

2023 年度（令和 5 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

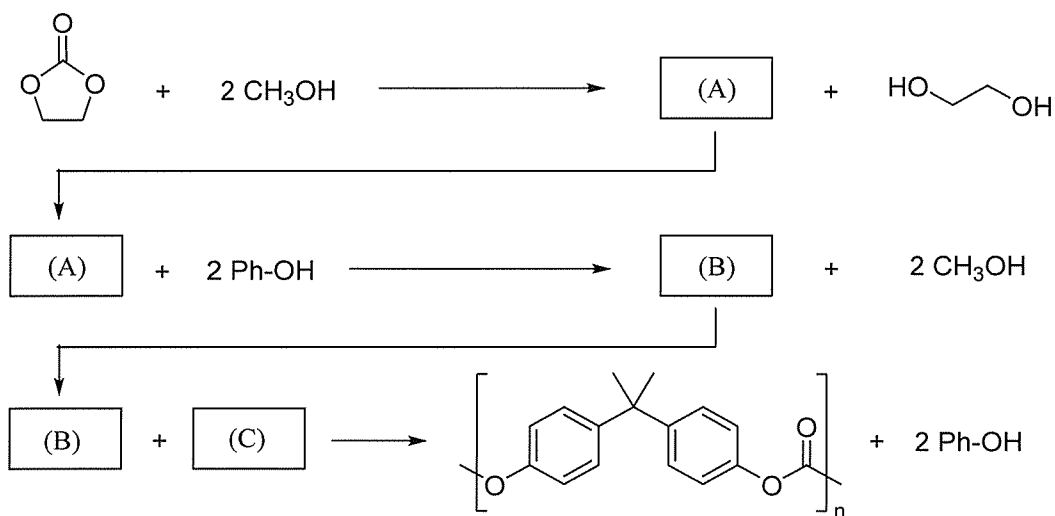
1. 試験開始の指示があるまで、この問題冊子を開いてはいけません。
2. 問題は、1 ページから 6 ページまであります。解答用紙は、3 枚あります。ページの脱落等に気付いたときは、手をあげて監督者に知らせてください。
3. 下記表の問題を全て解答してください。1 題につき解答用紙 1 枚を使用して解答してください。解答用紙の追加配付はありません。

| 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 縮合系高分子の合成に関して、次の(1)～(3)の問いについて答えよ。



(1) (A), (B), (C)に当てはまる化学構造を書け。なお、Ph はフェニル基を示している。

(2) この合成法は、ポリカーボネートの一般的な合成法に比べて利点がある。その利点について簡単に説明せよ。

(3) (C)の二ナトリウム塩とテレフタル酸ジクロリドとの界面重縮合により得られるポリマーの化学構造を書け。

II ラジカル重合に関して、次の(1)～(4)の問いについて答えよ。

(1) 過酸化ベンゾイル(BPO)と2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)は熱分解によりラジカルが生じる。これらの反応スキームをそれぞれ示せ。

(2) AIBNはBPOに比べてラジカル重合の開始剤効率が低い。この理由をAIBNより生じるラジカルの反応を一つあげて説明せよ。

(3) AIBNを開始剤に用いたラジカル重合を60℃と70℃で行ったとき、モノマーの消費速度が速い方はどちらの温度かを答えよ。また、得られる高分子の分子量が低くなる方はどちらの温度かを答えよ。さらに、各々の理由を説明せよ。なお、解重合は無視できるものとする。

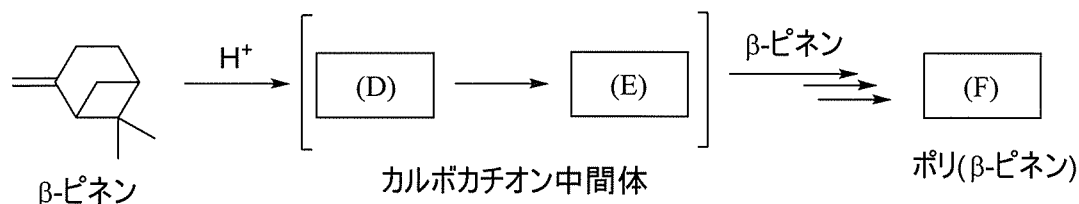
(4) ラジカル重合を無溶媒で行うと、重合後期に系の粘度が増加する。このときに、重合速度が増大するゲル効果が観察される理由を説明せよ。

III 天然物由来の高分子に関して、次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

(1) ポリイソプレンには4つの異性体がある。その化学構造をすべて書け。なお、頭一尾結合の違いは4つの異性体の中を含めない。

(2) (1)の4つの異性体の中で、ゴムの木の樹液に含まれる主成分はどれか。物質名で答えよ。また、これにゴム弾性を与えるために必要な試薬と反応について簡単に説明せよ。

