〔トピックス〕

高分子関連物質の高圧下におけるX線回折

伊 藤 泰 輔*

Taisuke ITO : X-ray Diffraction of Polymer and Related Compound under High Pressure

Strain behavior of organic molecular crystal under hydrostatic high pressure up to 8 kb was investigated by x-ray diffraction method at 20°C. Crystalline polymers were mainly studied. It was found that strains of polymer crystals take place predominantly in the lateral direction to the fiber-axis. Even polypropylene and polyoxymethylene, which have low Young's moduli of crystal in the fiber-axis direction due to the helical structure of chain molecule, exhibited no detectable strain in this direction under hydrostatic pressure. Adamantane displays reversible phase transition from cubic to tetragonal structure at $p_T = 4800 \text{ kg/cm}^2$, where it contracts 3.8% in one of the cubic axis but *elongates* 1.1% in both of the other two axis thus giving 1.4% volumetric compression. For the interpretation of these results, an advanced theoretical (energetical) treatise in the molecular level seems to be required. The experimental results were discussed in terms of molecular conformation, equation of state, anharmonicity, Grüneisen parameter, bulk compressibility, crystal density, packing density, etc. [J. Cryst. Soc. Japan, 16, 318 (1974)].

1. 高圧下X線回折**の意義

高圧下X線回折の興味は、圧力によって誘起される結晶—結晶、結晶—融体などの諸転移の観測および圧力による結晶ひずみの観測にある。

いま第1図の相図において、室温・大気圧に対応する点Aから、平衡状態を保ちながら、高圧相側の1点Cへ向かうところの二つの経路ABCとADCを考える。時間の因子を考えなければ、これら二つの経路は熱力学的に等しい結果を与えるが、時間を考慮に入れると、転移の活性化エネルギーに圧力依存性がないものとして、相転移の反応速度は、高温における方が低温におけるよりも大きい。したがって、もし転移の活性化エネルギーが大きくて、室温での転移反応に十分長い時間を必要とし、かつ高温においては適当な短い時間内にそれが完結するならば、結局われわれは経路ABCD Aを通ることにより、高圧相を、室温・大

* 京都工芸繊維大学 工芸学部

** 試料を 10kb (キロバール) 程度までの高い静水圧の雰囲気置きながらX線を入射して回折を行なうことを以下で高圧下X線回折と記し、装置が同時に高温側の試料温度制御の機能を備える場合を高温・高圧下X線回折と記す。また断わらない限り、広角X線回折法を指すものとする。

な研究も豊富である³⁾。高圧下X線回折では、静水圧という理想的な応力条件下で、各方向の結晶ひずみ（ひずみの異方性）を同時に測定することができる。

以上の研究において、精度のよい連続露出X線カメラは、実験能率およびデーター整理などあらゆる面から考えて是非とも欲しい付属装置である。

2. 高圧下X線回折装置⁴⁾

ここでは紙面の都合のために、筆者らが使用しているピストン・シリンダー法による Kabalkina-Vereshchagin 型⁵⁾の透過法高圧下X線回折装置（容器）⁶⁾のみの紹介にとどめ、これを第2図に示す。この容器は、現在 8kb までの圧力に対して安定な使用に耐える。シリンダーの材料はマレージング鋼である。シリンダーの底には、第3図の形をしたベリリウム金属でできた光学窓を兼ねた試料セルが、接着剤（アラルダイト）をしみ込ませた薄紙をパッキングとして固定されている。試料は、高分子の場合、試料孔（直径 1mm）にちょうど入るようにカミソリ刃により丸棒の形とし、また低分子の分子性結晶の場合には、試料を粉末として直接に試料孔の中に詰め込む。いずれにおいても、試料に対する静水圧の伝達は十分に保証される。圧力媒体は、水、水-グリセリン混合溶液、アルコール類、n-ペンタンなどであり、これらは、実験中圧力によりガラス化しないことおよび試料との間に相互作用がないことの二つの条件により選ばれる。第2図の回折容器は、半径 100 mm の連続露出半円筒カメラ⁷⁾にマウントし、これをさらに 20ton プレスの台の上に載せ、第2図のコリメーター・チューブ（A）が、X線管ホルダーのシャッターに密着でき

第2図 高圧下X線回折容器(8kb)⁶⁾。A: Ni フィルターつきピンホール・コリメーター
B: ベリリウム光学窓, C: 140° 扇形アパーチャ, D: シリンダー（内径 10mm, 外径 100mm）, E: 圧力媒体, F: ひずみゲージ型高圧ゲージへ連絡するピンホール, G: Bridgman シール

第3図 ベリリウム光学窓
（単位：mm）

る状態で実験を行なっている。圧力は、圧力媒体をピンホール（第2図のF）を通してひずみゲージ型高圧力ゲージ^{8),9)}に誘導し、精度よく測定できる。第2図のアーチャー(C)は140°の扇形スリットであるから、試料として高分子の延伸試料を用いた場合は、赤道反射を捕捉することができる。露出時間は、管電圧40kV、管電流18mA、ニッケル γ 過CuK α 線、微小焦点管の条件において、通常15—60分である。高圧下測定中、装置の機械的なひずみだが、カメラに不確かさを与えてはならない。これはダイヤモンドの111反射を用いた検定実験により確認することができ、満足な結果を得ている。筆者らはここ数年(約5年)、上述のKabalkina-Vereshchagin型高圧下X線回折容器を使用している間に、容器の疲労破壊を二度経験した(一例は第2図ピンホール出口付近において、他は扇形スリット中心部の上壁において、いずれも長時間(延べ時間)使用後突然に起こった)。

なお、箕村ら¹⁰⁾は高圧力媒体を輸送することにより、第4図のごとき透過法高圧下X線ディフラクトメーターを製作している。

既に明かなように、高圧下X線回折装置にとって、試料温度の制御は最も重要な条件の一つであり、アンビル型式によるものにおいてはこの条件を備えた装置が現用されている¹¹⁾にもかかわらず、ピストン・シリンダー法による場合には、試料温度制御機構を有する装置の例を筆者はまだ知らない。各研究者とも手が回わり兼ねている状況かとも思われるが、理由を問わず、試料温度制御は、高圧下X線回折装置において、きわめて望ましい条件の一つである。

