

まえがき

結晶（クリスタル）というと、まず水晶、ダイヤモンド、氷晶などが思い浮かべられる。これらの結晶は全て透明であり、クリスタルという言葉は透明な固体を意味するギリシャ語が語源であるため、結晶ではないガラスの器でも水晶のように透明なカットグラスなどはクリスタルガラスと呼ばれている。また、氷晶の世界では、美しい雪の結晶、霜の針状結晶、冷凍庫の中の氷など、多種多様な形があり、雪の結晶だけでも約 2,000 種以上が観察されている。しかし、これら全ての雪の基本構造は六角形である。このように結晶の形が多種多様で美しいのは、結晶学的に決まった方位にしか結晶が成長せず、また環境によって結晶成長する速さが時間と共に変化し、さらに方向によっても異なるためである。すなわち、結晶の形は結晶化過程の経緯を記録したものであり、雪の結晶を“空から届けられた手紙”（中谷宇吉郎）、水晶やダイヤモンドを“地下から届けられた手紙”（C.Frank）と比喻する所以である。

気体、液体（溶液）、融体から規則的な形をした結晶が成長する過程はかなり昔から興味を持たれていた。例えば、Steno（1669 年、コペンハーゲン大学医学部の教授）はアルプスの山で多くの鉱石の結晶を観察している間に、水晶の形が多種多様であることに興味を持ち、結晶の面間の角度を測定することを思い付き、その隣り合う面間の角度が常に一定である「結晶の面間一定の法則」を発見した。これは、各結晶面がある決まった結晶成長面で覆われているためである。水晶などの結晶が美しい形をしているのはこの結晶成長面がある規則性を持っている結果である。これに対し、三次元的に規則構造を持たない非晶材料の一種であるガラスの破壊面ではこのような法則はなく、ガラス破片の形状はランダムである。

高分子鎖は化学構造単位の短い単量体分子（モノマー）を重合させた長い分子鎖からできている。高分子を合成する条件（触媒、圧力、温度）により高分子鎖は直鎖状に伸びるか、直鎖から分岐が発生する。さ

らに分子量分布，高分子鎖の末端，異種結合，共重合など種々の高分子鎖の化学構造を乱す因子があり，これら高分子鎖の化学構造の不均一性により大きく結晶化特性は影響を受ける．直鎖状の高分子鎖は，無定形状態（溶液，融体，過冷却融体，ガラス状態）では分子鎖がお互いに絡み合ったランダムな状態にある．このランダムに入り組んだ状態は，ちょうど針箱中の糸くずや，釣り糸のもつれた状態，もりそばのように一本一本ほぐすことがかなり困難な状態と似ている．ところが，金魚のえさとなる糸ミミズの団子状態，うなぎの集団などは，一匹一匹それらの集団の塊から容易に抜け出ることができる．これらの集団の違いはそれぞれの長さ方向における運動の自由度である．高分子鎖の場合にはどのような分子運動がランダムなコイル状態の中で起こっているのだろうか．まずは分子鎖の結合単位における結合周りの回転，結合角の変化などがある．統計熱力学的に高分子鎖全体は絡まったようなランダムコイル状態をとり，熱運動によりこのランダムコイル状の塊の重心が揺らいでいる．このような状態から高分子鎖を一本一本引き出すことができれば，この複雑に絡まった高分子鎖においても，分子鎖が一本一本解きほぐされる．このように高分子鎖が解きほぐされて結晶化できれば，雪の結晶のように美しい多種多様な結晶が形成される．

本書では，高分子単結晶における分子鎖の折りたたみ構造，単結晶の形，結晶成長機構，さらに折りたたみ結晶から構築された集合組織である球晶や，結晶と非晶が複雑に入り組んだ高次構造など高分子結晶の基礎を述べている．また高分子鎖の特徴と結晶構造の関係から高分子材料の熱的・力学的性質についても解説している．

高分子鎖の基礎的特徴と高分子鎖の結晶化機構，高分子材料の熱的性質および力学的性質との関係を理解するために，本書が少しでもお役に立つことができれば幸いである．

2012 年 10 月

奥居徳昌