

令和4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

海洋未来科学コース（化学・物質工学系） 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. 高分子の共重合について、以下の問に答えよ。

表. 各種モノマーの $Q \cdot e$ 値とスチレンに対するモノマー反応性比

	Q	e	r_1	r_2
スチレン	ア	イ	-	-
メタクリル酸メチル	0.74	0.40	0.52	0.46
無水マレイン酸	0.23	2.25	0.04	0

$Q \cdot e$ 値を用いたモノマー反応性比の式

$$r_1 = \left(\frac{Q_1}{Q_2} \right) \exp[-e_1(e_1 - e_2)] \quad r_2 = \left(\frac{Q_2}{Q_1} \right) \exp[-e_2(e_2 - e_1)]$$

共重合組成式 (Mayo-Lewis の式)

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

- 1) 表の **ア** と **イ** に入る数値はいくつか。
- 2) メタクリル酸メチルを M_1 モノマー, 無水マレイン酸を M_2 モノマーとしてラジカル重合を行いたい。モノマー反応性比 r_1 と r_2 を求めよ。
- 3) スチレンとメタクリル酸メチルのラジカル共重合において、アゼオトロップ共重合体を合成するときの仕込み比は、スチレン, メタクリル酸メチル, それぞれ何 mol% であるか求めよ。
- 4) スチレンと無水マレイン酸の共重合曲線を実線, メタクリル酸メチルと無水マレイン酸の共重合曲線を破線で、解答欄中の図にそれぞれ記せ。それぞれの共重合において、スチレンおよびメタクリル酸メチルを M_1 モノマーとする。
- 5) ブチルリチウムを用いたリビングアニオン重合によって、スチレンとメタクリル酸メチルのブロック共重合を行いたい。手順として、先にスチレンを重合させ、次いでこの系にメタクリル酸メチルを添加し、最後に活性末端を塩化メチレンで失活させることを考えている。このとき、ブチルリチウム, スチレン, メタクリル酸メチル, 塩化メチレンのモル比はそれぞれ 1 : 50 : 24 : 0.5 であり、定量的にすべて反応で消費されるものとする。予想されるブロック共重合体の構造を記せ。

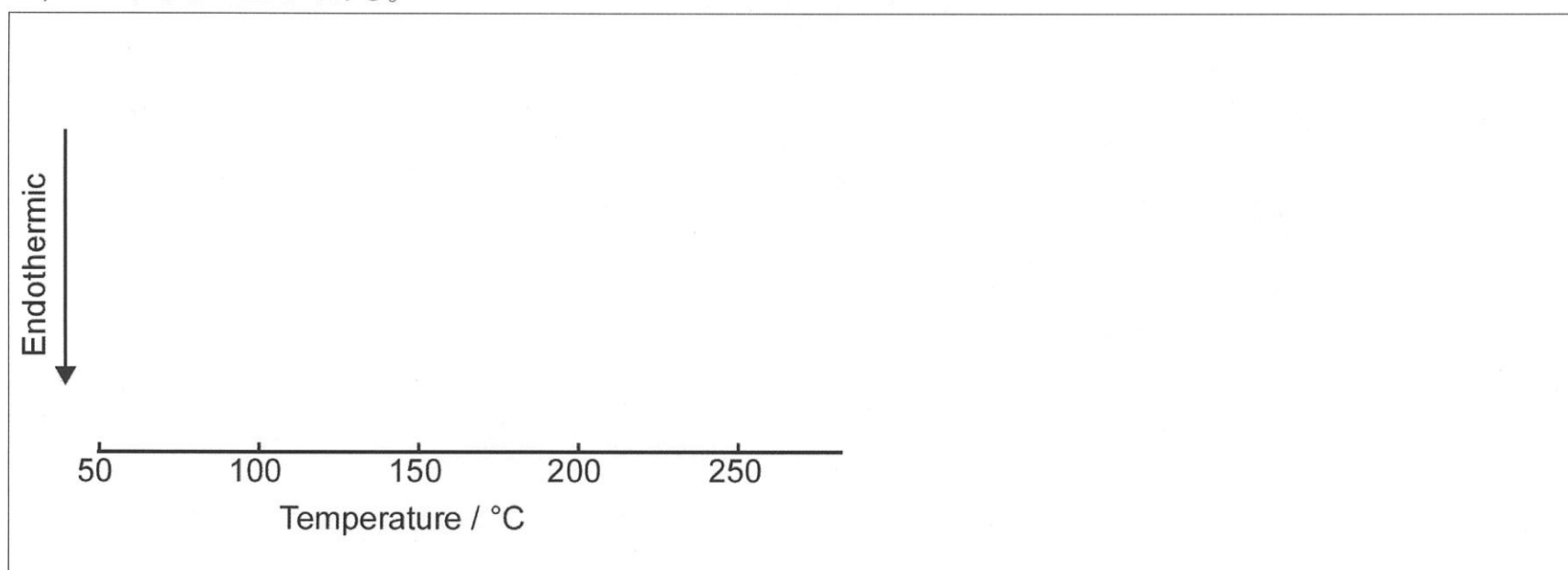
1)	ア		イ		4)
2)	$r_1 = \underline{\hspace{2cm}}$ $r_2 = \underline{\hspace{2cm}}$				
3)	スチレン <u> </u> mol% メタクリル酸メチル <u> </u> mol%				
5)					

