

高分子化学 II 期末試験問題

2012 年 2 月 8 日実施

以下の 1～4 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) 混合エントロピー変化 $\Delta S = -R\{n_0 \ln \Phi_0 + n_1 \ln \Phi_1\}$ を、格子モデルを用いずに導け。ここで、 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。
 - (2) 2 成分の混合エントロピー変化 ΔS はどんな物質であっても必ず正であることを示せ。また、低分子混合系の ΔS と高分子溶液系の ΔS の大小関係を、理由をつけて示せ。
 - (3) van Laar 型の混合エンタルピー変化 ΔH を仮定し、 $\Delta H > 0$ とするとき、2 成分が混合する条件を示せ。また、 $\Delta H = 0$ かつ ΔS が上式の関係を満たす溶液を何と呼ぶか答えよ。
 - (4) 高分子における Flory-Huggins の格子モデルの考え方を説明せよ。またその欠点を具体的な実験事実を紹介したうえで簡単に論述せよ。
 - (5) 異種高分子同士の混合であっても上式の ΔS 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.
 - (a) 高分子の融点 T_m は高分子の板状結晶の厚さ l に反比例することを熱力学的に示せ。
 - (b) (a) の関係を利用した平衡融点 T_m^0 の求め方を、グラフを用いて説明せよ。
 - (c) Hoffman-Weeks プロットについて、典型的な実験結果を図示して原理を説明せよ。
 - (d) (c) の方法で得られる平衡融点はしばしば過大評価されることが多い。そのことについて述べられた以下の文章の空欄を埋めよ。ただし、ク、ケ、コについては正しい語を選択すること。
融点は、(ア) 相と (イ) 相が共存する (ウ) 状態であるから、融解温度を求めるためには、原理的には昇温速度が (エ) でなくてはならない。低分子や金属などでは物質の (オ) 速度が大きく (ウ) 反応が速やかに起こるが、高分子は (オ) 速度が非常に遅いため融点近傍の温度で昇温速度を非常に小さく保つと様々な問題が生じる。板状結晶の (カ) 現象もその一つである。高分子の薄い板状結晶をゆっくりと昇温するとき、融点以下の融点近傍において一部融解した高分子鎖が (キ) を起こし、板状結晶の厚さが融解前より (ク：減少・増大) し、融点が (ケ：減少・増大) する。このことを考慮しないで Hoffman-Weeks プロットを作成すると、融点近傍になればなるほど、融点測定値が (コ：上方・下方) ヘシフトすることになり、結晶化温度に対する融点の直線関係が保障されず、平衡融点が過大評価される。
3. ポリプロピレンのガラス転移温度 T_g と平衡融点 T_m^0 は、それぞれ -20°C および $180\text{--}186^\circ\text{C}$ である。ポリプロピレンが汎用高分子材料として優れている点について、コスト面や化学構造ではなく物理的性質に着目して、あなたが知っていることについて記述せよ。ただし、この問には、明確な正解はないので、何らかの答を書かないだけ損をします。
4. レポート課題：出典が明記されているか、図が一枚貼り付けられているか、A4 一枚に収まっているか、氏名と学生番号が明記されているか確認せよ。様式の不備などによりこの場で提出できないものは、2 月 10 日 18 時までに提出すること。ただし、提出が遅れるほど得点は減点となる。