

受験番号

令和 3 年 12 月 4 日

地方独立行政法人大阪産業技術研究所 研究職（高分子材料分野）
採用選考 専門試験問題

（注意）

専門問題は 7 問 7 ページまであります。解答用紙は 4 ページまであります。

解答前に、ページが不足していないか、順序が正しくそろっているかを確かめてください。

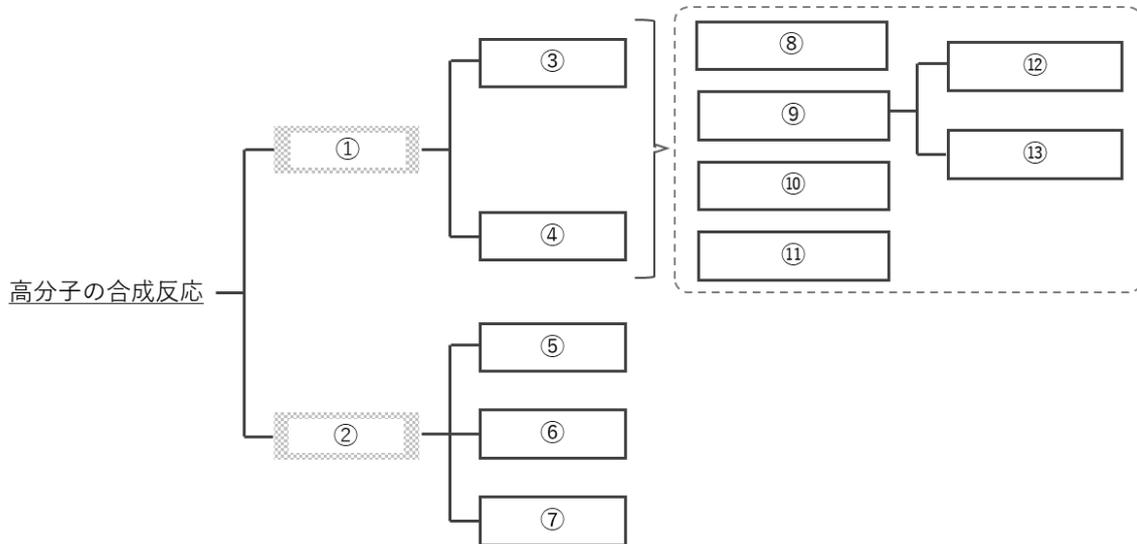
解答は、別紙の解答用紙に記入してください。

問 1 プラスチック（もしくは樹脂）に関する以下の文章で、正しいものには解答用紙の記号の右欄に○を、間違っているものには×を書きなさい。

- ア) 樹脂とフィラーとの界面密着性を高めるシランカップリング剤処理は複合材料の各種特性を向上させるためによく用いられる。一般に、フィラー表面を先に処理してから複合化する前処理法と、前処理なしで同時に混合するインテグラル法とが工業的には用いられている。
- イ) プラスチック分野においては、液晶性プラスチックとは通常サーモトロピック液晶を指し、分子配向による強度向上だけでなく、絶縁性や誘電率の高さも有している。
- ウ) 現在、自動車用樹脂製バンパーは、ポリプロピレンを主体とした材料を用いた圧縮成形によるものがほとんどである。
- エ) 分離膜は一般に浸透現象を用いて物質を分けるが、中空糸膜は単に濾過によって細かな異物を分離するものである。
- オ) 結晶性樹脂に添加される核剤は、一般に弾性率や衝撃強さを増大させるが、透明性を向上させる効果もある。
- カ) ポリ乳酸には鏡像異性関係にあるポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸があり、これらの等量混合物はステレオコンプレックス（SC）を形成する。SC の融点は単体結晶に比べて 30～50℃程度上昇して耐熱性が向上すると共に力学特性や耐加水分解性が高まることも知られている。
- キ) 塩化ビニル樹脂の難燃性が優れている理由のひとつは、C-Cl の結合エネルギーが C-H よりも高いことである。
- ク) IPN とは、2 種以上の三次元ポリマーネットワークが共有結合で結ばれることなく互いにからまり合って構成された構造体のことである。
- ケ) 成形品の残留応力を低減するためにアニーリングが行われる場合がある。これは成形品をガラス転移温度をやや上回る温度で一定時間保持する手法である。
- コ) 結晶性素材であるセルロースナノファイバーは、高強度、高弾性率、低線膨張係数、低密度などの優れた物性を示すのみならず、多孔性材料としても様々な用途が検討されている。

