鎖構造をもつ t-POM, t-POM-d<sub>2</sub>結晶に的を絞って、分光学的な立場から検討した。偏光データは本質的に重要な要素を含んでいる。今回、三方晶ポリオキシメチレンについて多くの偏光データを得ることができた。これらのデータは今後ポリオキシメチレンの研究を進めるに当って、大いに役立つものと考えている。

加圧超延伸試料の偏光ラマン測定で (YY) スペクトルを得ることができた。(YY) スペクトルが (YZ) と略同一のスペクトルを与えたことから、これまでの偏光データについて、理論的解釈<sup>2)</sup>にまた一つ裏付けを得た。加圧超延伸試料は自身の歪のために、切口は直ちに不透明となる。これでは (YY) の偏光データは得られないので、その切口が透明になるまで試料を目の細かい研磨剤を用いて磨いて (YY) スペクトルを得たものである。これらの偏光データによって、これまであまり研究がなされていなかった t-POM の E<sub>2</sub>バンドの殆んどを検出し、帰属することができた。t-POMの1021cm<sup>-1</sup>バンドについては、伸び切り鎖結晶のみならずラマン散乱能が弱いとされる折れたたみ鎖結晶からも既に観測されていた。しかし、このバンドを帰属するに当って、根拠とすべき証拠が無かったために、帰属されないままに置かれていた。今回の偏光ラマン測定において、このバンドが (YZ) および (YY) 偏光で観測されたことから、このバンドは E<sub>2</sub>(6)に帰属されることを明らかにした。なお、このバンドについて計算値と得られた観測値との差が100cm<sup>-1</sup>以上もあり、再検討する必要がある。

折れたたみ鎖に比べて伸び切り鎖結晶では、特に E<sub>2</sub>モードに関して大きなラマン散乱能を示す傾向が知られている<sup>29)</sup>ので、t-POM-d<sub>2</sub>伸び切り鎖構造の針状単結晶粉末についても検討した。今回のラマン測定で、これまで未観測であった数本のバンドを検出し、それぞれ E<sub>1</sub>および E<sub>2</sub>モードに帰属できた。Zerbi らは200cm<sup>-1</sup>と、493, 180, 156cm<sup>-1</sup>のバンドをそれぞれ A<sub>2</sub> と E<sub>2</sub>として報告<sup>11)</sup>しているが、検出できなかった。<sup>29)</sup> また、Zerbi らは363cm<sup>-1</sup>バンドを E<sub>1</sub>(10)に帰属している。我々の測定でも360cm<sup>-1</sup>付近にピークが観られる。ただ残念なことには、レーザの出力が低下していることと、この領域に励起光488.0nm に対する自然放射光(352cm<sup>-1</sup>と380cm<sup>-1</sup>)があることのために、360cm<sup>-1</sup>ラマンバンドの確認は得ていない。

図7で矢羽根型単結晶についての (YX) 偏光ラマンデータでは、E<sub>1</sub>(8)のダブルットが観られていないが、無偏光測定の前微ラマンスペクトルでは、このダブルットをラマン強度は弱いながらも観測している。従って、t-POM 伸び切り鎖結晶では全て、E<sub>1</sub>(7)および E<sub>1</sub>(8)に LO-TO 分裂によるダブルットが観測されるものと考えられる。対して、折れたたみ鎖構造のラメラ晶ではダブルットを示さず、赤外バンドと同一波数をもつバンドが唯一本観測されるのみである。また、E<sub>1</sub>(7)および E<sub>1</sub>(8)のダブルットにおいて、針状単結晶(図8)や熱転移板状単結晶<sup>11)</sup>の LO 成分は比較的大きな散乱強度を有するのに対して、熱転移粒体試料(図5)や加圧超延伸試料では弱く観測されている。これらの点については今後検討したい。

\*A<sub>2</sub>モードはラマン不活性であるために、この帰属は明らかに誤りである。

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62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。

