

学籍番号 _____ 氏名 _____

以下の 1～5 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。

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、結合の角度と（ 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、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～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、中性子散乱実験で得られるある測定値と、そのほかの実験で得られるある測定値を比較する必要がある。それぞれが何と何であるか答え、それぞれの求め方を説明せよ。

- (1) 解答を以下に記せ。

ア	イ	ウ	エ	オ
カ	キ	ク	ケ	コ

- (2) 答えと説明を以下に記せ。

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 10^5 と 10^6 の 2 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 50% 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 50% 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) 計算式を書いて、値を求めよ。

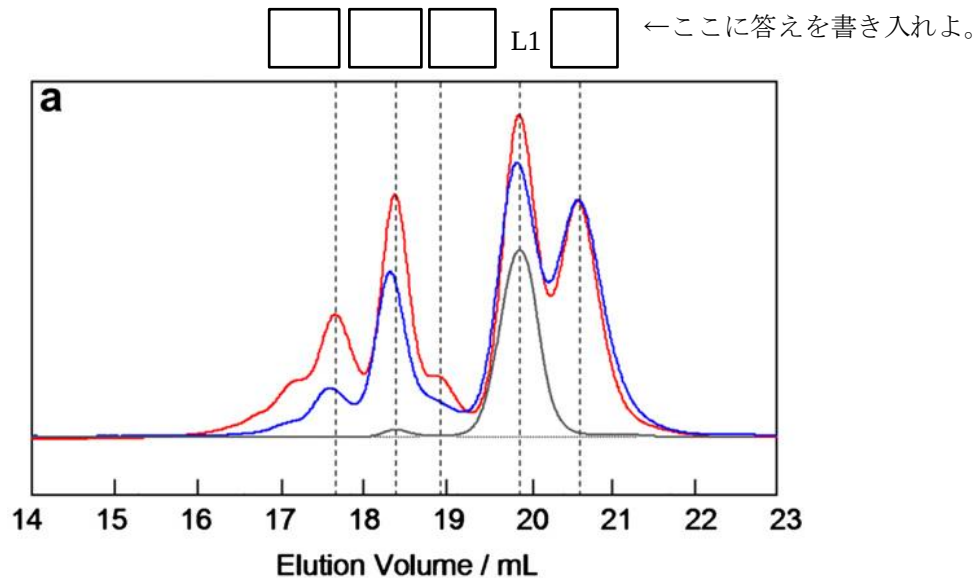
(2) 計算式を書いて、値を求めよ。

3. 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。
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 $\langle R_0^2 \rangle$ の分子量依存性の理論式を用いて証明せよ。

4. 自由回転鎖について、できるだけ詳しく説明せよ。(途中の計算過程は一切不要。)

5. 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。
- (3) GPC と多角度レーザー光散乱を組み合わせた装置 (GPC-MALLS) について、長所を挙げつつ、知っていることを記せ。