

第 2 章

1. 単位胞の体積 $=9.23 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ , モノマー単位 2 個の質量 $=9.30 \times 10^{-23} \text{ g}$ , 密度 $\rho=1.0076 \text{ g cm}^{-3}$

$$2. \overline{M}_n = \sum_i X_i M_i = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i w_i}{\sum_i w_i / M_i}, \quad \overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i},$$

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} = \frac{\sum_i w_i M_i^2}{\sum_i w_i M_i}$$

(a) モル分率  $X_i$  で与えられているので,

$$\overline{M}_n = \sum_i X_i M_i = 0.1 \times 10^5 + 0.5 \times 2 \times 10^5 + 0.3 \times 4 \times 10^5 + 0.1 \times 10^6 = 3.3 \times 10^5$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\overline{M}_n} = 5.12 \times 10^5, \quad \overline{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\overline{M}_n \times \overline{M}_w} = 7.3 \times 10^5$$

(b) 重量分率  $w_i$  で与えられているので,  $\sum_i w_i = 1$ ,

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i w_i}{\sum_i w_i / M_i} = 2.3 \times 10^5, \quad \overline{M}_w = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} = 3.3 \times 10^5, \quad \overline{M}_z = \frac{\sum_i w_i M_i^2}{\sum_i w_i M_i} = 5.12 \times 10^5$$

3. (1)  $\int_0^\infty x^2 e^{ax} dx = \left[ \frac{e^{ax}}{a} \left( x^2 - \frac{2x}{a} + \frac{2}{a^2} \right) \right]_0^\infty$  (ここで  $a = -1/\overline{M}_n$ ) を用いて計算する.

$$\begin{aligned} \overline{M}_w &= \frac{\int_0^\infty M^2 n(M) dM}{\int_0^\infty M n(M) dM} = \frac{(1/\overline{M}_n) \int_0^\infty M^2 \exp(-M/\overline{M}_n) dM}{\overline{M}_n} \\ &= \frac{1}{\overline{M}_n^2} \left[ -\overline{M}_n e^{-M/\overline{M}_n} \left( M^2 + 2\overline{M}_n M + 2\overline{M}_n^2 \right) \right]_0^\infty \\ &= \frac{2\overline{M}_n^3}{\overline{M}_n^2} = 2\overline{M}_n \end{aligned}$$

$$(2) \text{同様にして, } \overline{M}_z = \frac{\int_0^\infty M^3 n(M) dM}{\int_0^\infty M^2 n(M) dM} = \frac{6\overline{M}_n^4}{2\overline{M}_n^3} = 3\overline{M}_n$$

$$4. (1) \overline{M}_n = \int_0^\infty M n(M) dM = \int_0^\infty \frac{\beta^{\alpha+1}}{\Gamma(\alpha+1)} M^{\alpha+1} \exp(-\beta M) dM = \frac{\beta^{\alpha+1}}{\Gamma(\alpha+1)} \frac{(\alpha+1)!}{\beta^{\alpha+2}} = \frac{\alpha+1}{\beta}$$

ここで,  $\alpha+1$  が正の整数のときガンマ関数  $\Gamma(\alpha+1) = \alpha!$  である.

$$\text{同様に計算すると, } \overline{M_w} = \frac{\int_0^\infty M^2 n(M) dM}{\int_0^\infty M n(M) dM} = \frac{\int_0^\infty M^2 n(M) dM}{\overline{M_n}} = \frac{\alpha + 2}{\beta},$$

$$\overline{M_z} = \frac{\int_0^\infty M^3 w(M) dM}{\int_0^\infty M^2 w(M) dM} = \frac{\int_0^\infty M^3 w(M) dM}{\overline{M_n} \overline{M_w}} = \frac{\alpha + 3}{\beta} \text{ となる.}$$

$$(2) \overline{M_n} = \frac{1}{\int_0^\infty \frac{w(M)}{M} dM} = \frac{1}{\int_0^\infty \frac{\beta^{\alpha+1}}{\Gamma(\alpha+1)} M^{\alpha-1} \exp(-\beta M) dM} = \frac{\Gamma(\alpha+1)}{\beta^{\alpha+1}} \frac{\beta^\alpha}{(\alpha-1)!} = \frac{\alpha}{\beta}$$

$$\overline{M_w} = \int_0^\infty M w(M) dM = \frac{\alpha + 1}{\beta}, \quad \overline{M_z} = \frac{\int_0^\infty M^2 w(M) dM}{\int_0^\infty M w(M) dM} = \frac{\alpha + 2}{\beta} \text{ となる.}$$

