

2025 年度（令和 7 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）

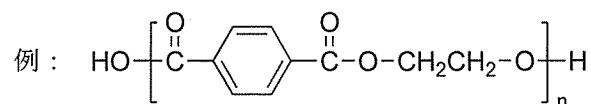
注 意 事 項

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。化学構造は以下の例に従って書け。指示がない限り、末端基を記す必要はない。



I ラジカル種が関与する高分子合成について、次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

(1) 四塩化炭素を溶媒に用いてスチレンのラジカル重合を行った。溶媒への連鎖移動を伴って得られるオリゴマーの化学構造を両末端基も含めて書け。

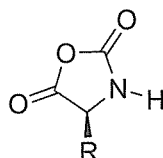
(2) 過酸化ベンゾイルを開始剤として、等モルの1,4-ジビニルベンゼンと1,4-ベンゼンジチオールから共重合体を合成した。得られる共重合体の化学構造を書け。

(3) エチレンの高温・高圧におけるラジカル重合を行うと、枝分かれのあるポリエチレンが得られた。炭素数4の短鎖分岐が生成する過程を化学反応式で説明せよ。

II 開環重合に関する次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

(1) 等モルの2-メチル-2-オキサゾリンとβ-プロピオラク톤を反応させると、双性イオンを経由して重合が進行した。得られるポリマーの化学構造を書け。

(2) *n*-ヘキシルアミンを開始剤として、以下に示すα-アミノ酸-N-カルボン酸無水物(NCA)の開環重合を行った。開始剤とα-アミノ酸NCAの等モル反応で得られるアミノ基を有する化合物、および重合によって得られるポリペプチドの化学構造を書け。



(3) エチレンオキシドのカチオン開環重合では、環状2量体である1,4-ジオキサンがしばしば副生する。この理由を50字以内で説明せよ。

III イオン重合に関する次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

(1) 3-メチル-1-ブテンのカチオン重合を行うと、異性化を起こして単一の繰り返し単位からなるポリマーが得られた。ポリマーの化学構造を書け。

(2) ベンゼンを溶媒、トリフルオロメタンスルホン酸を開始剤としてイソブチルビニルエーテルのカチオン重合を行った。溶媒への連鎖移動を伴って得られるポリマーの化学構造を両末端基も含めて書け。

(3) アクリルアミドを少量の強塩基とともに加熱して重合したのち、塩酸で停止反応を行った。水素移動重合が進行して得られるナイロン3の化学構造を両末端基も含めて書け。

IV ラジカル共重合に関する次の（１）～（３）の問いについて答えよ。

（１）共重合組成曲線を図１に示す。次の組み合わせのモノマーの共重合の結果として得られる曲線に近いものを a～e の中から選べ。

組み合わせ X : M_1 = スチレン、 M_2 = 酢酸ビニル ($r_1 = 55, r_2 = 0.01$)

組み合わせ Y : M_1 = スチレン、 M_2 = メタクリル酸メチル ($r_1 = 0.52, r_2 = 0.46$)

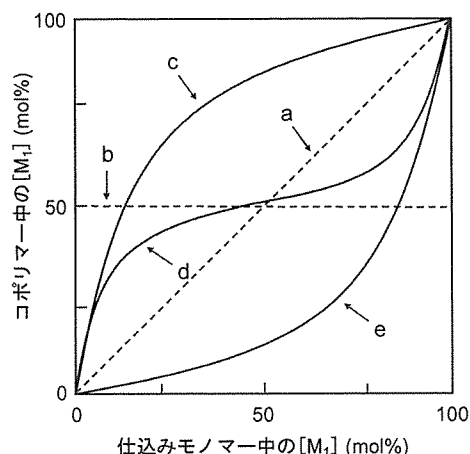


図１ ラジカル共重合組成曲線

（２）上記の組み合わせ X について、 $r_1 = 55, r_2 = 0.01$ となる理由を 50 字以内で説明せよ。

（３）メタクリル酸メチルとポリエチレングリコール側鎖をもつメタクリレート型マクロモノマーをラジカル開始剤で重合させた。元素分析から、共重合体中のモノマー組成比は 100 : 5 であった。得られた共重合体の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図２に示す。積分比からポリエチレングリコールの数平均重合度 n を算出せよ。解答に至る導出過程も記すこと。

