

# 高分子化学Ⅱ 期末試験問題

2009 年 2 月 4 日実施

以下の 1 ～ 5 の各問に答えなさい。

解答にあたり、わかりやすい記述を心がけよ。必要があれば、図・数式などを積極的に用いること。

1. 文章中の空欄（ア）～（コ）に適切な語句、ギリシャ文字または数値を入れよ。（20 点）

（ア）中の高分子鎖においては、鎖要素間あるいは溶媒分子間の接触よりも、鎖要素と溶媒分子間の接触が（イ）ので、鎖要素が互いに接触しないように鎖が溶媒の中に広がった配置をとる。一方、（ウ）中においては、高分子 - 溶媒間の相互作用エネルギーは（エ）を打ち消す方向に働く。この（エ）が見かけ上消失している時、その高分子鎖は（オ）配位と同等であり、その拡がり（カ）と（キ）のみで決定される。このような状態は（ウ）中のある温度（（ク）温度）においてのみ実現可能であり、（ク）状態という。

また、高分子の濃度が（ケ）すると、自分自身を取り囲む他の高分子鎖による遮蔽効果によって、高分子同士の相互作用が（エ）より有利になり、分子内の（エ）による拡がりの変化が小さくなる。特に溶媒がない場合、その高分子鎖について膨張係数 $\alpha$ ＝（コ）である。

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 $\Delta S$  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、 $\Phi$  は成分 0,1 のモル分率または体積分率である。

- (1) 2 成分の混合エントロピー変化 $\Delta S$  は必ず正であることを示せ。
- (2) 2 成分の自発的な混合によって溶液をつくるとき、Gibbs の混合自由エネルギー $\Delta G$  と混合エントロピー変化 $\Delta H$ （0 以上とする）の満たす条件を示せ。
- (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。また、低分子混合系の $\Delta S$  と高分子溶液系の $\Delta S$  の一般的な大小関係を示せ。
- (4) 異種高分子同士の混合であっても上式は基本的に成立する。このことから高分子ブレンドが一般的には非相溶（混ざり合わない）であることを説明せよ。

3. 合成技術の進歩は、従来考えられなかったような高分子の合成を可能にしている。環状高分子や星形高分子もその一例である。一般に化学組成と重合度が同一の環状高分子や星形高分子と直鎖状高分子は、GPC のような物理的な手法によってのみ分離することができる。（20 点）

- (1) GPC 法の測定原理を簡単に説明し、何が測定できるか答えよ。
- (2) 同じ重合度の環状高分子と直鎖状高分子では、回転半径はどちらが大きい？ また、その理由を述べよ。
- (3) 同じ重合度、同じ化学組成の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、先にカラムから溶出するものはどちらか？ 理由をつけて答えよ。
- (4) 同じ重合度、同じ化学組成の直鎖状高分子と環状高分子について、ある希薄な濃度における還元粘度 $\eta_{sp}/C$  を比較した場合、どちらの $\eta_{sp}/C$  が大きい？ 理由をつけて答えよ。

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  $p(R)$  を図示せよ。また、原点を出発して、 $n$  のときに到達点を見出す確率が最大なのはどこであるか、答えよ。

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、大きいのか小さいのか等しいのか答えよ。また、なぜそのようになるのか理由を説明せよ。

(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、自由回転鎖とみみず鎖がある。

これらのモデル鎖の相互関係を説明せよ。また、持続長の物理的意味を説明せよ。

固有粘度に関する Mark-Houwink-Sakurada の式  $[\eta] = KM^\alpha$  において、持続長の大きな高分子鎖では、 $\alpha$  の値はどうなることが予想されるか、議論せよ。

5 . (A)または(B)のどちらかを選択して解答せよ。(20点)

(A) サイズが小さい結晶は融点が高いという普遍的事実を、熱力学的に説明せよ。また、高分子の板状結晶の厚さ  $l$  が増加するほど融点が高くなることを示せ。さらに、その関係を利用した平衡融点の求め方を説明せよ。

(B) 講義で学習した高分子の結晶構造測定法の中からどれか 1 つを選んで、測定原理と何が測定できるかについて、図および数式を使ってわかりやすく説明せよ。