### 第 3 章

1.  $\eta_{sp} = \eta_r - 1$  より

$$\eta_r = \eta_{sp} + 1$$

$$\ln \eta_r = \ln(\eta_{sp} + 1) = \eta_{sp} - \frac{\eta_{sp}^2}{2} + \frac{\eta_{sp}^3}{3} - \dots = \eta_{sp} - \frac{\eta_{sp}^2}{2} \quad (\because \eta_{sp} \ll 1 \text{ であるので})$$

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = \frac{\eta_{sp}}{c} - \frac{1}{2} \frac{\eta_{sp}^2}{c} = [\eta] + k_1 [\eta]^2 c - \frac{1}{2} c ([\eta] + k_1 [\eta]^2 c)^2$$

$$= [\eta] + k_1 [\eta]^2 c - \frac{1}{2} ([\eta]^2 c + 2k_1 [\eta]^3 c^2 + k_1^2 [\eta]^4 c^3)$$

$$= [\eta] + \left(k_1 - \frac{1}{2}\right) [\eta]^2 c - \frac{1}{2} k_1 ([\eta] c)^2 (2[\eta] + k_1 [\eta]^2 c)$$

$$\cong [\eta] + \left(k_1 - \frac{1}{2}\right) [\eta]^2 c = [\eta] + k' [\eta]^2 c$$

( $\because [\eta] c \ll 1$  であるので)

ここで,  $k' = k_1 - \frac{1}{2}$  である.

2.

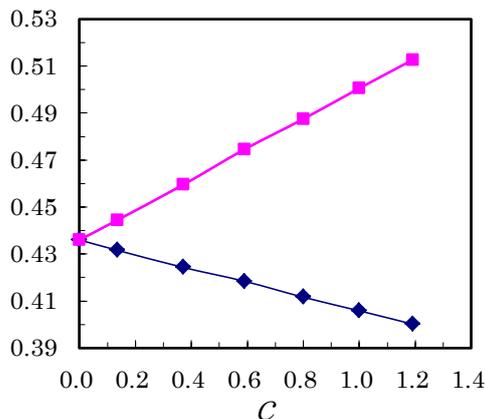


図 Huggins 式および Kraemer 式のプロットのモデル

ハギンス式:  $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp} / c) = 0.436$ , クレイマー式:  $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \ln \eta_r / c = 0.436$

3. 式(3.24)より

$$\mu_1 = RT \left\{ \ln(1-\phi_2) + \left(1 - \frac{1}{m}\right)\phi_2 + \chi_{12}\phi_2^2 \right\} + \mu_1^\circ$$

臨界条件では  $(\partial\mu_1/\partial\phi_2)_{T,P} = 0$  および  $(\partial^2\mu_1/\partial\phi_2^2)_{T,P} = 0$  である.

$$(\partial\mu_1/\partial\phi_2)_{T,P} = 0 \text{ より } -\frac{1}{1-\phi_{2c}} + \left(1 - \frac{1}{m}\right) + 2\chi_{12c}\phi_{2c} = 0, \quad (\partial^2\mu_1/\partial\phi_2^2)_{T,P} = 0 \text{ より}$$

$$\chi_{12c} = \frac{1}{2(1-\phi_{2c})^2} \text{ が得られる.}$$

臨界組成  $\phi_{2c}$  と  $\chi_{12}$  の臨界値  $\chi_{12c}$  は  $\phi_{2c} = \frac{1}{1+\sqrt{m}}$ , および  $\chi_{12c} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{m}}\right)^2$  と求まる.

## 第 4 章

1.  $t=0$  で瞬間的にひずみ  $\gamma_0$  を加えるので,  $\frac{d\gamma}{dt} = 0$  となる.  $\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{E} \frac{dS}{dt} + \frac{S}{\eta} = 0$  の微分方程式を初期条件の下に解くと,  $S = e^{-t/\tau} + c = e^c e^{-t/\tau}$  ( $\tau = \eta/E$ ).  $t=0$  のとき  $E = S/\gamma_0$  より  $e^c = E\gamma_0$ , 従って  $S = E\gamma_0 e^{-t/\tau}$  式(4.8)が得られる.

