

2024年度（令和6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。

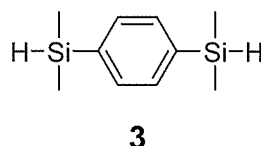
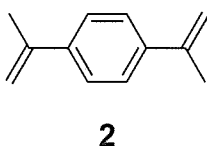
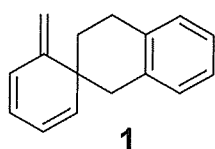
問題番号	出題科目
5	高分子合成
6	高分子物理化学
7	高分子材料物性

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。

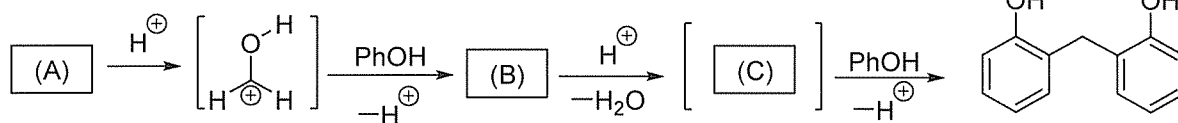
I 次の(1)～(6)の反応や重合により得られる化合物の化学構造を書け。ただし、高分子化合物の末端構造は書かなくてよい。

- (1) ポリエチレンテレフタレートと過剰量のエチレングリコールとのエステル交換反応
- (2) (1) で得られた化合物と 1,4-フェニレンジイソシアネートとの重付加反応
- (3) プロピレンオキシドと二酸化炭素との交互共重合反応
- (4) ポリビニルアルコールと *n*-ブチルアルデヒドとの反応
- (5) 単量体 **1** のラジカル開環重合
- (6) 単量体 **2** と **3** とのヒドロシリル化反応による重付加反応

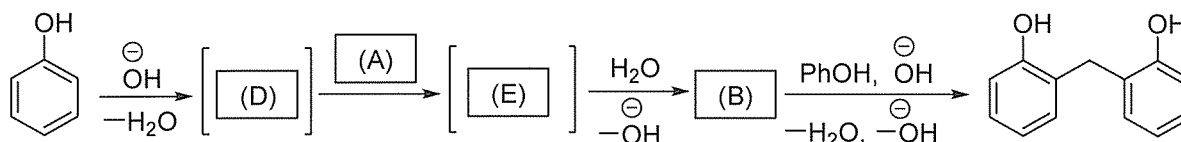


II フェノール樹脂を合成する付加縮合に関して、酸触媒 (route 1) と塩基触媒 (route 2) による素反応の機構を以下に示した。□(A)～□(E)に当てはまる適切な化合物もしくは反応中間体の化学構造を書け。

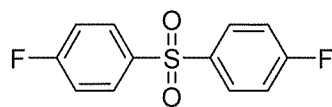
(route 1)



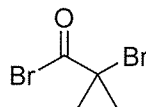
(route 2)



III ポリ(アクリル酸メチル)とポリスルホンからなる ABA トリブロック共重合体の合成を次の通り行った。まず、単量体 **4** とやや過剰のビスフェノール **A** との □(F) 反応により両末端にフェノキシ基を有するポリスルホンを合成した。このポリスルホンを化合物 **5** と反応させることにより、両末端が官能基化された高分子を得た。この両末端を開始点として、□(G) を触媒として用いたアクリル酸メチルの □(H) 重合によりトリブロック共重合体を合成した。□(H) 重合はリビングラジカル重合の一種である。次の(1)、(2)の問いについて答えよ。



4



5

- (1) と に当てはまる適切な語句, に当てはまる適切な化合物を答えよ。
 (2) トリブロック共重合体の化学構造を, ブロック間の連結基や末端基の構造も含めて正確に書け。

IV 次の(1), (2)の問いについて答えよ。

- (1) ポリ塩化ビニルの熱分解が塩化水素の脱離を伴い進行した。生成する高分子化合物の化学構造を書け。末端構造は書かなくてよい。
 (2) (1)の熱分解反応を途中で止めたところ未反応部位が存在し, 生成高分子の元素分析の質量パーセントは, 炭素:72%, 塩素:21%となった。この時の熱分解の反応率(%)を答えよ。原子量は C : 12, Cl : 35 を用いよ。