(3)  $\beta$ -ピネンは植物由来のモノテルペン的一种であり、そのカチオン開環重合はカルボカチオンの異性化を経て進行する。、、に当てはまる化学構造を書け。



IV 高分子のキャラクタリゼーションに関して、次の(1)、(2)の問いについて答えよ。

未知の高分子 X に対して解析を行ったところ、次の(a)～(c)の結果が得られた。必要であれば、次の値を用いよ。 原子量 H : 1.0 C : 12 Na : 23

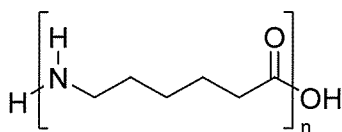
(a) 元素分析測定から炭素と水素のみからなることが分かった。

(b)  $^1\text{H}$  NMR 測定から、脂肪族と芳香族領域に 3 : 5 の積分比で繰り返し単位に相当するシグナルが観察された。

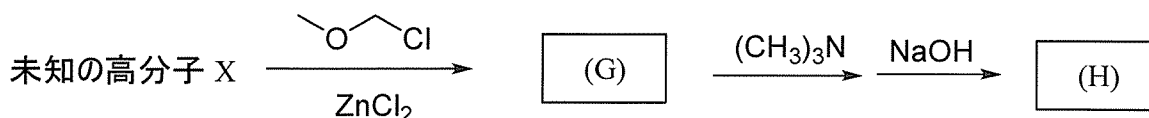
(c) MALDI-TOF-MS 測定から、高分子 X の低分子量成分として分子量関連ピークの質量電荷比  $m/z$  の Na イオン付加体( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ )が 601, 705, 809 に観察された。

(1) 未知の高分子 X の化学構造を、例にならって両末端基も含めて書け。末端構造には異性体が存在するが、そのうち一つの化学構造を記述せよ。さらに、記述した高分子を合成する開始剤を答えよ。

(例)



(2) 未知の高分子 X を下記のスキームの通り高分子反応させた。とに当てはまる化学構造を書け。末端基の化学構造は示さなくてよい。なお、は強塩基性陰イオン交換樹脂の化学構造である。



**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 高分子希薄溶液の粘度および分子量測定法に関する次の(1)～(5)の問いに答えよ。

- (1) 溶媒の粘度を  $\eta_0$ 、濃度  $c$  の高分子希薄溶液の粘度を  $\eta$  と表す。これらを測定すれば、相対粘度  $\eta_r (= \eta/\eta_0)$  や比粘度  $\eta_{sp} (= \eta_r - 1)$ 、還元粘度  $\eta_{red} (= \eta_{sp}/c)$  などが求められるが、溶媒中の孤立高分子鎖の容態や分子量を評価するのに重要なのは、固有粘度  $[\eta]$  である。 $[\eta]$  の定義式を書け。
- (2) 実験により  $[\eta]$  を決定すれば、Mark-Houwink-Sakurada の経験式 ( $[\eta] = KM_v^a$ ;  $M_v$  は粘度平均分子量,  $K$  は高分子種・溶媒・温度によって決まる定数,  $a$  は粘度指数。) から分子量が見積もられる。この式の理論的解釈によれば、希薄溶液の高分子が  $\Theta$  状態にあると  $a$  はある値に定まる。 $\Theta$  状態について簡潔に説明し、その状態における  $a$  の値を答えよ。
- (3) 液体の粘度は、一定体積が毛細管を流下する時間に比例する性質を利用して比較的簡便に求められる。表1は Ubbelohde (ウベローデ) 型粘度計を用い、単分散に近いポリスチレン試料を対象に、 $\Theta$  溶媒であるシクロヘキサンで調製した希薄溶液の  $\Theta$  温度で得た測定データの一部である。なお、実際には  $c$  を5点以上変えてデータを得ているがそれらの直線性が良好だったため代表的な点のみとしている。この表にある数値を使って、 $[\eta]$  を決定せよ。

表1

|                          | 溶媒のみ | ポリスチレンのシクロヘキサン溶液      |                       |
|--------------------------|------|-----------------------|-----------------------|
| $c$ [g/cm <sup>3</sup> ] | 0    | $0.50 \times 10^{-2}$ | $1.00 \times 10^{-2}$ |
| 流下時間 [s]                 | 200  | 236                   | 276                   |

- (4)  $K = 8.00 \times 10^{-2}$  [cm<sup>3</sup>/g] として、この測定に使われたポリスチレンの  $M_v$  を求めよ。
- (5) 表2はいくつかの分子量測定法についてまとめたものである。空欄①～⑩に入れるべき適切な語などをすべて答えよ。“型”列の空欄には「絶対法」か「相対法」のいずれかを選び、“平均分子量”列の空欄には「 $M_n$ 」(数平均分子量)か「 $M_w$ 」(重量平均分子量), または両方「 $M_n, M_w$ 」のいずれかを選び略号で解答すること。

