

学籍番号 _____ 氏名 _____

以下の 1～6 の全問を解答すること。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。問 6 の裏面は自由に使用してよい。

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、結合の長さと（ ア ）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、斥力と（ ウ ）の 2 種類があり、（ エ ）中の高分子鎖においては、斥力が優勢となるので、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、斥力と（ 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～コ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、中性子散乱がどのような原理で生じているのかを説明しながら答えよ。次に、予言が正しいことを実験で示すためには、実験で得られる何と何を比較することが必要か説明せよ。

- (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 10^4 , 10^5 および 10^6 の 3 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 30, 40 および 30% 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。

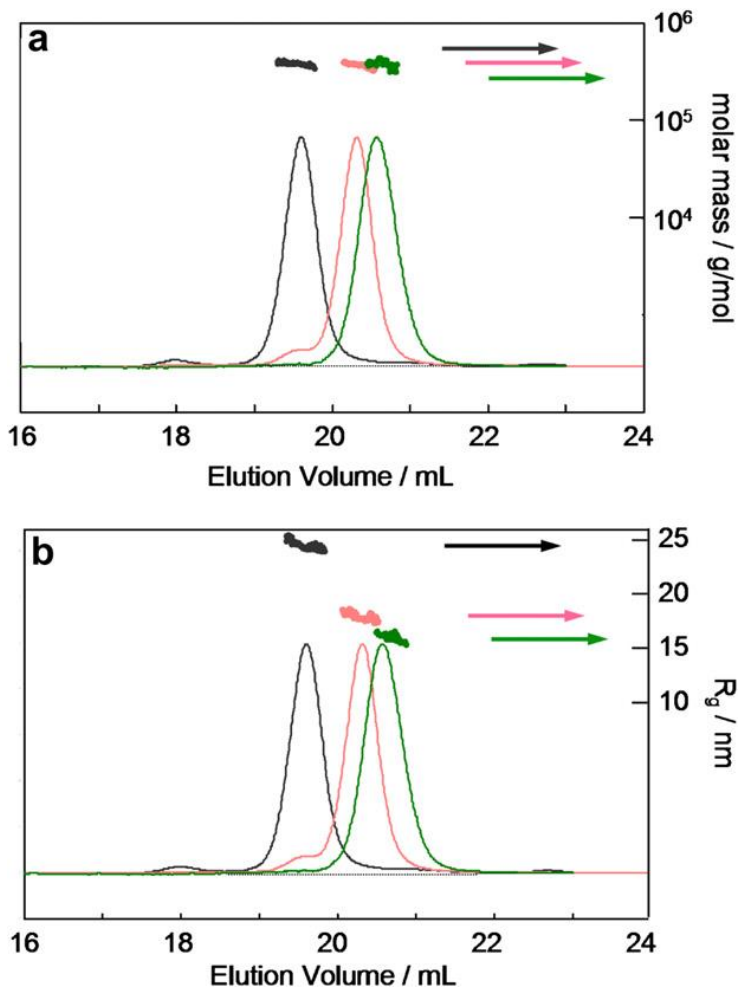
(2) (1) と同じ試料を今度は重量分率で 30, 40 および 30% の割合で混合した。混合後の試料の、数平均分子量、重量平均分子量、分子量分布を求めよ。

(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. レポート課題その1において、AB 型モノマーを用いた重縮合反応において得られるポリマーの数平均分子量 M_n は、反応度 p を用いて“最も確からしい分布”に従うことを示した。反応度 p を横軸にとって、数平均分子量 M_n と分子量分布 M_w/M_n をプロットしたグラフを描け。
4. 化学構造が同一で分子量が異なる単分散な未知高分子試料が5種類ある。ただし、それぞれの正確な分子量は不明である。この試料を用いて、この未知高分子の Mark-Houwink-Sakurada 式を作りたい。必要な実験を列挙して、実験結果をどのように整理すればよいか説明せよ。ただし、この高分子は適当な溶媒に可溶であるとする。

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 種類の試料を同じ溶媒に溶かして測定したクロマトグラムと光散乱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、Rg 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 $p(R) = \left(\frac{3}{2\pi nb^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2nb^2}\right)$ 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。
- (2) ガウス鎖の両末端間距離の二乗平均 $\langle R^2 \rangle$ が nb^2 に等しいことを示せ。
- (3) 自由連結鎖、自由回転鎖、みみず鎖のうち、どれか一つについて知っていることを説明せよ。

(1) 図示を以下に記せ。

(2) 証明を以下に記せ。

(3) 説明せよ。