2.  $E\gamma + \eta \frac{d\gamma}{dt} = 0$  を解くと,  $\gamma = Ce^{-t/\tau}$  となる. 次に  $\gamma = Ce^{-t/\tau} + \gamma_0$  とおき,  $t=0$  のとき  $\gamma=0$  より  $\gamma = \gamma_0(1 - e^{-t/\tau})$  が得られる. これを  $S = E\gamma + \eta \frac{d\gamma}{dt}$  に代入して,  $\gamma_0 = S_0/E$  が得られる. よって  $\gamma(t) = \frac{S_0}{E} (1 - e^{-t/\tau})$  式(4.14)が得られる.

3. 電子分極  $P$  は巨視的な誘電率  $\epsilon$  と  $D = \epsilon_0 E + P = \epsilon E$  で関係づけられる.  $P$  は分子の分極率  $\alpha$  を用いて  $P = N\alpha F$  ( $F = \frac{\epsilon_r + 2}{3} E$ : 局所電界)と表わされる. これらを整理すると,  $\frac{\epsilon_E - \epsilon_0}{\epsilon_E + 2\epsilon_0} = \frac{N\alpha_E}{3\epsilon_0}$  (4.40) が得られる.

4. 角度  $d\theta$  内に分子を見出す確率  $p$  は配向分布関数を  $F(\theta)$  とすると,

$$p = F(\theta) \sin \theta d\theta, \quad F(\theta) = \exp\left(-\frac{\mu E}{kT}\right)$$

$$p = \exp\left(-\frac{\mu E}{kT}\right) \sin \theta d\theta$$

従って,

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi \exp\left(-\frac{\mu E}{kT}\right) \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(-\frac{\mu E}{kT}\right) \sin \theta d\theta} = L(a) = \coth a - \frac{1}{a} \quad \text{ここで } a = \frac{\mu E}{kT}$$

$$L(a) : \text{ランジュバン関数}, L(a) = \frac{1}{3}a - \frac{1}{45}a^3 + \frac{1}{945}a^5 - \frac{2}{9450}a^7 + \dots$$

$$a \ll 1 \text{ の微小電界では } L(a) = \frac{1}{3}a, \text{ よって } \langle \cos \theta \rangle = \frac{\mu E}{3kT}$$

5. ヒントより検光子を通る成分は  $\xi \sin \phi - \eta \cos \phi$  であるので,

$$E' = \xi \sin \phi - \eta \cos \phi = A \sin \phi \cos \phi \{ \sin \omega t - \sin(\omega t - \delta) \} = A \frac{\sin 2\phi}{2} \{ (1 - \cos \delta) \sin \omega t + \sin \delta \cos \omega t \}$$

$$T = (1 - \cos \delta) \sin \omega t + \sin \delta \cos \omega t, \text{ ここで, } 1 - \cos \delta = a, \sin \delta = b \text{ とおくと,}$$

$$T = a \sin \omega t + b \cos \omega t = \sqrt{a^2 + b^2} \sin(\omega t + \delta') \text{ となる. ここで, } \cos \delta' = \frac{a}{\sqrt{a^2 + b^2}},$$

$$\sin \delta' = \frac{b}{\sqrt{a^2 + b^2}}$$

$$\sqrt{a^2 + b^2} = \sqrt{(1 - \cos \delta)^2 + \sin^2 \delta} = \sqrt{2(1 - \cos \delta)} = \sqrt{4 \sin^2 \frac{\delta}{2}} = 2 \sin \frac{\delta}{2} \text{ となる.}$$

従って, 検光子を通る成分は

$$E' = \xi \sin \phi - \eta \cos \phi = A \frac{\sin 2\phi}{2} 2 \sin \frac{\delta}{2} \sin(\omega t + \delta') = E_0 \sin(\omega t + \delta') \text{ となる.}$$

$$\text{ここで } E_0 = A \sin 2\phi \sin \frac{\delta}{2} \text{ である. } I \propto E_0^2 \text{ であるので, } I = A^2 \sin^2 2\phi \sin^2 \frac{\delta}{2} \text{ となる.}$$