第4図 高圧下X線回折計¹⁰⁾。A：ベリリウム・チューブ、B：Be-Cu製シリンダー、C：試料、D：ステンレス・チューブ、E：シンチレーション・カウンター、F：入射X線

3. 周辺の研究

高分子の相転移を高圧下X線回折により捕捉した例は現在ほとんどない(前述)が、1軸アンビル型装置(試料に対する応力の性質として、静水圧とともに、1軸圧縮応力成分が多かれ少なかれ含まれる)による実験例は最近報告されており、これをも含めた周辺の実験事実をここで整理・要約しておく必要があると考える。

3-1 結晶—結晶転移

3-1-1 R型転移

高分子の中で圧力誘起によるR型の結晶転移を示し、またその研究も詳細に行なわれているのがPTFEである。測定方法は、いずれも高圧下でのディラトメトリー¹²⁾、超音波測定¹³⁾、熱膨張測定¹³⁾、DTA¹⁴⁾、NMR¹⁵⁾などであって、これらにより決定された相図を第5図に示す。相Ⅱにおいては、結晶中の分子鎖は、0°Cにおいて16.88/13₆*の均一ならせん

* 記号16.88/13₆は、繊維周期(FIP)16.88Åについて化学構造上の繰返し単位(PTFEの場合—CF₂—)13個を含み、またらせんの巻き数(整数)が6であるような分子鎖のらせん構造を意味するものとした。

構造* をとり、相Ⅰにおいては、25°Cでの19.50/15 γ の均一ならせん構造にさらに不定のらせんの巻き戻りが生じたようならせん構造をとるとされている¹⁶⁾。相ⅢのFIPおよびFIPあたりの繰返し単位の数はいわからないが、竹村らはⅡ→Ⅲ→Ⅰの向きの転移の際の試料の熱膨張の挙動から、分子鎖は9巻きのらせん構造をとると推定している。9という値の得られた根拠は弱い、らせんの1巻きあたりの繰返し単位の数13/6より大きな、より縮んだらせん構造をとるのであろう。Flack¹⁷⁾は、300°Cで3.5倍に延伸した試料を用い、繊維軸をアンビル面に平行に置

第5図 PTFEの相図¹²⁾。Flackの(Ⅲ相の)新しい繊維図は黒丸印の位置から既に出て現している¹⁷⁾

いて、ダイヤモンド・アンビル間で室温で圧縮し、繊維軸に垂直にX線を入射して応力下繊維図を得、相Ⅲの分子鎖の構造として平面ジグザグ構造を結論している。しかしFlackの実験では、応力の性質として1軸圧縮の傾向が濃く、また上述の結論の因となった回折図が、4.5kb, 21°C(第5図に黒丸印で位置を示す)から既に現われ始めることなどから考えて、Flackは、PEにおいても見られるような¹⁸⁾、1軸圧縮応力成分による転移の結果を、第5図の静水圧力による転移と誤って混同したものと思われる。以上のようなわけで、高温・高圧下での繊維図撮影実験が行なわれていない現在、PTFEの相Ⅲの分子鎖のコンホメーションおよび結晶構造は未確定である⁴⁷⁾。高圧下で高分子の繊維図の撮影を許すには、CuK α 線の場合で少なくとも頂角約100°(MoK α 線では約50°)の円錐状の出口光学窓を必要とする。このことと、高圧の条件とは、設計の上でともすれば相容れない。

3-1-2 Q型転移

高分子のQ型の結晶転移に関しては最近多くの研究が行なわれている三種類の実験方法がある。第一の方法は、高温・高圧下で融体より結晶化を行ない、そのまま温度を下げ、次に圧力を大気圧にもどして得られる試料が、大気圧下で結晶化された試料とは異なる結晶相(変態)を与えるか否かをみる方法である。相図から考えて、結果は用いた圧力によって変わる。PEでは、圧力が5000kg/cm²付近の場合、変態相は得られない——ただし有名な伸びきり鎖結晶¹⁹⁾が得られる。アイソタクチック(*it*)・ポリプロピレン(*it* PP)^{20), 21)}、シンジオタクチック(*st*)・ポリプロピレン(*st* PP)²¹⁾、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)^{21), 22), 23)}の場合には、圧力4000—5000kg/cm²において変態相が得られ、それぞれ γ 態、構造未確定の変態およびⅢ型態²⁴⁾の変態相の報告がある。第二の方法は、大気圧下で結晶化させた試料を上述と同じ値の高圧下で、しかし融点よりやや低い温度で熱処理した場合(熱処理後、温度を下げ、次に圧力を大気圧にもどす)、第一の方法で得られたと同じ変態が起こるか否かをみる方法である。田所らによる結果²¹⁾では、*it* PPでは転移が起こらないが、*it* ポリ-4-メチルペンテン-1(*it* P4MP1)では転移が起こり、また*st* PPでは、熱処理後高圧下で急冷した場合にのみ転移相を取り出すことができる。*it* PPの結果に対する説明はまだなされてい

* 分子骨格の単結合1個についてのらせんの巻き角度が、単結合に沿って全部等しいようならせん構造。不均一ならせん構造では、この角度が一つ置きに等しい場合、二つ置きに等しい場合などいろいろある。

第6図 PVDFのQ型相転移(田所ら²³⁾). 太い矢印は「高圧下」を, 細い矢印は「大気圧下」を意味する

ない. 最も詳細に研究されているのはPVDFであって, 田所らによれば, 第6図²³⁾のごとく, 高圧結晶化によってはⅢ型の, 大気圧結晶化によってはⅡ型の結晶がそれぞれ得られる. Ⅲ型の構造は準安定構造²⁴⁾であって, 高圧下熱処理によってⅠ型に転移するので*, 適当な条件を選べば, 高圧下結晶化により, 融体より高圧下に直接Ⅰ型(無配向)へ向かう経路も可能と思われる. なお, 熱処理の効果が固相の結晶—結晶転移であることは, 熱処理後も, 試料の配向および外形が保存されることから確かめられている. 次に第三の方法は, Q型相転移により得られた室温・大気圧下での高圧相を, 大気圧下に融点よりやや低い温度で熱処理したとき, 低圧相へ転移するかどうかをみる方法である. PVDFのⅠ型結晶は, 大気圧下熱処理により, すべてⅡ型に復する(第6図). 以上, Q型転移を示すいずれの試料においても, 相図の得られるところまでは研究は進展していない.

