

光塩基発生剤を用いたメチレンマロネートの光アニオン重合

(東理大理工¹・東亜合成²) ○高野 将大¹・大村 健人²・大房 一樹²・青木 大亮¹・有光 晃二¹

Anionic photopolymerization of methylene malonate using photobase generator (¹*Faculty of Science and Engineering, Tokyo University of Science*, ²*Toagosei*) ○Masahiro Takano,¹ Kento Oomura,² Kazuki Oofusa,² Daisuke Aoki,¹ Koji Arimitsu¹

Anionic photopolymerization is a class of chain polymerization using a photobase generator (PBG) that generates a base by photoirradiation. Compared to other photopolymerizations, anionic polymerization easily allows a living polymerization up to a shadow area where light does not reach. Therefore, anionic photopolymerization has been expected to be applied to adhesion. However, there are still only a few reports and practical applications. Recently, other groups reported anionic photopolymerization with cyanoacrylate. However, there are problems with outgassing from PBG and the low heat resistance of the polycyanoacrylates.

Here, we presented anionic photopolymerization with diethyl 2-methylenemalonate (DEMM) using PBG without outgassing and generates an organic strong base, which has almost the same reactivity as cyanoacrylate and higher heat resistance. First, a solution of PBG added to DEMM was formed on CaF₂ plates. Next, FT-IR and GPC measurements were performed after 365 nm light irradiation. As a result, the FT-IR spectra showed consumption of the alkene peak and 41% of the monomer conversion. In addition, GPC profiles exhibited the low-dispersity and high molecular weight ($M_w = 2.37 \times 10^4$, $D = 1.08$). In conclusion, we achieved anionic photopolymerization of DEMM using PBG without outgassing.

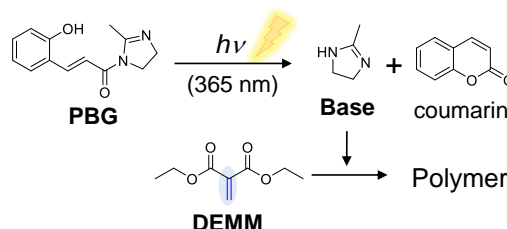
Keywords : Photobase generator; Methylene malonate; Anionic photopolymerization, organic strong base

光アニオン重合は、光照射により塩基を発生する光塩基発生剤(PBG)を用いた連鎖重合である。他の光重合に比べ、重合停止しにくいリビング重合性を有するため、光が届かない場所でも重合が進行する。それゆえ、接着等への応用が期待されるが、報告例が少なく実用化に至っていない¹⁾。近年、

シアノアクリレートにおける光アニオン重合が報告されたが、PBG のアウトガスやポリマーの低耐熱性が課題である²⁾。そこで本研究では、シアノアクリレートと同等の反応性、および高耐熱性を有する 2-メチレンマロン酸ジエチル(DEMM)に着目し、アウトガスのない PBG による DEMM の光アニオン重合を目的とした(Scheme 1)。

実際に、DEMM に PBG を添加した溶液を CaF₂ 板に製膜し、365 nm 光を照射した際の FT-IR, GPC 測定を行った。その結果、FT-IR スペクトルより、アルケンピークの減少が確認され、モノマー転化率は 41%であった。また、GPC 測定より、低分散度の高分子量体($M_w = 2.37 \times 10^4$, $D = 1.08$)が生成したことを確認した。以上より、アウトガスのない PBG を用いた DEMM の光アニオン重合を達成した。

1) P. K. Kuroishi and A. P. Dove, *Chem Commn*, **2018**, 54, 6264-6267. 2) E. Faggi, C. Gascó, J. Aguilera, G. Guirado, S. Ortego, R. Sáez, F. Pujol, J. Marquet, J. Hernando, and R. M. Sebastián, *Macromolecules*, **2019**, 52, 6, 2329-2339.



Scheme 1. Anionic photopolymerization of DEMM