高分子化学Ⅰ　定期試験問題（平成 23 年度）

2011.8.5 実施

「問１」　M_1 及びM_2 モノマーのラジカル共重合において，以下の四つの生長素反応を考える。

$M_1\cdot + M_1 \rightarrow M_1\cdot$　　速度 $= k_{11}[M_1\cdot][M_1]$
$M_1\cdot + M_2 \rightarrow M_2\cdot$　　速度 $= k_{12}[M_1\cdot][M_2]$
$M_2\cdot + M_1 \rightarrow M_1\cdot$　　速度 $= k_{21}[M_2\cdot][M_1]$
$M_2\cdot + M_2 \rightarrow M_2\cdot$　　速度 $= k_{22}[M_2\cdot][M_2]$

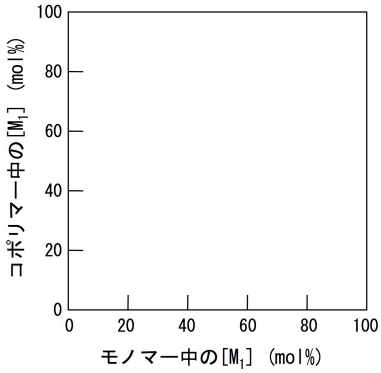
（A） 上記素反応より，重合初期に得られる共重合体中のM_1，M_2 の組成比を $d[M_1]/d[M_2]$ として r_1 及び r_2 を用いて表しなさい。導出の過程についても全て示しなさい。なお，$r_1 = k_{11}/k_{12}$，$r_2 = k_{22}/k_{21}$ をそれぞれM_1，M_2 のモノマー反応性比とする。

（B） 酢酸ビニルとアクリロニトリルの共重合を行いたい。酢酸ビニルを M_1 とし，アクリロニトリルを M_2 とするとモノマー反応性比 r_1 は 0.09，r_2 は 4.0 である。重合初期の生成ポリマーが酢酸ビニル含有率 50 mol%になるようにするためには重合開始時にモノマー中の酢酸ビニル含有率を何 mol%にする必要があるか，有効数字 2 桁で答えなさい。なお，計算過程も記述しなさい。

「問２」　開始剤としてブチルリチウムを用いてベンゼン中にてスチレンの重合反応を行ったところ分子量分布の狭いポリスチレンが得られた。下記の問に答えなさい。（なお，Alfrey-Price の Q，e 値は，スチレン：Q=1.0，e=−0.8；メタクリル酸メチル:Q=0.74，e=0.40 である。）

（A） この重合反応はどのような機構で進行しているか。この重合において，分子量分布が狭くなる以外に考えられる特徴を述べなさい。また，溶媒を極性の大きいテトラヒドロフランに変えた場合に考えられることを述べなさい。

（B） 同じ開始剤を用いてスチレンとメタクリル酸メチルの共重合を行った。このときに予想される重合初期の共重合組成曲線の概略図を右図の様に習ってM_1についての挙動を実線で書き込みなさい。また，そのようになる理由も述べなさい。ただし，スチレンをM_1，メタクリル酸メチルをM_2モノマーとする。



（C） （B）の実験を開始剤に 2,2'-アゾビスイソブチロニトリルに変えて共重合を行ったとき，重合初期の共重合組成曲線の概略図を同じ図に波線で書きなさい。ただし，この時のモノマー反応性比 r_1，r_2 はいずれも 0.5 であった。

「問３」ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸からポリアミドを合成した。この時高分子量のポリマーを合成するためにはどの様にすればよいか。考えられることを記入しなさい。

「問４」次の語句について，知るところをできるだけ述べなさい。
（１）開始剤効率　　（２）停止反応　　（３）ゲル効果（Trommsdorff 効果）

「問５」最後に講義の感想など自由に書いてください。（+α）

高分子化学Ⅰ　定期試験問題（平成 23 年度）

2011.8.5 実施

「問１」　M_1 及び M_2 モノマーのラジカル共重合において，以下の四つの生長素反応を考える。

$M_1\cdot$	+	M_1	→	$M_1\cdot$	速度 =	$k_{11}[M_1\cdot][M_1]$
$M_1\cdot$	+	M_2	→	$M_2\cdot$	速度 =	$k_{12}[M_1\cdot][M_2]$
$M_2\cdot$	+	M_1	→	$M_1\cdot$	速度 =	$k_{21}[M_2\cdot][M_1]$
$M_2\cdot$	+	M_2	→	$M_2\cdot$	速度 =	$k_{22}[M_2\cdot][M_2]$

（A）　上記素反応より，重合初期に得られる共重合体中のM_1，M_2 の組成比を $d[M_1]/d[M_2]$ として r_1 及び r_2 を用いて表しなさい。導出の過程についても全て示しなさい。なお，$r_1=k_{11}/k_{12}$，$r_2=k_{22}/k_{21}$ をそれぞれM_1，M_2 のモノマー反応性比とする。