3-2 結晶—融体転移

高分子の高圧下融解現象に関しては, X線的な興味を中心は, やはりPEについて見出されている伸びきり鎖結晶の生成についてであろう. 広角X線回折法によっては, 折り畳み鎖結晶と伸びきり鎖結晶の区別ができないから, 高温・高圧下小角X線回折法が重要な役割を演ずるものと考えられるが, このような実験装置の開発はまだない. 融解現象の速度論的な追求は, 高圧下DTA法²⁵⁾が有利と一般に考えられるが, たとえば, PEの高圧下結晶化の過程で高圧下DTA法により見出されている構造未知の高圧相²⁵⁾の研究などに対しては, 高温・高圧下広角X線回折法が有用な知見を提供してくれるだろう.

* PVDFのⅡ型とⅠ型における結晶構造の差はわずかで, 隣り合う分子鎖の繊維軸方向へのずれ方が若干異なる²⁴⁾.

4. 高分子の高圧下X線回折

次に、高分子のいわゆる高圧下X線回折に関し、現在までに得られている成果について述べよう。

4-1 PE

PEは、その延伸試料において、繊維軸に対して垂直な1軸圧縮応力に対しては、応力軸に対する微結晶の方位関係が適当であれば、ちょうど箸束を揉むように容易に相転移(室温)を起こし、斜方晶から単斜晶になる¹⁸⁾。転移に必要な圧縮応力の値は数百 kg/cm^2 の低い値である²⁶⁾。ところが、静水圧による実験では、室温において、30kbの圧力までPEの相転移は観測されない²⁷⁾。このように、高分子結晶の相転移に対する1軸の圧縮応力と静水圧応力との効果の質的相違はきわめて顕著である。そこで、PEに対して、その圧力-ひずみ挙動に着目して実験を行なった^{6), 28)}。

第7図(アート頁)は、高密度PEの延伸配向試料からの圧力 8000kg/cm^2 までの赤道線の高圧下回折スペクトルである。この測定では、圧力を、最初の 3000kg/cm^2 までは 500kg/cm^2 間隔で、つづく 8000kg/cm^2 までは 1000kg/cm^2 間隔でそれぞれ上げた。a軸方向およびb軸方向の結晶のひずみを与える(200)および(020)の面間隔のひずみ $\epsilon (= \Delta d/d_0)$ を

第8図 高密度PE結晶の3つの結晶軸方向における $-\epsilon$ vs. p 曲線とその異方性

圧力 p に対して目盛ると、第 8 図の結果を得る。また、延伸軸に対し垂直に切り取った棒状試料を用い、頂面反射 002 をちょうど赤道線上に捕捉したときの結果を第 9 図（アート頁）および前掲の第 8 図に示す。圧力を除くと、単位格子の寸法は完全に元に復し、残留ひずみは測定誤差内で認められない*。このことも 1 軸応力による結果²⁹⁾とは対照的である。さて以上の結果から、われわれは次の点に着目した。

第一は線圧縮率の大きさとその異方性、第二は Hooke の完全弾性体の挙動からの偏り、第三は 3 つの結晶軸方向の線ひずみから誘導できる圧力—体積関係、すなわち結晶の状態方程式である。

まず、分子性結晶としての高分子結晶の構造上の最も大きな特徴は、一定の棒状のコンホメーションをとった長い糸状分子——その分子骨格は共有結合の連鎖である——が、分子間力により密に束ねられた構造をもつことである。単位格子の繊維軸方向が分子骨格の中心軸の方向と一致する。この構造のために、高分子結晶の物性は、繊維軸方向と、それに垂直な方向とで、本質的な大きな異方性を示す。いま、線ひずみを ε とし、圧力 p の単位に kg/cm^2 を用いると、静水圧による PE 結晶の各結晶軸方向の線ひずみの測定結果は次式であらわされる³⁰⁾。

$$\text{PE} \quad \text{a 軸 方向} \quad -\varepsilon = 8.60 \times 10^{-6}p - 0.52 \times 10^{-9}p^2 + 0.017 \times 10^{-12}p^3 \quad (p \leq 8000) \quad (1)$$

$$20^\circ\text{C} \quad \text{b 軸 方向} \quad -\varepsilon = 6.59 \times 10^{-6}p - 0.23 \times 10^{-9}p^2 + 0.005 \times 10^{-12}p^3 \quad (p \leq 8000) \quad (2)$$

$$\text{orthorh-} \quad \text{c 軸 (繊維} \quad -\varepsilon = 0.30 \times 10^{-6}p - 0.032 \times 10^{-9}p^2 \quad (p \leq 3000) \quad (3)$$

軸) 方向

a 軸方向、b 軸方向に関する線ひずみの挙動は、PE 分子の化学構造上の欠陥、特に分岐

第 1 表 PE 結晶の弾性率 (E) および線圧縮率 (κ)^{28), 40)}

	E (単位: 10^{10}dyn/cm^2)*					κ [単位: $10^{-12}(\text{dyn/cm}^2)^{-1}$]				
	$^\circ\text{K}$	$E_{\text{a軸}}$	$E_{\text{b軸}}$	$E_{\text{c軸}}$	著者	$^\circ\text{K}$	$\kappa_{\text{a軸}}$	$\kappa_{\text{b軸}}$	$\kappa_{\text{c軸}}$	著者
理 論	—	—	—	182	1)	77	11.3	7.4	0.07	4)
	—	—	—	340	2)	293	18.6	9	0.1	
	—	5.7	2.1	—	3)	77	8.2	6.3	0.11	
	293	4.76	8.33	256.4	4)	293	13.3	7.6	0.07	
	293	5.88	9.09	256.4		0	4.3	5.4	0.21	5)
	0	9.44	8.56	324	5)					
実 験	293	3.1	3.8	235	6)	293	11.7	7.43	0.31	H. D.**
	室温	2.5	1.9	—	7)	293	8.77	6.72	—	H. D.***
						293	11.2	7.91	—	L. D.****
						293	11.0	8.19	—	n-C ₂₇ H ₅₆ *****

