

# 高分子化学Ⅱ 期末試験問題

2010 年 2 月 3 日( 節分 )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 . ある 2 成分を混合して溶液を作るとき、以下の問に答えよ。

- (1) Gibbs の混合自由エネルギー変化 $\Delta G$ の式を Raoult の法則を利用して導け。すなわち、格子モデルを利用せず $\Delta G$ を導けということである。
- (2) (1)の結果に対して、混合エンタルピー変化 $\Delta H$ を 0 とすることで、混合エントロピー変化
$$\Delta S = -R\{n_0 \ln \Phi_0 + n_1 \ln \Phi_1\}$$
を導け。ここで、 $R$  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。
- (3) 2 成分の混合エントロピー変化 $\Delta S$ はどんな物質であっても必ず正であることを示せ。
- (4) 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変化 $\Delta G$ と混合エンタルピー変化 $\Delta H$ (0 以上とする)の満たす条件を示せ。
- (5) 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。
- (6) 低分子混合系の $\Delta S$ と高分子溶液系の $\Delta S$ の大小関係を示せ。また、そのようになる理由を説明せよ。
- (7) 異種高分子同士の混合であっても上式の $\Delta S$ 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)であることがわかる。その理由を説明せよ。

2 . 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、その考え方を発展させて、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 $T_m^0$ の求め方を説明せよ。

3 . 高分子の板状結晶の厚さ $l$ が過冷却度 $\Delta T$ に反比例するならば、平衡融点 $T_m^0$ は問 2 の方法と比較して容易に求めることができる。この方法の背景となる考え方を説明し、測定例を図示せよ。また、この方法で求めた $T_m^0$ は問 2 の方法に比べて、大きくなることが度々報告されている。これは、融点を測定する際に、板状結晶の厚化現象が $T_m^0$ に近い温度でより顕著になり、融点が高くなるためだといわれている。この現象が起こった場合、想定される測定結果を先のグラフに重ねて示せ。

4 . 講義で学習した高分子の結晶構造測定法(X 線回折法 XRD、電子顕微鏡 TEM、原子間力顕微鏡 AFM、偏光顕微鏡 POM、示差走査型熱量計 DSC)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。なお、講義で説明しなかった自分で調べてきた要素を説明中に最低 1 つ盛り込むこと。

5 . 従来材より優れた高分子材料を、高分子合成ではなく高分子物理の立場から開発したい。このとき、あなたはどんなことを考え、その結果どんな材料を開発できるか? 思うところを述べよ。