

高分子化学

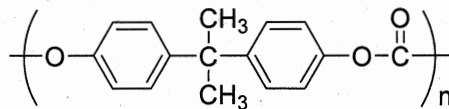
【問1】以下の文章を読み、設問1)～6)に答えよ。

高分子の重合反応は、**ア**重合と**イ**重合に大別される。**ア**重合として**ウ**があり、工業的にはポリアミドやA)ポリエステルが**ウ**により合成されている。いずれも、B)高分子量のポリマーを得るために工夫がなされている。一方、**イ**重合の1つである**エ**重合は、C)開始剤を用い、4つの素反応により高分子が生成する。**エ**重合は、反応性が高いが選択性が低く、生成する高分子は**オ**構造をとる。

1) 空欄 **ア** ~ **エ** にあてはまる最も適切な語句を次の1~8から選び、それぞれ番号で答えよ。

- | | | | |
|-------|---------|---------|---------|
| 1: 界面 | 2: ラジカル | 3: カチオン | 4: 逐次 |
| 5: 配位 | 6: 連鎖 | 7: 重縮合 | 8: アニオン |

2) 下線部 A)について、以下の化学構造をもつ高分子の名前、および合成に必要なモノマーの化学構造を記せ。



3) 下線部 B)について、あてはまらないものを次の1~5から1つ選び番号で答えよ。

- | | | |
|-----------------|------------------|------------|
| 1: モノマー比を等モルにする | 2: 環化を防ぐ | 3: 添加剤を加える |
| 4: 脱離分子を系外に取り出す | 5: 高純度のモノマーを使用する | |

4) 二官能性のモノマーによる重合反応を考える。数平均重合度を \bar{P}_n 、反応度を p とするとき、 \bar{P}_n について、 p を使った式で表せ。数平均重合度100以上の高分子を得るためには反応度をいくら以上にする必要があるか答えよ。

5) 下線部 C)について、あてはまる開始剤を次の1~6からすべて選び番号で答えよ。

- | | | |
|----------------------|---------------------|-------------|
| 1: 臭化水素 | 2: アゾビスイソブチロニトリル | 3: 過酸化ベンゾイル |
| 4: <i>n</i> -ブチルリチウム | 5: Ziegler-Natta 触媒 | 6: 水 |

6) 空欄 **オ** にあてはまる最も適切な語句を次の1~6から選び番号で答えよ。

- | | | |
|------------|-----------|--------------|
| 1: イソタクチック | 2: 直鎖 | 3: シンジオタクチック |
| 4: 環状 | 5: アタクチック | 6: 架橋 |

【問2】以下の文章を読み、設問1)～4)に答えよ。

高分子固体を結晶領域と非晶領域が混在している集合体と考える。高分子固体を加熱すると、非晶領域のセグメントが凍結から解放される緩和現象が見られる。この温度をA) ガラス転移温度という。さらに加熱すると結晶領域で融解が起きる。この温度を融点という。B) 非晶領域のみの高分子固体は融点を持たない。高分子固体の熱的性質を上手く利用し、C) 電子レンジや冷蔵庫での使用に適した汎用プラスチックとして高分子固体は応用されている。

- 1) 下線部 A)について、ガラス転移温度では弾性率が大きく変化する。弾性率以外に変化する物性について2つ記せ。
- 2) 下線部 B)について、あてはまるものを次の1～6からすべて選び番号で答えよ。なお、at.はアタクチック、it.はイソタクチックを意味する。

1: at. ポリスチレン	2: ポリビニルアルコール	3: ポリアクリロニトリル
4: it. ポリスチレン	5: ポリテトラフルオロエチレン	6: ポリ酢酸ビニル
- 3) *cis*-1,4-ポリイソプレン(*cPI*)と*trans*-1,4-ポリイソプレン(*tPI*)の融解エンタルピーと融解エントロピーは、それぞれ $4.40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}(\Delta H_{m,cPI})$ と $14.0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}(\Delta S_{m,cPI})$ 、 $12.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}(\Delta H_{m,tPI})$ と $37.0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}(\Delta S_{m,tPI})$ である。それぞれの融点を有効数字3桁で求め、その大小について理由を述べよ。
- 4) 下線部 C)について、ガラス転移温度および融点に着目して、汎用プラスチックとして使用されている高分子固体の熱的性質の特徴を述べよ。また、この特徴にあてはまる高分子をあげよ。