

二重発光性イミド化合物を用いた 低温域における非晶性高分子中の酸素拡散の機構解明

○渡部 梨花¹・宋 雨薪²・劉 浩男¹・庄 永兵²・古屋 秀峰¹・安藤 慎治¹

¹東京科学大 物質理工, ²中国科学院 過程工程研究所

【要 旨】

二重発光性イミド化合物 (SD, Chart. 1) を 9 種の非晶性高分子膜に分散させ、酸素雰囲気下において温度可変発光測定を行うことで、低温域における酸素分子の拡散運動性を評価した。得られた燐光強度の温度依存性に対して Arrhenius 解析を適用し、活性化エネルギー (E_a) を算出した。温度可変酸素透過性測定から得られた E_a が類似の値を示したことから、発光測定が SD 近傍における酸素分子の運動性を反映していることが示された。さらに、温度可変発光測定により高分子膜中の酸素の拡散運動を評価し、MD シミュレーションとの組み合わせにより、酸素の運動性が 200 K 付近でほぼ抑制される高分子と、100 K 付近まで一部残留する高分子の二種に大別できることが示された。

【緒 言】

高分子気体分離膜は、排気ガスからの二酸化炭素や有害気体の回収、乾燥空気からの酸素濃縮による燃焼発電効率の向上などへの応用が期待されているが、一方「Robeson の限界線」と呼ばれる気体の透過性と選択性のトレードオフ関係が存在するが^[1]、近年、低温下での分離性能の向上が提案され、ポリイミド膜でも降温による透過性と選択性の同時改善が報告されている^[2]。今後、高い透過性と選択性を併せ持つ新規材料の開発に向け、幅広い温度域における気体透過性測定を行い、気体の拡散運動と高分子との関係についてより深い理解を得る必要がある。

本研究では、高い燐光発光能を持つイミド化合物 (SD) ^[3,4]を用いて、非晶性高分子中の酸素分子の拡散挙動を考察した。SD を分散させたポリスチレン、ポリスルホン膜 (Chart 1) で温度可変発光測定を行い、室温以下の酸素分子の拡散・運動性を調べた。温度可変の酸素透過性測定を併用し、SD を用いた新規評価法の妥当性と信頼性を検討した。加えて、MD シミュレーションにより酸素分子の運動を可視化し、その拡散挙動について議論した。最後に、7 種の非晶性高分子へ適用範囲を拡張し、材料間における酸素の拡散運動の差異を比較・検討した。

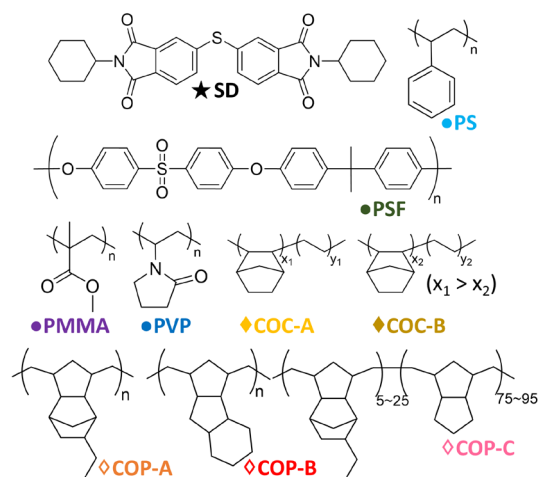


Chart. 1 Chemical structures of SD and polymer matrices.

【実 験】

SD を 0.1 wt%で分散させた高分子膜 (膜厚：約 200 μm) を石英基板上に溶媒キャスト法により製膜し、SD/matrix と命名した。温度可変発光測定は、365 nm LED を励起光源とする自作の測定系を用い、測定雰囲気酸素に置換して実施した^[5]。同測定は 300 K から 100 K への降温過程で行い、10 K 刻みで測定した。温度可変酸素透過性測定には、発光測定と同様の手法で製膜した PSF, PS 膜を用い、200–380 K の範囲で 20 K 刻みで行った。測定に先立って高分子膜を乾燥させ、上流側にのみ 2 bar の酸素を印加し、

下流側圧力の時間変化を記録することで、以下の式を用いて酸素透過性を求めた^[6].

$$P = \frac{273.15 V l}{76 T A \cdot \Delta p} \cdot \frac{dp}{dt} \quad (1)$$

ここで、 V は測定ステージ内の体積 (cm^3), l は膜厚 (cm), T は測定温度 (K), A は測定に用いた膜の有効面積 (cm^2), Δp は測定ステージ内の気体導入側と気体透過側の圧力差 (cmHg), そして dp/dt は測定結果から求めた下流側圧力の時間変化である. MD 計算には LAMMPS シミュレータを用い、力場として SciPCFF を適用した. PSF, PS 膜中にそれぞれ酸素分子 30 個を分散させた系を構築し、平衡化計算により密度を実験値と同様の値まで増加させた後、150–400 K の温度範囲で酸素の拡散運動を追跡した.

