

問題 4 高分子合成

(出題意図：高分子の特性解析、アニオン重合、および高分子反応に関する設問です。)

(1) ア 浸透圧 イ 光散乱 ウ 超遠心

(2) $\eta_{sp} = (t - t_0) / t_0$

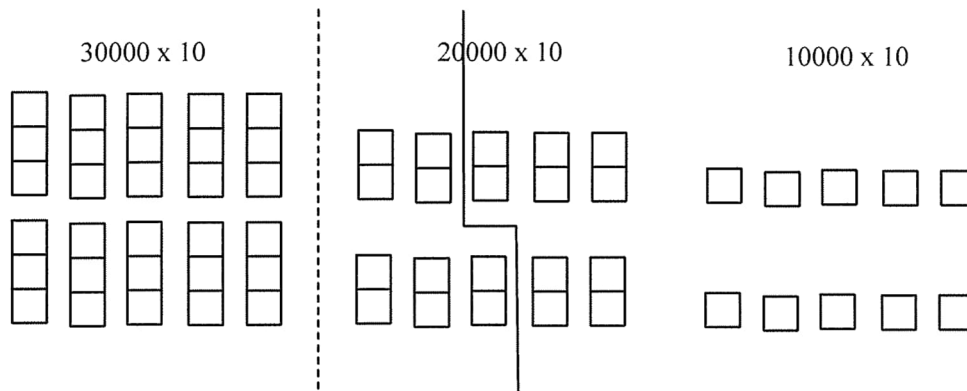
(3) 極限粘度数 (固有粘度)

(4) $4.2 = 0.07 \times M^{1/2}$

$$M^{1/2} = 4.2 / 0.07 = 60.0$$

$$M = 3600.00$$

(5)



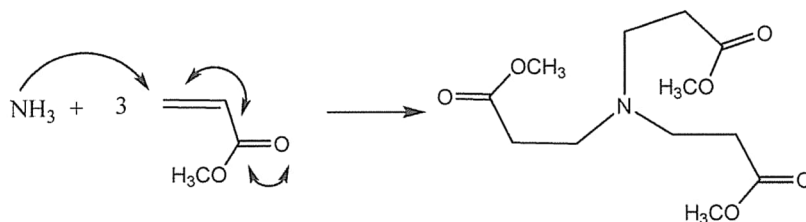
$$M_n = (30000 \times 10 + 20000 \times 10 + 10000 \times 10) \div 30 = 20,000$$

$$M_w = (30000^2 \times 10 + 20000^2 \times 10 + 10000^2 \times 10) \div (30000 \times 10 + 20000 \times 10 + 10000 \times 10) = 23,333$$

(6) エ アニオン オ グリニャール

(7) 鶴田禎二 先生

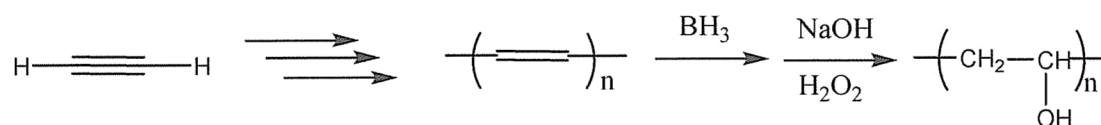
(8)



(9) 6本

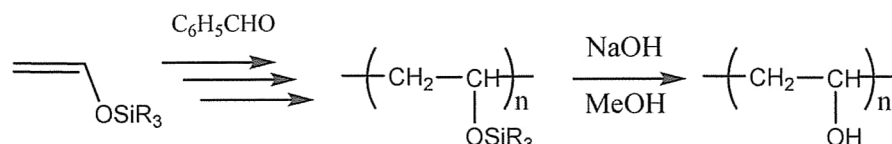
(10) 例) MALDI-TOF マススペクトルにより、枝の数が揃っているかがわかるが、定量性に乏しい。

(11) 例)



(12) 例) ヒドロホウ素化などの反応により化学変換する際、頭－頭・頭－尾などの結合様式を制御することができない。

(13) 例えば、ビニルシリルエーテルのグループ転スファア重合など



問題5 高分子物理化学

出題意図

I 高分子の理想鎖と実在鎖において、排除体積効果の思考力に関して問いました。

II 高分子化合物における表面張力が関与する現象についての思考力を問いました。

III 高分子化合物の融点に関して基礎的な理解度や、応用力を問いました。

I (1) 末端間ベクトルは

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^N \mathbf{b}_i$$

平均二乗末端間距離は

$$\langle R^2 \rangle = \langle (\sum_{i=1}^N \mathbf{b}_i)^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{b}_i^2 \rangle + 2 \sum_{i < j}^N \langle \mathbf{b}_i \cdot \mathbf{b}_j \rangle$$

