

問題5 高分子合成 解答例

出題意図

I

アニオン重合やラジカル重合の付加重合分野における、単量体の重合性、開始剤の性質、および基礎的な重合論を問いました。

II

開環重合分野における単量体の化学構造や重合反応機構の思考力を問いました。

III

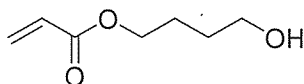
重縮合や重付加の逐次重合分野において、官能基の反応性や、高分子の化学構造の理解度を問いました。

IV

高分子反応の分野において、官能基化高分子の理解度や、高分子の分解生成物から原料の化学構造を推定する思考力を問いました。

I

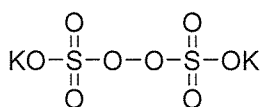
(1)



アニオン重合（付加重合）を進行させるためには、アニオン重合開始剤もしくは成長末端エノラートがモノマーのビニル基に選択的に反応する必要がある。このモノマーをアニオン重合させると、開始剤がモノマーのヒドロキシ基のプロトンと反応してしまうため、アニオン重合には適さない。

(2)

c)



乳化重合は一般に、水溶性の開始剤を水溶媒中で用い、乳化剤の存在下で油溶性のモノマーを重合させる方法である。a)と b)の開始剤の水溶性は低い、c)は水溶性が高いため乳化重合によく用いられる。

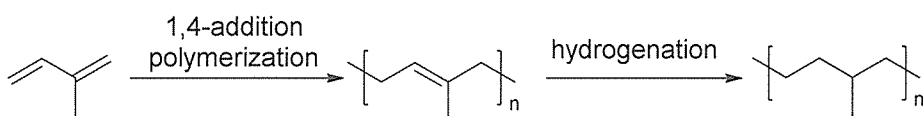
(3)

ギブスの自由エネルギー変化は $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ である。

重合は発熱反応であり ΔH は負である。重合反応に伴い分子数は減少するため ΔS も負であり、すなわち $-T\Delta S$ 項は正である。 $\Delta G=0$ となる温度が天井温度であり、温度が上昇すると $-T\Delta S$ が正に大きくなり、結果として ΔG が正となるため、重合が進行しない。

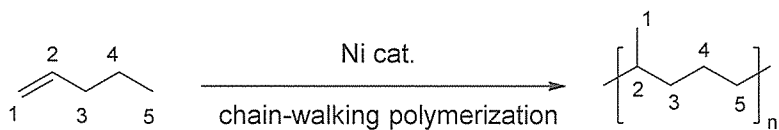
(4)

イソプレンの 1,4-付加重合を行い、その後主鎖の二重結合を水素化することにより合成することができる。



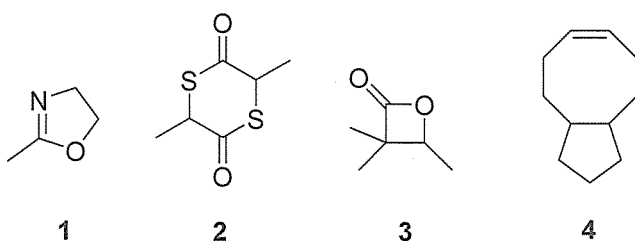
(別解)

