

## 6・1 高分子の結晶構造

**C1** 熔融状態あるいは溶液内で糸まり状態にある直鎖高分子は, 折りたたまれて結晶化する. 常圧・室温下では直方晶として結晶化するポリエチレンは, 高温・高圧下では六方晶として結晶化する. 高温下の六方晶では, 結晶内における分子鎖の運動性が高く, 分子鎖滑り拡散により結晶が容易に厚化し, 最終的には, より安定な状態にある伸びきったポリエチレン分子鎖による結晶が得られる.

## 6・2 高分子の結晶化機構

**C1** 考え方は, 問題 B2 の場合と共通するが, この場合は①の温度での保持時間を十分にとることで多数の核を生成させることがカギとなる. この場合, 核生成後に結晶成長させる温度は④に限定する必要はなく, ②～③の温度域であればプロセスを速く終了させることができる. 体積当たりの核の数が多いと成長する球晶はすぐに互いに衝突するので, 球晶のサイズを小さくすることができる.

**C2** 例題 1 で与えられた  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  を変形し,  $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$  とし, 熔融状態から中間相に転移する際のエンタルピー変化を考える. 中間相は, 非晶と結晶との中間の秩序性をもっていることから, 熔融状態と結晶とのギブズエネルギーの差よりも熔融状態と中間相とのギブズエネルギーの差の方が小さいと考えられる (「基礎高分子科学 第2版」, 6・3・2 項の図 6・16 参照). 同様に, 熔融状態と結晶とのエントロピーの差よりも熔融状態と中間相とのエントロピーの差の方が小さいと考えられる. よって, 熔融状態から中間相に転移する際のエンタルピー変化  $\Delta H$  は, 単純な結晶化の場合よりも小さくなる. したがって, 熔融状態から中間相に転移する際の発熱量は, 単純な結晶化の場合よりも小さくなる (DSC 測定前の急冷過程中的イベント). 図 2 において, 中間相からの昇温により結晶化させた際の発熱量 [ピーク ⑥の面積] は, 単純な結晶化による発熱量から熔融状態から中間相に転移する際の発熱量を引いた残りの量になるので, 単純な結晶化の場合よりも小さくなる. 一方, [ピーク ③の面積] は単純に結晶化した場合の結晶の融解による吸熱量と同じであるので, [ピーク ⑥の面積] < [ピーク ③の面積] の関係となる.

## 6・5 ブロック共重合体

**C1** 1分子が占める体積はセグメント長とセグメント数を用いて,  $Nb^3$  と書ける. 1分子当たりの界面積を  $S$  とすると, 1分子が占める体積は,  $SD/2$  であるので, これが  $Nb^3$  と一致する. したがって,

$$\frac{SD}{2} = Nb^3$$

より, 1分子当たりの界面積  $S$  は

$$S = \frac{Nb^3}{2D}$$

界面形成エネルギーは,  $G_S = \gamma_{AB} S$  なので

$$G_S = \frac{Nb^3}{2D} \gamma_{AB}$$

**C2** 文意より

$$f \propto \frac{r}{Nb^2}$$

さらに,

$$G_e = fr \propto \frac{r^2}{Nb^2} \propto \frac{D^2}{Nb^2}$$

と書ける.

**C3** ドメイン形成のギブズ自由エネルギー  $G$  が弾性エネルギー  $G_e$  と界面形成エネルギー  $G_S$  の二つの項で構成されるので,

$$G = G_e + G_S = C_1 \frac{D^2}{Nb^2} + C_2 \frac{\gamma_{AB} N}{D} \quad (C_1, C_2 \text{ は定数})$$

と書ける. 系の平衡状態は,  $G$  を最小にする条件なので,

$$\frac{dG}{dD} = 0$$

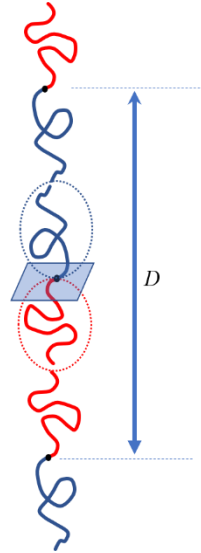
から求められる. したがって,

$$\frac{dG}{dD} = C_1 \frac{2D}{Nb^2} - C_2 \frac{\gamma_{AB} N}{D^2} = 0$$

を解くと

$$D \propto N^{\frac{2}{3}}$$

が得られる. この関係は実験的にも確かめられている.



## 6・6 結晶性高分子を含む混合系

**C1** 高融点成分が結晶化すると, 低融点成分は高融点成分の結晶からラメラ間, フィブリル間, 球晶間に排除される. 低融点成分の結晶化は, 高融点成分のラメラ間, フィブリル間, 球晶間の非晶領域で起こる. 結晶化が起こる領域の大きさが  $100\text{ nm}$  を下回ると結晶化速度は大幅に低下することを考慮すると, ラメラ間の非晶域の大きさが  $10\text{ nm}$  のオーダーなので, ここでは低融点成分の結晶化は抑制されて, 結晶化速度は遅くなると考えられる. それに対してフィブリル間や球晶間の非晶域の典型的な大きさは  $100\text{ nm}$  を越えているため, 結晶化は抑制されにくく, 結晶化速度はあまり変化しない.

結晶化速度が速くなることがあるのは, 下の模式図に示すように, 高融点成分 (破線) が結晶化すると低融点成分 (実線) が高融点成分の結晶から排除されて非晶領域に濃縮され, 非晶領域における低融点成分の分率が結晶化前の融液での値よりも大きくなるためである. 下図では低融点成分がラメラ間非晶領域に濃縮される様子を示しているが, フィブリル間や球晶間でも同様である.