理想鎖では各ステップの向きは無相関なので、

$$\langle \mathbf{b}_i \cdot \mathbf{b}_j \rangle = 0 \quad (i \neq j)$$

$$\langle R^2 \rangle = Nb^2$$

したがって理想鎖の平均二乗末端間距離の平方根 $R = \sqrt{\langle R^2 \rangle} = bN^{1/2}$

(2)

$$\frac{\partial F}{\partial R} = 0 \quad \text{より} \quad \frac{\partial}{\partial R} \left(\frac{R^2}{Nb^2} + \frac{vN^2}{R^3} \right) = 0 \quad \text{なので} \quad \frac{2R}{Nb^2} - \frac{3vN^2}{R^4} = 0$$

したがって

$$\frac{2R}{Nb^2} = \frac{3vN^2}{R^4} \quad \text{となり} \quad R^5 = \frac{3vb^2N^3}{2}$$

よって

$$R = \left(\frac{3vb^2}{2} \right)^{1/5} N^{3/5}$$

(3) ア：排除体積 イ：膨張 ウ：大きく

(4) (a) $R/R_0 = N^{3/5-1/2} = N^{1/10}$ (b) θ 状態 (c) 貧溶媒中の高分子であり、モノマー単位
どうしが引き合って凝集するため、理想鎖よりも小さく収縮する。

問題 5 高分子物理化学

II (1)

$$\pi a \gamma \cos \theta = \pi \left(\frac{a}{2}\right)^2 h \rho g$$

$$\cos \theta = \frac{ah\rho g}{4\gamma}$$

(2)

$$(a) \cos \theta = 4 \times 9.8 / 72.8 = 0.54 \quad \theta = 57^\circ$$

$$(b) h = 72.8 \times (-0.44) / 9.8 = -3.3 \text{ mm} \quad 3.3 \text{ mm 低下する}$$

(3) 体積保存：

$$\frac{4}{3}\pi R^3 = 27 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3$$

$$R^3 = 27r^3 \Rightarrow r = \frac{R}{3}$$

$$\text{初期表面積：} \quad A_i = 4\pi R^2$$

$$\text{分裂後：} \quad A_f = 27 \cdot 4\pi \left(\frac{R}{3}\right)^2 = 12\pi R^2$$

$$\text{増加分：} \quad \Delta A = 8\pi R^2$$

$$\text{必要エネルギー：} \quad \Delta E = 8\pi \gamma R^2$$

(4) 表面張力が温度上昇で減少するのは、熱運動増加により分子間凝集力が弱まるためである。

低分子液体： 温度依存性が大きく、ほぼ直線的に減少する。

高分子液体： 高分子では長い分子鎖の絡み合いなどで分子運動が拘束されるため、高温でも熱運動の変化は小さく、温度依存性がほとんど無くなる。

III (1) ア：アタクチック、イ：例)アイソタクチック、ウ：徐冷、エ：低く、オ：ナイロン6、カ：ナイロン46

(2) アミド基間の強い水素結合により分子間相互作用が大きく、結晶が安定化されるため。

(3) ナイロン46の方がアミド基間の水素結合の数密度が大きいため。

ナイロン6: $[-NH-(CH_2)_5-CO-]_n$ ナイロン46: $[-NH-(CH_2)_4-NH-CO-(CH_2)_4-CO-]_n$

(4) PS > PET > PP > PDMS

問題 6 高分子材料物性

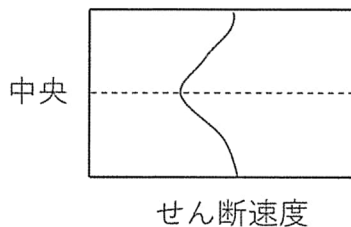
出題意図

- I II 材料の変形にともなう応力とひずみの基礎的な知識、粘弾性の力学模型や非線形粘弾性現象に関する設問です。
- III 高分子材料のガラス転移と結晶性と力学物性に関する設問です。
- IV 高分子材料の分子構造と力学物性、粘弾性に関する設問です。

