

2022 年度（令和 4 年度）大学院工学研究科（博士前期課程）

専門試験問題

（生命・応用化学系プログラム ソフトマテリアル）

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 |

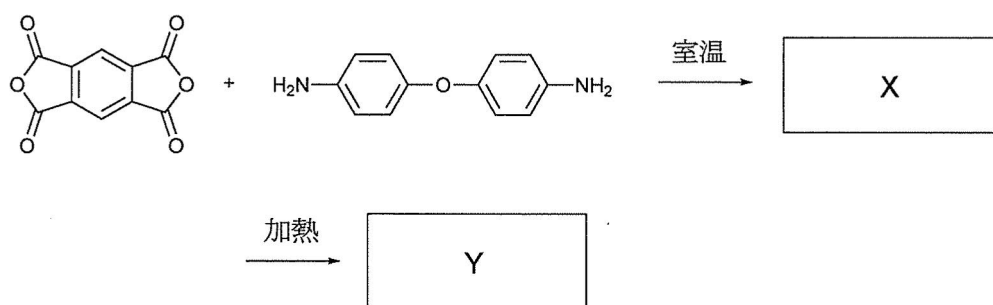
4. 監督者の指示に従って、問題番号、志望プログラム及び受験番号を 3 枚の解答用紙の該当欄に必ず記入してください。
5. 計算用紙は、問題冊子の白紙ページを利用してください。
6. 解答用紙の裏にも解答を記入する場合には、表と上下を逆にして記入してください。
7. 机の上には、受験票、黒の鉛筆・シャープペンシル、消しゴム、鉛筆削り及び時計（計時機能だけのもの）以外の物を置くことはできません。
8. コンパス及び定規等は、使用できません。
9. 時計のアラーム（計時機能以外の機能を含む。）は、使用しないでください。
10. スマートフォン、携帯電話、ウェアラブル端末等の音の出る機器を全て机の上に出し、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。

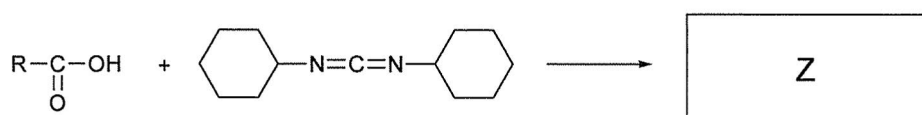
I 次の(1)～(5)の問いについて答えよ。

カルボニル(C=O)基は、高分子合成にとって最も重要な官能基のひとつである。ジカルボン酸とジオールからポリエステルを合成する際は、カルボニル基の反応性を上げるために[A]を触媒として加え^①加熱することが多い。一方、カルボン酸無水物はカルボン酸と比べて高い反応性を示すため、耐熱性高分子として知られる^②ポリイミドが二段階法により合成される。また、カルボジイミド誘導体により^③カルボン酸を活性化し、続く[B]との反応でアミド(ペプチド)結合を作る反応も高分子合成に応用できる。カルボジイミドと同様に、^④イソシアナートは高い反応性を示し、ジイソシアナートとジオールからポリ[C]が合成される。この際、反応系に水が存在すると、[D]ガスが発生することから多孔性材料が得られる。

- (1) [A]から[D]に当てはまる語句を書け。
- (2) 下線①について、縮合反応で副生する水を加熱して系外に除く必要性を説明せよ。
- (3) 下線②について、ポリイミドを合成する次式のXとYの構造式を書け。



- (4) 下線③について、次式で生成する活性エステルZの構造式を書け。



- (5) 下線④について、イソシアナートの構造を書き、反応性が高い理由を説明せよ。

II 次の(1)～(5)の問いについて答えよ。

ビニルモノマーの付加重合では、副反応や結合様式により構造欠陥が生じる。酢酸ビニルのラジカル重合では、^①ポリマー側鎖にあるメチル基が連鎖移動反応(枝分かれ)を起こすことがある。また、ポリ酢酸ビニルの主鎖には、^②頭・頭(あるいは尾・尾)構造が含まれることがわかっている。重合中の副反応は、生長末端の反応性をコントロールすることで抑制可能である(リビング重合)。メタクリル酸メチルの室温付近におけるリビング重合が[A]らにより発見され、^③グループトランスファー重合と名

