

高分子化学 II 期末試験問題

2014 年 2 月 5 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) 2 成分の混合エントロピー変化 $\Delta S = -R\{n_0 \ln \Phi_0 + n_1 \ln \Phi_1\}$ を、 $\Delta H=0$ を仮定して、Gibbs の自由エネルギー変化から導け。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、理由をつけて説明せよ。
- (3) 混合エンタルピー変化 ΔH が常に $\Delta H > 0$ であるとき、2 成分が混合する条件を説明せよ。また、 $\Delta H=0$ かつ ΔS が(1)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。またその短所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。特にその現象は融点測定中の試料の再結晶化が起るときに顕著である。再結晶化が起ると Hoffman-Weeks プロットがどのように変化するから、見積もられる平衡融点が過大評価されることに繋がるのか、グラフを用いて説明せよ。ただし、再結晶化は結晶化温度が高いほど大きいとせよ。

3. DSC では転移温度 T_p 、転移熱 ΔH および熱容量 C_p を求めることができる。ある結晶性試料を融点以上から一定速度で降温させたときの DSC サーモグラムを描き、これら 3 つの物理量とサーモグラムの関係を説明せよ。サーモグラムから直接読み取ることができない物理量については、数式を用いて説明せよ。

4. レポート課題：出典が明記されているか、図が一枚添付されているか、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。この場以降の受理は一切できない。