

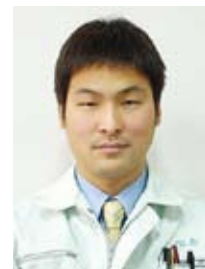
選択的チオールクリック反応を用いた、 チオール/イソシアネート/ アクリレート三成分系ネットワーク

Thiol-Isocyanate-Acrylate Ternary Networks by Selective Thiol-Click Chemistry

松島広典 / 樹脂・化成品事業部 技術開発部 第一グループ

Hironori Matsushima Research & Development, Resin & Tall Oil Products Division

(本研究は、2009年8月にWashington D.C.で開催されたFall 2009 ACS National Meetingにて発表しました)



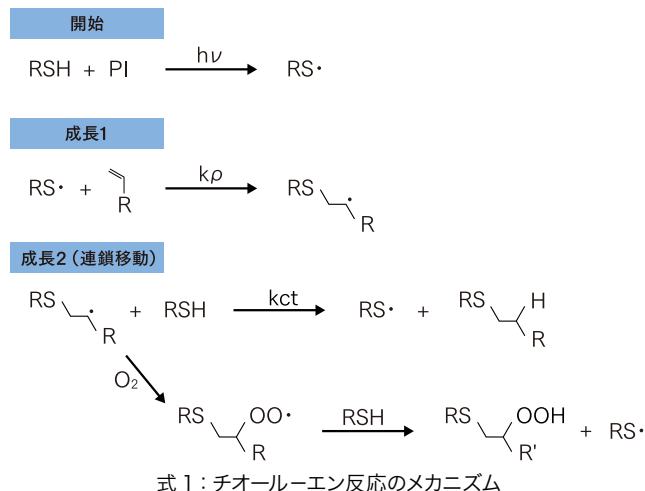
1 はじめに

光重合硬化技術は、その省エネルギー性、環境対応性、省スペース性等の多くの利点を持つために、過去数十年に渡り広く研究されてきた。多官能アクリレートは、その分野で最も広く用いられ、用途に応じた様々な種類のアクリレートが開発され、使用されている。しかし、従来のアクリレート光重合硬化は、酸素阻害、高収縮性、モノマーの低反応率（早い段階でのゲル化）、ネットワークの不均一性等の問題を抱える。一方、チオール-エン反応¹⁾ (式1) は、その独自の反応機構により、酸素阻害の緩和、モノマーの高反応率、低収縮性、ネットワークの均一性等の利点を持つ。そのため、チオール-エン反応を多官能アクリレートに組み込み、従来のアクリレート硬化系の抱える問題を解決する手段として、近年注目されている。2001年にノーベル化学賞を受賞したSharpless²⁾は、副生成物を生じることなく効率的に反応が進行し、カラム等の精製を必要としない反応を、クリック反応と定義し、アルキンとアジドの環化反応を代表例として、簡便に、かつ効率的に、目的化合物を合成するクリックケミストリーというコンセ

プトを発表した。チオール-エン反応は、目的に応じて種々のチオール、エンが容易に手に入り、非常に効率的で副反応を生じない、光硬化可能等、多くの特徴を持つことから、近年、Hawker³⁾、Bowman⁴⁾、及び Hoyle⁵⁻¹⁰⁾らのグループにより、より汎用性のある次世代クリック反応「チオールクリックケミストリー」として、 dendrimer 合成をはじめとする種々の高機能性ポリマーを簡便に合成し、その有用性を報告している。本稿では、サザンミシシッピ大学大学院のポリマーサイエンス部、Hoyle研究室で携わったチオールクリックケミストリーに関する研究より、表題のテーマについて報告する。