1-ペンテンの Ni 触媒を用いた chain-walking 重合

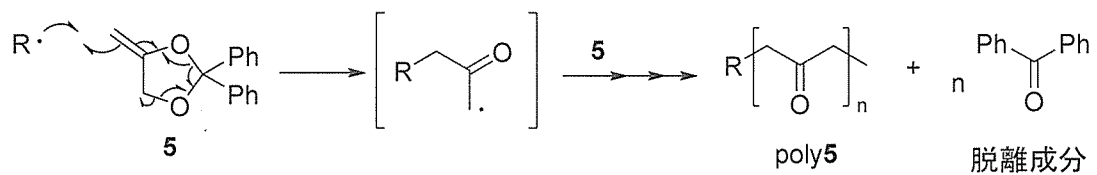


II

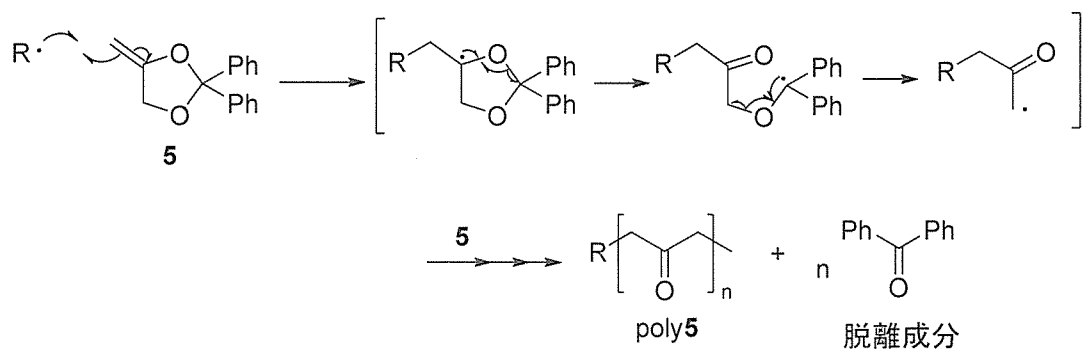
(1)



(2)

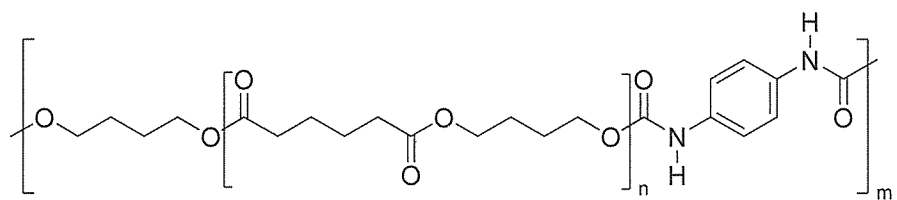


もしくは

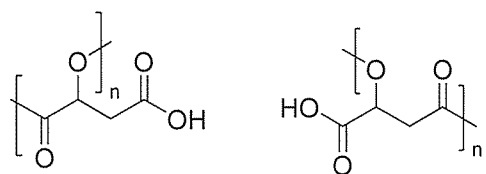


III

(1)

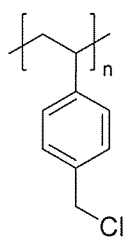


(2)

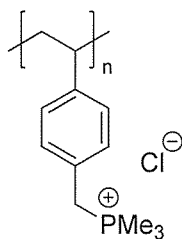


IV

(1)



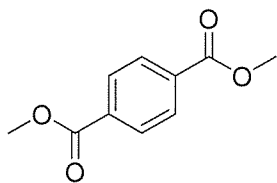
poly6



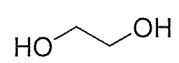
poly7

(2)

化合物 A : テレフタル酸ジメチル



化合物 B : エチレングリコール



問題 6 高分子物理化学の出題の意図

I 混合系高分子の熱力学として高分子溶液の相図を題材として，高分子溶液の性質，相分離機構，相図の見方について基本的なことを理解できているかを問いました．

II 高分子の結晶化について自由エネルギーの観点から，結晶核生成について問いました．

III 高分子の結晶の融点と高分子結晶サイズの影響について問いました．

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

(1) 臨界点

(2) スピノード分解機構

相分離は自発的に進行し、一定の大きさの濃度揺らぎが生じる。時間とともに揺らぎの振幅(濃度差)と大きさが成長する。

(3) 高分子濃厚相の濃度 0.72

高分子希薄相の濃度 0.20

(4) 高分子濃厚相と高分子希薄相は、相図より体積比は

濃厚相 : 希薄相 = 0.30 : 0.22 (15 : 11) となる。

従って、濃厚相の体積は $10 \text{ cm}^3 \times 15 / (15 + 11) = 5.76... = 5.8 \text{ cm}^3$

希薄相の体積は、差分を取って、 4.2 cm^3

(5) 高分子の濃厚相の体積は(4)より 5.76 cm^3 濃度は(3)より 0.72 なので

濃厚相中の高分子の質量は、 $5.76 \text{ cm}^3 \times 0.72 \times 1.2 \text{ g/cm}^3 = 4.98... \sim 5.0 \text{ g}$

(6) 臨界点は、高温側及び低濃度側へシフトする。

(7) θ (シータ) 温度

II

(ア) 半径 r 球状の結晶核ができたので、その体積分の変化量を考える

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g$$

(イ) 半径 r 球状の結晶核の表面積を考え、表面積が増大した分だけギブズエネルギーが上昇

$$4\pi r^2 \sigma$$

(ウ) 結晶核生成によりギブズエネルギー $G(r)$ は

$$G(r) = G_{\text{melt}} - \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g + 4\pi r^2 \sigma \quad (1)$$