1) L. R. G. Treloar, Polymr, **1**, 95 (1960); 2) T. Shimanouchi, M. Asahina, S. Enomoto, J. Polymer Sci., **59**, 93 (1962); 3) T. Miyazawa, T. Kitagawa, J. Polymer Sci., **B2**, 395 (1964); 4) A. Odajima, T. Maeda, J. Polymer Sci., **C15**, 55 (1966); 5) G. Wobser, S. Blasenbrey, Kolloid-Z. Z. Polym., **241**, 985 (1970); 6) 本文引用文献の 1); 7) K. Kobayashi, Y. Taniguchi, I. Kimura, S. Kimura, 4) より引用; 8) 本文引用文献の 6) および 30)。

* 圧力の単位: $1\text{bar} = 10^8\text{dyn/cm}^2 = 0.986924\text{atm} = 1.019716\text{kg/cm}^2 = 14.5038\text{lb/in}^2$. ** 高密度 PE “Sholex 6009”. *** 高密度 PE “Sholex 6050”. **** 低密度 PE “ユカロン LK-30”, $\kappa_{\text{b軸}}$ は $\kappa_{\text{a軸}}$ と $\kappa_{\perp(110)}$ とから計算. ***** $\kappa_{\text{b軸}}$ は $\kappa_{\text{a軸}}$ と $\kappa_{\perp(110)}$ とから計算

* 現在、これは高分子結晶一般についてあてはまる。

の含有量によって若干異なり、欠陥の含有量が多くなるほど、結晶はよりひずみ易くなる³⁰⁾。第1表に、PE結晶の各結晶軸方向の1軸引張応力による弾性率の実験(桜田ら)および理論による結果および静水圧力による線圧縮率*の実験結果をまとめて示す。第1表からわかるように、静水圧により、PE結晶は、a軸方向に最もひずみ易く、b軸方向にはa軸方向よりややひずみ難く、また繊維軸方向においては顕著にひずみ難い。この結果は、1軸引張応力による弾性率の異方性ともよい対応を示す。n-ヘプタコサン($n\text{-C}_{27}\text{H}_{56}$) (第10図・アート頁)におけるa軸方向の線圧縮率は、PEの結果と比較してその最も大きな値の側に寄ってはいるが、大きさはPEに対する結果とほぼ同じであり、これは両者における結晶および分子の構造に本質的な差異のない³¹⁾ところから当然である。

次に、もし結晶が完全弾性体であれば、圧力—線ひずみの関係は Hooke 則に従って原点を通る直線の関係を与えるはずである。実際には、第8図にみられるように、ひずみは圧力に対してすべて上に凸に曲がる。これは、結晶の非結合原子間位置エネルギー関数の非調和性に基づくものである。非調和性の度合は、非結合原子間の基準振動数の対数が、体積の対数の変化に対して変化する割合—調和ポテンシャルならばもちろん振動数の変化は起こらない—をもって示され、これを Grüneisen 数とよんで次で定義される³²⁾。

$$\gamma_j = - \left(\frac{\partial \log \nu_j}{\partial \log V} \right)_T = - \frac{V}{\nu_j} \left(\frac{\partial \nu_j}{\partial V} \right)_T \quad (4)$$

ここに、 V は体積を、 ν_j は j 番目の基準振動の振動数を、また γ_j は対応する Grüneisen 数である。 γ_j は高圧下分光法により、吸収ピークの圧力によるシフトを測定すれば最も直接的に求めることができ、Shen ら³³⁾ が PE についてこの種の実験を行なっている。あるいは音響振動数 ν_{sonic} に対しては、Einstein の関係 $\nu_{\text{sonic}} \propto 1/(\text{体積})^{1/3} \sqrt{\text{圧縮率} \times \text{密度}}$ により次が得られる³⁴⁾。

$$\gamma_{\text{sonic}} = - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \frac{V(\partial^2 p / \partial V^2)_T}{(\partial p / \partial V)_T} \quad (5)$$

したがって、結晶の p — V 関係から γ_{sonic} を求めることができる(第2表)。

さてPE結晶の p — V 関係(状態方程式)であるが、斜方晶であるから、(1)—(3)式より3結晶軸方向の線ひずみを用いて、20°C に対して次の関係が得られる³⁰⁾ (p の単位: kg/cm^2)。

$$\begin{array}{l} \text{高密度PE} \\ 293^\circ\text{K} \\ \text{orthorhombic} \end{array} \quad - \frac{V - V_0}{V_0} = 15.5 \times 10^{-6} p - 0.838 \times 10^{-9} p^2 + 0.028 \times 10^{-12} p^3 \quad (6)$$

($p \leq 8000$)

ここで、 V_0 は大気圧での体積であって、20°C では PE 結晶 1g につき 0.9994cm^3 である³⁵⁾。上の関係から(5)式により Grüneisen 数を計算すると 3.0 が得られる。PE 結晶の状態方程式の理論に関しては、現在 Pastine の計算³⁴⁾が入念で、また実験結果をよく説明できるものである。彼は系を調和振動子系で近似するが、振動数は体積により変化するものとしている。この場合、PE 結晶の状態方程式は次で与えられる^{33), 28)}。

$$p = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = - \frac{dU_0}{dV} + \frac{1}{V} \sum_{i=1}^9 \sum_{j=1}^N \gamma_{ij} \left(\frac{1}{\exp(h\nu_{ij}/kT) - 1} \right) h\nu_{ij} \quad (7)$$

ここに、 A : Helmholtz の自由エネルギー、 U_0 : 格子エネルギー、 N : メチレン基($-\text{CH}_2-$)の数、 h : Planck の定数、 k : Boltzmann の定数である。 U_0 は結晶の非結合原子間の相互

* 単位圧力あたりの線圧縮ひずみ。

作用による内部位置エネルギーと零点振動エネルギーの和であって、温度によらない体積のみの関数であり、結晶の原子の座標と適当な位置エネルギー関数とから計算される。したがって、(7)式最右辺第1項の全微分は体積膨張に対する結晶の主として位置エネルギーの抵抗を意味する。第2項は熱圧力であって、熱振動エネルギーの圧力に対する(第1項と逆向きの)寄与を意味する。寄与の原因は熱振動エネルギーそのものにあるのではなくて、非結合原子間位置エネルギー関数の非調和性がその原因であり、寄与は熱振動エネルギーにその Grüneisen 数を乗じた(ものの総和の)形をしている。熱圧力は、基準振動数分布と各 Grüneisen 数がわかれば計算できる。しかしこのような微視的計算はまだ成功しておらず、Pastine は(5)式の Grüneisen 数を形式的に用いて計算を行なった。Pastine の計算した PE 結晶の p - V 関係を筆者らの実験結果と比較したのが第11図である。両者の一致は良く、Pastine の計算はかなり現実と則していることがわかる。第2表³³⁾に、PE 結晶の微視的および巨視的 Grüneisen 数の結果を示す。