表2

| 方法         | 型   | 平均分子量 | 測定可能分子量範囲        |
|------------|-----|-------|------------------|
| NMR法       | ①   | ⑥     | $<10^4$          |
| 蒸気圧浸透圧法    | ②   | ⑦     | $<10^4$          |
| MALDI-MS法  | ③   | ⑧     | $10^2 \sim 10^5$ |
| 膜浸透圧法      | ④   | ⑨     | $10^4 \sim 10^6$ |
| 粘度法        | 相対法 | $M_v$ | $10^3 \sim 10^7$ |
| SEC (UV) 法 | ⑤   | ⑩     | $10^2 \sim 10^7$ |

II 高分子のゴム弾性に関する次の(1)と(2)の問いに答えよ。

- (1) 自然長  $l_0$  のゴム材料を長さ方向に  $l$  まで微小伸長させるのに必要な張力  $f$  を考える。なお、 $l - l_0 = dl$  とする。  $dl$  を一定値としたときの  $f$  の温度依存性は、ゴム弾性の特徴をよく示すものとなる。  $f$  は温度  $T$  [K] に関しどのような関数で表現されるかを簡潔に説明し、 $T = 0$  のときの  $f$  の値を答えよ。 ※ 図を描いて説明してもよい。
- (2) 温度一定における  $f$  に関する以下の記述を読み、空欄(イ)～(ト)に入る適切な数式または語句などをすべて答えよ。

$f$  により  $dl$  だけ伸長変形したときの内部エネルギー変化  $dU$  はエントロピー変化  $dS$  を使って、

$$dU = TdS - dw$$

と書ける。  $TdS$  はゴムが外部から等温可逆的に吸収する熱量で、仕事  $-dw$  は体積変化にともなう  $-PdV$  ( $P$  は圧力、 $V$  は体積) と、伸長によりなされた仕事  $f dl$  との和である。

しかし、ゴムの体積は変形に際し、(イ) ので、理想的なゴム弾性を考えるとき、

$$dU = (\text{ロ})$$

としてよい。これの両辺を(ハ)で微分し整理すれば、

$$f = (\text{ニ}) - T \times (\text{ホ})$$

と書ける。ここで、 $U, S, l$  は状態量なので右辺の各項は、 $T = \text{一定}$  などを意味する添え字を付した偏微分式に書き改められている。ゴム状態では、(ニ)の  $f$  への寄与はほとんどなく、(ホ)のみによって説明されるから、ゴム弾性は(ヘ)が支配的である。一方、伸長変形させても(ニ)が変化しないのは、高分子主鎖の C-C 結合まわりの回転が(ト)からである。

III 高分子のガラス転移に関する次の(1)～(3)の問いに答えよ。

- (1) 分子量が比較的小さい場合、分子量の低下にともなってガラス転移温度も低下することが知られている。その理由を簡潔に説明せよ。
- (2) 高分子はガラス状態かゴム状態かによって、さまざまな物性が明らかに変化する。例えば、A 熱膨張係数 や B 比熱 である。A または B のいずれかを選択し、それに着目した代表的なガラス転移温度決定法について簡潔に述べよ。
- (3) 結晶状態では分子の配位に遠距離秩序性があり、液体状態では近距離秩序性はあるが遠距離秩序性はない。凍結液体ともいえるガラス状態は、遠距離秩序性がない点で液体に類似しているが、セグメントの位置が固定されている点では結晶に類似している。この特徴は比熱から見積もられる過剰エントロピー  $\Delta S_{ex}$  にあらわれる。 $\Delta S_{ex}$  は、同じ温度にある完全結晶状態のエントロピーをゼロとしたときのエントロピーである。半結晶性高分子の  $\Delta S_{ex}$  の温度依存性をあらわすグラフを模式的に示せ。図中にガラス転移温度  $T_g$  を明記すること。