問2 高分子の合成に関する以下の問いに答えなさい。

(1) 以下の図は、高分子の合成反応を大まかに分類したものである。空欄（①～⑬）に当てはまる語句を下の枠内の選択肢から記号で選び、図を完成させなさい。



ア：重縮合、イ：重付加、ウ：付加縮合、エ：開環重合、オ：付加重合、カ：ラジカル重合、キ：イオン重合、ク：配位重合、ケ：リビング重合、コ：フリーラジカル重合、サ：立体特異性ラジカル重合、シ：光重合、ス：熱重合、セ：カチオン重合、ソ：アニオン重合、タ：テンプレート重合、チ：酵素重合、ツ：ランダム共重合、テ：ブロック共重合、ト：交互共重合、ナ：グラフト共重合、ニ：連鎖重合、ヌ：逐次重合

(2) 以下の文章は、ポリ乳酸に関するものである。空欄（a～g）に当てはまる語句を下の枠内の選択肢から記号で選び、文章を完成させなさい。

乳酸は分子内に 基と 基を有しており、両者が 結合を作って長く結合したものがポリ乳酸である。しかし、乳酸を直接重合しても高分子量のもは得られないため、通常は、乳酸二量体ラクチドの開環重合によって合成される。

一般的に重合触媒にはジオクチル酸スズが用いられるが、成長末端自身の分解が起きやすく、最終生成物の分子量分布は広いものとなる。

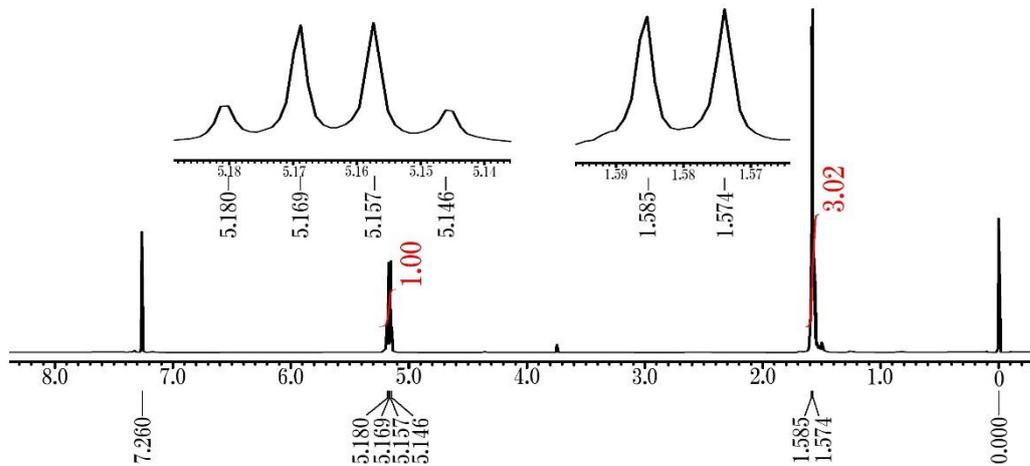
これに対し、金属を用いない触媒の開発が試みられており、酸触媒と塩基触媒の2種類が報告されている。酸触媒は 化による 活性化機構であり、塩基触媒は 化による 活性化機構で進行する。どちらの反応機構でも、モノマーのカルボニル基を開始剤が求核置換することで開環し、重合が進行する。

ネ：メチル、ノ：ヒドロキシ、ハ：カルボキシル、ヒ：エーテル、フ：エステル、ヘ：ランダム解重合、ホ：バックバイティング、マ：加水分解、ミ：プロトン、ム：脱プロトン、メ：アニオン、モ：カチオン、ヤ：ラジカル、ユ：モノマー、ヨ：ポリマー、ラ：開始剤、リ：停止剤

