

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。

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（ ア ）と（ イ ）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（ ウ ）分布に従う。遠距離相互作用には、引力と斥力の 2 種類があり、（ エ ）溶媒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（ オ ）配位をとる。一方、（ カ ）溶媒中においては、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（ キ ）配位をとる。また、引力と斥力が釣り合っている状態では（ ク ）効果が見かけ上消失している。このような状態は（ カ ）溶媒中のある温度（（ ケ ）温度）において実現可能であり、（ ケ ）状態という。

高分子の濃度が（ コ ）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（ ク ）効果による拮がりの変化が小さくなる。特に、バルク中の高分子鎖では、膨張係数 α は 1 に等しくなる。この予言は、Flory によってなされ、中性子散乱実験によってその正しいことが確認された。

- (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) 教科書 p.106 の図 3-13 を見よ。トルエン中の重量平均分子量が約 10 万のポリスチレンの膨張係数 α はおよそいくらか。具体的な数値で答えよ。

- (1) 解答を以下に記せ。

ア	イ	ウ	エ	オ
カ	キ	ク	ケ	コ

- (2) 計算式と数値を以下に記せ。

2. 多分散な高分子試料中のある分子量 M の成分のモル分率と重量分率が M の連続関数 $n(M)$ と $w(M)$ でそれぞれ与えられるとき、その試料の数平均分子量 M_n や重量平均分子量 M_w は次の式で与えられる。

$$M_n = \int_0^\infty M n(M) dM, \quad M_w = \int_0^\infty M w(M) dM$$

必要があれば、以下の積分公式を用いてもよい。

$$\int_0^\infty x e^{-ax} dx = \frac{1}{a^2}, \quad \int_0^\infty x^2 e^{-ax} dx = \frac{2}{a^3}$$

- (1) $n(M) = \left(\frac{1}{10^4} \right) \exp\left(-\frac{M}{10^4} \right)$ で与えられるとき、その試料の数平均分子量を求めよ。
- (2) $n(M) = \left(\frac{1}{M_n} \right) \exp\left(-\frac{M}{M_n} \right)$ のとき、 $M_w = 2M_n$ であることを示せ。

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 は高分子鎖の形態や溶媒の種類に依存することが知られている。排除体積効果のない棒状およびコイル状高分子鎖について、指数 a が溶媒に依存せずに、2 および 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. ガウス鎖について、知っていることを書け。(計算過程は一切不要。)

5. (1) 分子量が異なる単分散なポリ乳酸試料が 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、ポリ乳酸のクロロホルム中における 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。ポリ乳酸はクロロホルムに可溶である。
- (2) 絶対分子量が全く同じで比較的分子量分布が狭い直鎖状と環状のポリ乳酸をそれぞれ GPC 測定したときに得られるクロマトグラムの概形を、横軸を溶出時間、縦軸を強度として同一グラフ上に図示せよ。
6. 浸透圧法や凝固点降下法では、分子量が大きいものほど測定が不利であり、光散乱法ではその逆となる理由を説明せよ。