2 チオールクリックケミストリー

チオールクリックケミストリーとは、チオール-エンの光重合だけでなく、求核試薬によるチオール-アクリレートマイケル付加反応、塩基触媒によるチオール-イソシアネート反応も含む。通常、チオールとアクリレートの光重合では、チオール-アクリレート付加反応だけでなく、アクリレートのホモポリメリゼーションが同時に進行する。そのため、得られるネットワークは、不均一で、幅広いガラス転移領域を有する。一方、一級アミン、アルキルフォスフィン等の求核剤によるチオール-アクリレートマイケル付加反応は、非常に効率的にチオエーテル結合のみを生成し、シャープなガラス転移領域を有する均一なネットワークが得られる⁹⁾。また、チオール-イソシアネート反応により得られるチオウレタンは、その強い水素結合により、高ガラス転移温度 (Tg)、強靭性、高硬度、高屈折率等の優れた機械的/物理的特長を持ち、光学レンズ (眼鏡) 等に利用されている¹¹⁻¹³⁾。この強靭で高硬度なチオウレタン結合が形成可能なチオール-イソシアネート反応と、柔軟なチオエーテル結合が得られるチオール-アクリレートマイケル付加反応をうまく組み合わせ、反応を制御すること



で、高Tg領域を含む広範囲で、ネットワークの物性を任意に調整することが可能となる。

3 アルキルフォスフィン/アクリレート錯体によるチオール-イソシアネート反応

三級アミン触媒によるチオール-イソシアネート反応は、副生成物を生じることなく、非常に効率的なクリック反応であることが知られている¹⁰⁾。近年、アルキルフォスフィン/アクリレート錯体が、本反応の効率的な触媒であることが特許にて報告されたが¹⁴⁾、触媒作用、反応機構に関する詳細は報告されていない。そこで、本反応機構解明のため、ヘキサチオール-ヘキシルイソシアネートを用いて、アルキルフォスフィン種（置換基効果）、アルキルフォスフィン/アクリレート比率を変えて反応を行った。使用したアルキルフォスフィンの化学構造と略名を図1に示す。反応は、リアルタイム赤外分光法(RTIR)を用いて、追跡した。図2に示すように、嵩高いフェニル基の数が減少するにしたがって、より効率的に反応が進行した。また、アルキルフォスフィンのみでは、本反応に対する触媒作用は、見

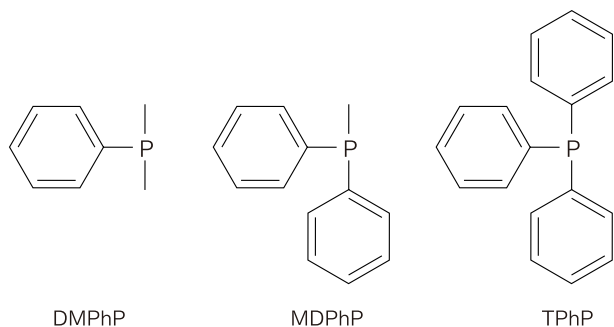


図1：アルキルフォスフィンの化学構造

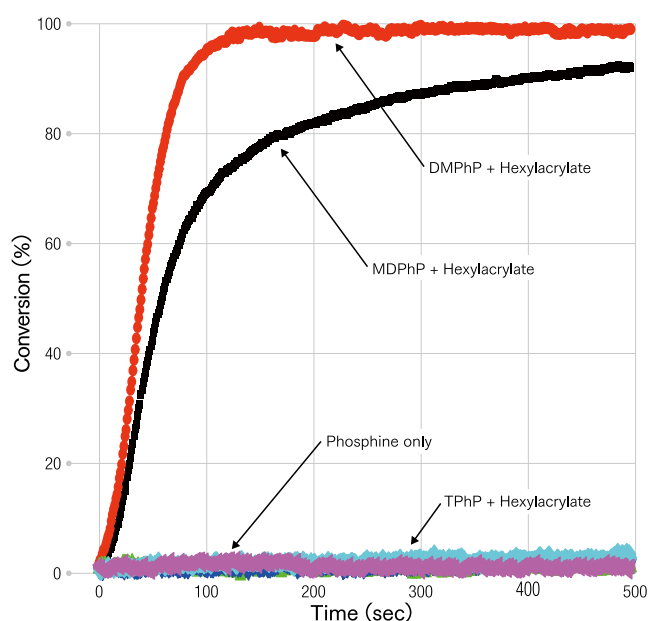


図2：アルキルフォスフィンの置換基の違いによる、触媒作用の効果比較

られなかった。次に、図3に示すように、フォスフィンに対して、アクリレートを過剰に用いることで触媒作用は大幅に向上することが分かった。これらの結果より、本反応は、式2に示す反応機構を経て進行しているものと考えられる。まず、求核剤であるアルキルフォスフィンのアクリ

