

2026 年度（令和 8 年度）大学院工学研究科（博士前期課程）

専門試験問題

（生命・応用化学系 ソフトマテリアルプログラム）

注 意 事 項

1. 試験開始の指示があるまで、この問題冊子を開いてはいけません。
2. 問題は、1 ページから 6 ページまであります。解答用紙は、3 枚あります。ページの脱落等に気付いたときは、手をあげて監督者に知らせてください。
3. 下記表の問題を全て解答してください。1 題につき解答用紙 1 枚を使用して解答してください。解答用紙の追加配付はありません。

問題番号	出題科目
5	高分子合成
6	高分子物理化学
7	高分子材料物性

4. 監督者の指示に従って、問題番号、志望プログラム及び受験番号を 3 枚の解答用紙の該当欄に必ず記入してください。
5. 計算用紙は、問題冊子の白紙ページを利用してください。
6. 解答用紙の裏にも解答を記入する場合には、表と上下を逆にして記入してください。
7. 机の上には、受験票、黒の鉛筆・シャープペンシル、消しゴム、鉛筆削り及び時計（計時機能だけのもの）以外の物を置くことはできません。
8. コンパス及び定規等は、使用できません。
9. 時計のアラーム（計時機能以外の機能を含む。）は、使用しないでください。
10. スマートフォン、携帯電話、ウェアラブル端末等の音の出る機器を全て机の上に出し、それらの機器のアラームを解除してから、電源を切り、かばん等に入れてください。
11. 試験終了まで退室できません。試験時間中に用がある場合は、手をあげてください。
12. 試験終了後、この問題冊子は持ち帰ってください。

問題5 高分子合成

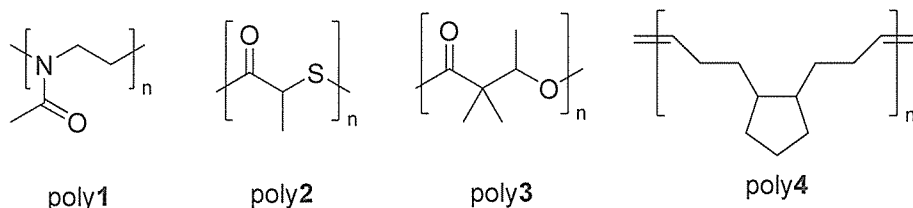
設問すべてについて解答すること。

I 付加重合に関して次の(1)～(4)の問いについて答えよ。

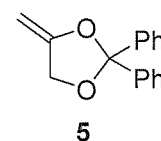
- (1) アクリル酸 4-ヒドロキシブチルの化学構造式を書け。この化合物の重合法としてアニオン重合(付加重合)が適さない理由を説明せよ。
- (2) 乳化重合に最も良く用いられる開始剤は次の a)～c)のうちどれか。一つ選び a)～c)の記号で答え、その化学構造式を書け。また、その開始剤が乳化重合に使用される理由を、他の二つの開始剤の性質と比較し説明せよ。
 a) 2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)
 b) 過酸化ジ-*tert*-ブチル
 c) 過硫酸カリウム
- (3) 平衡重合は低温より高温の方が進行しにくい。この理由をギブズの自由エネルギー変化の式を用いて説明せよ。
- (4) エチレンとプロピレンとの交互共重合反応を進行させることは困難である。一方で、別の単量体を用いて、その交互共重合体と同一の化学構造の高分子化合物を合成することは可能である。その合成経路を化学式を用いて説明せよ。

II 開環重合に関して次の(1)，(2)の問いについて答えよ。

- (1) 高分子化合物 poly1～poly4 は開環重合により合成される。単量体 1～4 の化学構造式を書け。



- (2) 右に示した単量体 5 はラジカル開始剤を用いることにより脱離反応を伴いながら重合反応が進行し、ポリケトン(poly5)が得られる。得られるポリケトン(poly5)と脱離成分の化学構造式を書け。また、ラジカル開始剤を $R\cdot$ として、電子の流れを矢印で示し、重合反応機構を書け。



III 逐次重合に関して次の(1)，(2)の問いについて答えよ。

- (1) アジピン酸ジクロリドとやや過剰量(モル比)の 1,4-ブタンジオールを反応させた。得られた生成物を 1,4-フェニレンジイソシアナートと反応させて得られる高分子化合物の化学