第11図 PE 結晶の 293°K における p - V 関係の理論と実験の比較

4-2 it P 4 MP 1

固体の体積圧縮率 β は、大気圧下の体積を V_0 として次で与えられる。

$$\beta_0 = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (8)$$

結晶の体積圧縮率と結晶密度との間に定性

第2表 PE の Grüneisen 数 (298°K)³³⁾

方 法	説 明	Grüneisen 数
微視的	赤 外 730cm ⁻¹ CH ₂ 横ゆれ 1473cm ⁻¹ CH ₂ はさみ 72cm ⁻¹ 並進光学	0.070 0.0024 1.53, 1.28
	ラマン 11cm ⁻¹ 骨格伸縮 1066cm ⁻¹ C—C 伸縮 1133cm ⁻¹ C—C 伸縮 1170cm ⁻¹ CH ₂ 横ゆれ 1296cm ⁻¹ CH ₂ ひねり 2883cm ⁻¹ CH ₂ 逆対称伸縮	0.47 0.092 0.087 0.000 0.027 0.0707
巨視的	(5) 式 高圧下X線回折法による面間隔の測定からPE結晶の p - V 関係を求める	3.4(293°K) ³³⁾ 3.0(293°K)((6)式)
	$\gamma = \alpha VB/C_v$ α : 膨張係数, V : 体積, B : 体積弾性率, C_v : 定容比熱	1.1
	$\gamma = B(\partial \ln u / \partial p)_T + \frac{1}{3}$ B : 体積弾性率, u : 音速 (たとえば 3MHz の超音波を用いる)	4.8(284°K) 3.8(233°K)

的な相関があり、密度が大きいほど圧縮率は小さいだろうと考えられる。分子を構成する原子の種類を C, H, O, N とし、また有機分子性結晶という制限を設ければ、この傾向は強まろう。最も小さな結晶密度を与える高分子としては、*it* ポリヘキセン-1 (0.726), *it* ポリ-4, 4-ジメチルペンテン-1 (0.803), *it* P4MP1 (0.814) などが挙げられる³⁶⁾。なかでも *it* P4MP1 は、結晶密度の方が非結晶領域の密度 (0.838) よりも小さい³⁷⁾ という異常な物性を示し、結晶状態の分子鎖は $13.80/7_2$ のらせん構造をとり、1本につき $87.0\text{\AA}^2$ という大きな断面積を占めている。このように空間的に特別に粗な結晶構造を有する *it* P4MP1 の延伸配向試料について、 5000kg/cm^2 までの高圧下X線回折を行なった³⁸⁾。前述のごとく、*it* P4MP1 は 4500atm , $200\text{--}270^\circ\text{C}$ でQ型の結晶—結晶転移を起こすが、室温 (20°C) では第12図(アート頁)(赤道反射)のように $p=5000\text{kg/cm}^2$ まで相転移はみられない。繊維軸方向の結果は、(007) 面により第13図(アート頁)の結果を得た。繊維軸に垂直な方向および繊維軸方向について得られた線ひずみおよびこれらより得られた体積ひずみの結果は次式であらわされる³⁸⁾。

$$\begin{array}{ll} \textit{it} \text{ P4MP1} & \text{a 軸 方 向} \quad -\epsilon = 16.3 \times 10^{-6}p - 0.97 \times 10^{-9}p^2 \quad (9) \\ 293^\circ\text{K} & \\ \text{tetragonal} & \text{c 軸(繊維軸)方向} \quad -\epsilon = 3.48 \times 10^{-6}p - 0.24 \times 10^{-9}p^2 \quad (10) \end{array}$$

$$-\frac{\Delta V}{V_0} = 36.0 \times 10^{-6}p - 2.6 \times 10^{-9}p^2 \quad (11)$$

(以上いずれも p の単位: kg/cm^2 , $p \leq 5000$)

これらの結果についての考察は後に 5. において述べることにしよう。

4-3 *it* PP, ポリオキシメチレン (POM), ポリエチレンオキシド (PEO)

it PP (monoclinic), POM (hexagonal), PEO (monoclinic)の結晶構造においては、分子鎖はそれぞれ $6.50/3_1$, $17.39/9_3$, $19.30/7_2$ のらせん構造をとる。おのおのについて得られた ϵ - p 曲線を第14—16図に示す³⁹⁾。またこれらの図より決定された $-\Delta V/V_0$ vs. p 曲線 (293°K) は次の式によって表わされる。ただし $\Delta V = V - V_0$ であり、また単斜格子の静水圧による

$$\textit{it} \text{ PP} \quad -\frac{\Delta V}{V_0} = 19.9 \times 10^{-6}p - 1.40 \times 10^{-9}p^2 \quad (12)$$

$$\text{POM} \quad -\frac{\Delta V}{V_0} = 11.5 \times 10^{-6}p - 0.66 \times 10^{-9}p^2 \quad (13)$$

$$\text{PEO} \quad -\frac{\Delta V}{V_0} = 14.2 \times 10^{-6}p - 1.17 \times 10^{-9}p^2 \quad (14)$$

(いずれも p の単位: kg/cm^2 , $p \leq 5000$)

変形において、軸角 β は変わらないものとした。第14—16図をみると、*it* PP, POM において、繊維軸方向の線ひずみ (それぞれ $(\bar{1}13)$ および (009) による結果。ただし、 $(\bar{1}13)$ の法線は繊維軸から約 11° 傾いている) が $p=5000\text{kg/cm}^2$ までの範囲では測定誤差内で零という結果が得られる。この結果は少なくとも次の点できわめて異常である—(i) 1軸引張による結晶弾性率の実験結果においては、繊維軸方向の結晶の伸びひずみが、結晶中の分子鎖のコンホメーションの特徴を微細に反映し、*it* PP や POM のように分子鎖がらせん構造をとる結晶の場合は、PE やポリビニルアルコールのように分子鎖がまっすぐな平面ジグザグ構造の場合に比べて、数倍から数十倍ひずみ易いこと¹⁾、(ii) 分子鎖が 7_2 らせん構造の *it*

