

問1. ラジカル重合において、初期段階での重合速度は式 (1) で、連鎖移動反応がモノマー (M) のみへ起こるときの数平均重合度は式 (2) で表すことができる。

$$R_p = k_p \left( \frac{2k_d f}{k_t} \right)^{0.5} [I]^{0.5} [M] \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} + C_m \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $R_p$ は重合速度、 $k_d, k_p, k_t$ はそれぞれ開始反応、生長反応および停止反応の速度定数、 $f$ は開始剤効率、 $[I]$ は開始剤濃度、 $[M]$ はモノマー濃度、 $\bar{P}_n$ は数平均重合度、そして、 $C_m$ はモノマーへの連鎖移動定数である。なお、停止反応はすべて不均化によるものとする。以下の間に答えよ。

- 1) モノマーの消費速度 (重合速度と同じ) は  $k_p [M \cdot] [M]$  で、ポリマーの生成速度は停止反応速度  $k_t [M \cdot]^2$  とモノマーへの連鎖移動速度  $k_{tm} [M \cdot] [M]$  の和で表すことができる。ここで、 $k_{tm}$  はモノマーへの連鎖移動速度定数、 $[M \cdot]$  は末端ラジカル種 (生長種) の濃度である。式 (2) を導け。
- 2)  $f = 0.7$  の開始剤を用いて、あるモノマー (分子量 100, 密度  $0.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) のバルク重合を行った。 $\bar{P}_n = 2600$  のポリマーを得るためには、開始剤の濃度をいくらにすればよいか。 $k_d = 7.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_p = 730 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_t = 1.5 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ , および  $C_m = 5.3 \times 10^{-5}$  である。

問2. メタクリル酸メチル (MMA) について、以下の問に答えよ。

- 1) AIBN をラジカル開始剤とし、無溶媒で MMA のラジカル重合を行った時の開始反応と不均化による停止反応を、電子の流れが分かるように記せ。
- 2) 重合時間を短くしようと、無溶媒で MMA のラジカル重合を 200℃以上で行ったところ重合が進行しなくなった。理由を述べよ。
- 3) MMA を  $M_1$  モノマー、スチレンを  $M_2$  モノマーとして、カチオン共重合とアニオン共重合を行った。図1中にそれぞれの共重合組成曲線を記せ。また、そのような曲線になる理由も記せ。

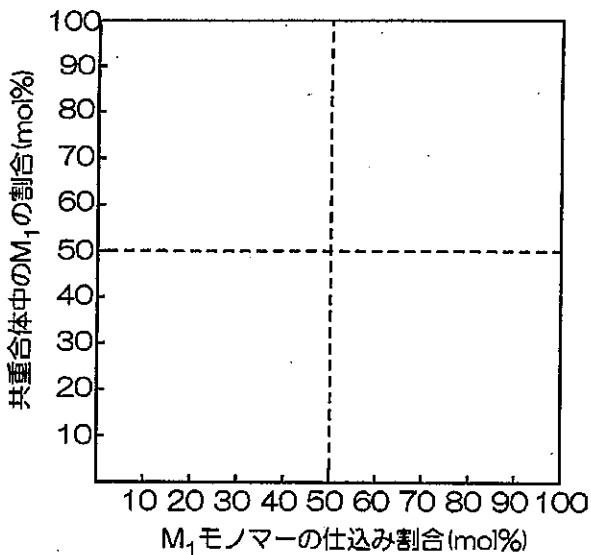


図1. 共重合組成曲線

問3. 以下の問に答えよ。

- 1) 高分子溶融体がノズルの先(ダイ)から出てくるとき、出てきた瞬間に広がる(膨らむ)。この現象の名称と現象が起こる理由を記せ。
- 2) 高分子結晶の繊維周期を決める主な要因を4つ挙げよ。
- 3) 適切な貧溶媒を用いて温度を調整すると高分子鎖の $\theta$ 状態が達成できるが、良溶媒では $\theta$ 状態にすることができない。理由を記せ。
- 4) 30年間冷暗所に保管されていたポリスチレンの示差走査熱量分析を行い、ガラス転移温度を測定したところ、図2に示すように1回目の測定ではピークが観測され、2回目以降の測定ではピークは観測されなかった。この現象の名称と現象が起こる理由を記せ。

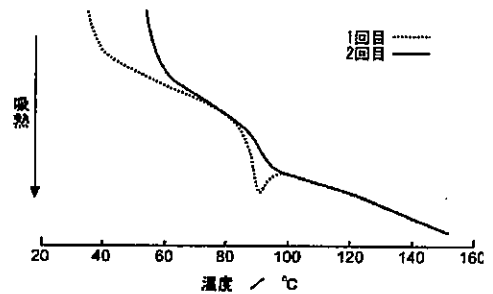


図2. スチレンのDSCサーモグラム