(エ) $G(r)$ の極大値を与える半径を求めるため、式(1)を r で微分し、その値を 0 と置き、極大値を与える半径 r^* を求める

$$\frac{\partial G(r)}{\partial r} = -4\pi r^2 \Delta g + 8\pi r \sigma = 0$$

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta g}$$

(オ) (エ) で求めた半径 r^* を式(1)に代入して活性化エネルギー ΔG 計算すると

$$\Delta G = G(r^*) - G_{\text{melt}} = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta g)^2}$$

III

- (1) 結晶化温度によって結晶サイズが異なるため。一般に、平衡融点に近い温度で結晶化させるほど、結晶の厚み（分子鎖方向（c 軸））が増す。

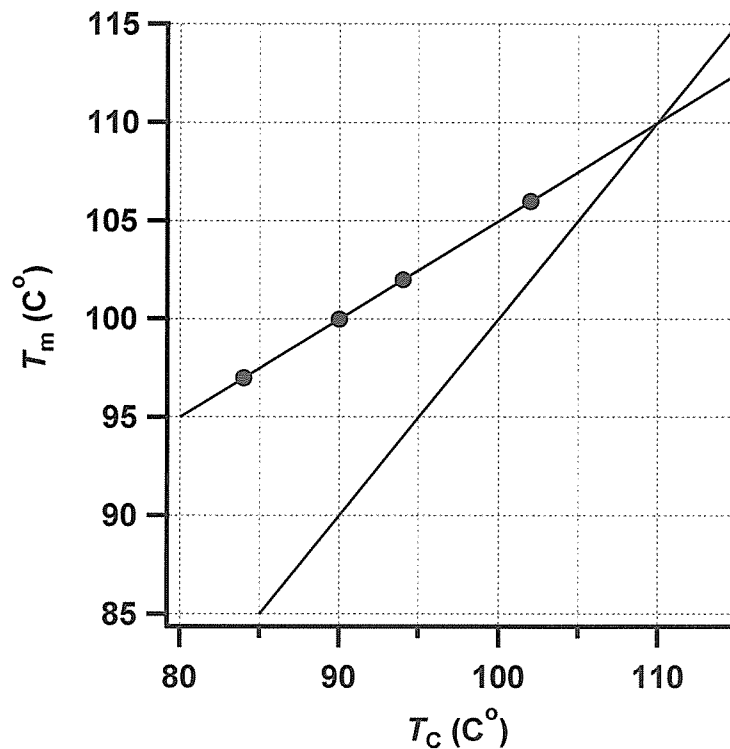


図. 結晶化温度と融点の関係

- (2) 結晶化温度に対して融点をプロット（Hoffman-Weeks プロット）すると上図のようになる。結晶化温度と融点を結ぶ直線関係（ $T_m = 0.5T_c + 55$ ）と直線 $T_m = T_c$ との交点から平衡融点が出る。従って、平衡融点 T_m^0 は 110°C
- (3) 結晶化度は $\Delta H_m / \Delta H_m^0 = 30/44 = 0.681.. = 0.68$ あるいは 68 (wt%)
- (4) 分岐構造は結晶には組み込まれないため、結晶サイズが小さくなると予想される。従って、融点は低下する傾向にある。

問題7 高分子材料物性

●出題意図

高分子材料の粘弾性的性質に関する出題です。高分子液体の応力緩和、粘弾性挙動における温度と時間の影響、温度－時間換算則、粘弾性挙動と高分子の運動性との関係、ガラス転移現象と高分子構造との関係についての各知識と、それを用いた思考力を問いました。

