

種々の非晶性高分子母材中に分散させた二重発光性イミド化合物の光学特性の解析

東工大物質理工 ○渡部 梨花・土井 真里奈・劉 浩男・安藤 慎治

【緒言】発光性の有機分子は自在な材料設計が可能であることから、発光プローブとしての幅広い応用が期待されている。これまで非晶性高分子に分散した蛍光・燐光性プローブの発光特性変化を測定することで、高分子の局所緩和運動、すなわちガラス転移 (α 緩和) 温度以下で起こる側鎖の部分振動や回転運動、あるいは主鎖の局所的な運動を観測できることが報告されている[1]。しかし、上記の測定は真空下で行われることが多く、非晶性高分子の局所緩和運動と気体分子との関係はこれまで議論されてこなかった。有機分子の燐光は、熱失活や酸素による消光を介して無輻射失活することが知られており、燐光を利用することで、非晶性高分子の気体透過性、特に酸素透過性を検出できる可能性がある。そこで本研究では、発光性プローブとしてイミド化合物 (*s*BP-IC, Fig. 1(a)) [2]を用い、その燐光特性の温度依存性に基づいて非晶性高分子の緩和運動と気体透過性との相関を考察した。

【実験】*s*BP-IC (Fig. 1(a)) をポリメタクリル酸メチル (PMMA, Sumipex LG), ポリスチレン (PS, Sigma-Aldrich 331651), ポリエーテルスルホン (PSF, Ultrason S3010), シクロオレフィンポリマー (COP, Zenoex 480R) (Fig. 1(b-e)) に 0.2 wt% の重量分率で分散させた薄膜を調製し、真空、窒素または酸素雰囲気下、低温での温度可変発光スペクトルを測定した。

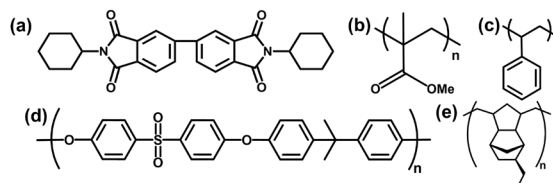


Fig. 1 Chemical structures of (a) *s*BP-IC, (b) PMMA, (c) PS, (d) PSF, and (e) COP.

【結果と考察】得られた *s*BP-IC 分散膜の温度可変発光スペクトルをそれぞれの温度において蛍光と燐光スペクトルに波形分離し、燐光の面積比を算出して温度に対して図示した (Fig. 2). この結果、*s*BP-IC はいずれの高分子母体においても 100 K にて燐光を示すが、昇温に伴い異なる温度域で燐光強度が減少傾向を示した。ここで、各高分子の δ , γ , β 緩和温度域[3-5]をそれぞれ青、緑、黄色で図中に示した (Fig. 2(a-c)). なお、COP の緩和温度は未報告のため示していない。これらの結果から、燐光強度変化と各高分子の緩和運動には明確な関係性が見られ、特に、酸素雰囲気下ではいずれの場合も γ 緩和温度周辺で燐光強度が減少し始めることが確認された。これは活発化した γ 緩和によって薄膜内の酸素の拡散が促進され、*s*BP-IC との衝突が可能となることで燐光が消光 (酸素消光) されたためと考えられる[6]。一方、窒素下においては燐光強度への影響の大きさが高分子種により異なることが示された。窒素による燐光強度の減少は、窒素分子の拡散により高分子鎖が可塑化され自由体積が拡張することで、*s*BP-IC の分子運動が可能となり、無輻射失活 (熱失活) がより優位になるためと考えられる。そのため窒素の拡散による高分子の立体構造とその局所運動への影響は、高分子の構造によって異なることが示唆された。

以上の結果から、*s*BP-IC の燐光挙動の観察によって非晶性高分子の γ 緩和を評価できることが示唆され、報告例のない COP の低温での緩和運動を推測することが可能となる。酸素下では COP の燐光強度が 140 K で減少し始めることから (Fig. 2(d)), この温度域に γ 緩和の存在が推測でき、かつその化学構造に基づき、側鎖エチル基の回転運動に起因すると推測できる。また、窒素・真空下の結果より、200 K 付近にも緩和運動が存在すると考えられる。このように *s*BP-IC の燐光を利用することで、非晶質高分子の低温域における緩和挙動と気体雰囲気による影響 (可塑化効果) が評価可能と考えられる。

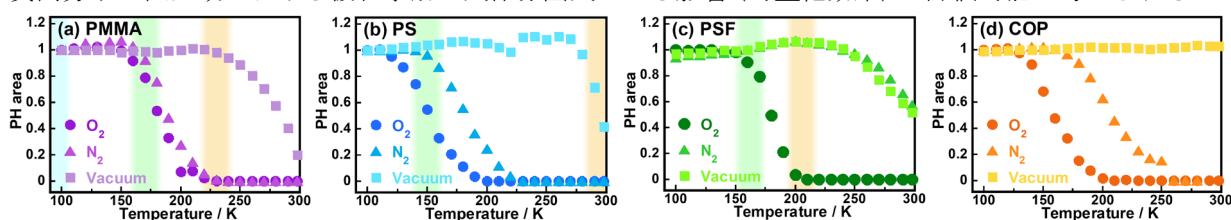


Fig. 2 Temperature dependance of PH area of *s*BP-IC under O₂, N₂, and vacuum in (a) PMMA, (b) PS, (c) PSF, and (d) COP.

【参考文献】

- [1] J. F. de Deus *et al.* *Macromolecules*, **2004**, 37, 6938. [2] M. Doi, R. Ishige, S. Ando, *ChemPhotoChem*, **2023**, e202200310. [3] M. Christoff, T. D. Z. Atvars. *Macromolecules*, **1999**, 32, 6093. [4] O. Yano, Y. Wada. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **1971**, 9, 669. [5] M. Baccaredda *et al.* *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **1967**, 5, 1296. [6] M. Doi, S. Ando, *Proc. CECP*, **2024**, P3, 52.

Analysis of Optical Properties of a Dual Luminescent Imide Compound Dispersed in Various Amorphous Polymer Matrices

Rika WATANABE, Marina DOI, Haonan LIU, and Shinji ANDO (Dept. of Chem. Sci. and Eng., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)

Tel & Fax: +81-03-5734-2889, E-mail: watanabe.r.be@m.titech.ac.jp