

高分子化学 II 期末試験問題

2017 年 2 月 9 日実施

以下の 1～4 の各問に答えよ。答案と課題レポートを一緒に提出すること。

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。数値で答える問題は有効数字 3 桁で答えよ。

1. ある 2 成分の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。
 - (1) 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。
 - (2) 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、50 および 10^5 とし、混合の際の体積変化は無視できる。
 - (3) (2) のとき、混合エンタルピー変化 ΔH_{mix} がどの程度であれば高分子は溶媒に溶解するか。ただし温度は 298 K とせよ。
 - (4) 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。
2. 結晶の厚さ 20 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。また、結晶の厚さが 10^3 倍になったら融点はどのようになるか答えよ。
3. 次の各問に答えよ。
 - (1) 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。
 - (2) 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。
 - (3) (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。
4. 次の各問に答えよ。
 - (1) 完全結晶状態のポリエチレンの密度を求めよ。ただし、ポリエチレンの単位格子は斜方晶 ($a=7.40 \text{ \AA}$, $b=4.93 \text{ \AA}$, $c=2.534 \text{ \AA}$) であり、単位格子中に CH_2 ユニット（モル質量 14）は 4 個入っている。また、アボガドロ定数 6.02×10^{23} 、 $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$ である。
 - (2) (1) で求めた値によると、ポリエチレンは水に浮くか微妙に思われるが、実際のポリエチレンは必ず水に浮く。その理由を説明せよ。