

イミド化合物の燐光発光を用いた低温域における高分子膜中の酸素拡散の検出

東京科学大・物質理工 ○渡部 梨花・土井 真里奈・劉 浩男・戸木田 雅利・安藤 慎治

【諸言】発光性の有機分子は自在な材料設計により、発光プローブとして幅広い応用が期待されている。有機分子の発光は蛍光と燐光の二種類に分類でき、燐光は蛍光に比べ容易に消光されるため、周囲の小さな環境変化の検出に適している。燐光の消光過程の一つである酸素消光は、発光性分子と酸素分子の衝突によって生じることから、高分子膜内の酸素の拡散と相互関係にあることが報告されている^[1]。さらに、酸素の拡散は高分子鎖の局所運動に影響を受けるため、高分子膜内に燐光性分子を分散させた分散膜を製膜し、その酸素消光に注目することで、低温域における高分子鎖の運動性、すなわち局所緩和運動を検知できる可能性がある。本研究では、発光性プローブとしてイミド化合物 (*s*BP, Fig. 1(a)) を用い、その燐光強度の温度依存性に基づいて、非晶性高分子 6 種の緩和運動と酸素拡散の相関について考察した。

【実験】*s*BP^[2]を 6 種の非晶性高分子: poly(methyl methacrylate) (PMMA), polystyrene (PS), polysulfone (PSF), cycloolefin copolymer (COC), cycloolefin polymer (COP)-A, COP-B (Fig. 1) に分散した膜を作製し、酸素雰囲気において降温過程 (300 K → 100 K) で温度可変発光スペクトルを測定した。また、COP-A, -B は真空熱プレスにより製膜し、DMA 測定を行った。

【結果と考察】*s*BP 分散膜の温度可変発光スペクトルから、全体のスペクトル面積に対する燐光の面積比を算出し、温度に対して図示した (Fig. 2)。また、DMA 測定により求められた各高分子の δ , γ , β 緩和温度域を、それぞれ青, 緑, 黄色で図中に示した^[3-6]。これらの結果から、酸素雰囲気下では降温に伴って燐光が発現し、その強度が増強され、 γ 緩和温度周辺で飽和することが確認された。これは降温に伴って γ 緩和運動が抑制されることで、薄膜内酸素の拡散が制限され、酸素と *s*BP の衝突頻度が低下することで酸素消光が抑制されたためと考えられる。すなわち、酸素雰囲気下における燐光の強度変化を利用して、高分子母材の γ 緩和運動を検知できる可能性を示している。一方、燐光が飽和した温度 (Fig. 2, 点線) と、DMA 測定より求められた γ 緩和温度との温度差 (ΔT) は、PS, PSF, COC, COP-A では小さい値を示すが、PMMA, COP-A ではそれぞれ -24.5 K, -28.0 K と大きな値を示した。これは、各高分子母材の γ 緩和が異なる運動モードに由来し、個々のモードが酸素拡散に与える影響が異なるためと推測される。具体的には、PS, PSF, COC, COP-A では、 γ 緩和運動に帰属される運動モードが直接的に酸素の拡散を駆動するため、小さな ΔT を示すと考えられる。一方、PMMA, COP-A では、 γ 緩和運動はそれぞれメチル基^[3], エチル基の回転運動に帰属されるが、酸素の拡散はこれらに局所的な主鎖の振動運動が連動することで駆動されると推定される。そのため燐光強度の飽和温度が γ 緩和温度を上回り、大きな ΔT を示したと考えられる。以上より、低温・酸素雰囲気下における *s*BP の燐光強度の温度依存性から、非晶性高分子の γ 緩和温度とその運動モードが検知できる可能性が拓かれた。

【参考文献】[1] S. Hirata, *Adv. Opt. Mater.* **2017**, 5, 1700116. [2] M. Doi, R. Ishige, S. Ando, *ChemPhotoChem* **2023**, 7, e202200310. [3] J. A. Sauer, *Polym. Sci. Symp.* **1971**, 69. [4] O. Yano; Y. Wada, *J Polym Sci Part A-2 Polym Phys* **1971**, 9, 669. [5] M. Baccaredda, *et al.*, *J. Polym. Sci. Part A-2 Polym. Phys.* **1967**, 5, 1296. [6] M. Makrocka-Rydzky, *et al.*, *Polymer (Guildf)*. **2010**, 51, 908.

【謝辞】COPを提供してくださった日本ゼオン(株)の関係各位に感謝いたします。

Oxygen Diffusion in Amorphous Polymers under Low Temperatures Probed by the Phosphorescence of an Imide Compound

Rika WATANABE, Marina DOI, Haonan LIU, Masatoshi Tokita, and Shinji ANDO (Dept. of Chem. Sci. and Eng., Science Tokyo, 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

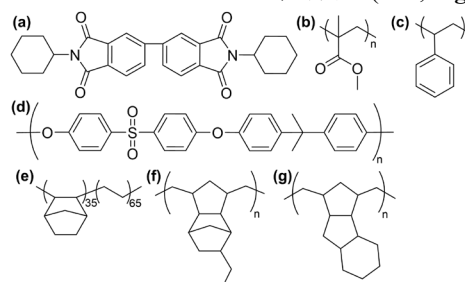


Fig. 1. Chemical structures of (a) *s*BP, (b) PMMA, (c) PS, (d) PSF, (e) COC, (f) COP-A, and (g) COP-B.

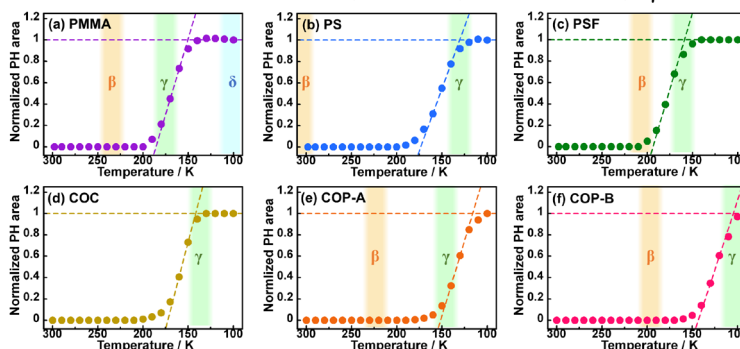


Figure 2. Temperature variations of the normalized PH area ratio for *s*BP dispersed in (a) PMMA, (b) PS, (c) PSF, (d) COC, (e) COP-A, and (f) COP-B films under O_2 atmospheres, with the specific relaxation temperatures measured at 1 Hz highlighted as reported in previous studies or measured by DMA, i.e. orange, green, and blue lines correspond to the β , γ , and δ -relaxations of each polymer matrix, respectively.