

平成 31 年度長崎大学大学院工学研究科

博士前期課程 総合工学専攻一般入試

化学・物質工学コース 専門科目 B

高分子化学

この分野の問題を選択する場合は左の枠内に○を付け、選択しない場合は×を付けること。

受験番号 _____

※用紙の 2 枚目以降には決して受験番号を記入しないこと。

この線の下には受験者は何も記入しないこと。

整理番号 _____

問1. ラジカル重合について、以下の問に答えよ。

- 1) モノマーとしてスチレン, 開始剤として α, α' -アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を用いて重合した時の開始反応, 生長反応, 停止反応を記せ。ただし, 停止反応は再結合のみ起こるものとする。
- 2) ラジカル重合で得られたポリスチレンの繰り返し構造は, ほぼ 100% 頭-尾構造である。理由を2つ記せ。
- 3) AIBN のラジカル開始剤としての効率は 0.5~0.6 程度である。理由を記せ。
- 4) 開始剤として過酸化ベンゾイル, 溶媒としてトルエンを用いて重合したポリメタクリル酸メチルの末端構造は複数種存在する。ベンゾイルオキシ末端以外の末端として予想される構造を3つ記せ。

問2. ある2つのモノマー (M_1 モノマーと M_2 モノマー) を用いたラジカル共重合から生成するコポリマー中のモノマー比 ($d[M_1]/d[M_2]$) は、モノマーの仕込み比 ($[M_1]/[M_2]$) を用いた以下の共重合組成式 (Mayo-Lewis の式) で見積もることができる。ここで、 r_1 と r_2 はモノマー反応性比である。以下の間に答えよ。

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \right)$$

- 1) モノマー反応性比が以下の①～③の値であったとき、それぞれの共重合組成曲線を図1に描け。
 ① $r_1 = 1.0, r_2 = 1.0$ ② $r_1 = 0.5, r_2 = 0.5$ ③ $r_1 \approx 0, r_2 \approx 0$
- 2) モノマー反応性比は、種々のモノマー仕込み比に対して生成したコポリマーの組成を調べ、Mayo-Lewis の式を線形の式に変換した式を使ってプロットすることで、その直線の勾配と切片から求めることができる。この方法を Fineman-Ross 法という。 $[M_1]/[M_2] = F$, $d[M_1]/d[M_2] = f$ として、Fineman-Ross 法で用いる直線の式を求めよ。また、直線の式の切片と傾きからそれぞれどちらのモノマー反応性比が求まるかを記せ。
- 3) ある2つのモノマー (M_1 モノマーと M_2 モノマー) を用いてラジカル共重合を行い、組成が0.5のコポリマーを得たい。モノマー反応性比が、 $r_1 = 0.25, r_2 = 0.75$ であるとき、 M_1 モノマーと M_2 モノマーのそれぞれの仕込み量は何 mol%になるか求めよ。

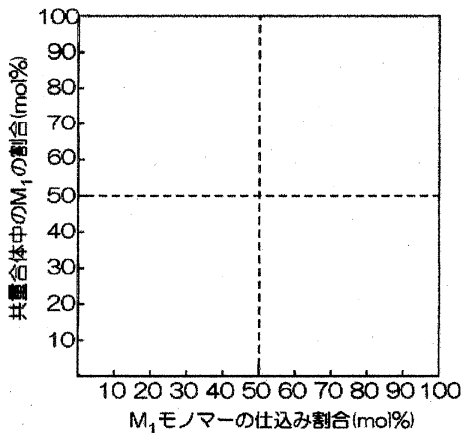


図1. 共重合組成曲線

問3. 図2にバネとダッシュポットを組み合わせた3要素モデルを示す。このモデルについて、以下の問に答えよ。

- 1) 一定応力 (σ_0) を加えた時の歪み (ϵ) の時間変化を図示せよ。ただし、時間 t_0 で σ_0 を加え、時間 t_1 で加えた応力を取り除くものとする。
- 2) $\sigma_0 = 200 \text{ MPa}$, $E_1 = 50 \text{ GPa}$, $E_2 = 5 \text{ GPa}$, 並列部分の遅延時間を100秒とした時、100秒後における歪み (ϵ) を求めよ。

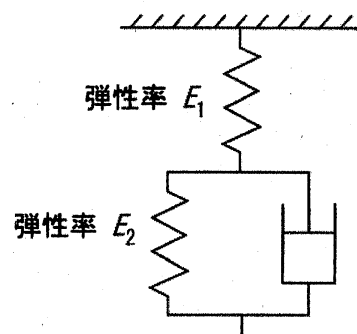


図2. 3要素モデル

問4. 以下の問に答えよ。

- 1) 無定形高分子と結晶性高分子を熔融状態から徐冷して固化させた際のエンタルピーと温度の関係を図示せよ。図中には、無定形高分子のガラス転移温度と結晶性高分子の結晶の融点を明記すること。
- 2) θ 状態において、 χ パラメータと第2ビリアル係数の数値はそれぞれいくつになるか。
- 3) 等体積理論を用いてガラス転移を説明せよ。
- 4) ある高分子と溶媒の組み合わせにおいては、温度を上げると沈殿が出てくる下限臨界共溶温度 (LCST) 型の相図が現れる。その理由について述べよ。