

高分子化学 II 期末試験問題

2016 年 2 月 3 日実施

以下の 1～5 の各問に答えよ。

必要があれば、図・数式などを積極的に用いること。採点の際には「考察力」を重視するので、思考の過程が読み取れる答案を作成すること。

- ある 2 成分を混合して溶液を作るとき、混合エンタルピー変化 ΔH_{mix} が 0 であれば混合エントロピー変化 ΔS_{mix} は $\Delta S_{\text{mix}} = -R\{n_0 \ln \Phi_0 + n_1 \ln \Phi_1\}$ と書ける。ここで、 R は気体定数 ($8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)、 n は成分 0 または 1 のモル数、 Φ は成分 0 または 1 のモル分率または体積分率である。このことに関して、以下の各問に答えよ。
 - 2 つの低分子化合物を 1 モルずつ混合したときの ΔS_{mix} を求めよ。
 - 1 g の高分子を 1000 g の溶媒に溶解し、高分子溶液を調製した。このとき ΔS_{mix} を求めよ。ただし、高分子と溶媒の密度はともに 1 g/cm^3 とし、溶媒と高分子の分子量はそれぞれ、10 および 10^4 とし、混合の際の体積変化は無視できる。
 - 異種高分子同士の混合であっても上式の ΔS_{mix} は成立する。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。
 - Flory-Huggins の相互作用パラメータ χ の実験的決定法について説明せよ。
- 結晶の厚さ 10 nm のポリエチレン単結晶の融点を求めよ。ただし、ポリエチレンの平衡融点 T_m^0 は 414 K、端面の表面自由エネルギー σ_e は $91 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ 、融解エンタルピー変化 ΔH_m は $2.8 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ である。
- 次の各問に答えよ。
 - 教科書 pp. 190 の表 4-3 のデータによるとポリエチレンと *cis* 型のポリイソプレン（天然ゴムの主成分）では、融解エンタルピー変化 ΔH_m はほぼ同じであるが、平衡融点 T_m^0 は約 120 K もポリイソプレンの方が低い。その理由を化学構造の違いに基づいて説明せよ。
 - ポリエチレンと 6,6-ナイロンの結合あたりに換算した融解エントロピー変化 ΔS_m の値はほぼ等しいことが知られている。しかしこの両者の融点を比較すると、前者より後者の方が 140 K 大きい。この理由を化学構造と融解エンタルピー変化 ΔH_m の関係に基づいて説明せよ。参考までに、6,6-ナイロンの ΔH_m は約 68 kJ/mol、モルあたりの ΔS_m は約 $120 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。また、ポリエチレンではモルあたりと結合あたりの ΔS_m の値はほぼ等しい。
 - (1)と(2)の解答を踏まえて、高融点高分子を設計する指針を、融解エンタルピー変化 ΔH_m と融解エントロピー変化 ΔS_m の両方の観点から具体的に説明せよ。
- 教科書に記載されている数値を用いて、完全結晶状態のポリエチレンの密度を求めよ。ただし、用いた数値の引用箇所を明示するとともに、計算式を必ず書くこと。また、求めた値に対して実際のポリエチレン固体の密度が低い理由を説明せよ。
- レポート課題：出典が明記されているか、図が一枚貼付されているか、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。