【結果と考察】

SD を 0.1 wt% の濃度で分散させた SD/PSF, SD/PS を用い、酸素雰囲気下で温度可変発光測定を行った. 蛍光強度で規格化した発光スペクトルを **Fig. 1(a,b)** に示す. 酸素雰囲気で見られた温度低下に伴う顕著な発光強度の変化は、主として燐光成分に現れ、これは酸素消光の抑制に起因すると考えられる^[7]. 特に、SD/PSF では 150 K 以上で燐光が飽和したが、SD/PS では 100 K まで飽和しなかった. これは PSF ではより高温側で酸素消光が抑制されるのに対し、PS では低温域まで酸素消光が残存することを示している.

Syutkin ら^[8]は燐光性プローブ分子を非晶性高分子中に分散させた高分子膜を用い、酸素下で燐光寿命測定を行い、真空中の減衰曲線との差分を用いることで、非晶性高分子膜中の酸素拡散係数を定量化している. そこで、波形分離により

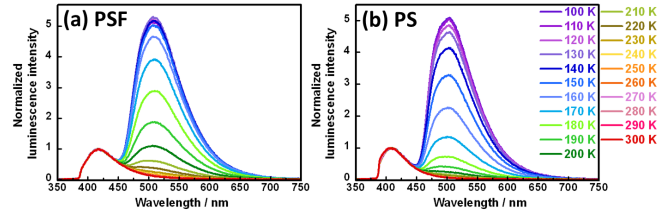


Fig. 1 PL spectra normalized to FL of (b) SD/PSF and (c) SD/PS.

より蛍光面積 (A_{FL}) と燐光面積 (A_{PH}) を求め、降温による燐光強度変化 ($\alpha_{\text{PH}} = A_{\text{PH}}/A_{\text{FL}}$) を求めることで、温度可変発光スペクトルから Arrhenius プロットを作成した (**Fig. 2(a,b)**). 200–300 K の範囲では直線的な変化を示し、その傾きから燐光発光の E_a を算出すると、SD/PSF で 27.8 kJ/mol, SD/PS で 20.8 kJ/mol と求められた. 加えて、100–200 K の温度範囲では、残存する酸素消光強度 ($1 - \alpha_{\text{PH}}$) を求め、同様に Arrhenius プロットを作成することで、酸素消光の E_a を SD/PSF で 25.8 kJ/mol, SD/PS で 11.5 kJ/mol と決定した. 降温による酸素消光の抑制には、酸素の拡散係数の低下の寄与が大きいいため、これらの E_a は温度低下に伴う高分子母材中の酸素拡散係数の減少に対応すると期待できる.

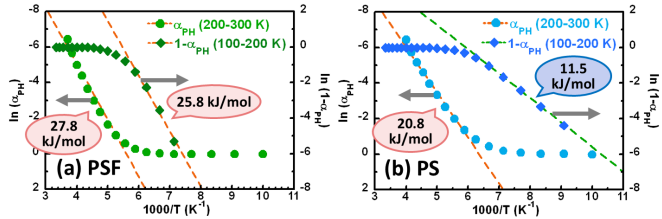


Fig. 2 Arrhenius plot of (a) SD/PSF and (b) SD/PS with calculated activation energies.

燐光の強度変化と酸素の運動性との関係を実験的に確認するため、PSF および PS 膜を用いて温度可変による酸素透過性測定を行った. SD を含まない PSF と PS のフィルム (約 80 μm 厚) を調製し、200–380 K の範囲で圧力降下法により酸素透過性を測定した. 降温にとりま

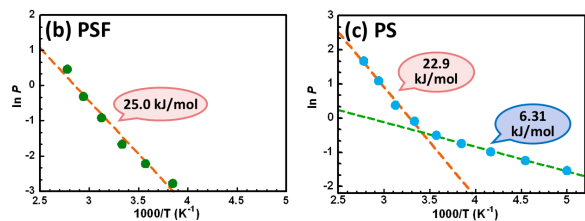


Fig. 3 The Arrhenius plot of (d) P_{PSF} and (e) P_{PS} at different temperatures.