V 末端基構造が未知のポリ(メタクリル酸メチル)のMALDI-TOF-MS測定を行ったところ, 分子量関連ピークの質量電荷比 m/z の Na イオン付加体($[M+Na]^+$)が, (a) 1045, (b) 1043, (c) 1001, (d) 999 に観察された。(a)と(b)のピーク強度は(c)と(d)に比べて高かった。必要であれば, 原子量は C : 12, H : 1, O : 16, Na : 23 を用い, 次の(1) ~ (4)の問いについて答えよ。

- (1) 4つの m/z の値について, (a)と(b)の差および(c)と(d)の差は $m/z = 2$ である。これは重合反応の停止反応の違いに起因する。この高分子化合物を合成した際の重合活性種の種類と停止反応の名称を答えよ。
 (2) ^1H NMR 測定を行ったところ, 5~7 ppm と 7~8 ppm に末端構造に由来する積分比の小さいピークが観察された。それぞれのピークの由来となる官能基を答えよ。
 (3) 4つの m/z のうち, (a)と(c)の差および(b)と(d)の差は $m/z = 44$ である。これは重合反応の開始種の違いに起因する。このことを開始剤の反応を示し, 説明せよ。
 (4) 以上の考察を踏まえて, (a)~(d)に相当する化学構造をそれぞれ書け。なお, 両末端基の構造や重合度も明記せよ。Na⁺は書かなくてよい。

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 次の(1)～(10)の問いに答えよ。必要であれば以下の値を用いよ。

アボガドロ定数： 6.0×10^{23} (mol⁻¹)。原子量 C：12；H：1.0。 $\sqrt{3/2} = 1.22$ 。

(1) 高分子鎖の振る舞いを統計的に考えるため、結合ベクトル b_i が n 個つながった直鎖状高分子のモデルを考える ($i=1 \sim n$)。鎖の末端と末端とを結ぶベクトル R を、 b_i と n を用いて表す式を記せ。

(2) 実際の高分子鎖では、共有結合の結合長さや、隣り合う共有結合がなす結合角には、幾何学的な制約がある。例えば b_i と b_{i+1} とのなす角度の補角(結合角に相当)は、正四面体角に近い値をとると考えられる。(1)の高分子鎖において、すべての結合長が一定 ($|b_i| = b$) で、すべての結合角が正四面体角に等しい場合、鎖の両端間の距離 $R = |R|$ が最大になるよう引き伸ばした時の R の値を、 b と n を用いて表す式を記せ。ただし、 n は十分大きいとし、正四面体角の余弦値として $-1/3$ を用いよ。

(3) 結合長さや結合角の制約に加え、主鎖の共有結合周りの内部回転角によっては、近接する原子団の間に立体反発が生じ、高分子鎖全体の広がりにも影響を及ぼす。図1には、ポリプロピレンのメソ二連子について、結合 A と結合 B がともにトランス (t) 配座 (内部回転角 $\varphi = 0^\circ$ 、左図)、およびともにゴーシュプラス (g^+) 配座 ($\varphi = 120^\circ$ 、右図) をとるときの立体構造を示している。

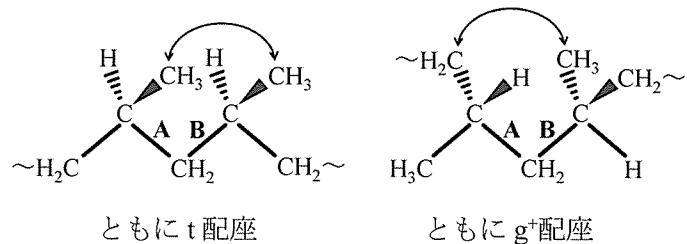


図1 ポリプロピレンのメソ二連子の立体構造。主鎖の連鎖を $\text{CH}_2\sim$ で表している。

ともに t 配座 (内部回転角 $\varphi = 0^\circ$ 、左図)、およびともにゴーシュプラス (g^+) 配座 ($\varphi = 120^\circ$ 、右図) をとるときの立体構造を示している。

