

以下の 1～6 の各問のうち、1, 2, 4, 6 は全員が解答すること。3, 5 はいずれかを解答すること。両方解答した場合は得点の高い方を採用する。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 ）と角度の性質に関係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（ イ ）分布に従う。遠距離相互作用には、引力と（ ウ ）の 2 種類があり、（ エ ）中の高分子鎖においては、（ ウ ）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、引力が優勢となり、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、引力と（ 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（ ク ）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、（ ケ ）中の高分子鎖では、膨張係数 α は（ コ ）に等しくなる。この予言は、Flory によってなされ、正しいことが中性子散乱実験によって確認された。

- (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) 下線部に関連して、中性子散乱実験でなくてはならない理由について答えよ。次に、実験で得られる何と何を比較することによって予言が正しいことが証明できるのか説明せよ。

- (1) 解答を以下に記せ。

ア	イ	ウ	エ	オ
カ	キ	ク	ケ	コ

- (2) 説明を以下に記せ。

2. 平均分子量とその分布に関する以下の問いに答えよ。

(1) 化学式が同じで、分子量が 10^3 , 10^4 , 10^5 および 10^6 の 4 種類の単分散高分子試料がある。これらの試料をモル分率で 10, 20, 30 および 40% の割合で混合した。混合後の試料の、数平均分子量、重量平均分子量、分子量分布を求めよ。

(2) (1) と同じ試料を今度は重量分率で 10, 20, 30 および 40% の割合で混合した。混合後の試料の、数平均分子量、重量平均分子量、分子量分布を求めよ。

(1) 計算式も書いて、値を求めること。

(2) 計算式も書いて、値を求めること。

3. 以下の文章を読んで、問いに答えよ。

多分散な高分子試料中のある分子量 M の成分のモル分率と重量分率が M の連続関数 $n(M)$ と $w(M)$ でそれぞれ与えられるとき、その試料の数平均分子量 M_n や重量平均分子量 M_w は次の式で与えられる。

$$M_n = \int_0^\infty Mn(M)dM, \quad M_w = \int_0^\infty Mw(M)dM$$

必要があれば、以下の積分公式を用いてもよい。

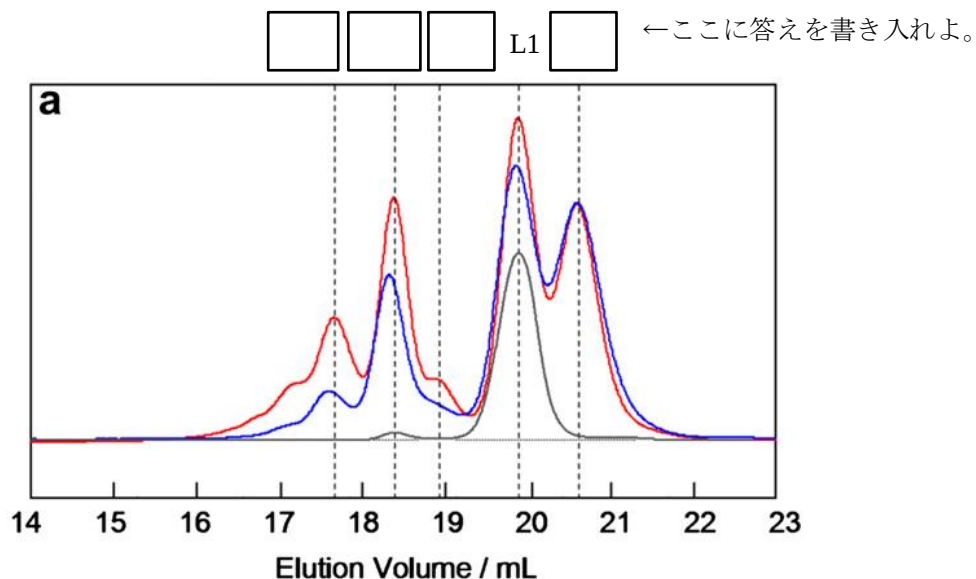
$$\int_0^\infty xe^{-ax}dx = \frac{1}{a^2}, \quad \int_0^\infty x^2e^{-ax}dx = \frac{2}{a^3}$$

(1) $n(M) = \left(\frac{1}{10^4}\right)\exp\left(-\frac{M}{10^4}\right)$ で与えられるとき、その試料の数平均分子量を求めよ。

(2) $n(M) = \left(\frac{1}{M_n}\right)\exp\left(-\frac{M}{M_n}\right)$ のとき、 $M_w=2M_n$ であることを示せ。

