TITLE:

Hydrostatic Compression of Polyoxymethylene(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Miyaji, Hideki

CITATION:

Miyaji, Hideki. Hydrostatic Compression of Polyoxymethylene. 京都大学
, 1975, 理学博士

ISSUE DATE:

1975-11-25

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/220881>

RIGHT:

氏 名	宮 地 英 紀 みや じ ひで き
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 505 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 50 年 11 月 25 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	Hydrostatic Compression of Polyoxymethylene (ポリオキシメチレンの静水圧圧縮)

論文調査委員	(主 査) 教 授 浅井健次郎	教 授 中井祥夫	教 授 端 恒 夫
--------	--------------------	----------	-----------

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はポリオキシメチレン $(-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ (以下 P. O. M. と称略) 単結晶マットの静水圧下における変形について、X線回折法により分子レベルで解析したものである。実験法としてはダイヤモンドアンビル型の高圧セルを用い、20Kbar までの圧力範囲で格子定数の変化を測定した。この装置は直接観察には便利であるが、圧力値の決定には困難の点がある。その為申請者はグラファイトの 002 反射の圧力変化を予め数種の液体の凝固に対する平衡点で校正し、これを基準として試料に加えられた圧力値を評価している。

試料の P. O. M. は通常変面体構造をとり、特別な合成法によった時のみ斜方晶形のものが得られる。然し参考論文の一つである申請者等の研究によって、変面体結晶の C 軸方向に一方圧力を重畳させ形で静水圧を加えると 8.5Kbar 以上で斜方晶に転移するという興味ある事実が明らかにされている。本論文においては試料の単結晶マットに単に静水圧のみを加えた場合について調べているが、この場合は 20Kbar までは結晶型は安定で変面体構造のままである。

しかしこれを個別に見ると上記の圧力に対し、c-spacing は $0.05\text{\AA}$ (0.3%) しか縮まないのに対し、a-spacing は $0.25\text{\AA}$ (5.5%) 変化している。即ち螺旋をまいた分子の形は殆んど変わらずその分子間距離のみが圧縮されるとして扱うことができる。このモデルに立って分子間のエネルギー U_{inter} を各原子間の距離に基いて計算し、それを用いて状態方程式から圧縮率を求めている。この際結晶型として $P3_121$ 、及び $P3_112$ の二つについて計算したが、両者の差は 1% 以下で、実験曲線との比較から、その何れであるかを判定することはできない。得られた U_{inter} の値は 4.0 Kcal/mole で、これは Boyd が蒸発熱から出した 3.8 ± 0.4 Kcal/mole と比較し得るものである。

測定によって得られた a 軸及び c 軸の縮み率を 0 気圧に外挿して得た値、 β_a 及び β_c と、一軸延伸で得られているヤング率 E_a 、 E_c を用いて 4 つの elastic compliance をきめることができる。このようにして得られた値は $s_{11}=12.5 \text{ Mbar}^{-1}$, $s_{12}=-6.15/5 \text{ Mbar}^{-1}$, $s_{13}=-0.85 \text{ Mbar}^{-1}$, $s_{33}=1.85 \text{ Mbar}^{-1}$ である。

P. O. M. の結晶構造が変面体から斜方晶に変る際には分子鎖の螺旋は 9_2 から 2_1 へ変らねばならない。これは monomer あたり $\pi/9$ だけ螺旋がほどける方向に回転し、長さが $1.92\text{\AA}$ から $1.78\text{\AA}$ へと縮むことになる。このような分子形態の変化をひき起こすためには、単に静水圧を加えるだけでなく、C軸方向の一軸圧縮を重畳することが必要であることが理解される。しかも上記のエネルギー計算の結果から、この回転に対する energy barrier は 0.05Kcal/mole 以下であることが明らかにされている。

斜方晶は変面体より密度が高く、従って斜方晶は高压相と言えるであろう。然し単に一軸性圧縮のみでは構造転移を起こすことはできない。これについて申請者は転移の起こるまでに結晶の塑性変形が起こってしまうためと考え、これが静水圧を加えることにより塑性変形に対する降伏点が増し、この状態でC軸方向に圧力を重畳したとき構造転移が起こり得るのであろうと推論している。

論文審査の結果の要旨

高压下における高分子の物性の研究は、最近の興味あるテーマの一つであるが、X線回折による構造面からの研究は未だその緒についた許りである。本論文においてはポリオキシメチレン（以下 P. O. M. と略称）に 20Kbar までの静水圧を加えた時の圧縮変形の過程をX線で追跡し、一方その結果に基づいたモデルによる分子間相互距離の変化に伴うエネルギー変化を計算し、実験との対比を行っている。

先づ実験に用いたダイヤモンドアンビルの欠点として、圧力値の読み取りの困難さがあるが、申請者は試料と共にグラファイトをセルに封入し、その 002 spacing の変化を同時観測することにより、予め得られた較正曲線によって試料に加わる圧力値を知るという優れた方法を用いて、確度の高い結果を得ている。

P. O. M. は通常の方法で結晶化させたものは変面体の結晶である。これをそのまま静水圧で等方的に圧縮した時、 20Kbar までその結晶型に変化はなく、しかも c-spacing の変化は極めて僅かであるのに対し、a-spacing は約5.5%縮む。このことから近似的には分子鎖の螺旋構造に殆んど変化はなく、分子間距離のみ変るとして扱ってよいことになる。

申請者はこのモデルに立ち、既知の結晶構造（常圧）に基づいて、それぞれの原子対に対応した相互作用のエネルギーを先づ計算した。この際特にH-H相互作用が重要な役割を持つにも拘わらず、これに関する既存のデータは区々であって信頼性に乏しい。本論文においては $A\exp(-Br)-Cr^{-6}$ の形のポテンシャルを仮定し、三つの定数のうちBについては Williams による $3.37\text{\AA}^{-1}$ をとったが、A及びCについては (i) $r=3.37\text{\AA}$ でポテンシャルエネルギーが極小になること、(ii)分子間全エネルギーが 0°K に対応する格子定数で極小になること、の二つの条件によって決定した。また、P. O. M. の結晶構造としては $P3_121$ と $P3_112$ の二つの可能性が存在し、そのいずれであるかを決定し難い状況にあるので、その両方について計算した。

このようにして求めたエネルギー値を用いて、系の状態方程式を基礎にし、各 spacing の圧力依存性を表わす理論曲線を導出し、実験との比較を行なってよい一致を得ている。この際 $p3_121$ と $p3_112$ との差は1%以内で、圧縮率の比較においても、その差は実験的に検出し得る範囲にないことが明らかとなった。さらに、得られたデータを用いて P. O. M. 結晶の4個の elastic compliance s_{11} , s_{12} , s_{13} , s_{33} を求めてい

る。

一般に高分子単結晶は微細なものしか得られず、その結晶固有の物性定数を決定することは甚だ困難であるが、X線回折法を駆使して信頼し得るデータを提供している点は注目に値すると言えよう。

また、既に申請者等によって明らかにされている菱面体構造から斜方晶への圧力転移という誠に興味ある現象についても、上記の解析結果に基づいてその機構を説明し、重要な提案をしている。

以上本論文は高分子の結晶の圧力下の変形について、確かな解析の方向と、信頼度の高い結果を提示し、この方面の研究に重要な寄与をなしている。

参考論文は長鎖状低分子の誘電挙動に関するもの一編の他、高分子物性に関する多面的な研究活動の成果を示しており、この方面における申請者の研究能力を表わしている。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。