結合 A の φ が 0° (t)、 120° (g^+) および -120° (g^-) である場合の Newman 投影式をそれぞれ図示せよ。

(4) 図1の矢印 \longleftrightarrow で示すように、4つの共有結合を介した CH_3 基あるいは主鎖中の CH_2 基 ($\text{CH}_2\sim$) 同士が空間的に近づくと、立体反発が生じ、その立体構造の存在確率が極めて低くなる(ペンタン効果)。結合 A と B のペアにおいて、それぞれが t 配座、 g^+ 配座および g^- 配座のいずれかをとるとした場合、ペンタン効果が生じないような立体構造を、図1にならってすべて図示せよ。

(5) 実在の屈曲性高分子鎖では、(4)で示したような、(ア) 近接する原子団の間に働く相互作用のみで高分子鎖全体の広がりが説明できるのは、 Θ 状態に限られる。下線部(ア)以外の高分子鎖の分子内相互作用が、 Θ 状態では考慮する必要がなくなる現象について説明せよ。

(6) 結晶化したポリエチレンでは、全ての $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ 結合が t 配座をとり、図2に示すような直方晶系の単位格子を形成する。 a 軸と b 軸の長さはそれぞれ 0.72 nm と 0.50 nm 、隣り合う結晶格子軸のなす角度はいずれも 90° とする。ポリエチレンの C-C 結合の長さを 0.15 nm 、結合角 $\angle\text{C-C-C}$ を問い(2)で示した正四面体角とした場合の、ポリエチレン結晶の密度 (g/cm^3) を小数点以下2桁で記せ。途中の導出過程も示すこと。

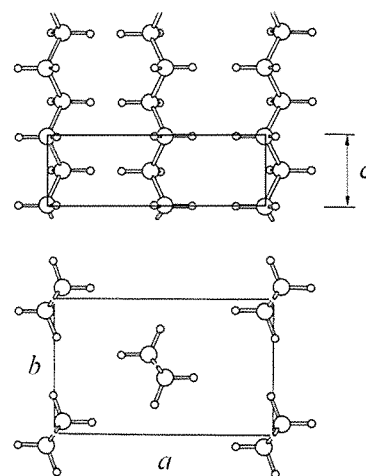


図2 ポリエチレンの結晶構造。
大きい○は炭素原子、小さい○は水素原子を表す。

(7) 理想的なポリエチレン結晶およびポリエチレン溶融体のギブス自由エネルギーの温度依存性を表す模式図を記せ。

また、融点 T_m において結晶融解が起きる現象について、上の模式図を用いて熱力学的に説明せよ。

(8) ポリエチレン結晶の融点 $T_m = 141^\circ\text{C}$ における融解エンタルピー $-\Delta_m H$ が 4.14 kJ/mol であるとき、融解エントロピー $-\Delta_m S$ ($\text{J/(K}\cdot\text{mol)}$) を求め、整数で記せ。

(9) 以下の文章の ア ~ ケ に当てはまる適切な語を記せ。ただし、イ、ウ は英単語で記せ。

ビニルポリマーの頭 - 尾結合や立体規則性など、高分子の重合時に決まってしまう変わることの無い化学構造のことを、立体ア (英語でイ) とよぶ。一方、主鎖骨格鎖中の共有結合周りの内部回転により、様々に変わり得る高分子鎖の局所的あるいは鎖全体の分子形態のことを、立体配座 (英語でウ) とよぶ。同じ繰り返し単位からなる高分子であっても、立体アや立体配座の違いにより多様な分子形態や凝集構造をとり、それらがさらにサイズの大きな構造体を形成する、エの多様性により、様々な物性を発現することが、高分子材料の特徴である。

例えばポリエチレンでは、 1 nm 程度の長さスケールでは図2に示す結晶構造をとる。ポリエチレン稀薄溶液から析出するオは、菱形の薄い板状の形状をしており、ポリエチレン鎖は其中で、板状の表面に対して結晶格子の c 軸が垂直になるような、カを形成している。一方、ポリエチレン稀薄溶液を攪拌しながら結晶化させると、キの周りにカが付着したようなシシカバブ構造を形成する。ポリエチレンを溶融状態から結晶化させると、カが形成する結晶領域と、それらの間に存在する非晶領域が、それぞれ層状に積み重なることで、クを形成する。クは、結晶核から半径方向に空間を埋めるようにねじれながら成長し、肉眼でも観測できる程度のサイズのケとよばれる構造体を形成する。