構造式を書け。末端基構造は書かなくてよい。

- (2) リンゴ酸 ($C_4H_6O_5$) はヒドロキシ酸 (ヒドロキシカルボン酸) の一種である。ポリリンゴ酸の繰り返し単位は二つの構造異性体が存在する。二種類の化学構造式を書け。

IV 高分子反応に関して次の (1), (2) の問いについて答えよ。

- (1) ポリスチレンに塩化亜鉛存在下でクロロメチルメチルエーテルを反応させ高分子化合物 **poly6** を合成した。**poly6** とトリメチルホスフィン (PMe_3) を反応させ高分子化合物 **poly7** を合成した。**poly6** と **poly7** の化学構造式を書け。
- (2) 炭素と水素、酸素から構成される高分子化合物を触媒存在下でメタノールを反応試薬として用いて分解させたところ、化合物 A (分子量 194) と化合物 B (分子量 62) が得られた。化合物 A を分析したところ、赤外分光法で 1730 cm^{-1} に吸収が、 $^1\text{H NMR}$ 測定からは 8.0 ppm と 4.0 ppm 付近にシングレットのシグナルが観察された。化合物 A と化合物 B の化学構造式と化合物の名称を答えよ。

問題6 高分子物理化学

設問すべてについて解答すること。解答に至る導出過程も記すこと。

I 下図は、ある無定形高分子溶液の相図（模式図）を示す。横軸は、高分子の体積分率 Φ_P を表す。図中の実線および破線は、それぞれ共存組成曲線（バイノーダル曲線）およびスピノーダル曲線を表す。図中の A の均一溶液（10 cm³）を B まで急冷させたとき、二相分離が進行した。