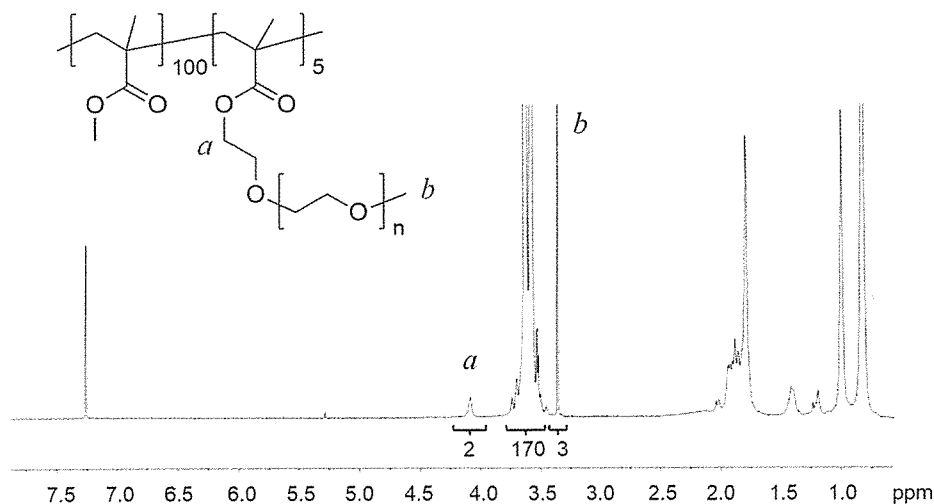


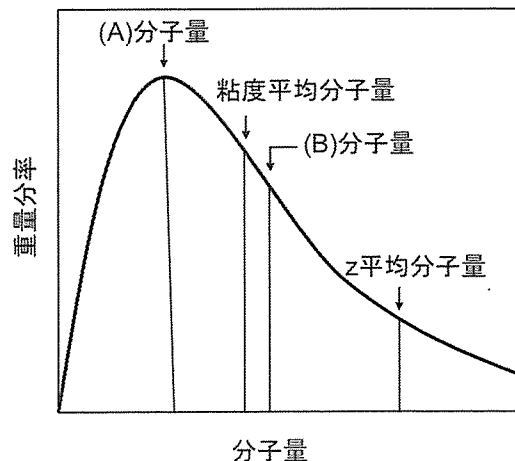
図２ 共重合体の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (Hawker et al., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2017**, 55, 1566, DOI: 10.1002/pola.28524 から転載、および一部改編)

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 高分子の最も基本的な構造特性は、その高い分子量にあるが、一般的にその分子量は分布を持つ。右の図に分子量分布の模式図を示す。ここで、 M_0 をモノマー単位の分子量、 x (x は $1 \sim m$) を重合度、重合度 x の高分子の数を N_x とすると、高分子の (A) 分子量は (a)、(B) 分子量は (b) と、それぞれ、表される。

また、高分子の構造は、共有結合を切らないと変換できない (C) と、結合周りの回転角の違いによる (D) がある。



次の (1) ~ (4) の問いについて答えよ。

- (1) (A) から (D) に当てはまる語句を記せ。
- (2) (a) と (b) のそれぞれの分子量を示す式を記せ。
- (3) 高分子を 1 種類選択し、その高分子の (C) と (D) を説明せよ。
- (4) (B) 分子量が求まる高分子溶液を用いた測定法の名称を示せ。

II 温度 T , における高分子の溶媒への溶解に伴うエントロピー変化が $\Delta S_{mix} = -R(n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2)$ 、そのエンタルピー変化が $\Delta H_{mix} = RT(\chi_{1,2} n_1 v_2)$ で表されるとき、次の (1) ~ (3) の問いについて答えよ。ただし、 R は気体定数とする。

