

高分子化学 II 中間試験問題および解答用紙

2011 年 12 月 21 日実施

以下の 1 ~ 6 の各問に答えよ。解答は問題文以下の余白にのみ記すこととし、他のページにわたって記述してはいけない。

解答にあたり、図・数式などを積極的に用いわかりやすく要点をおさえた記述を心がけよ。

1. 高分子の配位は、結合の（ ア ）と長さの性質に関する近距離相互作用と鎖に沿って十分離れた要素間で働く遠距離相互作用の 2 つによって決められる。近距離相互作用のみで決定される鎖の配位はガウス分布に従う。遠距離相互作用には、（ イ ）と（ ウ ）の 2 種類があり、（ エ ）中の高分子鎖においては、（ イ ）が優勢となるので、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位をとる。一方、（ オ ）中においては、（ ウ ）が優勢となり、鎖要素同志がなるべく接触するように縮んだ配位をとる。また、（ イ ）と（ ウ ）が釣り合っている状態では（ カ ）効果が見かけ上消失している。このような状態は（ オ ）中のある温度（（ キ ）温度）において実現可能であり、（ キ ）状態という。

高分子の濃度が増大すると、自分自身を取り囲む他の高分子鎖によって遠距離相互作用が遮蔽され、分子内の（ カ ）効果による拡がりの変化が小さくなる。特に、バルク中の高分子鎖では、膨張係数 α は（ ク ）に等しくなる。この予言は、Flory によってなされ、正しいことが実験的に確認された。

- (1) 文章中の空欄ア～クに適切な語句またはギリシャ文字を入れよ。
(2) 下線部に関して、どのような実験を行えばよいか説明せよ。説明には少なくともどのような試料を用い、どのような実験手法で何を求めればよいかを含めること。

- (1) 解答を以下に記せ。

ア	イ	ウ	エ
オ	カ	キ	ク

- (2) 説明を以下に記せ。

2. 組成が同じで、数平均分子量が 10^4 および 10^6 の 2 種類の高分子試料がある。これらの試料を等モルあるいは等重量混合した。

- (1) 混合後の試料の、数平均分子量、重量平均分子量、分子量分布を求め、以下の表を完成させよ。ただし、混合前の高分子試料の分子量分布はそれぞれ単分散である。
- (2) もし混合前の高分子試料のいずれか片方の分子量分布が単分散でない場合、(1) のように平均分子量を求めることができるか否かを答えよ。また、求めることができないのであれば、さらにどのような情報があれば、平均分子量を求めることができるか説明せよ。

(1) 計算式を書いておき、表を埋めよ。

	数平均分子量 M_n	重量平均分子量 M_w	分子量分布 M_w/M_n
等モル混合			
等重量混合			

(2) 説明を以下に記せ。

3. 組成と重合度が等しい環状高分子と直鎖状高分子を等重量混合した試料を調製した。
- (1) 環状高分子と直鎖状高分子の非摂動状態の回転半径は、同じ重合度であれば前者のほうが後者より小さい。その理由を一次元酔歩の考え方を用いて説明せよ。
 - (2) (1)の結果から、同じ組成・分子量の環状高分子と直鎖状高分子の混合物を分別する唯一の方法は GPC だといえる。その理由を GPC の原理に触れながら説明せよ。
 - (3) この混合試料を GPC 測定した場合のクロマトグラムを模式的に描け。それぞれのピークには、どちらの高分子由来のものが明示せよ。

(1) 説明を以下に記せ。

(2) 説明を以下に記せ。

(3) 模式図を以下に記せ。

4. 低分子量化合物の代表的な分子量測定法に凝固点降下法がある。この方法は、凝固点降下度 ΔT_{fp} がモル凝固点降下定数 K_{fp} と溶液の質量モル濃度 m の積で以下のように表すことができることを利用している。

$$\Delta T_{\text{fp}} = -K_{\text{fp}} m$$

一般に、高分子では ΔT_{fp} が非常に小さくなるために、高分子の分子量決定にはこの方法は使えず、代わりに膜浸透圧法や光散乱法が広く用いられる。浸透圧 π は次式のように書ける。

$$\pi = cRT$$

ただし、 c はモル濃度、 R は気体定数、 T は絶対温度である。

- (1) 凝固点降下や浸透圧は溶液のどのような性質を利用したものか説明し、その性質の名称を答えよ。
- (2) 分子量 10^4 の高分子 1.0 g を水 100 g に溶解したときの ΔT_{fp} を求めよ。ただし、水の K_{fp} は $1.86\text{ K kg mol}^{-1}$ である。同じ溶液について浸透圧 π を 27°C において測った場合、いくらになるかも答えよ。ただし、 R は $0.083\text{ L bar K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ であり、希薄溶液では質量モル濃度とモル濃度は等しいとしてよい。
- (3) 光散乱法では教科書 p.115 の図 3-12 の様な結果が得られる。この図からどのようにして何平均分子量が求められるか説明せよ。またこの図から、他の物性値を同時に得ることができる。その求め方についても説明せよ。

(1) 説明と名称を以下に記せ。

(2) 解答を以下に記せ。

(3) 説明を以下に記せ。

5 . 一般に、Mark-Houwink-Sakurada の式は、 $[\eta] = KM^a$ と書くことができる。この式中の分子量の指数 a は溶媒の種類に依存することが知られている。

(1) 糸まり状高分子鎖について、指数 a が θ 溶媒で 0.5 であることを、Flory-Fox の式と非摂動鎖の両末端間距離 $\langle R_0^2 \rangle$ を用いて証明せよ。

(2) 糸まり状高分子鎖について、指数 a が良溶媒の極限で 0.8 であることを示したい。排除体積効果に関する Flory の 5 乗則が膨張係数 α が 1 より非常に大きいとき、 $\alpha^5 - \alpha^3 \approx \alpha^5$ と近似できる (α^3 項が無視できる) ことを利用して、(1)と同じ方法で証明せよ。

(3) 教科書の任意の文章または図から、良溶媒では膨張係数 α がどのくらいの大きさか概算でかまわないので見積もれ。ただし解答にあたっては、教科書何ページのどの文章または図からどのようにデータを引用したのか明示すること。

(1) 証明を以下に記せ。

(2) 証明を以下に記せ。

(3) 見積りを以下に記せ。

6 . ガウス分布は $p(R) = \left(\frac{3}{2\pi mb^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2nb^2}\right)$ 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。)

- (1) 原点から距離 R に対するガウス分布関数 $p(R)$ および $4\pi R^2 p(R)$ を同一グラフ上に図示せよ。また、原点を出発して、 $n \rightarrow \infty$ 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。
- (2) 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せよ。またその値は自由連結鎖の $\langle R^2 \rangle$ と全く等しいが、その理由を説明せよ。

(1) 図示を以下に記せ。

(2) 説明を以下に記せ。