#### 参 考 文 献

- 1) M. Kobayashi, H. Morishita, M. Shimomura and M. Iguchi, *Macromolecules*, **20**, 10, 2453 (1987)
- 2) H. Morishita, M. Kobayashi and T. Komatsu, *Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn.*, **30**, 131 (1987)
- 3) H. Tadokoro, T. Yasumoto, S. Murahashi and I. Nitta, *J. Polym. Sci.*, **44**, 266 (1960)
- 4) G. Carazzolo, *J. Polym. Sci., Part A*, **1**, 1573 (1963)
- 5) T. Uchida and H. Tadokoro, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **5**, 63 (1967)
- 6) L. Mortillario, G. Galliazzo, and S. Bessi, *Chem. Ind. (Milan)*, **46**, 139 (1964)
- 7) G. Carazzolo and G. Putti, *Chim. Ind. (Milan)*, **45**, 771 (1963)
- 8) G. Carazzolo and Mammi, *J. Polym. Sci., Part A*, **1**, 965 (1963)
- 9) V. Zamboni and G. Zerbi, *J. Polym. Sci., Part C*, **7**, 153 (1964)
- 10) G. Zerbi and G. Masetti, *J. Mol. Spectros.* **22**, 284 (1967)
- 11) G. Zerbi and P. J. Hendra, *J. Mol. Spectros.*, **27**, 17 (1968)
- 12) F. J. Boerio and D. D. Cornell, *J. Chem. Phys.*, **56**, 1516 (1972)
- 13) A. Keller and A. O'Conn, *Disc. Faraday Soc.*, No. 25, 114 (1958)
- 14) M. Iguchi, H. Kanetsuna and T. Kawai, *Makromol. Chem.*, **128**, 63 (1969)
- 15) M. Iguchi, *Br. Polym. J.*, **5**, 195 (1973)
- 16) M. Iguchi and I. Murase, *J. Crystal Growth*, **24/25**, 596 (1974)
- 17) M. Shimomura, M. Iguchi and M. Kobayashi, *Polymer*, **29**, 351 (1988)
- 18) M. Kobayashi, H. Morishita, *Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn.*, **31**, 473 (1988)
- 19) M. Kobayashi, H. Morishita, M. Shimomura, *Macromolecules*, submitted for publication.
- 20) H. Tadokoro, M. Kobayashi, Y. Kawaguchi, A. Kobayashi, and S. Murahashi, *J. Chem. Phys.*, **38**, 703 (1963)
- 21) T. Komatsu, S. Enoki, and A. Aoshima, *Polymer Preprints (Japan)* **35**, No. 10, 3712 (1986)
- 22) M. Iguchi, *Polymer*, **24**, 915 (1983)
- 23) 森下, 小林, 下村, 井口 長崎大学教育学部自然科学研究報告, **39**, 47 (1988)
- 24) S. Enoki, T. Komatsu, and A. Aoshima, *Polymer Preprints (Japan)* **35**, No. 10, 3716 (1986)
- 25) M. Kobayashi, H. Morishita, T. Ishioka, M. Iguchi, M. Shimomura and T. Ikeda, *J. Mol. Struct.*, **146**, 155 (1986)
- 26) T. C. Damen, S. P. S. Porto, B. Tell, *Phys. Rev.*, **142**, 570 (1966)
- 27) H. Morishita, T. Ishioka, M. Kobayashi and K. Sato, *J. Phys. Chem.*, **91**, 2273 (1987)
- 28) K. Nakagawa, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Edn.*, **21**, 933 (1983)
- 29) H. Sugeta, T. Miyazawa and T. Kajiura, *Polym. Lett.*, **7**, 251 (1969)
- 30) R. G. Snyder, S. L. Hsu and S. Krimm, *Spectrochim. Acta A*, **34**, 395 (1978)
- 31) R. G. Snyder and J. R. Scherer, *J. Chem. Phys.*, **71**, 3221 (1979)
- 32) M. Kobayashi, *J. Chem. Phys.*, **76**, 1187 (1982)
- 33) K. Kobayashi, K. Furumi, *J. Chem. Phys.*, **76**, 4725 (1982)
- 34) H. Sugeta, *Doctral Thesis*, Osaka University, 1969