（１）　$-d[M_1]/dt = k_{11}[M_1\cdot][M_1] + k_{21}[M_2\cdot][M_1]$

$-d[M_2]/dt = k_{12}[M_1\cdot][M_2] + k_{22}[M_2\cdot][M_2]$ と表すことができる。

両辺をそれぞれ割ると

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1\cdot][M_1]+k_{21}[M_2\cdot][M_1]}{k_{12}[M_1\cdot][M_2]+k_{22}[M_2\cdot][M_2]}$$ ・・・・・・５点

定常状態の仮定を用い

$$k_{12}[M_1\cdot][M_2] = k_{21}[M_2\cdot][M_1]$$ ・・・・・・・・・・５点

分子分母をどちらか使ってうまいこと割るときれいになる。

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \left(\frac{k_{11}/k_{12}[M_1]/[M_2]+1}{1+k_{22}/k_{21}[M_2]/[M_1]}\right)$$ ここで　と $r_1=\frac{k_{11}}{k_{12}}$　$r_2=\frac{k_{22}}{k_{21}}$ すると

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]}\left(\frac{r_1[M_1]+[M_2]}{[M_1]+r_2[M_2]}\right)$$ ・・・・（答え，５点）　（計１５点）

（B）　酢酸ビニルとアクリロニトリルの共重合を行いたい。酢酸ビニルを M_1 とし，アクリロニトリルを M_2 とするとモノマー反応性比 r_1 は 0.09，r_2 は 4.0 である。重合初期の生成ポリマーが酢酸ビニル含有率 50 mol%になるようにするためには重合開始時にモノマー中の酢酸ビニル含有率を何 mol%にする必要があるか，有効数字 2 桁で答えなさい。なお，計算過程も記述しなさい。

組成比を 50 mol%とにしたいので $d[M_1]/d[M_2]=1$ であり $[M_1]/[M_2]$ を x とおくと

$$1=\left(\frac{r_1x+1}{1+r_2/x}\right)=\left(\frac{0.09x+1}{1+4/x}\right)\rightarrow\therefore 1+4/x=0.09x+1\Leftrightarrow 4=0.09x^2$$

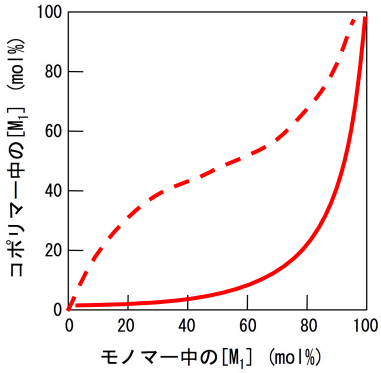
$x=(4/0.09)^{1/2}=2/0.3$　つまり $[M_1]/[M_2]=2/0.3$　（ここまでとけたら　点）　となり酢酸ビニル(M_1)のモノマー中の分率は $[M_1]/([M_1]+[M_2])=2/(2+0.3)=0.8695\cdots$　87 mol%　（ここまでとけたらプラス　点）

「問２」　開始剤としてブチルリチウムを用いてベンゼン中にてスチレンの重合反応を行ったところ分子量分布の狭いポリスチレンが得られた。下記の問に答えなさい。（なお，Alfrey-Price の Q，e 値は，スチレン：Q=1.0，e=−0.8；メタクリル酸メチル:Q=0.74，e=0.40 である。）

（A）　この重合反応はどのような機構で進行しているか。この重合において，分子量分布が狭くな

る以外に考えられる特徴を述べなさい。また，溶媒を極性の大きいテトラヒドロフランに変えた場合に考えられることを述べなさい。

（B） 同じ開始剤を用いてスチレンとメタクリル酸メチルの共重合を行った。このときに予想される重合初期の共重合組成曲線の概略図を右図の様に習ってM_1についての挙動を実線で書き込みなさい。また，そのようになる理由も述べなさい。ただし，スチレンをM_1，メタクリル酸メチルをM_2モノマーとする。



（C） （B）の実験を開始剤に 2,2’-アゾビスイソブチロニトリルに変えて共重合を行ったとき，重合初期の共重合組成曲線の概略図を同じ図に波線で書きなさい。ただし，この時のモノマー反応性比 r_1，r_2 はいずれも 0.5 であった。

(A) 「（リビング）アニオン重合」／活性末端がアニオン種である重合反応
リビングアニオン重合になっていることが考えられ，分子量の制御，ブロックポリマーの合成などが容易に出来る。

溶媒をテトラヒドロフランに変えた場合，溶媒の極性が大きく（誘電率が増大）なるため，フリーイオン生長となり，重合速度が増大するが，立体規則性は低下する。

(B) スチレンは電子供与性モノマーであり e 値はマイナスである。一方メタクリル酸メチルは電子受容性モノマーであり，e 値は＋であることからそれぞれカチオン重合，アニオン重合しやすいモノマーである。今回アニオン重合で共重合すると，カチオン重合しやすいスチレン成分よりアニオン重合しやすいメタクリル酸メチルを多く含んだポリマーが得られやすいため。

「問３」ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸からポリアミドを合成した。この時高分子量のポリマーを合成するためにはどの様にすればよいか。考えられることを記入しなさい。

「問４」次の語句について，知るところをできるだけ述べなさい。

（１）開始剤効率

（２）停止反応

（３）ゲル効果（Trommsdorff 効果）