

高分子化学

【問1】 次の文章を読み、1)～5)に答えよ。

合成高分子は A) 分子量分布 をもっている。異なる分子量の混合物からなる高分子固体は以下のように分類される。プラスチックは ア 領域と イ 領域が混在し、ゴムやガラスは ア 領域のみから成り立ち、繊維は イ 領域が配列している。B) 高分子の熱的性質 は、ア 領域と イ 領域の存在に大きく関係している。温度を上げていったとき、ア 領域で高分子鎖の一部が可動状態となる温度を ウ 温度といい、この温度を境に物性が大きく変化する。イ 領域では エ 以上になると熔融状態となる。

プラスチックは樹脂ともよばれる。多くの線状高分子は加熱することにより流動性を示し、冷却すると固化する。この過程は可逆的である。この性質を利用して、加熱による成形加工が可能となる。このような性質をもつ樹脂を オ 樹脂という。高分子鎖間で架橋反応が起こることにより C) 網目状につながり、不溶不融となる樹脂を カ 樹脂という。

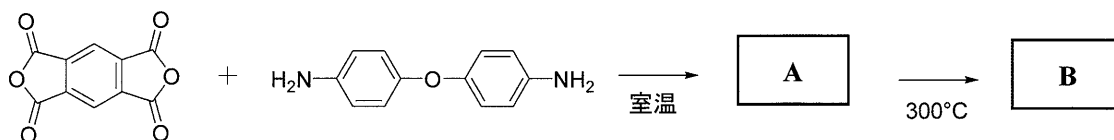
1) ア ～ カ に当てはまる最も適切な語句を次の a～j から1つずつ選び記号で答えよ。

- | | | | | |
|-------|-------|---------|---------|----------|
| a. 粘性 | b. 弾性 | c. 熱可塑性 | d. 熱硬化性 | e. 球晶 |
| f. 非晶 | g. 結晶 | h. 融点 | i. 沸点 | j. ガラス転移 |

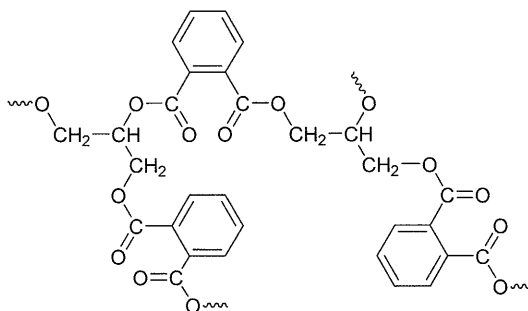
2) 下線部 A) について、分子量 1.0×10^4 、 2.0×10^4 、および 5.0×10^4 の高分子を数量比 1:2:1 で含む混合物の数平均分子量、重量平均分子量、および分散度を計算し、それぞれ有効数字2桁で求めよ。

3) 下線部 B) について、ゴムとガラスの違いを簡潔に記せ。

4) 次に示す高分子合成に関する化学反応式の A と B にあてはまる高分子化合物を化学構造式で記せ。



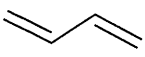
5) 下線部 C) について、酸無水物を含む2種類のモノマーを利用して右図の高分子化合物を合成した。2種類のモノマーをそれぞれ化学構造式で記せ。



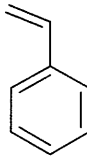
【問2】 次の文章を読み、1)～5)に答えよ。

連鎖重合では、反応性が高い重合活性種により重合が進行する。重合活性種の種類に応じて、重合様式は、A)アニオン重合、カチオン重合、およびB)ラジカル重合に分類される。連鎖重合は、4種類の素反応、すなわち、開始・ア・イ・移動の反応からなる。分子量のそろった高分子合成では、素反応を制御することがとくに重要である。モノマーの反応性は、モノマーの共鳴安定性と極性によって説明できるとされており、 Q, e 理論が提案されている。 Q 値が0.2以上のものはウモノマーとよび、0.2以下のものは非ウモノマーとよぶ。一置換ビニルモノマーの場合、 e 値は、電子供与性置換基では負の値、電子求引性置換基では正の値となる。

- 1) ア ~ ウ に当てはまる最も適切な語句をそれぞれ記せ。
- 2) 下線部 A)について、水を開始剤としてアニオン重合が可能なモノマーを a~c の中から1つ選び、記号で答えよ。
- a.



b.



c.

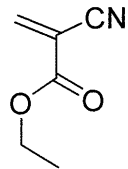

- 3) 下線部 B)について、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを開始剤としたメタクリル酸メチルのラジカル重合の開始反応の化学反応式を、構造がわかるように記せ。
- 4) スチレンの連鎖重合に関し、可能な重合様式をすべて記せ。
- 5) 表1にいくつかのモノマーの Q 値と e 値を示す。カチオン重合について、①イソブチルビニルエーテル、②酢酸ビニル、および③スチレンの3種類のモノマーの反応性の順序を大きい順に番号で答えよ。

表1 モノマーの Q, e 値

モノマー	Q	e
イソブチルビニルエーテル	0.023	-1.77
ブタジエン	2.39	-1.05
スチレン	1.0	-0.8
エチレン	0.015	-0.20
酢酸ビニル	0.026	-0.22
メタクリル酸メチル	0.74	0.40
アクリロニトリル	0.60	1.30
無水マレイン酸	0.23	2.25