問3 以下の空欄(A～O)内に当てはまる語句を枠内の選択肢から選び、回答欄に記号を記入しなさい。
 (構造式)と但し書きがあるものについては、構造式の選択肢から選びなさい。空欄 P には当てはまる数字を記入しなさい。

核磁気共鳴(NMR)は、低分子有機化合物の構造解析において非常に高い信頼性を有する分析方法で、その原理は、**A**中における**B**の**C**吸収スペクトルである。**D**原子のNMRを観測する**E**が最も使用頻度高く用いられ、ケミカルシフト、積分比、多重度、カップリング定数から、化学構造を帰属することができる。ポリマーの構造解析でも同様に重要な分析方法であり、モノマー種、共重合比、末端構造、**F**などを推定することができる。低分子の場合と異なる点は、溶液粘度が高いためピークがブロードになることと、末端/主鎖の積分比が重合度に比例して小さくなることである。

下図はポリ乳酸の¹H-NMRのチャートであり、その構造を帰属する手順について記述している。ただし、測定条件は、600MHz、重クロロホルム溶媒、室温とする。



まず、ケミカルシフトから、1.58ppmと5.16ppmに主鎖の**G**と**H**のピークがある。次に、その積分比が**I**であることから**J**(構造式)と**K**(構造式)に対応すると考えられる。それらのピークの多重度は、1.58ppmのピークは**L**、5.16ppmのピークは**M**であるから、それぞれ**N**(構造式)の隣、**O**(構造式)の隣にあるプロトンであることが分かる。

ここで、1.58ppmと5.16ppmのピークの分裂幅はほぼ等しいため、両者はカップリングしていると推測される。このカップリング定数(J、有効数字1桁)は、**P**Hzである。

ア：磁場、イ：電場、ウ：原子核、エ：電子、オ：双極子、カ：電磁波、キ：波動、ク：水素
 ケ：炭素、コ：酸素、サ：プロトンNMR、シ：カーボンNMR、ス：分子量、セ：結晶化度
 ソ：メチル基、タ：メチレン基、チ：メチン基、ツ：水酸基、テ：カルボニル基、ト：アセチル基
 ナ：フェニル基
 ニ：4:1、ヌ：3:1、ネ：2:1、ノ：1:1
 ハ：シングレット、ヒ：ダブルット、フ：トリプレット、ヘ：カルテット、ホ：マルチプレット
 構造式の選択肢 マ：CH₃、ミ：CH₂、ム：CH、メ：OH、モ：COOH、ヤ：COCH₃、ユ：C₆H₅

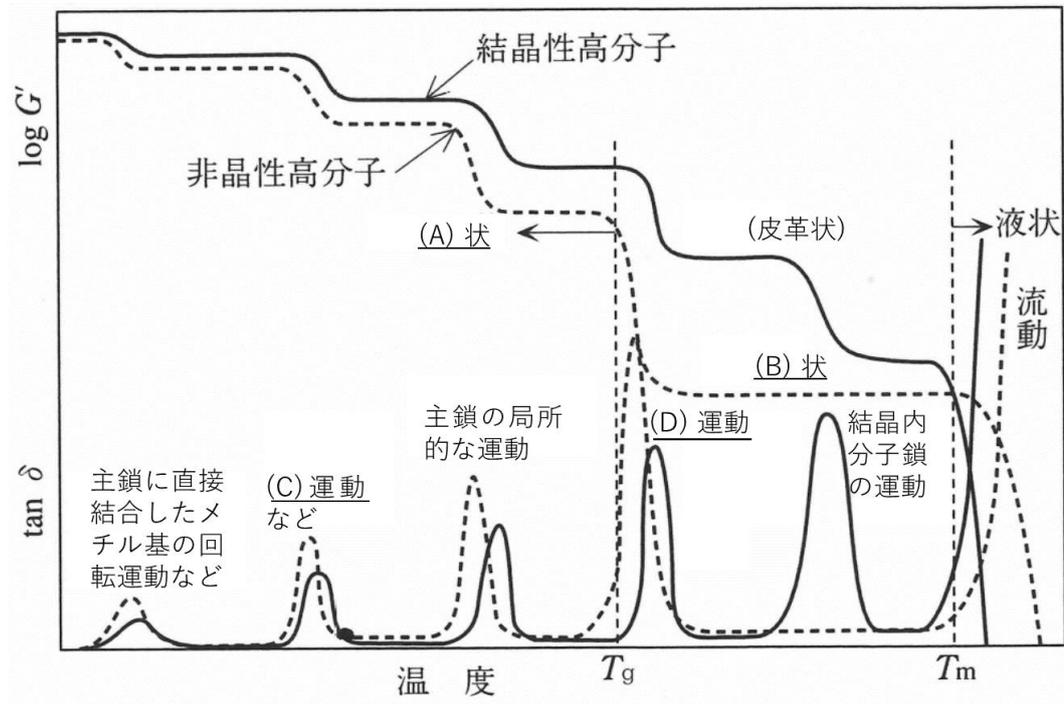
問4 次のような単一分子量を持つ高分子の混合物を仮定し、この混合物の数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w) および分子量分布を求めなさい (分子量は整数、分子量分布は有効数字 3 桁)。なお、解答用紙に計算過程も示すこと。