- (1) 温度 T , における溶解に伴うギブスの自由エネルギー変化、 ΔG_{mix} を求めよ。
- (2) (1) で求めた式中の各パラメータ (n_1 , n_2 , v_1 , v_2 , 及び $\chi_{1,2}$) をそれぞれ説明せよ。
- (3) 高分子がいかなる温度においても溶解する溶媒である条件を (2) で説明したパラメータを用いて説明せよ。

III 高分子溶液の溶媒の化学ポテンシャルは II で求めた ΔG_{mix} を (E)、(F) 及び (G) が一定の条件で、 n_1 で偏微分することで、 $\mu_1 = \mu_1^0 + RT \left[\ln v_1 + \left(1 - \frac{1}{x}\right) v_2 + \chi_{1,2} v_2^2 \right]$ が得られる。また、この高分子溶液を、半透膜を介しその純溶媒と接触させると、純溶媒相に浸透圧、 π , が加わり、(ア) 高分子溶液相と純溶媒相の溶媒の化学ポテンシャルが等しくなる。ここで x はセグメント数を示し、通常は重合度が用いられる。

- (1) (E) から (G) に当てはまる語句を記せ。
- (2) 溶媒の部分モル体積を $\bar{V}_1$ とすると、下線部 (ア) から、

$$\bar{V}_1 \cdot \pi = -RT \left[\ln v_1 + \left(1 - \frac{1}{x}\right) v_2 + \chi_{1,2} v_2^2 \right] \text{ となる。この式を導き出せ。}$$

- (3) 浸透圧, π , を、温度 T 、気体定数 R 、高分子の濃度 c [g/mL]、高分子の比容 V_2 [mL/g]、溶媒のモル体積 $\bar{V}_1$ [mL/mol]、高分子の分子量 M 、及び、 $\chi_{1,2}$ を用い、示せ。ここで、 v_2 は高分子の濃度 c [g/mL]と高分子の比容 V_2 [mL/g]の積、 $v_2 = c \cdot V_2$ となる。また、高分子の重合度（セグメント数） x は高分子の部分モル体積、 $\bar{V}_2$ 、と溶媒の部分モル体積、 $\bar{V}_1$ 、の比より、 $x = \bar{V}_2 / \bar{V}_1$ であることから、 $\bar{V}_2 = \bar{V}_1 \cdot x$ となる。ただし高分子溶液濃度は非常に低く、 $\ln v_1 = \ln(1 - v_2) \cong -v_2 - \frac{1}{2}v_2^2$ と仮定してよいものとする。

IV ゴム状態の高分子の体積は、占有体積と自由体積の和で示される。

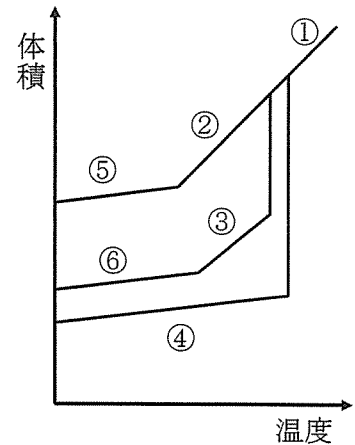
- (1) 高分子の比容と温度との関係を測定する手法の名称を示せ。
- (2) 占有体積, v_0 , とは、高分子のどのような体積かを説明せよ。
- (3) 全体体積から占有体積, v_0 , を差し引いた自由体積, v_f , はどのような体積か、占有体積と関連させて説明せよ。

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 右図は降温過程における高分子材料の体積変化の温度依存性を模式的に示している。

次の (1), (2) の問いについて答えよ。

- (1) 半結晶性高分子, ガラス状高分子, 高分子結晶はどのように体積変化するか図中の①から⑥の数字を用いて答えよ。
- (2) 半結晶性高分子の温度に対する体積変化が (1) の答えのように変化する理由を説明せよ。