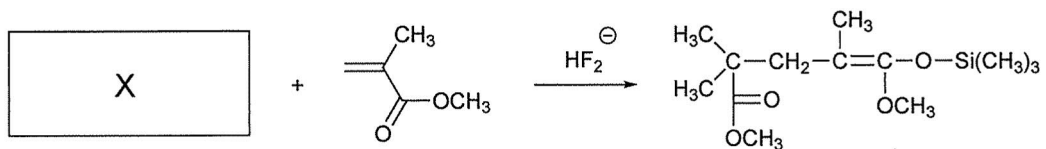
付けられた。一方、カチオン重合性を示すビニルエーテルは、開始剤としてヨウ化水素を用い、生長末端を活性化する触媒として **B** を加えると、^④理論値に近い分子量のリビングポリマーを得ることができる。

(1) **A** と **B** に当てはまる語句を書け。

(2) 下線①について、ポリ酢酸ビニルからポリビニルアルコールへの変換により枝分かれの存在を確認できる。反応式を示し、この理由を説明せよ。

(3) 下線②について、4つの酢酸ビニルモノマーがつながった頭・頭(あるいは尾・尾)構造を含む構造を書け。このような結合様式の違いは、ポリビニルアルコールに誘導したのち、高分子反応することで確認できる。どのような反応が考えられるか述べてよ。

(4) 下線③について、次式はグルーフトランスファー重合の開始反応を示している。開始剤 X の構造式を書け。また、触媒として加える HF₂⁻アニオンの役割を述べよ。



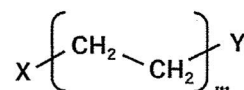
(5) 下線④について、[モノマー濃度] / [開始剤濃度] を 100 の条件でイソブチルビニルエーテルの重合を行い、モノマーが完全に消費されたのちに、ナトリウムメトキシドで重合を停止させた。生成するポリマーの理論分子量を算出せよ。なお、各元素の原子量は次の値を用いよ。 H : 1.0 C : 12 O : 16

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。

I 高分子の物性を理解するには、まず1本の高分子鎖の形と大きさを理解しておく必要がある。これらを議論するには、統計学的な概念を必要とする。高分子鎖の広がりを表す平均二乗両端間距離 $\langle R^2 \rangle$ は、原子と原子を繋ぐ結合長 b 、結合数 n (n は十分に大きい)、結合角などを用いて表すことができる。

次の(1)～(5)の問いについて答えよ。計算問題は解答に至る導出過程も記すこと。

(1) 分子量 1.4×10^5 の直鎖状ポリエチレン (右図: 元素 X, Y は考えない) の熔融状態 (非摂動鎖とする) において、鎖が自由連結鎖モデル (結合角に束縛なし) であるとしたとき、平均二乗両端間距離 (末端の炭素間距離) の平方根 $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ を計算せよ。ただし、炭素と炭素の結合長を 0.15 nm とする。計算に際して、元素 X, Y は無視して考えよ。



(2) 自由連結鎖よりも実在的なモデルとして、自由回転鎖モデルがある。分子量 1.4×10^5 の直鎖状ポリエチレンにおいて、結合角 $\angle \text{C}-\text{C}-\text{C}$ を 120° と仮定したときの自由回転鎖の $\langle R^2 \rangle$ を計算せよ。問(1)と同様に、元素 X, Y は無視して考えよ。

(3) 自由連結鎖モデルで得られる高分子鎖の $\langle R^2 \rangle$ に対して、様々な束縛を考慮した高分子鎖 (モデルあるいは実在鎖) の $\langle R^2 \rangle$ の比を一般に何とよぶかを記せ。

(4) 実在鎖の結合角 $\angle \text{C}-\text{C}-\text{C}$ は、 sp^3 混成軌道に対応する正四面体構造に近い。このときの $\langle R^2 \rangle$ を、結合角 120° と仮定した問(2)の $\langle R^2 \rangle$ と比べ、その大小関係について述べよ。

