OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Structure and Solid-state Phase Transitions of Micron-sized Single Crystals of Polyoxymethylene Revealed by Microprobe Technique of Vibrational Spectroscopy
Author(s)	森下, 浩史
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3080043
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【 30 】

氏名	森下浩史（もりしたひろふみ）
博士の専攻分野の名称	博士（理学）
学位記番号	第 11553 号
学位授与年月日	平成6年10月5日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	Structure and Solid-state Phase Transitions of Micron-sized Single Crystals of Polyoxymethylene Revealed by Microprobe Technique of Vibrational Spectroscopy （顕微振動分光法によるポリオキシメチレンの微小単結晶の構造と固相転移の研究）
論文審査委員	（主査） 教授 小林 雅通 （副査） 教授 寺本 明夫　教授 小高 忠男　教授 高木 俊夫 講師 田代 孝二

論文内容の要旨

結晶性高分子の構造に関する赤外・ラマン分光法による研究は，これまで多くの系についてなされてきたが，それらの殆どは多結晶体試料を用いたもので，単結晶について偏光測定を含む詳細な研究はこれまで殆んどなされていない。これは，高分子単結晶のサイズは多くの場合サブミクロン大で，赤外光あるいは可視光の波長より小さいために単一なドメインについての分光測定が出来ないことに由来している。

最近，代表的な結晶性高分子であるポリオキシメチレン（POM）について，数10ミクロン大の単結晶試料が得られ，一方，顕微赤外・ラマン分光装置の発達によって，ミクロン大試料の偏光測定が可能となった。本研究では顕微分光を高分子単結晶の研究に適用するための基本技術を確立するとともに，POMの結晶多形と固相転移をミクロン大単結晶の顕微分光法によって解析・考察した。

POMには常温・常圧で安定な三方晶（t-POM）と準安定な斜方晶POM（t-POM）が存在し，両変態とも数10ミクロン大の単結晶として得られる。o-POMは力学変形に伴って直ちにt-POMへ転移するために，分子振動に関する詳細なデータが得られていなかったが，o-POM板状単結晶の偏光顕微分光測定によって，格子振動を含む全ての光学活性モードの帰属を決定することができた。また，結晶モルフォロジーの状態を反映する赤外バンドの波数から，この単結晶が延び切り鎖（ECC）であることを明らかにした。これを加熱すると69℃で単結晶の晶癖を保ったままt-POMへ固相転移するが，この際分子鎖軸の配向およびECC構造も保たれることを示した。さらに単結晶試料についてのDSC測定と回転型格子振動バンドプロファイルの温度変化から常温・常圧における三方晶の熱力学安定性は分子鎖軸回りの回転揺らぎによるエントロピー項に由来していることを確かめた。

またt-POM単結晶の振動スペクトルの詳細な解析により，従来の多結晶試料では得られなかつた弱いE_2ラマンバンドやt-POM格子のchiralityに関連したLO-TO分裂が観測された。

t-POMを加圧すると部分的にo-POMに固相転移するが，その際，出発物質として典型的な折れたたみ鎖結晶（FCC）およびECCのモルフォロジーを有する2種のt-POM単結晶を用いると，この固相転移の過程において結晶のモルフォロジーが保存されることを明らかにした。

以上のように高分子としては例の少ない完全な単結晶を用いた研究により，結晶多形の安定性および固相転移の分子機構について多くの新しい知見を得た。

論文審査の結果の要旨

結晶性高分子のクリスタリットは普通サブミクロン大で，構造に関する従来の振動分光研究は多結晶体試料に限られていた。森下君は顕微ラマン・赤外分光法を微小な高分子単結晶に適用する独自の手法を開拓して，代表的な鎖状高分子であるポリオキシメチレンの単結晶の構造多形と固相転移に関する詳細な研究を進め，多くの新しい知見を得ることに成功した。本研究は高分子単結晶の分光学研究に新しい道を開拓したもので博士（理学）の論文として十分価値あるものと認める。