い酸素透過性の低下が確認され、PSF 膜の酸素透過性は指数関数的に減少して、240 K で検出限界以下となった。

PSF 膜における Arrhenius プロットから E_a として 25.0 kJ/mol を得た (Fig. 3(a)). 一方、PS 膜の酸素透過性は、300 K を境に異なる指数関数的な温度依存性を示し、 E_a はそれぞれ 22.9 kJ/mol

(200–300 K), 11.5 kJ/mol (100–200 K) と算出された (Fig. 3(b)). 以上より、酸素透過性の E_a と発光測定によって得られた E_a が類似の値であることが確認された。温度可変発光測定では、励起光照射(10 s)中に生じる酸素分子と SD の衝突頻度を観測していると解釈できることから、SD を用いた酸素雰囲気における温度可変発光測定が、非晶性高分子膜内の酸素分子の拡散運動性を反映することが示された (Fig. 4).

次に、高分子中の酸素の拡散運動についてより詳細に検討するため、PSF および PS を対象に、150–400 K の範囲で MD シミュレーションを実施した。

72 本の PSF (重合度 12) 鎖、または 72 本のアタクチック PS (重合度 40) 鎖に 30 個の酸素分子を導入した仮想的な非晶質系を構築し (Fig. 5(a,b)), 20 ns 間の計算を行った。各酸素分子の軌跡を描いたところ、

高分子膜中を広く拡散する酸素分子が、高分子鎖の運動を伴いながら自由体積間を跳躍する過程を含む「跳躍拡散過程」を持つことが確認され^[9]、非晶性高分子における酸素分子の拡散運動には、高分子鎖の協調的な運動が必要であることが示された。次に、酸素の軌跡の最大距離を「拡散距離」と定義し、階級幅を 1 nm とした際のヒストグラムを Fig. 6(a,b) に示す。この結果より、昇温にともなって酸素の拡散距離が増加し、特に PS 膜では、300 K, 350 K で二つのピークが見られた。これは PS 膜中を広く拡散する酸素と、限定された範囲を拡散する酸素の二つの最頻値が存在することを意味する。すなわち、非晶性高分子膜中の酸素分子の拡散運動について、(i)

局所的な跳躍拡散過程と、(ii) 拡張的な跳躍拡散過程の二つの存在が示唆された (Fig. 7)。発光・酸素透過性測定より、PSF は単一の E_a を持ち、酸素透過性が低いことから、局所的な跳躍拡散過程が主な拡散過程と考えられる。一方、PS は二つの E_a を持つことから、室温付近では拡張的な跳躍拡散過程を含む 2 つの過程が併存し、低温下において局所的な跳躍拡散過程が残留すると考えられる。

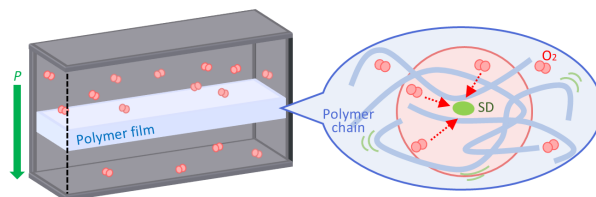


Fig. 4 The schematic graph of O₂ permeability measurement to observe macroscopic O₂ permeability and photoluminescent measurement to observe microscopic O₂ mobility within the polymer film.

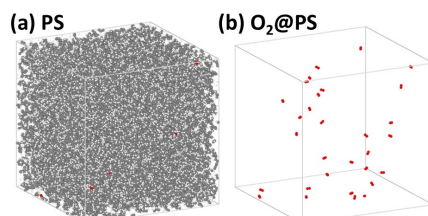


Fig. 5 (a) Simulated amorphous cell of PS and (b) 30 O₂ molecules in the cell.

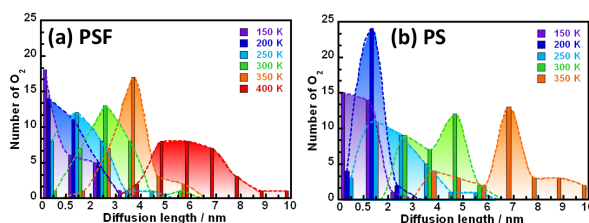


Fig. 6 The histograms of simulated diffusion length of 30 O₂ molecules of (a) PSF and (b) PS at different temperatures.