(5) 重合度 (十分に大きい) が等しいポリエチレンとポリスチレンの熔融状態の $\langle R^2 \rangle$ を比較すると、ポリスチレンの $\langle R^2 \rangle$ の方が大きいことが実験的に確かめられている。より実在鎖に近い独立回転モデル (内部回転角としてトランス (t), ゴーシュ (g^+ と g^-) の三状態しかとれないという束縛条件を課したモデル) を用いてポリスチレンの $\langle R^2 \rangle$ が大きい理由を説明せよ。なお、両高分子鎖は非摂動鎖とし、両高分子鎖の C-C 結合長および結合角 $\angle \text{C}-\text{C}-\text{C}$ は一定で同じ値をとるものとする。

II 高分子鎖の結合数 n が十分に大きく、両端間距離 R について $R \ll nb$ であるならば、両端間距離ベクトル \mathbf{R} の分布関数 $P(\mathbf{R})$ は次式で表される。(b は結合長, T は絶対温度)

$$P(\mathbf{R}) = \left(\frac{3}{2\pi nb^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{3R^2}{2nb^2} \right)$$

このような高分子鎖モデルを (ア) 鎖とよぶ。一定温度 T で両端間距離を R から微小量 $R + dR$ ままで引き伸ばしたとき、両端間に働く張力を f とすると、(ア) 鎖は $f dR$ だけ仕事を外部から受け、その分だけ自由エネルギーが (イ) する。この自由エネルギー変化は、主として (ア) 鎖のエントロピーの (ウ) をもたらし、そのエントロピー変化の絶対量 dS を、分布関数 $P(\mathbf{R})$ を用いて次式で近似する (k_B はボルツマン定数、 Z は定数)。

$$dS = -k_B \left\{ \frac{d [\ln\{ZP(R)\}]}{dR} \right\} dR$$

この関係式から得られる自由エネルギー変化量が $f dR$ と等しいと置くことで、張力 f と両端間距離 R の関係が導かれる。この結果より、(ア)鎖の張力 f は両端間距離 R に(エ)し、(オ)の法則が成立していることが分かる。また、張力 f は温度 T に(カ)し、高温ほど張力 f が(キ)なる。張力 f が一定の場合は、温度の上昇に伴い、両端間距離は(ク)。このような(ア)鎖が呈する張力をエントロピー弾性と呼ぶ。

次の(1)～(2)の問いについて答えよ。

- (1) 張力 f と両端間距離 R の関係式を導出せよ。解答に至る導出過程も記すこと。
- (2) (ア)～(ク)に適切な語句を入れよ。

III 屈曲性高分子溶液の浸透圧 Π は、格子理論(Flory-Huggins 格子モデル)によると、気体定数 R 、絶対温度 T 、溶媒(格子1室)のモル体積 V_1 、高分子の体積分率 ϕ_2 、高分子のセグメント数 P 、Flory-Huggins 相互作用パラメーター χ を用いて次式で表される。

$$\frac{\Pi}{RT} = -\frac{1}{V_1} \left\{ \ln(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{1}{P}\right) \phi_2 + \chi \phi_2^2 \right\}$$

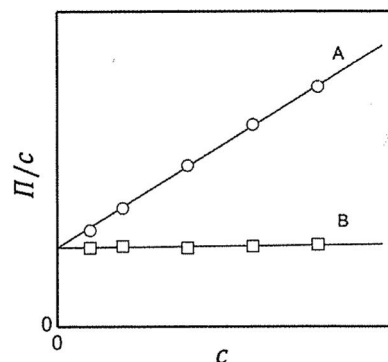
一方、有限の溶質濃度 c (質量濃度)では浸透圧は濃度に関する展開式として次式で表される。

$$\frac{\Pi}{cRT} = \frac{1}{M} + A_2 c + \dots$$

ただし、 M を高分子のモル質量、 A_2 は第二ビリアル係数とする。

次の(1)～(5)の問いについて答えよ。

- (1) 溶液中の高分子のモル数を n_2 、溶液の体積を V とする。
このとき、溶液中の高分子について
(ア) 質量濃度 c を n_2 、 M 、 V を用いて表せ。
(イ) 体積分率 ϕ_2 を n_2 、 V 、 V_1 、 P を用いて表せ。