**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。

高分子材料に衝撃が加わった際の基本的なマイクロ変形パターンには、(A)変形(脆性タイプ)と(B)変形(靱性タイプ)が挙げられる。(A)変形の起こしやすさは(A)応力に依存し、その応力が(C)ポリマーほど(A)を形成しやすい。この(A)応力はポリマーの(D)密度と関係があり、(D)密度が(E)ポリマーほど(A)応力が(C)なので(A)変形を起こしやすくなる。一方、(B)変形は(B)応力に依存し、下式の特性比( $C_{\infty}$ )と関係がある。

$$C_{\infty} = \langle R_0^2 \rangle / (n \cdot l^2)$$

$\langle R_0^2 \rangle$  : 実在ランダムコイル鎖状態での平均二乗末端間距離

$n \cdot l^2$  : 自由連結鎖モデルの平均二乗末端間距離

この $C_{\infty}$ が(C)ほど、分子鎖は(F)性が高い。 $C_{\infty}$ が(G)と(B)応力が大きくなるため(B)変形が起こりにくい。高分子材料のマイクロ変形パターンには(D)密度と特性比との比が重要であり、(D)密度が(E)、かつ特性比が(G)ポリマーは、相対的に(A)応力が(C)ため(A)変形が起こりやすい。また、(D)密度が高く、特性比が(C)ポリマーは(B)応力が(C)ので(B)変形を起こしやすい。

(1) 文中の(A)～(G)に入る適切な語句などを答えよ。

(2)  $\langle R_0^2 \rangle$ を求める一般的な測定法を1つ答えよ。

(3) (A)変形する高分子材料と(B)変形する高分子材料の応力-ひずみ曲線にはどのような違いが現れると予想されるかを答えよ。

(4) 衝撃特性に優れる高分子材料の多くは、減衰比( $\tan\delta$ )の温度分散においてガラス転移に起因するピークのほかにも緩和を示す。これを副緩和などと呼ぶが、この副緩和は一般的にどのような温度域で起こるかを、 $\tan\delta$ の温度分散を図示して説明せよ(図中にガラス転移と副緩和を明記すること)。また、副緩和が何に起因するかを説明せよ。

II 以下の文章を読み、次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

高分子材料の光学特性を評価するため屈折率がしばしば用いられる。一般に物質の屈折率 $n$ と分子の分極率 $\alpha$ との間に式①が成立する。

$$(n^2 - 1)/(n^2 + 2) = (4/3) \cdot \pi \cdot N \cdot \alpha \quad \text{①, } N: \text{単位体積当たりの分子数}$$

また、物質の屈折率における電子密度の寄与を表すパラメータに分子屈折 $[R]$ があり、アボガドロ定数 $N_A$ と分極率 $\alpha$ を用いて式②のように表される。

$$[R] = (4/3) \cdot \pi \cdot N_A \cdot \alpha \quad \text{②}$$

高分子の場合、 $\alpha$ と $[R]$ はそれぞれ繰返し単位の分極率と分子屈折に相当する。

- (1) 分子屈折  $50\text{cm}^3/\text{mol}$ 、密度  $1.20\text{g}/\text{cm}^3$ 、繰返し単位のモル質量が  $240\text{g}/\text{mol}$  である高分子材料の屈折率を求めよ（有効数字3桁）。なお、解答に至る導出過程も記すこと。
- (2) 以下の非晶性高分子の中で最も屈折率が低いものと、最も屈折率が高いものの名称を答えよ。  
ビスフェノールAポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、ポリフェニレンスルフィド
- (3) 高分子材料の光学特性の1つに複屈折があり、一軸延伸法により作られたPETフィルムは複屈折が未延伸PETフィルムに比べて大きくなる。複屈折とはどのような現象かを、一軸延伸PETフィルムの複屈折が大きくなる理由とともに答えよ。

III 以下の文章を読み、次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

Maxwellモデルは高分子材料の動的粘弾性挙動の説明に使用することができ、応力とひずみが以下のような複素関数であると仮定すると、

$$\sigma = \sigma_0^* \cdot e^{i(\omega t + \delta)}, \quad \varepsilon = \varepsilon_0^* \cdot e^{i\omega t}$$

$\omega$ : 角周波数,  $t$ : 時間,  $\sigma_0^*$ および $\varepsilon_0^*$ : 定数,  $i^2 = -1$

粘弾性体の複素動的弾性率 $E^*$ は次式で表される。

$$E^* = E' + E'' = \frac{\sigma_0^* \cdot e^{i(\omega t + \delta)}}{\varepsilon_0^* \cdot e^{i\omega t}}$$

- (1) Maxwellモデルのバネ定数を $E$ 、ダッシュポットの粘度を $\eta$ 、緩和時間 $\tau = \eta/E$ とし、 $E'$ と $E''$ を $E$ 、 $\tau$ 、 $\omega$ を用いた式で表せ。なお、解答に至る導出過程も記すこと。
- (2) 動的粘弾性測定における測定角周波数を変化させた場合、粘弾性体の振る舞いはどのように変化するかを、 $\tan\delta$ 、 $\tau$ 、 $\omega$ と関連付けて説明せよ（説明に図を用いてもよい）。
- (3) ガラス転移温度は測定角周波数が高くなると、低い場合に比べてどのように変化するかを答えよ。