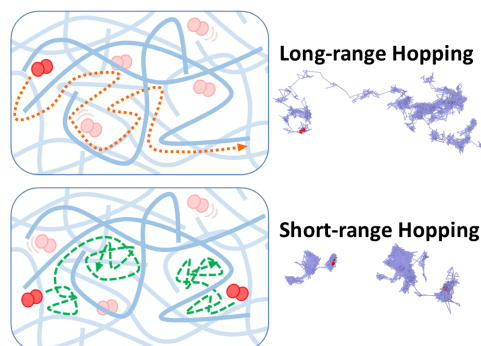


Fig. 7 The schematic graph of two hopping modes: long-range hopping mode and short-range hopping mode.

最後に、温度可変発光測定を応用し、PMMA, PVP, COC, COP など 7 種の非晶性高分子中の酸素拡散運動を解析した。PSF および PS と同様に酸素の拡散運動の E_a を求めた結果を **Table 1** にまとめる。PMMA, PVP, COC-A では PSF と同様に単一の E_a のみが得られ、局所的な跳躍拡散運動が主な拡散過程であることが示された。一方、COC-B, COP-A, COP-B, COP-C では、PS と同様に二つの異なる E_a が求められ、室温付近では拡張的な跳躍拡散過程を含む 2 つの過程が併存し、低温下でも局所的な跳躍拡散過程が残留することが示された。以上より、SD を用いた温度可変発光測定は、低温域における酸素透過性の簡易な測定が可能であり、実用性の観点からは、低温下で保存する食品や薬品の包装容器には、低温下で局所的な跳躍拡散運動を許容とせず、高い酸素バリア機能を期待できる PSF に類似の高分子が好適と提案できる。

Table 1. Activation energy of E_H (kJ/mol) in the higher temperature region and E_L (kJ/mol) in the lower temperature region.

	PSF	PS	PMMA	PVP	COC-A	COC-B	COP-A	COP-B	COP-C
E_H	27.8	20.8	29.5	30.2	26.6	22.0	24.6	24.3	25.0
E_L	—	11.2	—	—		9.8	9.8	8.9	12.4

【結 論】

温度可変発光測定法を新規に構築し、低温域における非晶性高分子中の酸素分子の拡散挙動を測定・解析した。室温近傍での燐光増強、ならびに低温域で残存する酸素消光の温度依存性から、酸素の拡散運動の E_a を算出した結果、PSF では単一の E_a が、PS では 200 K を境に異なる 2 つの E_a が求められた。さらに、200–380 K における酸素透過性測定との比較より、SD を用いた温度可変発光測定が、酸素の分子レベルの運動性を反映することを確認した。加えて、150–400 K で実施した MD シミュレーションから、非晶性高分子中の酸素の拡散運動には、高分子鎖の協調運動を伴う跳躍過程が必要であり、それは局所的な跳躍拡散過程と拡張的な跳躍拡散過程の二種に大別できることが示された。さらに SD を用いた温度可変発光測定を 7 種の非晶性高分子に適用し、この手法が広範囲の非晶性高分子に適用可能であることを示した。その結果、酸素の拡散運動の観点から、局所的な跳躍拡散過程のみが主に存在するグループと、室温付近で両過程が併存し、低温下で局所的な跳躍拡散過程が残留するグループの二つに大別できることが示された。

【参考文献】

- [1] L. M. Robeson, *J. Memb. Sci.*, **2008**, 320, 390–400.
- [2] B. W. Rowe, L. M. Robeson, B. D. Freeman, D. R. Paul, *J. Memb. Sci.*, **2010**, 360, 58–69.
- [3] H. Yamamatsu, M. Nara, S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, **2025**, 129, 4256–4268.
- [4] M. Doi, H. Liu, S. Ando, *Mater. Chem. Front.*, **2025**, 9, 1139–1148.
- [5] R. Watanabe, M. Doi, H. Liu, M. Tokita, S. Ando, *Soft Matter*, **2025**, 21, 5393–5397.
- [6] H. Sang *et al.*, *Macromolecules*, **2024**, 57, 5929–5940.
- [7] M. Doi, R. Ishige, S. Ando, *ChemPhotoChem*, **2023**, 7, e202200310.
- [8] V. M. Syutkin, V. L. Vyazovkin, S. Grebenkin, *J. Chem. Phys.*, **2024**, 161, 084901.
- [9] K. L. Tung, K. T. Lu, *J. Memb. Sci.*, **2006**, 272, 37–49.