問2. 重縮合による高分子重合を考える。ただし、前提として (i) モノマーおよび重合中に生成するオリゴマーの反応性基はすべて同じ反応性であり、同じ確率で反応する、(ii) 環化反応はおこらないとする。以下の間に答えよ。

- 1) 生成する高分子の数平均重合度 x_n は、初期の分子数 N_0 とある時点での分子数 N から $x_n = N_0/N$ で表すことができる。一方、反応度 p は、反応性基の初濃度 C_0 とある時点での反応性基の濃度 C から $p = (C_0 - C)/C_0$ で表すことができる。 x_n を p で表せ。
- 2) ジカルボン酸とジオールからポリエステルを生成する反応では平衡反応であることを考慮する必要がある。反応性基の最初のモル数を a_0 とした場合、反応度 p のときに残存している反応性基は $a_0(1 - p)$ モルである。平衡定数が K であるとき、平衡時における数平均重合度 $x_n(eq)$ を K で表せ。
- 3) 反応性基の等量性は重要である。例えば、ポリエステルの生成反応において、カルボン酸の量 N_{COOH} が水酸基の量 N_{OH} より少ない場合 ($N_{COOH} < N_{OH}$)、未反応の水酸基がすべてのポリエステル分子の両端を占め、分子量はそれ以上増加しない。 $N_{COOH}/N_{OH} = r$ ($r < 1$)としたとき、反応度 $p = 1$ のときの x_n を r で表せ。
- 4) 重縮合において、反応度 $p = 1$ のとき多分散度はいくつになるか。なお、重量平均重合度 x_w は $x_w = (1 + p)/(1 - p)$ で表される。

1)		2)	
3)		4)	

問3. 熔融したポリエチレンテレフタレート (PET) を -60 K/minで急冷した試料を用意し、示差走査熱量分析 (DSC) を昇温速度 10 K/min, 走査温度範囲 $50 \sim 270^\circ\text{C}$ で行った。予想される DSC サーモグラムを、解答欄中の図に記せ。また、なぜその様なサーモグラムを予想したか説明せよ。なお、PET のガラス転移温度、結晶化温度および融点は、それぞれ 79 , 146 および 242°C である。



問4. 以下の問に答えよ。

- 1) θ 温度のとき, χ パラメータと第2ビリアル定数はいくつか。
- 2) 高分子鎖の大きさ(広がり)を考える上で, 平均二乗両端間距離で表すことのできない高分子鎖にはどのようなものがあるか。2つ答えよ。
- 3) 完全弾性体に正弦波歪みを加えた場合に比べ, 完全粘性体に正弦波歪みを加えた場合位相はどれだけ遅れるか。
- 4) 合成高分子の中で分散度が1となるものを答えよ。
- 5) ポリエチレンのように交流電場に対して電子分極しか起こさないような高分子の誘電率(ϵ)と屈折率(n)の関係を式で記せ。
- 6) ラメラ結晶の平衡融点(T_m^0)を求める方法を1つ記せ。
- 7) イソタクチックポリマーを合成するための触媒に共通する対称性は何か。

1)	
2)	
3)	
4)	
5)	
6)	
7)	