


論文内容要旨 (和文)

平成17年度入学 大学院博士後期課程 物質生産工学専攻 生物有機化学講座

学生番号 05522208

氏名 平田 充弘 

論文題目 Synthesis of Star- and Graft-Polymers Using Thiol Compounds Derived from Five-Membered Cyclic Dithiocarbonates and Amines, and Characterization of the Polymers

(環状ジチオカーボナート類とアミン類から得られるチオールを原料とする星形およびグラフトポリマーの合成と性質)

環状ジチオカーボナートと一級アミンとの反応により、選択的にチオールをもつチオウレタンが得られる。この反応は様々な多官能チオールの合成法として有用である。本論文では、低分子および高分子の多官能環状ジチオカーボナートとアミンの反応により星形およびグラフト形の分岐ポリマーの合成を行い、その応用を検討した。本論文は、第一章から第五章で構成される。以下に、論文の概要を示す。

第一章では、本研究の背景について述べた。

第二章では、星型開始剤を用いフェノキシプロピレンスルフィドのアニオン重合による、星型ポリスルフィドの合成について述べた。これまで、五員環ジチオカーボナートから誘導した三官能チオールに1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデク-7-エン(DBU)を加えた開始剤系により、設計通りの分子量と比較的狭い分子量分布をもつ星形ポリスルフィドが得られることが知られている。本研究では、本重合の最適化を行い、得られたポリマーの溶液特性に基づく分岐構造の解析とポリマーの固体物性の解析を行った。

第三章では、末端に重合性基を有する星型ポリフェノキシプロピレンスルフィドの光硬化反応と、ネガ型フォトレジストへの応用について述べた。ポリスルフィドは、高屈折率・金属基板との高い親和性・優れた硬化性をもつため高性能フォトレジストとして期待できる。星型ポリスルフィドの末端へ種々の光硬化性基の導入を検討したところ、良好に光硬化性の末端官能基化星形ポリスルフィドの合成を達成できた。得られた星型ポリスルフィドの光架橋反応の最適感光条件を明らかにし、パターン形成が可能であることを明らかとした。

第四章では、五員環ジチオカーボナート構造をもつメタクリル系コポリマーと末端アミノ化ポリマーの反応による、両親媒性グラフトコポリマーの合成について述べた。五員環ジチオカーボナート構造をもつメタクリル系コポリマーは、五員環ジチオカーボナートをもつメタクリレートとメタクリル酸 *n*-ブチルのラジカル共重合により合成した。得られたポリマーに、片末端アミノ化ポリエーテルを反応させることによりグラフトコポリマーを得ることができた。得られたグラフトコポリマーフィルムのぬれ性から、親水・疎水性の評価を行い、ポリエーテルの導入率が高いほど親水性となることを明らかとし


た。

第五章では、本論文で得られた知見を総括するとともに、今後の展望についても述べた。

論文内容要旨 (英文)

平成17年度入学 大学院博士後期課程 物質生産工学専攻 生物有機化学講座

学生番号 05522208

氏名 平田 充弘 

論文題目 Synthesis of Star- and Graft-Polymers Using Thiol Compounds Derived from Five-Membered Cyclic Dithiocarbonates and Amines, and Characterization of the Polymers

Chapter 1. General Introduction

Chapter 2. Synthesis of Refractive Star-Shaped Polysulfide by Anionic Polymerization of Phenoxy Propylene Sulfide Using an Initiating System Consisting of Trifunctional Thiol Derived from Five-Membered Cyclic Dithiocarbonate and Amine

ABSTRACT: Star-shaped poly(phenoxy propylene sulfide) (poly(PPS)) were synthesized by anionic polymerization using a trifunctional initiator (I_1) derived from a trifunctional five-membered cyclic dithiocarbonate and benzyl amine. Conditions for the anionic polymerization of PPS were optimized to obtain polymers with desired M_n s and narrow M_w/M_n s. The best catalyst and solvent were DBU and DMF, respectively. The star-shaped structure of the resulting star poly(PPS) were supported by SEC analysis. The refractive indexes (n_D) of the star poly(PPS) were relatively high (> 1.64).

Chapter 3. Formation of Negative Photo-Resist Patterns by Photo-Cross-Linking Reaction of Star-Shaped Polysulfides Bearing Polymerizable Groups at Chain-ends

ABSTRACT: Various star poly(phenoxy propylene sulfide) (PPS) with curable end groups was synthesized by the functionalization of the propagating ends of star poly(PPS) using various electrophilics. The functionalization with chloromethyl styrene proceeded quantitatively, and afforded polymers with M_n almost agreed with theoretical value and narrow M_w/M_n . The photo-curing conditions were optimized, and the addition of 10 wt% of poly(ethylene glycol) diacrylate was effective to attain sufficient cross-linking. The photo-curing reaction of the end-functionalized poly(PPS) films cast on silicon wafers was conducted by UV irradiation. Developing this polymer yielded negative photo-resist patterns..

Chapter 4. Synthesis of Amphiphilic Graft Copolymer by Reaction of Poly(methacrylate)s Bearing Cyclic Dithiocarbonate Moieties with Amine-functionalized Polymers and Application of the Resulting Polymers

ABSTRACT: Amphiphilic graft copolymers consisting of polymethacrylate stems and polyether graft chains were synthesized by the reaction of mono-amino terminated polyether and precursor copolymers prepared by the copolymerization of *n*-BuMA and a methacrylate bearing five-membered dithiocarbonate moieties. The graft-onto reaction proceeded successfully, and graft copolymers were obtained in high yields. The wettabilities of the graft copolymer film were increased as the polyether content.

Chapter 5. Summary