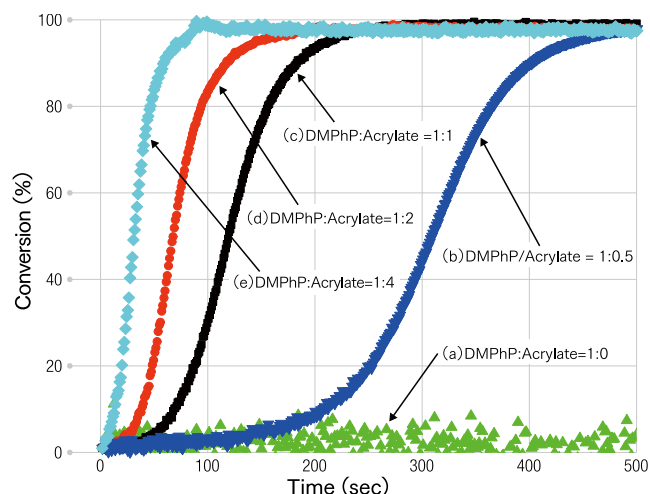
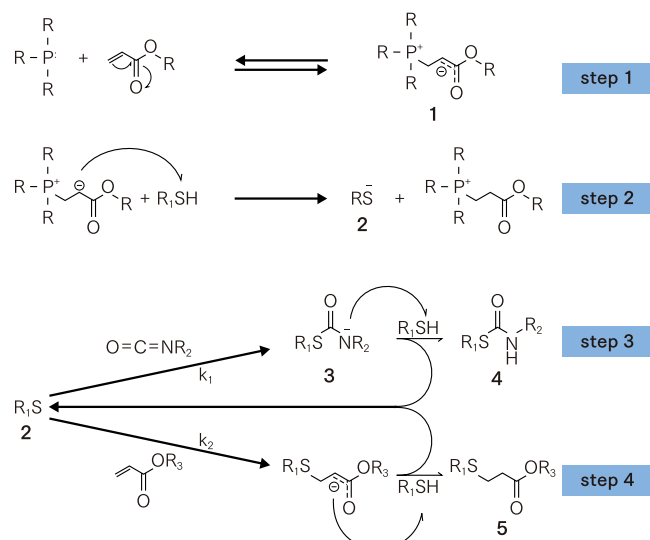


図3：アルキルフォスフィン/アクリレート比率の違いによる、触媒作用の効果比較



式2：アルキルフォスフィン/アクリレート触媒のチオール-イソシアネート反応機構

レート二重結合への付加-フォスフィンエノレート1の形成(step 1)、次に、強塩基であるフォスフィンエノレートによるチオールからの水素引き抜き-チオレートアニオン2の形成過程(step 2)、最後に、チオレートアニオンのイソシアネート炭素原子への求核攻撃-中間体3によるチオールからの水素引き抜き及びチオウレタン4の形成(step 3)である。この他に、チオレートアニオンのアクリレート二重結合への求核攻撃によるチオール-アクリレートマイケル付加体5の形成(step 4)が考えられる。Step 3とstep 4は、競争反応であり、いずれもチオールより水素を引き、活性種であるチオレートアニオンの連鎖生成サイクルである為、非常に効率的な触媒作用を示しているものと考えられる。

4 選択的クリック反応

3章に示した通り、チオレートアニオン2が、求核的にイソシアネートに付加する(step 3)か、アクリレートに付加するかの(step 4)過程は競争過程である。そこで、どちらの反応が優先的に起こるかを調査するため、ヘキサントール：ヘキシルイソシアネート：ヘキシルアクリレート=1：1：1において、DMPPhPを0.03wt%存在下にて反応させた(図4)。RTIRにより、それぞれの反応を追跡した結果、本条件においては、選択的にチオール-イソシアネート反応のみが、進行することが分かった(すなわち式1の $k_1 \gg k_2$)。この選択的クリック反応を利用した三成分系ネットワークを設計した。