II 次の (1), (2) の問いについて答えよ。

- (1) 高分子材料の体積分率結晶化度 χ_c が材料全体の密度 ρ , 結晶の密度 ρ_c , および非晶の密度 ρ_a を用いて, $\chi_c = (\rho - \rho_a) / (\rho_c - \rho_a)$ で表されることを示せ。なお, 解答に至る過程も記すこと。
- (2) 高分子材料中の結晶化度は, 材料特性を決定する重要な因子となる。ガラス転移温度 T_g より高い温度において, 結晶化度が高くなると, その材料の引張弾性率, 引張破断強度, 引張破断歪は結晶化度が低い時と比べてどのように変化すると予想されるか説明せよ。なお, 結晶化度の違いにより T_g は変化しないものとする。

III 次の (1) ~ (3) の問いについて答えよ。

- (1) 完全弾性体, 粘弾性体, 完全粘性体のそれぞれに時間 t_0 から t_1 まで一定応力を加えた際の歪の時間応答を図示 (縦軸: 歪, 横軸: 時間) せよ。
- (2) 完全弾性体, 粘弾性体, 完全粘性体のそれぞれに時間 t_0 から t_1 まで一定歪を加えた際の応力の時間応答を図示 (縦軸: 応力, 横軸: 時間) せよ。
- (3) (2) で粘弾性体に加える歪を 2 倍にした際の「初期応力」と「初期応力に対する応力の時間変化」について, 歪を大きくする前と比較して説明せよ。ただし, 加える歪以外は変化せず, 歪は微小変形量とする。

IV 次の (1), (2) の問いについて答えよ。

- (1) ガラス繊維や炭素繊維などの短繊維による一方向強化型繊維複合材料において, 複合材料の破壊が繊維の破壊によって起こると考えた場合, 繊維の引張強度を σ_f , 繊維の体積分率を V_f , 繊維の破壊歪に対応するマトリックス樹脂の応力を σ_m , 繊維長などの要因で決まる係数を k とすると, 繊維と平行方向に変形させた時の複合材料の理論引張強度 σ_c を表す式を示せ。
- (2) 短繊維複合材料の引張強度に対する繊維のアスペクト比と界面接着性の影響について説明せよ。

V 次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

- (1) 光学部品に高分子材料を使用する際に屈折率は重要な因子の一つである。一般に屈折率は波長に依存する。この現象を何と呼ぶか答えよ。
- (2) 波長による屈折率の違いが大きくなると、レンズなどの光学部品には適さない。その理由を答えよ。
- (3) 屈折率は温度によっても異なる。屈折率は温度が上昇するとどのように変化するか理由とともに説明せよ。

VI 以下の文章を読み、次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

高分子鎖の運動性を評価する方法の一つに誘電緩和測定がある。有極性高分子の誘電特性に関わるのは主に(ア)の配向による(イ)である。有極性高分子に交流電場 $E \cdot e^{i\omega t}$ (複素数, ω :角周波数, t :時間)を加えると高分子中の(ア)は電場の変化に従って運動しようとする。 ω が(ウ)ときは、高分子の(ア)は電場と同じ(エ)で運動するが、 ω が非常に(オ)になると、(ア)は電場に追従できず、(イ)は起こらない。その中間の ω では、電束密度の(エ)が交流電場の(エ)からずれることで誘電損失が生じる。この時の誘電率も複素量となり、次式のように $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ と表され、 ϵ' は誘電体に(カ)エネルギー、 ϵ'' は(キ)エネルギーを表している。また、 ϵ^* は ω が限りなくゼロに近づいた時と無限大の時の ϵ^* を ϵ_0 , ϵ_∞ とすると①式のように表される。

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) / (1 + i\omega\tau) \quad \text{①}$$

ここで τ は外部電場を取り除いたときの配向(イ)が(ク)にまで減少する時間になる。

- (1) (ア)～(ク)に適切な語句を入れよ。
- (2) ϵ' と ϵ'' を ϵ_0 , ϵ_∞ , ω , τ を用いて表せ。なお、導出過程も記すこと。
- (3) 誘電緩和測定から分子運動に関する見かけの活性化エネルギーを見積もることができる。その方法を説明せよ。