- (2) 第二ビリアル係数 A_2 を χ 、 M 、 V_1 、 P を用いて表せ。解答に至る導出過程も記すこと。
- (3) 高分子溶液において第二ビリアル係数は何を意味する指標であることを記せ。
- (4) 右上図は、ある合成高分子の溶液A、Bにおける濃度 c と浸透圧 Π の関係を示した図である。
(ア) $c \rightarrow 0$ で得られる縦軸の切片から得られる分子量はどのような平均値になるかを答えよ。
(イ) 溶媒が良溶媒であるのは、どちらの溶液(A、B)かを選べ。
(ウ) アタクチックポリスチレンのシクロヘキサン溶液の場合、 40°C で測定した結果はどちらの曲線(A、B)のようになるかを選べ。
- (5) 浸透圧法による分子量測定における長所と短所について記述せよ。

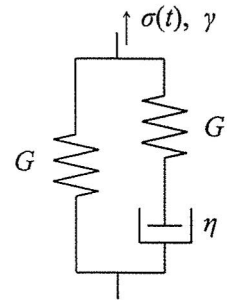
問題7 高分子材料物性 設問すべてについて解答すること。

I 以下の文章を読み、次の(1)～(4)の問いについて答えよ。

高分子のように、固体的な性質(弾性)と液体的な性質(粘性)を合わせ持つ材料は、ア と呼ばれる。ア の力学応答を説明する最も単純な模型として、弾性を表すバネと粘性を表すダッシュポットをイ につなげた Maxwell 模型や、ウ につなげた Voigt 模型が知られている。

Maxwell 模型のバネの弾性率を G 、ダッシュポットの粘性係数(粘度)を η とし、時刻 0 でひずみ γ を加えた場合の応力 σ の時間 t 変化を考える。まず、模型全体のひずみ γ と、バネとダッシュポットのひずみ(それぞれ γ_s, γ_l) の関係はエ と表せる。また模型全体に加わる応力 σ と、バネとダッシュポットに加わる応力(それぞれ σ_s, σ_l) の関係はオ となる。バネの応力 σ_s とひずみ γ_s の関係はカ、ダッシュポットの応力 σ_l とひずみ γ_l の関係はキ である。エ を時間微分した式にオ、カ、キ を適用すると、応力 σ と時間 t に関する微分方程式ク が得られる。この微分方程式を解き、 γ は一定、緩和時間 $\tau = \eta/G$ とおくと、Maxwell 模型の応力緩和の式 $\sigma(t) = \text{ク}$ が得られる。

- (1) 空欄ア～ウにあてはまる語を答えよ。
- (2) 空欄エ～ケにあてはまる数式を、文章中の記号を用いて答えよ。
- (3) 右図のように Maxwell 模型と同じ弾性率 G のバネを追加した場合、どのような応力緩和の式が得られるか。数式を答えよ。
- (4) Maxwell 模型と問(3)の模型の2つの式について、応力と時間の関係をグラフ上に描け。ただし、縦軸を $\sigma(t)/\sigma(t=0)$ 、横軸を時間 t/τ とし、比較のため、2つの曲線を同じグラフ上に描くこと。



II 以下の文章を読み、次の(1)～(5)の問いについて答えよ。

エラストマーは高分子鎖が網目状につながった構造を持ち、変形させても元の形状に戻る。エラストマーは大きく2種類に分けられ、ポリイソプレンやポリブタジエンなどに加硫して得られる高分子鎖間に化学架橋を持ったア エラストマーと、スチレン-ブタジエンブロック共重合体などの化学架橋を持たないイ エラストマーが存在する。2種類のエラストマーの大きな違いは高温での流動性であり、イ エラストマーは再成形性に優れる。これは、イ エラストマーの網目が物理架橋によって形成されているためである。例えば、スチレン-ブタジエンブロック共重合体では、スチレン成分がウ セグメント、ブタジエン成分がエ セグメントとなる。どちらのエラストマーも、ゴム状態での引張弾性率 (E_N) は架橋点間分子量 (M_c) で決まる。