第14図 *it* PP 結晶における $-\varepsilon$ vs. p 曲線および各結晶軸方向の線圧縮率の異方性

P4MP1 および PEO に対しては、静水圧により繊維軸方向の圧縮線ひずみが現に観測されること。*it* PP, POM の繊維軸方向に関する以上の結果は次のような理由によるものと考えられる。すなわち、第一に、高分子鎖の分子骨格の繊維軸方向の伸びまたは圧縮ひずみは、結合の長さのひずみ、結合角のひずみ、結合の内部回転角のひずみの三つの機構により可能であるが、分子骨格のひずみとそのコンホメーションの特徴を反映するためには、上の三つの機構が独立に（直列に）働かざるを得ることが必要な条件である⁴⁰⁾。1軸引張

においてはこの条件は満足されるが、静水圧圧縮においては、圧縮により分子同志が互いに押しつけられて束縛しあい、分子間のすべり摩擦が大となって、上述の条件が満足されなくなる。第二に、静水圧による分子鎖間の押しつけ合いは、らせんを伸ばす力として作用する。この力はらせんの構造によって異なり、*it* PP や POM では静水圧による（らせん軸方向の）圧縮応力と釣合う大きさであるが、*it* P4MP1 においては、後者が前者より大きい。これらの理由づけに対してはもちろん計算による証明が必要であるが*、以上を要するに、静水圧を分子レベルで眺めるときに当然期待される異常であるといえる。すなわち、いわゆる連続物体に対する静水圧の原理は、分子レベルにおいては、結晶中では成り立たないのである。いずれにしても、*it* PP や POM の結晶において、静水圧によりまったくひずまない軸が存

* また、実験的には、繊維軸方向の1軸圧縮応力により、繊維軸方向の圧縮ひずみが観測されるはずである。

第15図 POM 結晶における各格子面に対する $-\varepsilon$ vs. p 曲線の異方性

第16図 PEO 結晶における各格子面に対する $-\varepsilon$ vs. p 曲線

在することは、ダイヤモンドの結晶においてならばともかく、常識的にはおもしろい結果である。

さて、*it* PP, POM, PEO に対する結晶の初期圧縮率 β_0 は、(12)–(14) 式の右辺第 1 項の係数をとれば得られるが、これらの結果については後にまとめて考察する。

4-4 アダマンタン

高分子結晶の繊維軸方向は、共有結合連鎖でできた分子骨格により貫れている。これに対し、3つの結晶軸方向のいずれもにおいて、分子間力のみにより支えられた分子性結晶の静水圧によるひずみ挙動はどうであろうか。これをみるため、その典型的な結晶としてアダマンタンを選んだ。分子量136.24のアダマンタン分子 ($C_{10}H_{16}$) は第17図はみられるようにかごの形をしており、その vdW 接触は球形に近く、結晶 (cubic) の充てんは六方最密充てん、また分子間力は飽和アルカンにおけるそれである⁴¹⁾。実験結果⁴²⁾を第18図 (アト頁) に示す。第18図より、 ϵ – p 図として第19図が、また $-\Delta V/V_0$ vs. p 図として第20図が得られる。第18図から明らかなように、アダマンタンにおいては、20°C、 $p_T = 4800 \text{ kg/cm}^2$

第17図 アダマンタンの分子構造(H原子略)および結晶構造 (cubic, FCC, $a=9.45\text{\AA}$)。室温・大気圧下では、このように面心立方・最密充てん構造の典型的な分子性結晶であるが、静水圧により、 $p_T=4800 \text{ kg/cm}^2$ において正方晶に転移(R型の転移)する

第19図 アダマンタン立方晶に対する $-\epsilon$ vs. p 曲線および $p_T=4800 \text{ kg/cm}^2$ における正方晶への圧力誘起転移と転移後の $[110]$ 方向および c 軸方向 (いずれも原立方格子の a 軸方向) に対する $-\epsilon$ vs. p 曲線。 ϵ の計算における d_0 の値としては、大気圧での立方格子におけるディメンジョンを (転移後も) 共通して用いた

第20図 アダマンタン結晶の 293°K での $-\frac{V-V_0}{V_0}$ vs. p 曲線

第7図 高密度 PE 延伸試料の高圧下赤道線 X 線回折図 (20°C). 圧力の値は kg/cm^2 単位において下より 1, 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000, 1, 167 (8000 より除圧したときのもので, Bridgman シールの摩擦のために残留圧力がでる). 連続露出カメラは任意の順序で露出できるので, 高圧実験開始前に, 大気圧下での回折図を一番下と下より 13 番目とに標準として記録した. カメラ半径 100mm, 露出時間 20 分 (内側) および 90 分 (外側)

第9図 高密度 PE 延伸試料の高圧下 002 反射. 圧力 (kg/cm^2) の値は下より : 1, 1000, 1, 2000, 1, 3000, 1 および 16 (残留圧力). 002 反射は $2\theta = 74^\circ 45'$ の高角度に現われ, ひずみに対してより鋭敏であるにもかかわらず, 圧力による反射位置の変化はほとんどない

第10図 n-ヘプタコサン ($\text{n-C}_{27}\text{H}_{56}$) 粉末試料の高圧下 X 線回折図 (20°C). 圧力 (kg/cm^2) の値は下より : 1, 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000, 1, 157 (残留圧力) および 4000

高分子関連物質の高圧下におけるX線回折

第12図 *it* P4MP1 延伸試料の高圧下赤道線 X 線回折図 (20°C). 圧力 (kg/cm²) の値は下より : 1, 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 4000, 5000, 1 および 138 (残留圧力). 圧力とともに反射強度が低下するが, 原因はよくわからない. PE と張り合わせた試料を用いると, 圧力とともに PE の反射強度は不変であるが, *it* P4MP1 の反射強度は弱まる

第13図 *it* P4MP1 延伸試料の高圧下 007 反射. 圧力 (kg/cm²) の値は下より : 1, 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 4000, 5000, 1 および 60 (残留圧力)

第18図 アダマンタン粉末試料の高圧下 X 線回折図 (20°C). 圧力 (kg/cm²) の値は下より : 1, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000, 1 および 277 (残留圧力). 転移圧力 $p_T = 4800 \text{ kg/cm}^2$ は, 圧力 100 kg/cm^2 間隔で撮影した別の X 線図より決定された⁴²⁾

cm²において、等軸晶⇌正方晶のR型の結晶転移が観測される⁴²⁾。アダマントンは、乳鉢ですりつぶしている間にいつの間にか減量しているほどの昇華性—弱い分子間力—の結晶である。

