

Title	縮合リン酸塩のメカノケミカル効果
Author(s)	本岡, 達
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/11094/616
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【25】

氏名・(本籍)	もと 本	おか 岡	いたる 達
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	第	1 8 2 4	号
学位授与の日付	昭和 44 年 9 月 30 日		
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当		
学位論文題目	縮合リン酸塩のメカノケミカル効果		
論文審査委員	(主査) 教授	桐山 良一	
	(副査) 教授	関	集三 教授 池田 重良

論 文 内 容 の 要 旨

本研究はこれまで研究されていなかった縮合リン酸塩について摩砕によるメカノケミカル効果を調べ、いくつかの新しい実験事実と変化機構の一端を明らかにしたものである。

第 1 編第 1 章ではトリメタリン酸ナトリウムについて摩砕による構造の変化ならびにそれによらず摩砕条件の影響を調べ、その構造が無定形化するとともに P—O—P 鎖の切断がおこること、縮合あるいは重合反応がおこることおよびその際わずかな水分が大きな影響を与えることを見出した。

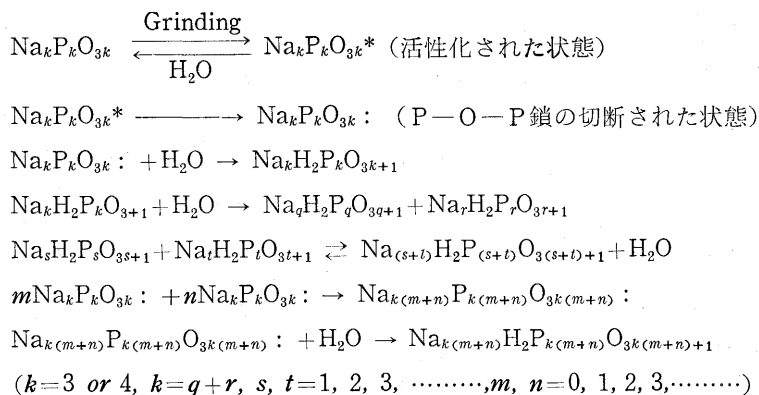
第 1 編第 2 章ではテトラメタリン酸ナトリウムについて無水物と二つの 4 水和物の摩砕による構造の変化を調べ、トリメタリン酸ナトリウムの場合と同様に、構造の無定形化とともに P—O—P 鎖の切断がおこることを示した。また、水和物は脱水して、以後は無水物と同様の変化を示すことを示した。

第 2 編第 1 章では長鎖状のポリリン酸ナトリウム、カリウムおよびリチウムの摩砕による構造の変化を調べ、P—O—P 鎖の切断による低分子化がおこること、さらに結晶性のもものでは摩砕の初期に構造変化の速度がいちぢるしく大きい、無定形のものでは変化が緩慢であることを示した。

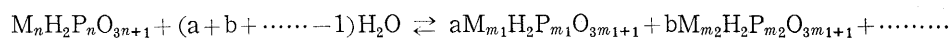
第 2 編第 2 章ではオルト、ピロ、トリなどの鎖長が短かく、しかも縮合可能な酸性塩を摩砕し、構造の変化と縮合反応の可能性を調べ、ピロおよびトリ塩は実験条件によっては縮合もおこることを示した。

以上の結果をまとめるとつぎの様になる。

〔1〕環状の縮合リン酸ナトリウムの場合



〔2〕鎖状の縮合リン酸の場合



$$\left. \begin{array}{l} n=m_1+m_2+\dots, n=2, 3, 4, \dots \\ n>m_1, m_2, \dots=0, 1, 2, 3, \dots \\ a, b, \dots=0, 1, 2, 3, \dots \\ \text{M}=\text{Na or K or Li} \end{array} \right\}$$

論文の審査結果の要旨

本岡達君の縮合リン酸塩のメカノケミカル効果と題する論文は摩砕という機械的処理によって固体物質の構造の変化，すなわち固体化学反応をおこす現象を追求した一連の研究成果をまとめたものである。メカノケミカル効果そのものについてはかなり多くの事実が知られているが，種々の要因が重なり合っている現象であるだけに定量的な取扱い方がほとんどされていない。また，摩砕による結晶質の非晶質化あるいは固相の相転移についてはややつきりした成果も多くの研究者によって得られているが，ポリリン酸塩結晶の摩砕効果についてはこれまで全く検討されていなかった。

本岡君はポリリン酸の結晶をつくる研究に多年たずさわっていた関係上，複雑な縮合形態をとるポリリン酸を多種合成，はっきりした結晶相を得て，これをもとにして結晶構造を異にするポリリン酸の摩砕の実験を綿密に行った。ポリリン酸には鎖状縮合体と環状縮合体があり，この点ケイ酸塩あるいは有機高分子とも構造の上で密接な関係がある。

環状縮合リン酸塩は摩砕により結晶はこわれて非晶質化する。非晶質化したものは活性であり，溶解熱の増大が見られる。環状リン酸塩は摩砕により開環鎖状のものになること，長鎖リン酸塩は短い鎖のものに切断され，切断された鎖の配列が悪いために非晶質化することなどを赤外線吸収ならびにX線回折の手段を用いて解析した。

また，摩砕効果はリン酸塩の場合，特に水分の共存の影響が著しいことが確められ，種々，雰

困気をかえて条件を調べることも試みている。

メカノケミカル効果は機械的エネルギーと摩擦による熱エネルギーによる化学反応であり不均一であるために定量的な研究は望み得ない。しかし、結晶構造解析の発達は種々の縮合リン酸塩の構造を明らかにしたため、これを出発物質として結晶の非晶質化を追跡できるようになった。

本岡君の業績は確実な結晶質を出発物質としてのメカノケミカル効果を精しく調べ、非晶質リン酸塩といつても部局的には原子の規則配列を残すことを出発物質の構造との類似から推定できた。結晶とガラスの中間の構造を解明する手がかりを与えるとともにリン酸ガラスで多くの問題を含んでいる水の役割をも追求した点、大いに新しい進歩が認められる。よって本論文は理学博士の学位論文として十分価値あるものと認められる。