分子量 10,000、重量分率 0.3

分子量 100,000、重量分率 0.4

分子量 1,000,000、重量分率 0.3

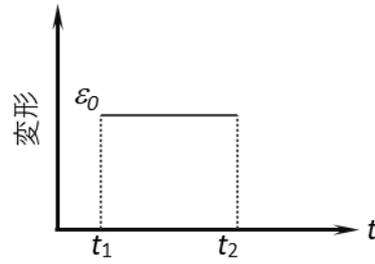
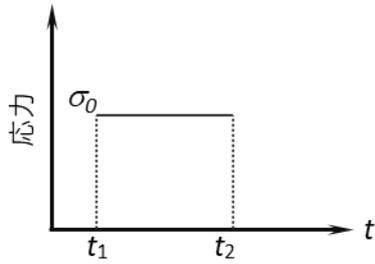
問5 次の図は、結晶性高分子と非晶性高分子の典型的な動的粘弾性測定結果を示している。それぞれの高分子における状態や運動について (A)～(D)に当てはまる語句を答えなさい。



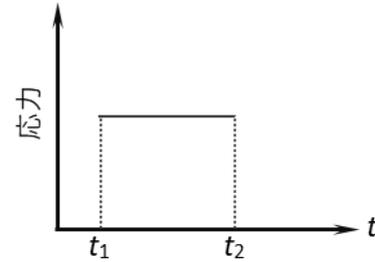
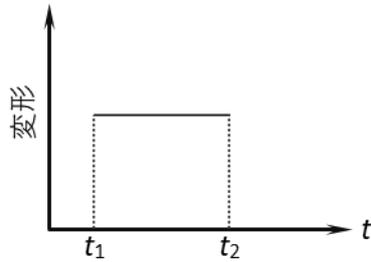
問6 時刻 t_1 で急に一定の応力 σ_0 を加え、時刻 t_2 で急にその応力 (σ_0) を取り除いたとき、すなわち階段状に応力を与えた時の弾性体と粘性体の変形は左図のようになる。また、時刻 t_1 で急に一定の変形 ε_0 を加え、時刻 t_2 で急にその変形 (ε_0) を取り除いたとき、すなわち階段状に変形を与えた時の弾性体と粘性体の変形は右図のようになる。同様に粘弾性体に対して階段状に応力もしくは変形を与えた時の挙動がどのようなようになるかを、解答用紙に線と必要な情報を描きなさい。

〈階段状に応力を与えた時〉

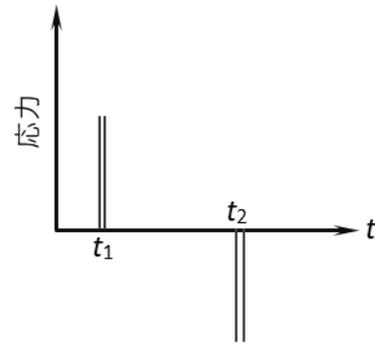
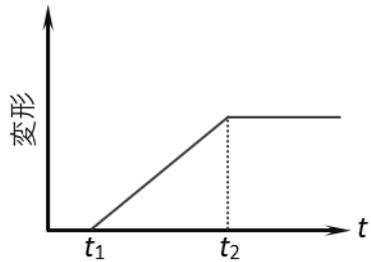
〈階段状に変形を与えた時〉