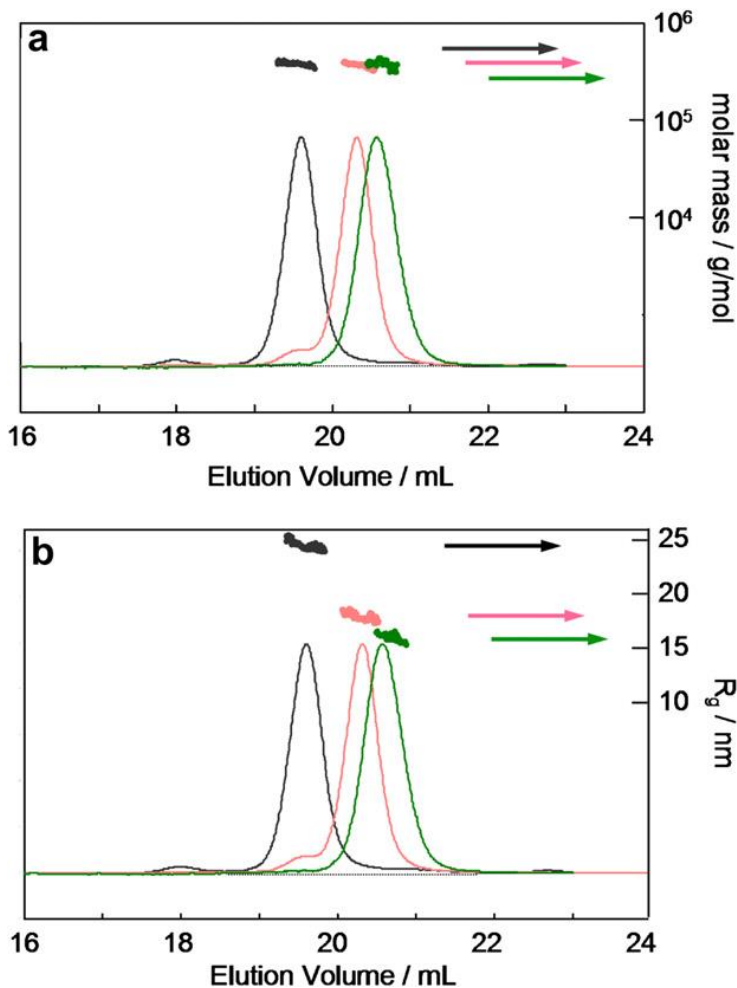
4. 環状高分子の GPC に関する以下の問いに答えよ。

- (1) 図 a 中の 2 つの曲線 I, II は直鎖状高分子の両末端を異なる溶媒中でカップリング反応させることによって得られる生成物の GPC クロマトグラムの一例である。また、反応前の直鎖状高分子のクロマトグラムは図中 III である。特定のピーク位置に 5 つの点線が表示してある。この点線は、直鎖状高分子 3 量体(L3)、直鎖状高分子 2 量体(L2)、直鎖状高分子 1 量体(L1)、環状高分子 2 量体(R2)、環状高分子 1 量体(R1)のいずれかの溶出時間(Elution time)を表している。L1 のみ位置が特定してある。それぞれのピークが試料中のどの成分に対応するものか、点線の上部に L3 等の記号を示すことによって特定せよ。



- (2) (1)の結果から、同じ化学構造・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。

5. 近年普及したゲルろ過クロマトグラフィー-多角度レーザー光散乱(GPC-MALLS)では次に示すような実験データを得ることができる。これは、①両末端カップリング反応させる前の直鎖状ポリスチレン(L1)、②良溶媒中で L1 の両末端をカップリング反応させた環状ポリスチレン(R1-good)、③ θ 溶媒中で L1 の両末端をカップリング反応させた環状ポリスチレン(R1-poor)という 3 種類の試料について、クロマトグラムと光散乱で得られる実験値が同時にプロットしてある。このデータについて、次の問いに答えよ。ただし、molar mass は絶対分子量、R_g は回転半径を表す。また、同一温度、同一溶媒中の鎖の拡がりについては、R1-good>R1-poor であることがわかっている。



- (1) 3つのクロマトグラムについて、溶出時間の短い側から、それぞれの試料のものが、その記号順に並べて答えよ。
 答：左から順に、____、____、____である。
- (2) 図 a から読み取れることを、グラフ右の余白に簡潔に記せ。
- (3) 図 b から読み取れることを、グラフ右の余白に簡潔に記せ。
- (4) R1-good と R1-poor の鎖の拡がりが異なるのはなぜか、考察せよ。

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。