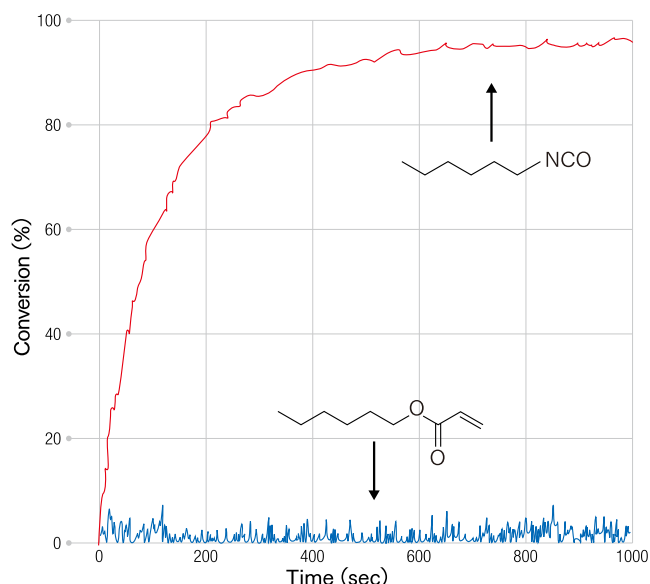
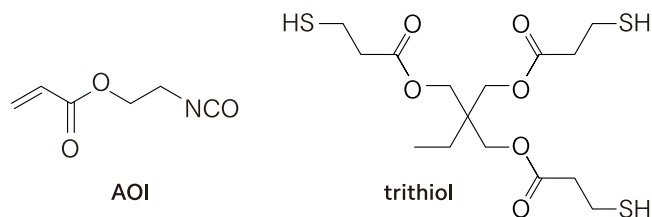


図4：DMPPhP (0.03wt%) 触媒によるチオール / イソシアネート / アクリレート反応：([SH]/[NCO]/[C=C]=1/1/1)

5 チオール/イソシアネート/アクリレート 三成分系ネットワーク

図5に示すように、3官能チオール (trithiol) と2-アクリロイルオキシエチルアクリレート(AOI) を用いてチオール/イソシアネート/アクリレートのモル比が、[SH]：[NCO]：[C=C]=1：1：1から2：1：1の間でチオール量を変えて、三成分ネットワークを設計した。

硬化条件は、以下の3段階で行った。まず、①AOI、trithiol、DMPPhP (0.03wt%) 光開始剤DMPA(0.5 wt%) を混合後、鋳型にキャストして、室温で1時間置くことでチオール-イソシアネートの反応を行い、②80°Cにて2時間硬化させることで、残存するチオールとアクリレートのマイケル付加反応を進める。最後に、③残りのアクリレート二重結合部位を光重合 (23 mW/cm²) にて15分間硬化



System No.	AOI : Thiol (g/g)	SH : NCO : C=C (モル比)	光重合前の二重結合残存率(%)
1	5.00/4.707	1 : 1 : 1	100
2	5.00/5.649	1.2 : 1 : 1	80
3	5.00/6.590	1.4 : 1 : 1	60
4	5.00/7.531	1.6 : 1 : 1	40
5	5.00/8.473	1.8 : 1 : 1	20
6	5.00/9.414	2 : 1 : 1	0

図5：2-アクリロイルオキシエチルアクリレート (AOI) と、3官能チオール (trithiol) を用いた三成分ネットワーク

させた。図6に、System 1のRTIRによる官能基それぞれの変換率を示す。4章でのモデル反応と同様、System 1 (SH：NCO：C=C = 1:1:1) の場合、チオールは、イソシアネートのみと選択的に反応し、その後、残存するアクリレートは、光照射により、速やかに、ホモポリメリゼーショ

