

高分子化学

【問1】以下の文章を読み、1)～6)に答えよ。

1 置換ビニルモノマーからなる高分子の立体規則性を考える。主鎖の炭素原子が同一平面上にあるとき、その平面に対して置換基が同じ側にあるものと交互かつ上下に突き出したものとの規則的な構造が存在する。前者を **ア**，後者を **イ** という。その他、両者が不規則に混じった **ウ** が存在する。高分子の局所的な構造を表示する方法として、モノマーが2個つながった配列で置換基が同じ側にあるものを m 2 連子，両側にあるものを r 2 連子という。高分子では完全に **ア** や **イ** であるポリマーは存在しないが、高分子鎖の局所的な構造は、この2種類の2連子の配列であらわすことができる。

- 1) 空欄 **ア** から **ウ** にあてはまる適切な語句を記せ。
- 2) 空欄 **ア** から **ウ** を3連子配列により表した場合、 mm ， mr ， rr のいずれに対応するかそれぞれ記せ。
- 3) 置換基を R としたとき、 m 2 連子と r 2 連子の表記として最も適切なものを $a \sim e$ からそれぞれ1つずつ選び記号で答えよ。

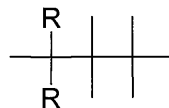
a:



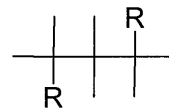
b:



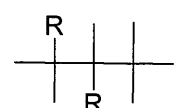
c:



d:



e:



- 4) 1 置換ビニルモノマーからなるポリマーの立体規則性について、5 連子の種類は何種類あるか。 m ， r を用いてそれぞれの配列および総数を記せ。
- 5) メタクリル酸メチルをモノマーとした場合、以下の重合条件(1)，(2)で得られるポリメタクリル酸メチルの立体規則性は、 mm ， rr ， mr のうちどれにあたるか。それぞれの重合条件について適切な3連子配列を記せ。
 (1) n -BuLi, トルエン, -78°C (2) ベンゾイン(紫外光照射), -30°C
- 6) 設問5)の重合条件(1)で得られたポリメタクリル酸メチルの3連子配列について、そのようになる理由を記せ。

【問2】以下の文章を読み，1)～4)に答えよ。

A)ポリスチレン，ポリプロピレン，ポリエチレン，ポリエチレンテレフタレート，およびポリ塩化ビニルは汎用高分子としてよく知られている高分子である。これらの高分子合成において，分子量制御も重要な課題の一つである。B)連鎖重合では素反応過程を考察することで，C)逐次重合では平衡系の反応条件を考察することで，それぞれの重合方法に適した分子量制御が行われている。結合様式に関し，例えば，ビニルモノマーの連鎖重合では，D)頭-尾結合や頭-頭結合，尾-尾結合が可能であり，置換基の立体障害により頭-尾結合が優先される。

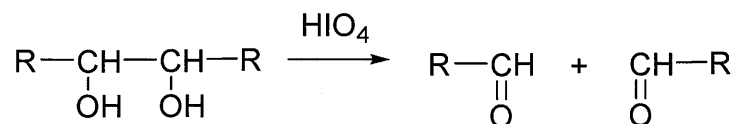
1) 下線部 A)について，国内の合成高分子年間生産量*のうちこれらの高分子が占める割合はいくらか。最も適切な数値を次の a～e から 1 つ選び記号で答えよ。

a: 30 % b: 45 % c: 60 % d: 75 % e: 90 %

2) 下線部 B)について，ナトリウム-ナフタレンを開始剤として，THF 中 -78°C でスチレン(分子量 104)の重合を行った。開始剤を $2.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ，モノマーを 1.00 mol 用い重合したときに得られるポリスチレンの数平均分子量を有効数字 3 桁で求めよ。ただし，スチレンモノマーの重合率は 100 % とし，末端基は考慮しないものとする。

3) 下線部 C)について，テレフタル酸やエチレングリコールなどの 2 官能性モノマーを用い等モルで重合するとき，官能基の反応した割合を示す反応度により数平均重合度をあらわすことができる。数平均重合度が 1000 のときの反応度を有効数字 3 桁で求めよ。

4) 下線部 D)について，ポリビニルアルコールを考える。ヒドロキシ基が隣接する C-C 結合は過ヨウ素酸によって以下のように切断される。



数平均重合度 5.0×10^4 のポリビニルアルコールに 2.0 mol% の頭-頭結合が含まれていた。このポリビニルアルコールを過ヨウ素酸と反応させたときに得られるポリビニルアルコールの数平均重合度を有効数字 2 桁で求めよ。頭-頭結合は高分子鎖中ランダムに存在し，頭-頭結合数は大きいものとする。

*日本プラスチック工業連盟 プラスチック原材料生産実績(2021)