次の（1）～（7）の問いについて答えよ。なお、高分子、溶媒、および溶液の温度変化に伴う体積変化はないものとする。

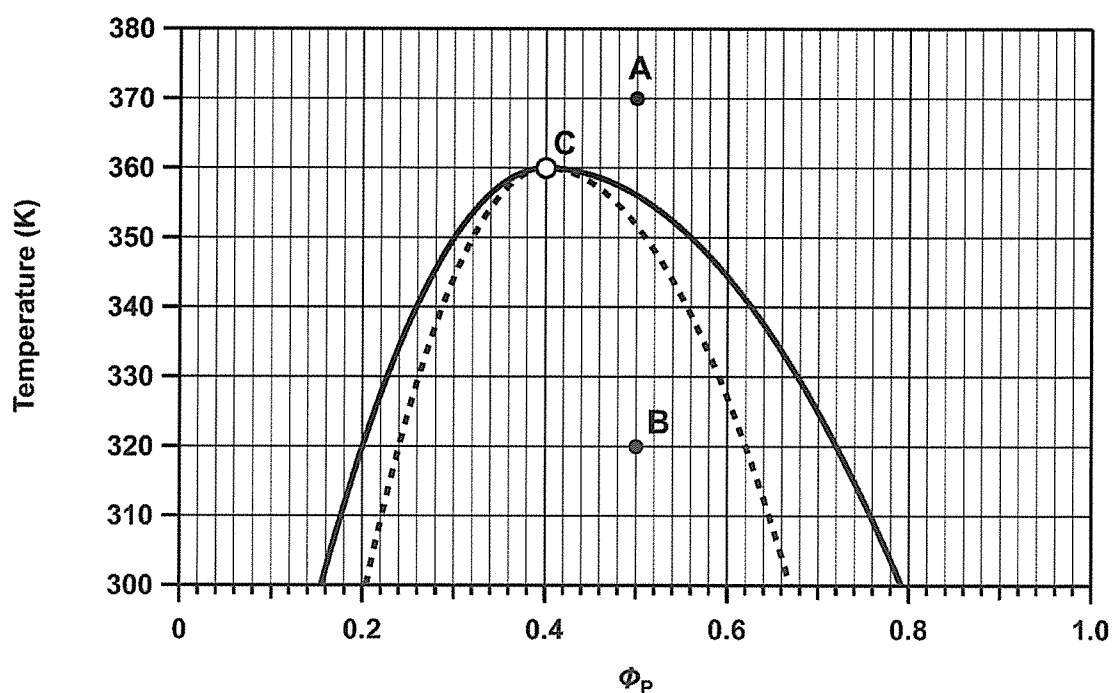


図. 高分子溶液の共存組成曲線（実線）とスピノーダル曲線（破線）の模式図

- （1）図中の点 C は一般に何を表すか記せ。
- （2）この相分離機構を何と呼ぶか記せ。またその相分離機構の特徴について述べよ。
- （3）相分離が進行し十分時間が経過したとき、二相（高分子濃厚相と高分子希薄相）におけるそれぞれの高分子濃度を体積分率で答えよ。
- （4）相分離後の高分子濃厚相と高分子希薄相の体積（cm³）をそれぞれ求めよ。
- （5）高分子の密度を 1.2 g/cm³、溶媒の密度を 0.80 g/cm³ とする。高分子濃厚相中に溶けている高分子の質量を計算せよ。高分子溶液において、高分子の溶媒への溶解に伴う体積変化は無視できるものとしてよい。
- （6）より大きな分子量の高分子を用いた場合、点 C の位置はどのように変化すると予想されるか答えよ。
- （7）仮想的に分子量が無限大となるとき、点 C の温度はこの高分子溶液系のある特徴的な温度を指す。この温度を一般に何と呼ぶか記せ。

II 次の文章の空欄 ア ～ オ に当てはまる文字式を文章中の記号を使って記せ。ただし、円周率は π を用いよ。

高分子の結晶化について、結晶核の生成を考えてみる。ある結晶性高分子の平衡融点 T_m^0 以上の状態から、融点 T_m 以下の結晶化温度 T_c に冷却したときを考える。熔融体のギブズエネルギー G_{melt} と理想的な結晶のギブズエネルギー G_{cryst} の差が結晶化の駆動力となる。その単位体積あたりの結晶化の駆動力を Δg とする。結晶核が生成するとき、熔融状態から、新たに半径 r の球状ドメイン（結晶核）が生成するとする際のギブズエネルギー G のドメインサイズ依存性を考える。結晶化によってドメインの体積に比例して G の値は、ア 低下（安定化）する。一方、新たに形成するドメインの出現は、ギブズエネルギー的に不利な界面の発生を伴う（ここでは、熔融体とドメインの界面に働く、単位面積当たりの界面ギブズエネルギー（温度依存性はない）を σ とする）。このため、ドメインの表面積に比例してギブズエネルギー G の値はイ 上昇（不安定化）する。よって、半径 r の球状ドメインが形成される際の差し引き後のギブズエネルギー $G(r)$ は、次式

$$G(r) = \text{ウ} \text{ で与えられる。}$$

この式によると、 r が小さいうちは、 $G(r)$ は増加するが、やがて r がある大きさを超えると減少に転じる。減少に転じる半径 r が、新たな結晶核が安定に出現する臨界核の大きさとなる。この臨界核の大きさは、 $G(r)$ の極大値を与える半径 r であり、エ と書ける。また $G(r)$ の極大値と、 G_{melt} との差が核生成のための活性化エネルギーでありオ で表される。

III ある結晶性高分子を様々な結晶化温度 T_c （試料は熔融状態から高速に冷却し結晶化させた）で十分結晶化させ、その結晶の融点 T_m を求めたところ、下表のような結果を得た。次の（１）～（４）について答えよ。

- （１）融点が結晶化温度によって異なる理由を述べよ。
- （２）この高分子の平衡融点 T_m^0 （℃）を求めよ。求めた根拠を示す図や説明を加えること。
- （３）この高分子の完全結晶の融解熱 ΔH_m^0 は44 J/gである。結晶化温度 $T_c = 90$ ℃で十分結晶化させた試料の融解熱 ΔH_m が30 J/gであった。結晶化度（重量分率）はいくらになるか求めよ。
- （４）高分子鎖中に枝分かれ構造が導入されると、枝分かれ構造がない高分子に比べ、融点 T_m はどのような傾向を示すか説明せよ。