6. (1) 弾性率  $E_1$  のばねにかかる応力を  $S_1$ , 弾性率  $E_2$  のばねと粘性率  $\eta$  のダッシュポットにかかる応力を  $S_2$  とする.

$$S = S_1 + S_2 \dots \dots \dots \textcircled{1}$$

$$E_1 \gamma = S_1 \dots \dots \dots \textcircled{2}$$

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{E_2} \frac{dS_2}{dt} + \frac{S_2}{\eta} \dots \dots \textcircled{3}$$

$$\text{が成立する. } \textcircled{1} \text{ と } \textcircled{2} \text{ より, } S_2 = S - E_1 \gamma \dots \dots \textcircled{4}$$

$$\textcircled{4} \text{ を } \textcircled{3} \text{ に代入して, } \frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{E_2} \frac{d(S - E_1 \gamma)}{dt} + \frac{S - E_1 \gamma}{\eta}$$

$$\text{整理して, } \left( 1 + \frac{E_1}{E_2} \right) \frac{d\gamma}{dt} + \frac{E_1}{\eta} \gamma = \frac{1}{E_2} \frac{dS}{dt} + \frac{S}{\eta} \dots \dots \textcircled{5} \text{ となる.}$$

(2)  $\textcircled{5}$  に  $\gamma(t) = \gamma_0 e^{i\omega t}$  を代入して,  $\frac{\eta}{E_2} = \tau$  とおくと,  $\frac{dS}{dt} + \frac{S}{\tau} = \left\{ (E_1 + E_2) i\omega + \frac{E_1}{\tau} \right\} \gamma_0 e^{i\omega t}$  となる. この微

$$\text{分方程式を解くと, } S = \frac{(E_1 + E_2) i\omega + E_1/\tau}{i\omega + 1/\tau} \gamma_0 e^{i\omega t} \text{ となる.}$$

$$E^*(i\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega) = \frac{(E_1 + E_2) i\omega + E_1/\tau}{i\omega + 1/\tau} = E_1 + \frac{E_2 \tau^2 \omega^2}{1 + \tau^2 \omega^2} + i \frac{E_2 \tau \omega}{1 + \tau^2 \omega^2} \text{ となる. よって}$$

$$E'(\omega) = E_1 + \frac{E_2 \tau^2 \omega^2}{1 + \tau^2 \omega^2}, E''(\omega) = \frac{E_2 \tau \omega}{1 + \tau^2 \omega^2}, \tan \delta(\omega) = \frac{E''}{E'} = \frac{E_2 \tau \omega}{E_1 + (E_1 + E_2) \tau^2 \omega^2} \text{ となる.}$$

## 第5章

1. 本文参照

$$2. (1) \overline{M}_z = \frac{\sum_i w_i M_i^2}{\sum_i w_i M_i} = \frac{\sum x(1-p)^2 p^{x-1} x^2 M_0^2}{\sum x(1-p)^2 p^{x-1} x M_0} = \frac{\sum x^3 p^{x-1} M_0^2}{\sum x^2 p^{x-1} M_0} = \frac{1+4p+p^2}{(1+p)(1-p)}$$

$$\text{ここで, } \sum_{x=1}^{\infty} x^2 p^{x-1} = \frac{1+p}{(1-p)^3}, \quad \sum_{x=1}^{\infty} x^3 p^{x-1} = \frac{1+4p+p^2}{(1-p)^4} \text{ を用いる.}$$

(2) 例題3の結果と合わせて,  $M_n : M_w : M_z = 1 : (1+p) : (1+4p+p^2)/(1+p)$  となる.  $p \rightarrow 1$  のときの  $M_n : M_w : M_z = 1 : 2 : 3$  となる.

## 第6章

1. 酢化度は次式で表されるので, 置換度 2.0 のとき, 酢化度は 48.8% となる.

$$\text{酢化度} = \frac{60.05 \times \text{置換度}}{162.14 + 42.01 \times \text{置換度}}$$

2. 分岐鎖が構造的に安定な 6 員環を作ることによって末端水素原子がラジカル炭素に近づき, そのために水素引き抜きが起こりやすくなると考えられる.