さて、アダマントンにおいては、大気圧下における−65°Cでの低温転移が既に知られている⁴³⁾。第18図から面間隔をあたってみると、第18図の圧力転移と上述の温度転移とが同じものであることがわかる⁴²⁾。温度転移におけるアダマンタンの正方晶の結晶構造は

第21図 アダマンタンの立方晶構造と温度転移(−65°C)による正方晶構造との間の対応⁴⁴⁾。小円はアダマントン分子を、内部の十字は立方晶構造における分子頂点のメチレン基原子三角形平面の投影の可能な二種の配向を、また小円内破線は、正方晶構造での同じくメチレン基平面の配向を示す。転移による格子のディメンジョンの相違は、図の複雑を避けるために省略されている

第21図のとおりである⁴⁴⁾。さて、第20図を見ると、圧力転移点での $\Delta V/V_0$ の不連続変化は1.4%であるが、しかしこの1.4%の体積ひずみは、第19図より、立方晶のa軸方向(正方晶のc軸方向)における3.6%の圧縮線ひずみと、同じく他の2個のa軸方向(それぞれ正方晶の[110]および $\bar{1}\bar{1}0$ 方向)における1.1%の伸びひずみとから成ることがわかる。 $\Delta V/V_0$ の符号はもちろん Le Chatelier の法則に従うが、アダマントンの場合、線ひずみに関しては Le Chatelier の法則は方向によっては成り立たない*。この異常もまた、実は、見かけ上のものであり、例により、連続物体に対する静水圧の原理が分子レベルにおいては成立していないことによるものである。圧力転移に際し、アダマントン立方晶の1個のa軸が他の2個のa軸と区別されることは、アダマントン分子の vdW 接触および分子間位置エネルギー・ポテンシャルの分布が、43m 対称から若干ずれているか、あるいは圧力によりずれることによるのであろう。また、正方晶に転移して後、転移に際して大きく縮んだところのc軸方向の圧縮線ひずみは、同じく膨張した[110]方向の圧縮線ひずみよりも大きいという挙動が示される(第19図)。

アダマントン立方晶における線ひずみおよび体積ひずみの結果は次式により表わすことができる。

$$\text{アダマントン} \quad -\varepsilon = 8.00 \times 10^{-6} p - 0.53 \times 10^{-9} p^2 \quad (15)$$

$$\begin{array}{l} 293^\circ\text{K} \\ \text{cubic} \end{array} \quad -\frac{V-V_0}{V_0} = 23.8 \times 10^{-6} p - 1.8 \times 10^{-9} p^2 \quad (16)$$

(いずれも p の単位: kg/cm². $p \leq 4800$)

* 線ひずみは部分であって全体ではないので、線ひずみに対して Le Chatelier の法則を登場させたのは比喩のためである。

ここに描写したアダマンタンの結晶の静水圧力によるひずみ挙動のすべてが、それをあやつる非結合原子間の位置エネルギー関数を用い、エネルギー解析により、あますところなく説明される日もそう遠くないものと思われる。

5. 分子性結晶の体積圧縮率 (β_0) と結晶密度 (ρ_c) および充てん密度 (k) との関係

充てん密度 (packing density) k は Kitaigorodskii が定義⁴¹⁾したものであって、単位胞における vdW 模型の空間占有率のことである。最近、Wunderlich は高分子結晶について一連の k の計算を行なった⁴⁵⁾。既に述べたように、高分子結晶の体積圧縮率 β_0 と ρ_c または k との間に相関があるものと思われる。この考え方は、分子性結晶の静水圧圧縮が、圧縮の初期においては、結晶の自由容積の縮みにおいて起こり、分子の実体 (電子雲) の縮みは第1近似では無視できると考えることと同じである。第3表に、筆者らの研究により得られた各高分子結晶の β_0 を ρ_c および k のデータとともに示す。次に第22図および第23図に、それぞれ β_0 と ρ_c 、 β_0 と k の関係を図示した。これらの結果をみると、上述した予想は、経験的にほぼ満足され、 β_0 は ρ_c の減少または結晶の自由容積分率 ($1-k$) の増加とともに、2

第22図 高分子結晶および二、三の低分子分子性結晶における β_0 (293°K) と ρ_c の関係

第3表 高分子結晶および二、三の低分子分子性結晶の体積圧縮率 $\beta_0(293^\circ\text{K})$, 結晶密度 ρ_c および充てん密度 k

物 質	$\beta_0[10^{-6}(\text{kg}/\text{cm}^2)^{-1}]$	$\rho_c(\text{g}/\text{cm}^3)$	k
it ポリ-4-メチルペンテン-1	36.0	0.814	0.57
it ポリプロピレン	19.9	0.938	0.66
n-ヘプタコサン ($\text{n-C}_{27}\text{H}_{56}$)	(19.1)	0.9425	(0.66)
低密度ポリエチレン	19.1	0.997	0.70
高密度ポリエチレン	15.5	1.008	0.70
アダマンタン	23.8	1.07	0.67
ポリテトラヒドロフラン	17.5	1.112	0.70
ポリエチレンオキシド	14.2	1.228	0.72
ポリオキシメチレン	11.5	1.50	0.78
炭 素 繊 維	2.98 ⁴⁶⁾	2.27	0.887
黒 鉛	3.19 ⁴⁶⁾	2.27	0.887

第23図 高分子結晶および二、三の低分子分子性結晶における β_0 (293°K) と k の関係. 実線は(17)式を示す

次あるいはより高次の曲線に従って加速度的に増加することがわかる。現在の少ないデーターから、高分子結晶の体積圧縮率 β_0 は、充てん密度 k に対して次の経験式により表わすことができる。

$$\beta_0[10^{-6}(\text{kg}/\text{cm}^2)^{-1}] = 7.50(1-k) + 174(1-k)^2 \quad (293^\circ\text{K}) \quad (17)$$