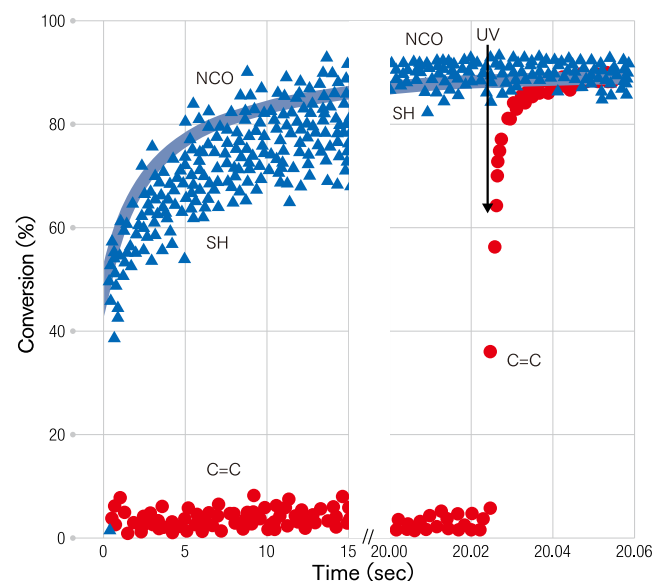


図6：System 1のRTIRによる官能基 (SH、NCO、C=C) の変換率追跡

ンが進行したことが分かる。図7に、Systems 1-6のDSCプロット、図8にDMTAによる動的粘弾性挙動を示す。DSC曲線より、チオール量を増やしていくにつれて (System 1→System 6)、ガラス転移温度が、低くなると共に、シャープなガラス転移領域が観測された。DMTAにおける、 $\tan \delta$ -

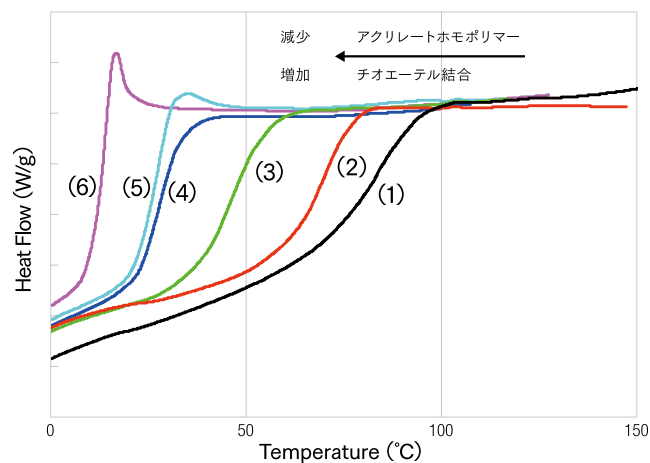


図7: Systems 1-6 のDSC プロット

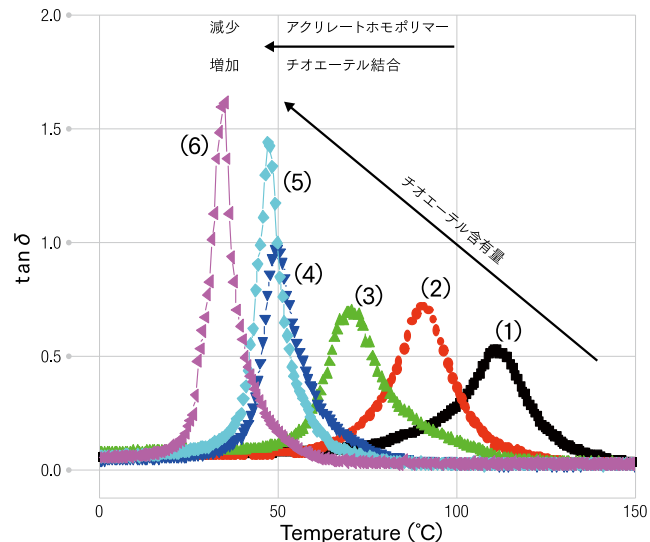
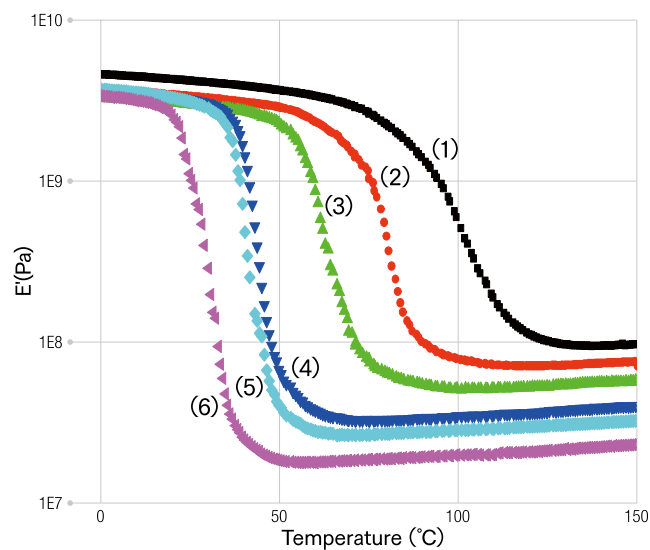


