

燐光性イミド化合物を用いた低温域の酸素透過性と高分子局所運動性の相関解析

○渡部 梨花¹・宋 雨薪²・劉 浩男¹・庄 永兵²・安藤 慎治¹

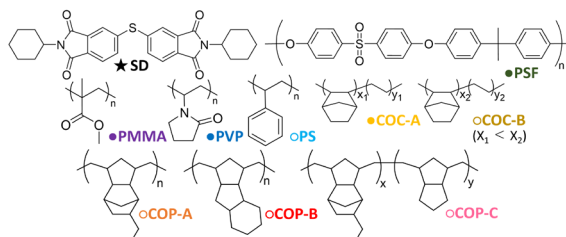
¹東京科学大 物質理工, ²中国科学院 過程工程研究所

【緒言】有機分子の発光は蛍光(FL)と燐光(PH)に分類でき、燐光はより容易に消光されるため、小さな環境変化の検出に適する。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り生じ、高分子膜内の酸素濃度や運動性と相関する。¹ これまでに燐光性イミド化合物を用い、その燐光強度の温度依存性に基づいて、低温下における酸素透過性と局所緩和の相関を明らかにした。² 本研究では、イミド化合物(SD, Scheme. 1)を用いた発光測定に加え、温度可変酸素透過性測定を行い、非晶性高分子 9 種の酸素透過性と高分子運動性との相関について考察した。

【実験】PS, PSF を用い、温度可変(360–200 K)酸素透過性測定を行った。膜の片面に約 2 気圧の酸素を加え、下流側の圧力変化から酸素透過性(P)を求めた。また、9 種類の高分子中に燐光性分子 SD を 0.1 wt% で加えた分散膜 (SD/Polymer) を作製した。石英セル内を酸素置換し、降温過程 (300 K→100 K) で温度可変発光測定を行った。

【結果と考察】PS, PSF の酸素透過性を 20 K 間隔で測定し、Arrhenius プロットを作製した(Fig. 1)。PSF では 240 K から 360 K の範囲で指数関数的な変化を示し、活性化エネルギー(E_a)は単一の 25.0 kJ/mol となった。一方、PS では 300 K 以下で指数関数から逸脱する挙動を示し、二つの異なる E_a が得られた。高分子膜内の気体分子の運動は、高分子鎖の運動と共同して動く跳躍過程と分子鎖間の自由体積部分を動く拡散過程が存在することが提案されていることから、³ 大きな E_a を持つ高温域の運動は跳躍過程に帰属でき、一方、小さい E_a を持つ低温域の運動は低温域においても残留する拡散過程を反映していると予測できる。

酸素雰囲気下における SD/PS の発光スペクトルを Fig. 2(a)に示す。降温に伴い燐光強度が増強し、これは酸素消光の抑制に起因すると考えられる。各温度で波形分離を行い、蛍光面積(A_{FL})で規格化した燐光面積(A_{PH})の比($\alpha_{PH} = A_{PH}/A_{FL}$)を求めた(Fig. 2(b,c))。9 種全てにおいて 20–30 kJ/mol の E_a が得られ、酸素分子の跳躍運動を反映していると考えられる。さらに酸素消光の強度($1-\alpha_{PH}$)を用い、低温域における E_a を求めたところ(Fig. 2(d))。PS を含む他の 5 種の高分子では、高温域と異なり約 10 kJ/mol の E_a が得られたことから、低温域における拡散過程の存在を示唆している。即ち、低温での発光強度測定と酸素透過性測定の高い相関関係より、前者が新しい酸素透過測定法として応用できる可能性が拓かれた。



Scheme 1. Chemical structures of SD and polymer matrices.

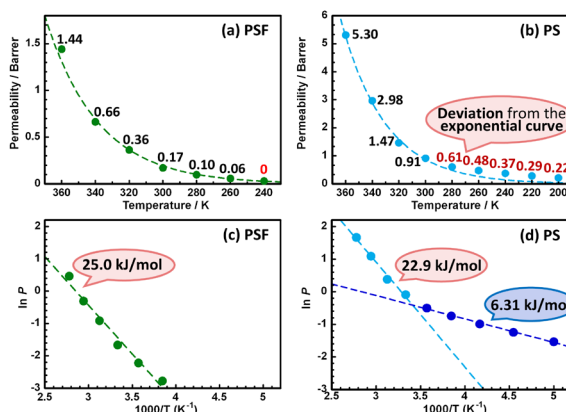


Fig. 1 Temperature dependence of O_2 permeability and Arrhenius plots of (a, c) PSF and (b, d) PS with activation energy.

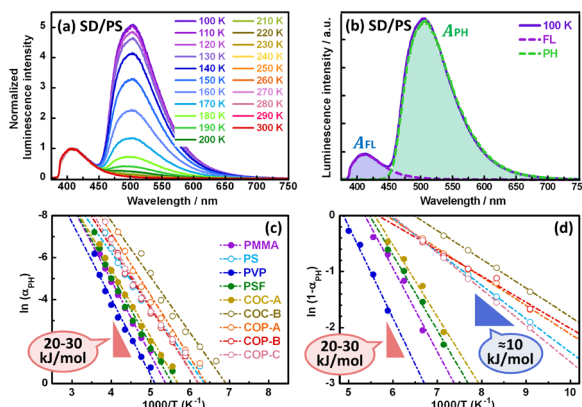


Fig. 2 (a) VT-PL spectra under O_2 atmosphere and (b) spectrum decomposition of SD/PS. Arrhenius plots of (c) PH intensity and (d) O_2 quenching with approximate activation energy.

【参考文献】 [1] S. Hirata, *Adv. Opt. Mater.*, 2017, **5**, 1700116. [2] R. Watanabe, M. Doi, H. Liu, M. Tokita, and S. Ando, *Soft Matter*, 2025, **21**, 5393–5397. [3] K. L. Tung and K. T. Lu, *J. Memb. Sci.*, 2006, **272**, 37–49.

Correlating Oxygen Mobility with Polymer-Chain Motion under Low Temperature Utilizing a Phosphorescent Imide Compound

Rika Watanabe¹, Yuxin Song², Haonan Liu¹, Yongbing Zhuang², Shinji Ando^{1*} (¹Dept. Chem. Sci. Eng., Institute of Science Tokyo, ²Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Science)
Tel & FAX: +81 3-5734-2889, E-mail: watanabe.r.be@m.titech.ac.jp