〈弾性体〉



〈粘性体〉



問7 図1に示す試験片と試験条件を用いて引張試験を行った。その結果、図2に示す荷重－変位置曲線が得られた。ここで変位置は試験片中央部の標線間の変位置を表す。

- (1) この材料の引張強さと破断伸びを計算し、単位とともに答えなさい。
 - (2) 図2のA、B点の値から引張弾性率を計算し、単位とともに答えなさい。
- ただし、単位はいずれもSI単位とする。

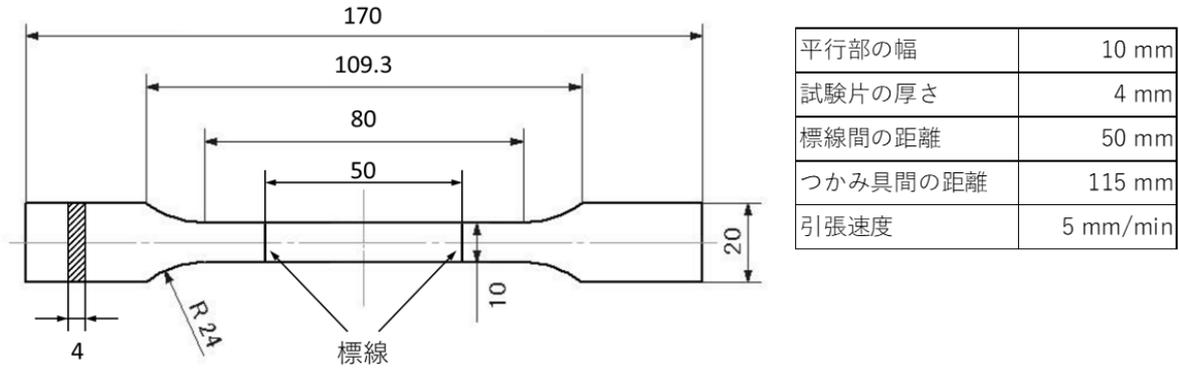


図1 試験片形状および引張試験条件

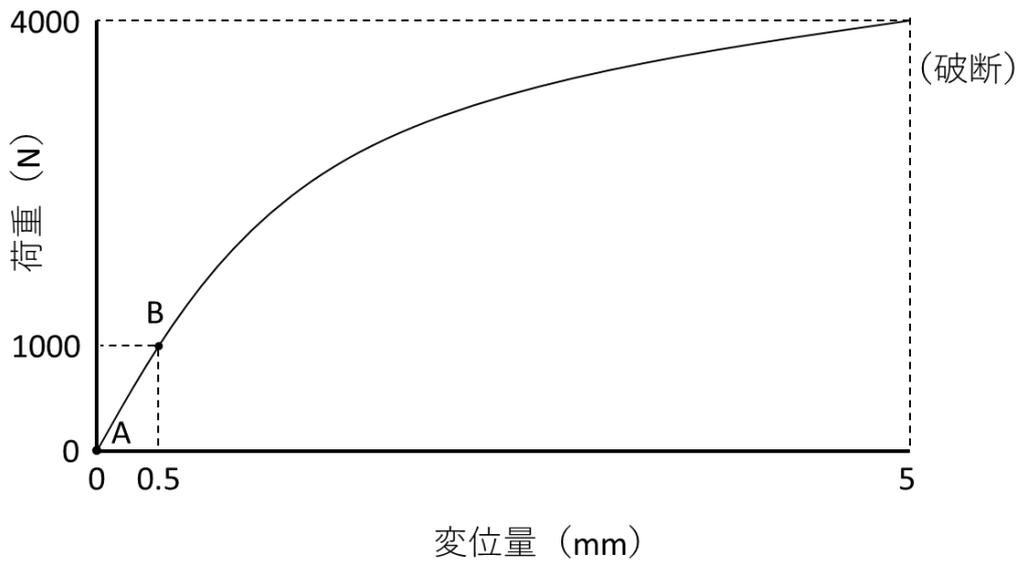


図2 荷重－変位置曲線