

高分子化学 II 期末試験問題

2007 年 1 月 31 日実施

以下の 1 ~ 5 の各問に答えなさい。

解答にあたり、わかりやすい文章で記述すること。必要があれば、図・数式などを積極的に用いること。

- 1 . It may be shown that when the polymer concentration is large, the perturbation tends to be less. In particular, in a bulk polymer containing no diluent $\alpha = 1$ for the molecules of the polymer. Thus the distortion of the molecular configuration by intramolecular interactions is a problem which is of concern primarily in dilute solutions.

上の一説は Flory がバルク中の高分子鎖の拡がりについて言及したものである。(20 点)

- (1) 文章中の perturbation (摂動) とは具体的には何か? 講義で習った単語に置き換えよ。
- (2) なぜ、高分子濃度が高くなると perturbation が小さくなるのか説明せよ。
- (3) バルク中の 1 本の高分子鎖の拡がりはどうなっていると考えられるのか?
- (4) バルク中の高分子鎖の拡がりを測定する方法とその原理を簡潔に説明せよ。

- 2 . ある 2 成分を混合して溶液を作るときの混合エントロピー変化 ΔS は次のように書ける。(20 点)

$$\Delta S = -R\{n_0 \ln \Phi_0 + n_1 \ln \Phi_1\}$$

R は気体定数、 n は成分 0,1 のモル数、 Φ は成分 0,1 のモル分率または体積分率である。

- (1) 2 成分の混合はエントロピー的には必ず得である。このことを説明せよ。
- (2) 2 成分を混合したときに、混合しやすいものと、しにくいものが存在する理由を、Gibbs の混合自由エネルギーの観点から説明せよ。
- (3) 高分子における Flory-Huggins の格子モデルの考え方とその欠点を簡単に説明せよ。
- (4) 低分子の 2 成分を混合する場合に比べ、高分子の溶液を作る場合には、混合エントロピーにおける得が小さくなることを説明せよ。

- 3 . 技術の進歩は、従来考えられなかったような測定装置を作り出すことがある。「GPC-LALLS」と呼ばれる測定装置もその一つである。ここで「LALLS」とは低角レーザー光散乱 (Low Angle LASER Light Scattering) の頭文字をとったものである。簡単に言えば、GPC 装置と光散乱装置が連続的に直結された装置である。(20 点)

- (1) GPC または光散乱、いずれかの測定法を簡単に説明し、何が測定できるか答えよ。
- (2) LALLS 法では、散乱角の小さいデータだけを利用することによって、ある因子の影響を排除している。このことを粒子散乱関数の観点から説明せよ。
- (3) GPC 装置単独で測定した場合と比べ、GPC-LALLS 装置で測定することの最大のメリットは何であると思うか? それぞれの測定法で得られる物理量に着目して答えよ。
- (4) 同じ長さ、同じ繰り返し単位からなる直鎖状高分子と環状高分子を等量混合して GPC 測定した場合、どのようなクロマトグラムが得られるか? それぞれの鎖の回転半径が異なることに着目して答えよ。

問題は裏に続く。

4 . (A)または(B)のどちらかを選択して解答せよ。(20点)

(A) ガウス分布は $p(R) = \left(\frac{3}{2\pi nb^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2nb^2}\right)$ である。(ただし、 n は歩数、 b は歩幅、 R は原点

からの距離である。)

原点から、距離 R に対してガウス分布関数 $p(R)$ を図示し、その意味を簡単に述べよ。

ガウス鎖の両末端間距離の二乗平均 $\langle R^2 \rangle$ を求める方法を簡単に説明し、自由連結鎖の $\langle R^2 \rangle$ と比較して、その意味を論ぜよ。

(B) ランダムコイル状の高分子鎖を統計的に表現するモデルとして、自由連結鎖、自由回転鎖、回転異性体モデル、みみず鎖などがある。

これら4つのモデル鎖のうち、どれか一つについて、その特徴を踏まえて説明せよ。

これらのモデル鎖では、両末端間距離の二乗平均 $\langle R^2 \rangle$ は一般に Cnb^2 と書けることが分かる。

ただし、 n は結合数、 b は結合の長さである。一般的な実在鎖では C の値は10前後である。

代表的なモデル鎖における C の値の違い、実在鎖の C の値の意味を考察せよ。

5 . (A)または(B)のどちらかを選択して解答せよ。(20点)

(A) 高分子の平衡融点を求める簡便な方法である Hoffman-Weeks 法について、Gibbs-Thomson の関係式を出発点にして説明せよ。また、この方法で平衡融点を求める際の注意点を述べよ。

(B) 「示差走査熱量測定法(DSC)」について、示差熱分析法(DTA)と対比させながら、何が測定できるか、図および数式を使ってわかりやすく説明せよ。