解答例

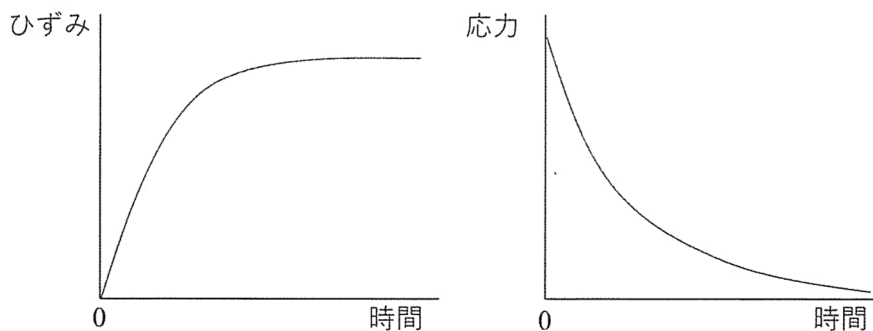
I

- (1) あ $\frac{\Delta L}{L}$ い $\ln\left(\frac{L+\Delta L}{L}\right)$ う $\frac{f}{S}$ え $\frac{f L}{S \Delta L}$ お $\frac{1}{2}$ か $S \frac{L}{L+\Delta L}$ き $\frac{f L+\Delta L}{S L}$
く $\frac{\Delta a}{a}$ け $\frac{f}{a^2}$ こ $\frac{f}{a \Delta a}$ さ $\frac{v}{a}$ し $\frac{f}{av}$
- (2) 架橋ゴム、エラストマー (ガラス状、固体状態の高分子材料は×)
- (3)



II

- (1) ① フォークト模型 ② マクスウェル模型



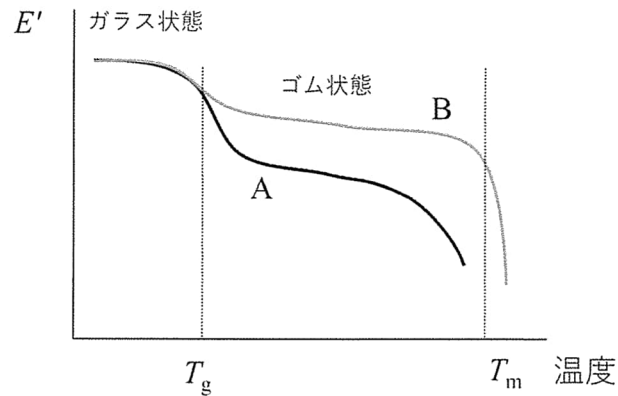
- (2) 粘度 = 10^7 Pa s
- (3) ワイゼンベルグ効果 (法線応力効果)

高分子溶液の中で棒の回転を行うと、剪断流によって法線応力が発生し、溶液が棒に沿ってせり上がってくるため。

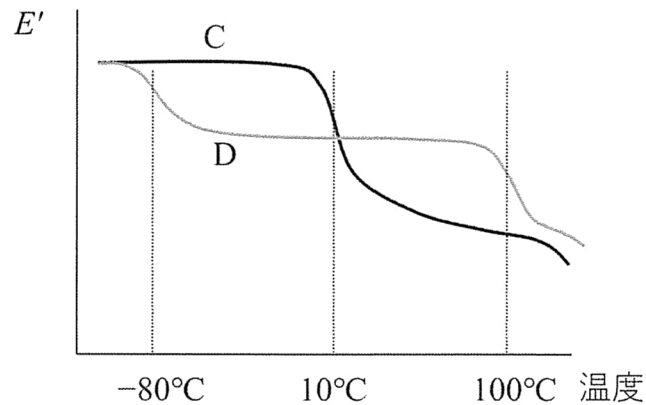
問題6 高分子材料物性

III

- (1) 分子量が小さくなると運動性が高い高分子鎖の末端の数が増加するため、 T_g は低下する。
- (2) 周波数が高くなると、対応する緩和時間が短くなり、大きな運動性が必要となるため、 T_g は高温側にシフトする。
- (3)



(4)



IV

- (1) 誤： ～ガラス転移温度以上の高温で溶融するため、成形加工が可能である。
→ ～ガラス転移温度以上の高温で溶融せず、成形加工はできない。
- (2) 誤： ボルツマンの重ね合わせの原理 → 時間－温度換算則
- (3) 誤： ～熱膨張係数が小さい。 → ～熱膨張係数が大きい。
- (4) 誤： 脆性破壊 → 延性破壊