表．結晶化温度 T_c と融点 T_m の関係

T_c (℃)	84	90	94	102
T_m (℃)	97	100	102	106

問題 7 高分子材料物性

I 非晶性の線状高分子 **X** の短冊状試料を用い、温度一定で微小変形を与え、その変形を保ち続けた時に力 f が時間 t とともにどのように変化するかを測定し、緩和弾性率 $E(t)$ を求めた。図 1 には、図中に示す各温度で測定した $E(t)$ の t 依存性を示す。異なる温度で得られた $E(t)$ の曲線を、110°C を基準温度として、**あ** と呼ばれるパラメーター a_T を用いて横軸（時間軸）に沿ってシフトさせる、**い** を適用することで、各曲線はお互いに重ね合わせることが出来、図 2 に示すマスターカーブを得た。

以上の内容に関連する、(1)～(11)の問いに答えよ。

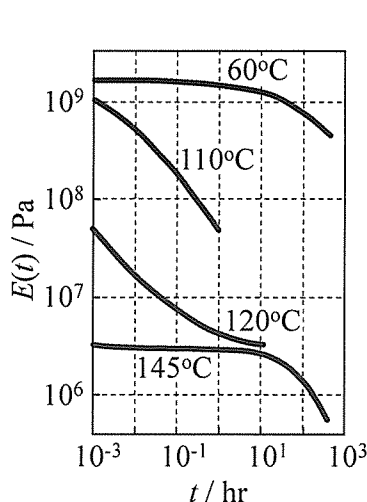


図 1

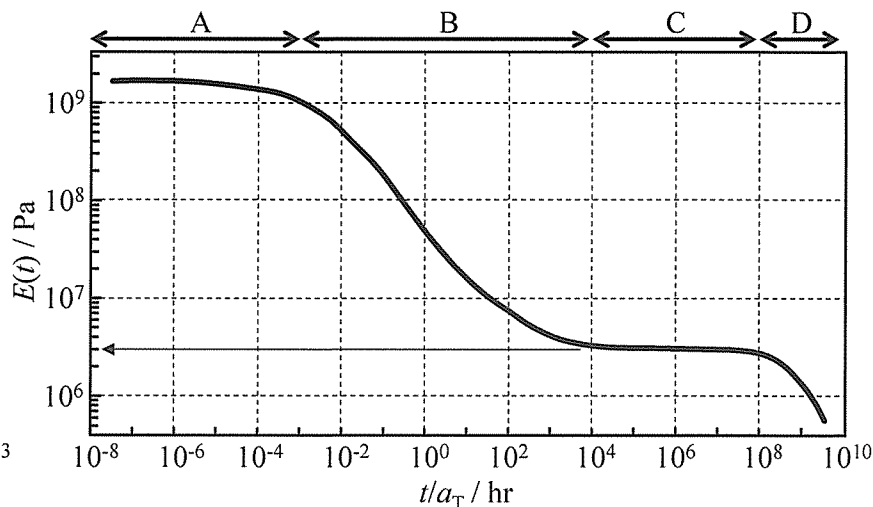


図 2

(1) 上の問題文中の空欄 **あ** , **い** に当てはまる適切な語を記せ。

(2) 図 1 に示した 110°C での $E(t)$ の測定では、長さ 50.0mm、断面積 5.0mm² の短冊状試料を時間ゼロで 50.5mm に延伸し、この変形を固定したまま、力 f を測定した。 $t = 1.0 \times 10^{-3}$ hr で測定された f の値を求めよ。なお、断面積は変形によって変化しないものとみなしてよい。

(3) 図 2 に示す A～D の時間域について、それぞれの名称と、高分子鎖がどのような分子運動を行っているかについて、以下の空欄に当てはまる語を記せ。

A: **ア** 域...高分子鎖の **イ** 運動が事実上凍結している時間域。

B: **ウ** 域...高分子鎖の **イ** 運動が局所的に起こり、応力が緩和し始める時間域。

C: **エ** 域...高分子鎖の **イ** 運動が活発に起こり、その形態は変化しているが、分子鎖同士の **オ** が疑似的な架橋として働くことで **カ** が発現し、 $E(t)$ がほぼ一定値を示す時間域。試料全体の **キ** が制限されている。

D: **キ** 域...高分子鎖の **ク** 運動により、分子鎖同士の **オ** が解消し、試料全体の **キ** が可能になる時間域。

(4) 図 1 から図 2 を得る際、120°C と 145°C のデータを、それぞれ長時間方向に 10^3 と 10^7 シフトした。WLF 式と呼ばれる、 a_T と温度 T との関係式、 $\log a_T = -[C_1(T - T_s)]/[C_2 + (T - T_s)]$ が成り立つと仮定し、110°C を基準温度 T_s とした時の WLF 式におけるパラメーター C_1 、 C_2 を求めよ。