図8: Systems 1-6 の動的粘弾性挙動

温度プロットでは、チオール量の増加に伴い、 $\tan \delta$ のピークトップ (T_g) が低温側にシフトし、半値幅が減少 (より均一化) していることが分かる。これは、チオールを増やすことで、チオール-アクリレートマイケル付加による、柔軟なチオエテル結合が増加するとともに、不均一なネットワークを与えるアクリレートの光重合が減少したためであると考えられる。すなわち、本系では、チオール-イソシアネートとチオール-アクリレートマイケル付加反応の順序を制御する (選択的クリック反応) ことで、チオエテル結合量と、光重合によるアクリレートホモポリマー量が系統的に決まり、チオール組成量を単純に変えるだけで、ポリマー設計における重要な因子であるガラス転移温度を任意に変えることに成功した。

6 おわりに

選択的チオールクリックケミストリーを用いることで、ネットワークのガラス転移温度を任意で制御できることが分かった。基材への密着性向上や、柔軟性を付与できるチオエテル結合と、強靱性、高硬度を発現可能なチオウレタン結合を任意の割合でネットワークに組み込むことで、これまでの光照射によるチオール-エン反応だけでは、達成できなかった強靱性や、高ガラス転移温度を持った均一なネットワークの形成が可能である。

今後、チオールクリックケミストリーは、高機能性材料のUV硬化性、密着性、透明性、ガスバリア性等を付与する事ができ、光学フィルム、電子材料、衝撃吸収材等の様々な分野での応用がますます期待される。当社のコア技術の一つとして取り入れ、独自性のある商品開発に寄与していきたい。

<参考文献>

- 1) C. E. Hoyle, T. Y. Lee, T. Roper, J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem., 42, 5301-5338 (2004) .
- 2) H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, Angew. Chem. Int. Ed., 40, 2004-2021 (2001) .
- 3) K. L. Killops, L. M. Campos, C. J. Hawker, J. Am. Chem. Soc. 130, 5062-5064 (2008) .
- 4) B. D. Fairbanks, T. F. Scott, C. J. Kloxin, K. S. Anseth, C. N. Bowman, Macromolecules, 42, 211-217 (2009) .
- 5) J. W. Chan, B. Yu, C. E. Hoyle, A. B. Lowe, Polymer, 50, 3158-3168 (2009) .
- 6) J. W. Chan, H. Zhou, C. E. Hoyle, A. B. Lowe, Chem. Mater. 21, 1579-1585 (2009) .
- 7) Chan, J. W.; Hoyle, C. E.; Lowe, A. B. J. Am. Chem. Soc., 131, 5751-5753 (2009) .
- 8) B. Yu, J. W. Chan, C. E. Hoyle, A. B. Lowe, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem, 47, 3544-3557 (2009) .
- 9) J. W. Chan, H. Wei, H. Zhou, C. E. Hoyle, European Polymer Journal, 45, 2717-2725 (2009) .
- 10) J. Shin, H. Matsushima, J. W. Chan, C. E. Hoyle, Macromolecules, 42, 3294-3301 (2009) .
- 11) A. Nagai, T. Hamaguchi, K. Kikukawa, E. Kawamoto, T. Endo, Macromolecules, 40, 6454-6456 (2007) .
- 12) N. Droger, O. Primel, J. L. Halary, Journal of Applied Polymer Science, 107, 455-462 (2006) .
- 13) A. Kultys, M. Rogulska, S. Pikus, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 46, 1770-1782 (2008) .
- 14) Joseph Theodoros M. Van Dijk, Leiden; Edith Hulsbos, L. NL/United states Patent 6635736B2, (2003) .