



Title	縮合リン酸塩のメカノケミカル効果
Author(s)	本岡, 達
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/616
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

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	1824	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碎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碎による構造の変化ならびにそれにおよぼす摩碎条件の影響を調べ、その構造が無定形化とともに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い出した。

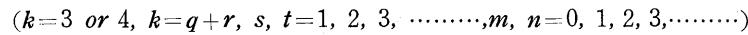
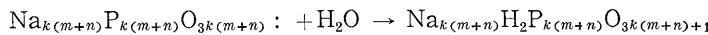
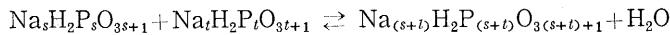
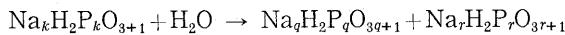
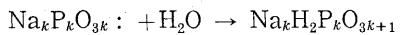
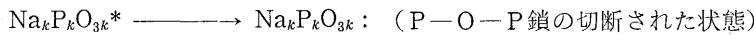
第1編第2章ではテトラメタリン酸ナトリウムについて無水物と二つの4水和物の摩碎による構造の変化を調べ、トリメタリン酸ナトリウムの場合と同様に、構造の無定形化とともにP—O—P鎖の切断がおこることを示した。また、水和物は脱水して、以後は無水物と同様の変化をすることを示した。

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碎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、さらに結晶性のものでは摩碎の初期に構造変化の速度がいちぢるしく大きいが、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碎し、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きの様になる。

〔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



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

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碎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、摩碎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は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碎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碎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碎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。環状リン酸塩は摩碎により開環し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、摩碎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認められ、種々、雰

囲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。