

Title	MORPHOLOGY DEPENDENCE OF VIBRATIONAL SPECTRA OF POLYOXYMETHYLENE AND POLY(ETHYLENE OXIDE)CRYSTALS
Author(s)	Shimomura, Masaki
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3075262">https://doi.org/10.11501/3075262</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏 名 下 村 正 樹

博士の専攻分野の名称 博士(理学)

学位記番号 第 11152 号

学位授与年月日 平成6年3月15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 Morphology Dependence of Vibrational Spectra of  
Polyoxymethylene and Poly(ethylene oxide) Crystals  
(ポリオキシメチレンおよびポリエチレンオキシドの  
振動スペクトルの結晶モルフォロジー依存性)

論文審査委員 (主査)  
教授 小林 雅通

(副査)  
教授 京極 好正 教授 寺本 明夫 講師 田代 孝二

### 論文内容の要旨

三方晶ポリオキシメチレン  $(\text{CH}_2\text{O})_n$  について、その赤外吸収スペクトルが試料によって大きく変化することは以前から知られていたが、その機構や性質は明確にされていない。本研究においては、三方晶ポリオキシメチレンの各種試料、特に伸びきり鎖および折れたたみ鎖からなる2種の典型的な単結晶を用いて、このスペクトル変化の性質を明らかにすること、更にこのスペクトル変化の一般性について検討することを目的とした。

三方晶ポリオキシメチレンの伸びきり鎖からなる針状結晶と折れたたみ鎖からなる溶液結晶化物は、モルフォロジーは非常に異なるが同一の単位胞構造を持つ単結晶である。しかし、これら結晶の赤外吸収スペクトルは非常に異なっており、その変化が分子鎖軸に平行な遷移モーメントを持つ平行バンド ( $A_2$  対称種) が折れたたみ鎖結晶で高波数側にシフトすることにより生じることを見いだした。一方、他の対称種 ( $A_1$  や  $E_1$ ) に帰属されるバンドはシフトを示さない。各種三方晶ポリオキシメチレン試料の赤外吸収スペクトルは、基本的にはこれらの2種の結晶のスペクトルの重ね合わせと考えられる。また、重水素化したポリオキシメチレン三方晶においても、 $A_2$  バンドのみがシフトする現象を見いだした。一連のポリオキシメチレン直鎖オリゴマーの赤外吸収スペクトルや、機械的応力や溶融再結晶によるスペクトル変化を検討した結果、この  $A_2$  バンドのシフトが分子鎖の折れまがり部分の影響によるものではなく、伸びきり鎖構造と折れたたみ鎖構造という高分子結晶のモルフォロジーの違いに起因すると結論した。

従来、モルフォロジーの違いを反映して中間領域の振動スペクトルが大きく変化することはないと考えられてきたが、本研究により三方晶ポリオキシメチレンにおいて初めて中間領域の赤外吸収スペクトルに極めて大きなモルフォロジー依存性が見いだされた。

次に、ポリオキシメチレンの準安定相である斜方晶やポリエチレンオキシド結晶  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$  を用いて、モルフォロジーに依存した振動スペクトル変化の一般性について検討した。斜方晶ポリオキシメチレンの場合は平行バンドである  $B_1$  バンドだけが折れたたみ鎖結晶で高波数側にシフトし、垂直バンドである  $B_2$ ,  $B_3$  バンドは変化しないことが分かった。また、ポリエチレンオキシドについても  $A_2$  (平行) バンドのみが高波数側へシフトし、 $A_1$ ,  $E_1$  バンドは変化しない。このように、モルフォロジーの変化によって平行バンドだけがシフトする現象が、これらの高分子結晶に共通に観測されることから、高分子結晶一般に観測され得る普遍的な現象であると結論した。

さらに、双極子間の相互作用を考えた“動的強誘電状態”理論により、モルフォロジーに依存したバンドシフトを説明した。

## 論文審査の結果の要旨

高分子固体の物性・機能の分子レベルでの制御および評価には分子・結晶構造はもとよりモルフォロジーのような高次組織の特性解析が極めて重要である。従来、中間赤外領域の振動分光法は、このような高次組織の解析にはほとんど役に立たないと信じられてきたが、下村君は三方晶ポリオキシメチレン (POM) の赤外スペクトルにおいて繊維軸に平行な遷移モーメントをもつバンドが、結晶モルフォロジーの違いによって  $100\text{ cm}^{-1}$  以上にも及ぶ大きな波数シフトを示すことを見出した。さらに、この現象は三方晶 POM に限らず斜方晶 POM およびポリエチレンオキシド (PEO) にも同様に観測されることから、基本的に高分子結晶に普遍的なものであることを確認すると共にその分子機構について考察した。

同君の研究は高分子結晶の高次組織の解析法に新しい道を拓く端緒となるもので博士 (理学) の論文として十分価値あるものと認める。