3. タイヤゴムに含まれるカーボンブラックは, 炭素粒子の表面や残留官能基によってゴムの分子鎖と化学的に結合して架橋作用をおよぼし, また, 物理的な相互作用によってゴムの物性を大幅に向上させている.

4. 透過率が 5% の試料を 2 枚重ねたときの透過率は  $5\% \times 5\% = 0.25\%$  となるから, ランベルト-ベールの法則 (p.153) より,  $A = \log(100\% / 0.25\%) = 2.602\dots$  となり, 吸光度は 2.6 となる.

ちなみにこの値は, 1 枚の試料の吸光度 (例題 6 より 1.3) のちょうど 2 倍である. 試料の厚みに比例して吸光度が変化することは, ランベルト-ベールの法則の式からも分かる.

5. 光をどんなに厳密にレンズで集光させても, 照射範囲をそれ以上小さくできない物理的な限界のこと. その広さは光の波長程度である. 照射する光の波長を短くしたり, 集光させるレンズの開口数を大きくしたりすれば, 回折限界を小さくすることができる.

6. まず一般的に, 廃棄物回収段階においてコストがかからず, エネルギー消費が少ない仕組みが必要である. また近年は, 原料の廃プラスチックが海外に流出するといった技術以外の問題も出ている. 個別に見ると,  
(a) マテリアルリサイクル: 新品原料と比較して品質が劣化しやすく, 再生不能となった場合は廃棄物となる,  
(b) ケミカルリサイクル: 原料回収率の向上と, 反応による副生成物の処理, (c) サーマルリサイクル: 素材排ガスの安全性, また, 根本的なリサイクルでないこと, などがあげられる.

(参考: 「プラスチック処理促進協会」 <http://www.pwmi.or.jp/home.htm> から [http://www2.pwmi.or.jp/siryu/panfu/panfu\\_pdf/pk.pdf](http://www2.pwmi.or.jp/siryu/panfu/panfu_pdf/pk.pdf) など)

第 7 章

$$1. V(r) = D[1 - e^{a(r_0-r)}]^2 = D[1 - 2e^{a(r_0-r)} + e^{2a(r_0-r)}]$$

$$\frac{dV(r)}{dr} = D[2ae^{a(r_0-r)} - 2ae^{2a(r_0-r)}] = 2aDe^{a(r_0-r)}[1 - e^{a(r_0-r)}]$$

$$\frac{d^2V(r)}{dr^2} = 2aD[-ae^{a(r_0-r)} + 2ae^{2a(r_0-r)}] = -2a^2De^{a(r_0-r)}[1 - 2e^{a(r_0-r)}]$$

$$\frac{dV(r)}{dr} = F(r) = k_1r \text{ より } \left. \frac{d^2V(r)}{dr^2} \right|_{r=r_0} = \frac{dF(r)}{dr} = k_1, \text{ 従つて } k_1 = 2a^2D, \therefore a = \sqrt{\frac{k_1}{2D}}$$

$$2. F(r) = \frac{dV(r)}{dr} \text{ であるので, } \frac{dF(r)}{dr} = \frac{d^2V(r)}{dr^2} = 0 \text{ のとき } F \text{ は極大 } F_{\max} \text{ となり破断する.}$$

$$\frac{dF(r)}{dr} = \frac{d^2V(r)}{dr^2} = 0 \text{ より, } 2e^{a(r_0-r)} = 1,$$

$$a(r_0 - r) = -\ln 2,$$

$$r = r_0 + \frac{\ln 2}{a},$$

$$r = r_0 + \frac{\ln 2}{a} \text{ のとき, } F_{\max} = k_1 \left( r_0 + \frac{\ln 2}{a} \right) = 2aDe^{-\ln 2} (1 - e^{-\ln 2}) = 2aD \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{1}{2} \right) = \frac{aD}{2}$$

$$\text{従つて, } \sigma_b = \frac{F_{\max}}{N_A S} = \frac{\sqrt{k_1 D}}{2\sqrt{2}N_A S} \text{ となる.}$$

3. 7.2.1 を参照

4. 7.3.1 を参照

5. 7.3.3 を参照

6. 7.3.4 を参照

以上