(10) 高密度ポリエチレン (HDPE) と低密度ポリエチレン (LDPE) の分子構造の違いと、それによる熱的物性の違いについて、問い(1) ~ (9) の設問中にある語句を適宜用いて説明せよ。

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 次の説明文を読み、(1)~(4)の問いに答えよ。

高分子材料の弾性には、**ア** 弾性と **イ** 弾性の 2 種類がある。高分子鎖を化学架橋したゴムやゲルにおいては、**イ** 弾性が 80%以上の割合を占める。ゴムやゲルなどを変形させた場合の応力を考える際、Kuhn の高分子網目モデルが用いられる。このモデルでは、**ウ** な高分子鎖 1 本の変形が **エ** な材料全体の変形に比例することを仮定しており、アフィンネットワークモデルと呼ばれる。このモデルに従うと、あるネットワーク高分子の円筒状試料を x 方向に一軸伸長させた場合、次式のように、伸長比 λ_x とともに応力 σ が増大する。

$$\sigma = 3\nu k_B T (\lambda_x - \lambda_x^{-2})$$

ν は単位体積中の架橋網目鎖の濃度、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。実際の系では網目に組み込まれていない **オ** 鎖などの影響のため、実験で得られる応力値は理論値よりも低くなることがわかっている。さらに、大きな伸長比では、実験値は理論値よりも大きくなる。

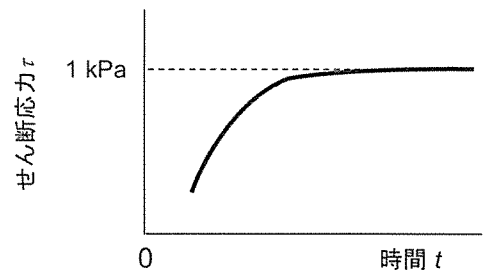
- (1) 空欄 **ア** ~ **オ** に当てはまる語句を答えよ。
- (2) 下線部①について、微小変形時 ($\lambda_x \approx 1$) の公称ひずみ ε_x に対する応力 σ の式を示せ。
- (3) このモデルに従うと伸長弾性率 E はどのように表されるか。本文中の λ_x 以外の文字で示せ。
- (4) 下線部②について、大きな伸長比では実測の応力値が理論値よりも大きくなる理由を 2 行程度で説明せよ。

II 次の説明文を読み、(1)~(5)の問いに答えよ。

1927年にトーマス・パーネル教授が、あるアスファルトの粘性を観測するため、ピッチドロップ実験（アスファルトが漏斗から滴下する時間を計測）を開始した。このアスファルトは非常に高粘度であるため液滴が一滴落ちるのに約 10 年かかり、この実験は現在も続いている。高分子溶融体も同様に粘度が高いため、その粘度 η を測定するには長時間が必要となる。しかしながら、粘度と温度の関係を用いることで、高温における低粘度の測定値から、低温における高粘度の値を見積もることができる。

- (1) 粘度 η をせん断応力 τ 、せん断ひずみ γ 、時間 t を用いて示せ。

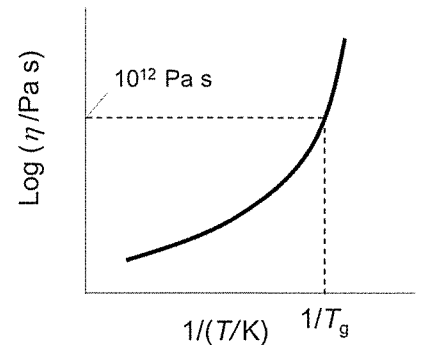
- (2) 下線部①について、2 枚の平行平板間に、ある高分子溶融体（厚み 1.0 mm）を挟み、一方の平板を一定速度 0.050 mm/s で移動させてせん断応力を測定したところ、右図のような結果が得られた。この時、試料のゼロせん断粘度を有効数字 2 桁で求めよ。解答に至る導出過程も示すこと。