こんにゃくやコンタクトレンズなどの高分子ゲルは、溶媒中の高分子鎖同士が架橋され、網目のような構造を形成することで生成される。通常、ゲルが吸収できる溶媒量には限界があり、最も溶媒を含んだ状態を平衡膨潤状態とよぶ。平衡膨潤現象は、Flory-Huggins 理論の混合の自由エネルギー変化に、膨潤に伴うオ エネルギー変化を加えることで説明できる。また、ゲルは網目の存在により変形させても元に戻るため、エラストマーのような力学的性質を示す。

- (1) 空欄 ~ にあてはまる語を答えよ。
- (2) 縦方向の長さが 10 cm, 断面が一辺 2.0 cm の正方形のエラストマーに 500 g の重りをつり下げたところ, 長さが 20 cm に引き伸ばされた。この時, 縦方向にかかる真応力 (Pa) を計算し, 3 桁目を四捨五入して有効数字 2 桁で答えよ。ただし, エラストマーのポアソン比は 0.5 とし, 重力加速度は 9.8 m/s^2 とする。
- (3) 下線部①について, 化学架橋と異なり, 物理架橋は温度変化で架橋構造が可逆的に崩壊と形成を繰り返す。スチレン-ブタジエンブロック共重合体の場合, どちらの成分のどのような熱的性質が物理架橋の役割を担っているか, 2 行以内で答えよ。
- (4) 下線部②について, エラストマーの引張弾性率 (E_N) は M_c , 密度 ρ , 気体定数 R , 絶対温度 T を用いて, 以下の式で表すことができる。

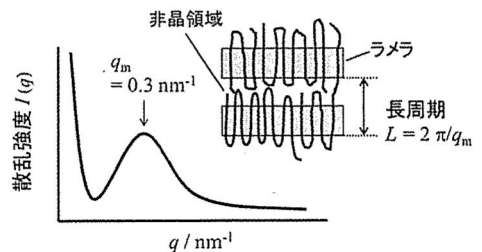
$$E_N = \frac{3\rho RT}{M_c}$$

300 K におけるポリイソプレンゴムの E_N が 0.10 MPa である時, M_c の値を計算し, 有効数字 2 桁で答えよ。ただし, $\rho = 0.90 \text{ g/cm}^3$, 気体定数 $R = 8.3 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$ を用いよ。

- (5) エラストマーであるポリイソプレンゴムと, エラストマーであるスチレン-ブタジエンブロック共重合体の引張弾性率 (E) の温度依存性を図示せよ。縦軸 (弾性率), 横軸 (温度) の数値は不要であるが, 各温度における熱的状態 (ガラス, 結晶, ゴム, 流動など) がわかるように説明を加えること。

III ポリエチレンの結晶化や構造について, 次の (1) ~ (3) の問いについて答えよ。

- (1) あるポリエチレンの結晶化度を求めるために, 示差走査熱量測定 (DSC) を行ったところ, 結晶の融解熱 ΔH_f が 115 J/g と得られた。完全結晶化した際の融解熱を 288 J/g とする時, このポリエチレンの結晶化度を計算し, 有効数字 2 桁で答えよ。
- (2) 問 (1) のポリエチレンの小角 X 線散乱 (SAXS) 測定の結果, 右図のデータが得られた。図中のように散乱ベクトル q のピーク q_m から結晶構造の長周期 L が求められる。ポリエチレン試料は十分に結晶化しているとして, 問 (1) の結果を用いてこの結晶のラメラ厚みを計算し, 有効数字 2 桁で答えよ。ただし, 結晶領域と非晶領域の密度は等しいとせよ。
- (3) ラメラ厚み l と融点 T_m の関係は次の Gibbs-Thomson の式で与えられる。



$$T_m(l) = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta h_f l} \right)$$

ここで, T_m^0 は完全結晶時の融点, σ_e はラメラ結晶の折り畳み面の表面自由エネルギー, Δh_f は単位体積あたりの結晶の融解熱である。この式を踏まえて, DSC や SAXS 測定の結果から T_m^0 を決定する場合, どのようなプロットを行えばよいか, グラフを描いて示せ。