(5) 基準温度が 145°C の時に得られるマスターカーブを、問(3)の各時間域が現れる時間に留意し、図 2 を参考になるべく正確に図示せよ。

(6) 図 1 で用いた高分子 **X** の 32 倍の分子量をもつ試料を用いて、同様の操作を行った。基準温度 110°C で得られるマスターカーブを、問(3)の各時間域が現れる時間に留意し、図 2 を参考になるべく正確に図示せよ。なお、最長緩和時間 τ_m と分子量 M の間には $\tau_m \propto M^{3.4}$ が成り立つとせよ。必要であれば、次の近似値を用いてもよい。 $2^{10} \approx 10^3$, $2^{17} \approx 10^5$, $2^{23} \approx 10^7$ 。

(7) 分子量が大きくなると問(6)のようにマスターカーブが変化する理由を、高分子の分子運動の観点から説明せよ。

(8) 問(3)の C の時間域における $E(t)$ の値 E_N と、未架橋高分子の 点間分子量 M_e の間には、 $E_N = 3\rho RT/M_e$ の関係がある (空欄には問(3)中の空欄 の語が入る。 ρ は試料の密度、 R は気体定数、 T は絶対温度)。高分子 **X** の M_e を、図 2 中の細線の矢印で示す E_N の値を用いて、有効数字 2 桁で算出せよ。なお、必要であれば次の値を用いよ。気体定数 $R = 8.3 \text{ (Pa} \cdot \text{m}^3 \text{)/(K} \cdot \text{mol)}$ 、高分子 **X** の $\rho = 1.20 \text{ g/cm}^3$ 。

(9) バネとダッシュポットを直列につないだマックスウェル模型について、時間 $t=0$ で一定の微小ひずみを与え、そのひずみを保ち続けたときの $E(t)$ の時間依存性は、以下のように求めることが出来る。空欄 (i)~(ix) に当てはまる数式を記せ。

弾性率 E のバネの応力 σ_1 とひずみ ε_1 の関係は、 $\sigma_1 = \text{(i)}$

粘性率 η のダッシュポットの応力 σ_2 とひずみ ε_2 の関係は、 $\sigma_2 = \text{(ii)}$

マックスウェル模型において、全体のひずみ ε と、各ひずみ ε_1 , ε_2 の間には、 $\varepsilon = \text{(iii)}$ の関係がある。

一方、全体にかかる応力 σ と、各応力 σ_1 , σ_2 の間には、 $\sigma = \text{(iv)}$ の関係がある。

(iii)式を時間 t で微分し、(i), (ii), (iv)の関係を用いると、 $d\varepsilon/dt = \text{(v)}$

(v)式をゼロとおき変形すると、 $d\sigma/\sigma = \text{(vi)}$

(vi)式の微分方程式を解き、 $t=0$ での ε はバネのひずみに等しいとすると、 $\ln(\sigma) = \text{(vii)}$

(vii)式から、 σ は t の関数として、 $\sigma = \text{(viii)}$

よって緩和弾性率の時間依存性は、 $E(t) = \text{(ix)}$

(10) 観測時間 $t = 1.0 \times 10^{-3} \text{ hr}$ で測定した $E(t)$ の温度依存性から求めたガラス転移温度と、 $t = 1.0 \text{ hr}$ で測定した $E(t)$ から求めたガラス転移温度とでは、どちらが高温になるか。また、その理由を高分子の分子運動の観点から説明せよ。なお、ガラス転移温度は $E(t)$ が $1.0 \times 10^9 \text{ Pa}$ になる温度とする。

(11) 非晶性高分子のガラス転移温度は、高分子の化学構造の影響を受ける。ポリメタクリル酸メチル (PMMA) の側鎖のメチルエステルのメチル基を別の原子団に置換し、以下の(a), (b)に示すような高分子を得るためには、それぞれどのような原子団が適切かを記すとともに、その理由を 100 字程度で説明せよ。ただし、そのような高分子が合成できるかどうかについては考慮しなくてもよい。

(a) PMMA よりもガラス転移温度の高い高分子

(b) PMMA よりもガラス転移温度の低い高分子