●解答例

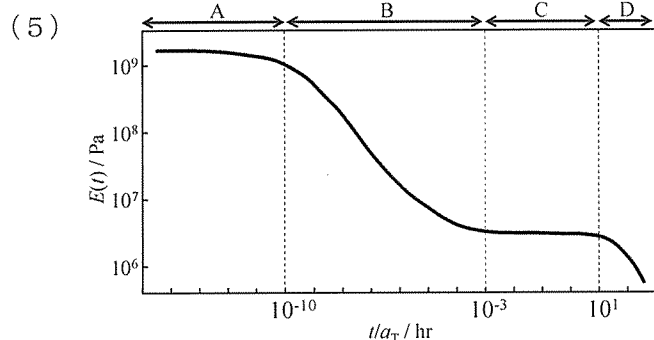
I

(1) あ：シフトファクター（移動因子） い：温度－時間換算

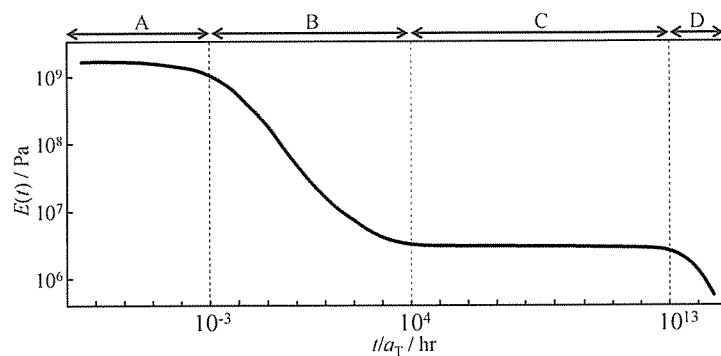
(2) $\varepsilon = (50.5 - 50.0)/50.0 = 0.01$, $1.0 \times 10^9 = (f / (5.0 \times 10^{-6})) / 0.01 \quad \therefore f = 50 \text{ N}$

(3) ア：ガラス イ：セグメント（ミクロブラウン） ウ：ガラス転移
エ：ゴム状平坦 オ：絡み合い カ：ゴム弾性 キ：流動
ク：レプテーション

(4) $-3 = -C_1 \cdot 10 / (C_2 + 10)$, $-7 = -C_1 \cdot 35 / (C_2 + 35) \quad \therefore C_1 = 15, C_2 = 40 \text{ K}$



(6) $(32M)^{3.4} = (2^5)^{3.4} M^{3.4} = 2^{17} M^{3.4} \approx 10^5 M^{3.4}$ によって、 τ_m は 10^5 長時間側にシフトする。一方、ガラス域やガラス転移域には変化がない。



(7) 高分子の高分子量化により、高分子鎖一本あたりに存在する絡み合い点が増える。流動域が出現するためには、すべての絡み合い点を解消する必要があるため、その分流動域が長時間側にシフトする。一方、ガラス転移は局所的なセグメント運動に拠るので、高分子の分子量には影響を受けない。

(8) $E_N = 3\rho RT/M_e$ の関係式を使うと, $M_e = 3 \cdot 1.2 \cdot 10^6 \cdot 8.3 \cdot (273 + 110) / (3.0 \cdot 10^6) \therefore M_e = 3.8 \cdot 10^3$

(9) (i) $\sigma_1 = \boxed{E\varepsilon_1}$

(ii) $\sigma_2 = \boxed{\eta d\varepsilon_2/dt}$

(iii) $\varepsilon = \boxed{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}$

(iv) $\sigma = \boxed{\sigma_1 = \sigma_2}$

(v) $d\varepsilon/dt = \boxed{(1/E)d\sigma/dt + \sigma/\eta}$

(vi) $d\sigma/dt = \boxed{-d\sigma/(\eta/E)}$

(vii) $\ln(\sigma) = \boxed{-t/(\eta/E) + \ln(E\varepsilon)}$

(viii) $\sigma = \boxed{E\varepsilon \exp[-t/(\eta/E)]}$

(ix) $E(t) = \boxed{E \exp[-t/(\eta/E)]}$

(10) ガラス転移は, 高分子鎖のセグメント運動が凍結・開始する現象なので, 観測する時間スケールが短いと, 同じ温度でもセグメント運動がまだ凍結しているかのように振る舞う。よって, 時間スケールの短い $t = 1.0 \times 10^{-3}$ hr で観測する方が, ガラス転移温度は高温になる。

(11) (a) PMMA よりもガラス転移温度の高い高分子

例えば、「メチル基よりもかさ高い置換基（例えばアダマンチル基）とすることで, 主鎖の共有結合周りの内部回転が起こりにくくなり, より高温にしないとセグメント運動の凍結が解除されず, ガラス転移温度が高くなる。」など。

(b) PMMA よりもガラス転移温度の低い高分子

例えば、「メチル基よりも柔軟な置換基（例えば n-ヘキシル基）とすることで, 運動性の高い側鎖が可塑剤のように働き, セグメント運動を起こしやすくするため, ガラス転移温度が低くなる。」など。