- (3) (2)の図において、せん断応力が一定値になった後、時間 t_1 で 平板の移動速度を 2 倍に変化させた。この時、せん断応力と時間の関係を、(2)の図にならって図示せよ。（縦軸に長時間域のせん断応力値、横軸に移動速度を変化させた時間 t_1 がわかるように記載せよ。）
また、移動速度を変化させた後のゼロせん断粘度の値も求めよ。

(4) 高分子溶融体のゼロせん断粘度 η_0 は分子量に依存する。線状高分子において、非からみ合いの場合とからみ合いの場合の分子量 M 依存性を、それぞれ $\eta_0 \propto M^x$ の形で示せ。 さらに、非からみ合い高分子において、この分子量依存性を説明するモデルの名称も答えよ。

(5) 下線部②について、右図のように高分子溶融体の粘度を絶対温度の逆数に対してプロットすると、高温からガラス転移温度 (T_g) 付近で粘度が急激に増大する。このような粘度と温度の関係を表す式の名称を答えよ。



III 次の説明文を読み、(1)~(5)の問いに答えよ。

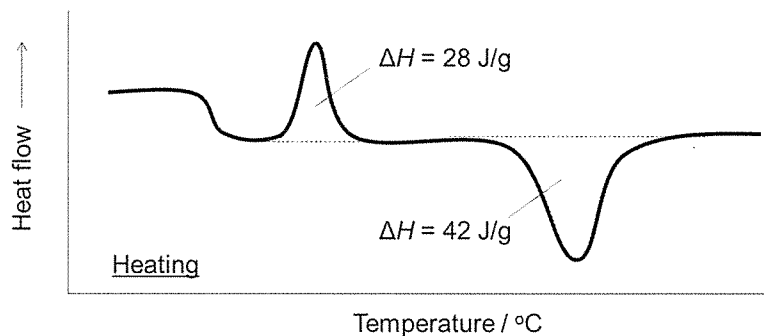
高分子は結晶性の違いにより、①結晶性高分子と非晶性高分子に分類される。昇温過程で示差走査熱量 (DSC) 測定を行うと、どちらの種類の高分子でもガラス - ゴム転移が観測され、結晶性高分子のみ結晶融解が観測される。しかしながら、結晶性高分子である②ポリ L-乳酸 (PLLA) では昇温過程において、ガラス - ゴム転移後に結晶化 (冷結晶化) し、最終的に結晶融解に至ることが知られている。 通常、結晶の融点は昇温速度に依存しないが、③ガラス - ゴム転移温度は昇温速度に依存するため、実験値を比較する場合は測定条件に注意する必要がある。

(1) 下線部①について、結晶性高分子と非晶性高分子をそれぞれ以下から全て選び、略号で示せ。
ポリフェニレンオキシド (PPO), ポリ (ϵ -カプロラクタム) (PCL), ポリ酢酸ビニル (PVAc),
ポリオキシメチレン (POM), ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)

(2) ポリエチレン (PE) とポリビニルアルコール (PVA) は繰り返し単位の化学構造が似ているが、融点はそれぞれ 115~135 °C と 200 °C と大きく異なる。この理由を 2 行程度で述べよ。

(3) 下線部②について、PLLA の昇温過程での DSC 測定時に冷結晶化が観測される理由を 2 行程度で説明せよ。 また、PLLA の冷結晶化を抑制するための有効な成形方法を一つ挙げよ。

(4) 下線部②について、PLLA の DSC 測定を行うと図のような結果が得られた。この結果を用いて、測定前の PLLA の結晶化度を有効数字 2 桁で求めよ。解答に至る導出過程も示すこと。なお、測定終了時には結晶は完全に融解しているものとする。 ΔH は冷結晶化または融解のエンタルピーである。ただし、PLLA の完全結晶時の融解エンタルピーは 93.0 J/g である。



(5) 下線部③について、昇温速度が速いとガラス - ゴム転移温度は高くなるか、低くなるか。また、その理由も記せ。