6. あとがき

高圧下の分子性結晶の高圧下X線回折の研究に関し、現在までに得られている事がらを述べた。実験者の立場としておわりにつけ加えたいことは、現像後のフィルムをかざしながら、結晶のひずみを表わすきれいにカーブする回折線を眼前に見、また相転移を示す回折線の分岐を見つけても、これらが、最後に、理論的に説明できないならば、実験者にとっては、やはり(当然)、不満なものが残ることである。たとえば、アダマンタンなどは、結晶構造も単純であり、原子座標もかなり明確に定義できるのであるから、本文に述べた高圧下のアダマンタン結晶の興味ある挙動が、巧みにまた精緻に説明できるようになることを望む次第である。

文 献

- 1) I. Sakurada, T. Ito, K. Nakamae, J. Polymer Sci., **C15**, 75 (1966)
- 2) I. Sakurada, K. Kaji, J. Polymer Sci., **C31**, 57 (1970)
- 3) 文献1) および2) における引用文献
- 4) 箕村 茂, 日本結晶学会誌, **VI**, 3., 128 (1964)
- 5) S. S. Kabalkina, L. F. Vereshchagin, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **143**, 818 (1962)
- 6) T. Ito, H. Marui, Polymer J., **2**, 768 (1971)
- 7) T. Ito, Rev. Sci. Instrum. (1974), 印刷中
- 8) 安並三男, 機械学会誌, **67**, 980 (1964)
- 9) K. Yasunami, Metrologia, **4**, 168 (1968)
- 10) 箕村 茂, 超高圧利用の最近の進歩セミナー (電気化学協会, 東京, 1971), テキスト, 33
- 11) たとえば, 三井寿雄, 藤城郁哉, 小川一義, 花井嶺郎, 第12回高圧討論会 (1970), 講演要旨集 63
- 12) C. E. Weir, J. Res. Nat. Bur. Stand., **50**, 95 (1953)
- 13) S. Hirakawa, T. Takemura, Japan. J. Appl. Phys., **7**, 814 (1968)
- 14) S. Hirakawa, T. Takemura, Japan. J. Appl. Phys., **8**, 635 (1969)
- 15) C. Nakafuku, S. Taki, T. Takemura, Polymer, **14**, 558 (1973)
- 16) E. S. Clark, L. T. Muus, Z. Krist., **117**, 119 (1962)
- 17) H. D. Flack, J. Polymer Sci., A—2, **10**, 1799 (1972)
- 18) T. Seto, T. Hara, K. Tanaka, Japan. J. Appl. Phys., **7**, 31 (1968)
- 19) B. Wunderlich, T. Davidson, J. Polymer Sci., A—2, **7**, 2043 (1969)
- 20) J. L. Kardos, A. W. Christiansen, E. Baer, J. Polymer Sci., A—2, **4**, 777 (1966)
- 21) R. Hasegawa, Y. Tanabe, M. Kobayashi, H. Tadokoro, A. Sawaoka, N. Kawai, J. Polymer Sci., A—2, **8**, 1073 (1970)
- 22) W. W. Doll, J. B. Lando, J. Macromol. Sci., **B2**, 219 (1968)
- 23) R. Hasegawa, M. Kobayashi, H. Tadokoro, Polymer J., **3**, 591 (1972)
- 24) R. Hasegawa, Y. Takahashi, Y. Chatani, H. Tadokoro, Polymer J., **3**, 600 (1972)

- 25) M. Yasuniwa, C. Nakafuku, T. Takemura, *Polymer J.*, **4**, 526 (1973)
- 26) 伊藤泰輔, 吉武春男, 杉浦伸夫, 河合弘迪, *材料*, **17**, 1140 (1968)
- 27) P. L. M. Heydemann, J. C. Houck, *J. Polymer Sci., A-2*, **10**, 1631 (1972)
- 28) 伊藤泰輔, *高分子*, **21**, 82 (1972)
- 29) 桜田一郎, 伊藤泰輔, 中前勝彦, *材料試験*, **11**, 683 (1962)
- 30) 伊藤泰輔, 中村立, 第21回高分子学会年次大会 (1972), 講演要旨集, 172
- 31) J. M. Robertson, "Organic Crystals and Molecules", Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y. (1953), Chap. VII
- 32) J. C. Slater, "Introduction to Chemical Physics", Dover Publications, Inc., New York (1970), Chaps. XIII, XIV
- 33) C. K. Wu, G. Jura, M. Shen, *J. Appl. Phys.*, **43**, 4348 (1972)
- 34) D. J. Pastine, *J. Chem. Phys.*, **49**, 3012 (1968)
- 35) P. R. Swan, *J. Polymer Sci.*, **56**, 403 (1962)
- 36) L. E. Alexander, "X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science", John Wiley & Sons, Inc., New York (1969), Appendix 3
- 37) J. H. Griffith, B. G. Rånby, *J. Polymer Sci.*, **44**, 369 (1960)
- 38) 伊藤泰輔, 田辺進, 山根祥夫, 第22回高分子学会年次大会 (1973), 講演要旨集, 15
- 39) 中村立, "8000kg/cm²までの高圧力に対する高分子およびモデル化合物結晶格子のひずみに関する研究", 京都工芸繊維大学修士論文 (1973)
- 40) 伊藤泰輔, *高分子*, **13**, 30 (1964)
- 41) A. I. Kitaigorodskii, "Organic Chemical Crystallography", Consultants Bureau Enterprises, Inc., New York (1961), Chaps. 3, 4
- 42) T. Ito, *Acta Cryst.*, **B29**, 364 (1973)
- 43) C. E. Nordman, D. L. Schmitkons, *Acta Cryst.*, **18**, 764 (1965)
- 44) P. Wu, L. Hsu, D. A. Dows, *J. Chem. Phys.*, **54**, 2714 (1971)
- 45) B. Wunderlich, "Macromolecular Physics", Vol.1, Academic Press, Inc., New York (1973), Chap. II
- 46) 伊藤泰輔, 中村立, 第21回高分子学会年次大会 (1972), 講演要旨集, 173
- 47) 竹村らは, 最近, PTFE の高温・高圧下 (78°C, 5500kg/cm²) での繊維図撮影に成功し, 相Ⅲの結晶構造が, 平面ジグザグ鎖よりなる PE 型斜方構造 ($a_0=8.73\text{\AA}$, $b_0=5.69\text{\AA}$) であることを示した (中福千寿, 滝正二, 竹村哲男, 第23回高分子討論会 (1974. 10), 講演要旨集 (第1分冊), 433).