

室温燐光特性を示す高分子材料の合成と評価

Synthesis and Characterization of Polymeric Materials having
Room Temperature Phosphorescent Properties農工大院工¹ ○(M2) 古屋 大地¹, 戸谷 健朗¹, 渡邊 敏行¹, Grad. Sch. Eng., ¹Tokyo Univ. of Agri. and Tech.

○Daichi Furuya, Kenro Totani, Toshiyuki Watanabe

E-mail: s189602s@st.go.tuat.ac.jp

【緒言】 燐光は蛍光に比べ長寿命かつ大きなストークスシフトを有することが知られており、これを用いたバイオイメージング技術や波長変換材料等への応用が期待されている。しかし、熱、酸素、励起分子間のエネルギー移動といった非輻射失活の影響により発光が阻害されるため一般に室温大気条件では燐光は観測できない。そこで本研究では主鎖に非輻射失活を抑制する剛直な構造とオレフィン由来の抗酸化部位を持つ5-acetyl-2-norbornene(ACNB)と燐光色素を導入したモノマーを開環メタセシス重合(Ring-Opening Metathesis Polymerization: ROMP)によって共重合することで単一系高分子において室温大気中で燐光特性を示す新規高分子材料の合成及びその物性評価を行うことを目的とした。

【実験】 クリセン骨格を持つノルボルネン系モノマーとACNBを室温条件でGrubbs触媒によってROMPを行うことでコポリマーを合成した。また、仕込み比を変えることで色素濃度の異なる試料を作製した。その後、溶媒キャスト法によりフィルムを作製し、燐光寿命(τ)及び燐光発光強度について外部環境の依存性評価を行った。

【結果・考察】 各試料の重合結果及び燐光寿命測定の結果を Table.1 に示した。ACNB の反応性が色素に比べ高く ACNB の重合比が仕込みに比べ増加した。また、色素濃度の減少に伴って寿命の増加が起きた。これは色素間の三重項エネルギー消滅が起きたためであると考察される。Fig.1 にコポリマーフィルムの吸収スペクトルと燐光スペクトル及び発光の写真を示した。コポリマーは室温大気下で 550, 590 nm の燐光特性を示し、肉眼で 1 s 以上の緑色発光を確認した。Fig.2 に Entry5 での真空下の燐光寿命の温度依存性を示した。温度上昇とともに燐光寿命が減少し、点線で示したポリマーのガラス転移温度付近で大幅な寿命の減少が起きた。真空条件かつ極低温領域では熱や酸素による非輻射失活がほとんど起きていないため、燐光速度定数は $k_p = 5.4 \times 10^{-1} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ と近似できる。燐光速度定数は温度に依存しないため、真空下室温条件での非輻射失活速度は $k_{nr}(296 \text{ K}) = 3.4 \times 10^{-1} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ と求められた。燐光速度との競合において熱的な失活が抑制されているため室温でも 1 s 以上の燐光特性を示したと考えられる。最後に、Fig.3 に雰囲気条件の異なる試料での励起光照射中の燐光発光強度の時間依存性を示した。真空条件の試料では励起光照射直後に発光強度が一定になったが、大気中で同様の測定をすると、徐々に燐光強度が上昇し最終的に真空条件と同程度まで発光強度が上昇した。以上より、励起光を照射することで失活要因となるフィルム内部の酸素が除去されたことが示唆された。

Table.1 Polymerization results of copolymer

Entry	Dye:ACNB:Cat. (Charged ratio)	Dye:ACNB ^(*) (Composite ratio)	Dye (mol%)	Phosphorescence lifetime(ms)
1	1:20:0.021	1:22	4.3	690
2	1:30:0.031	1:35	2.7	970
3	1:50:0.051	1:65	1.5	1060
4	1:100:0.101	1:130	0.76	1240
5	1:200:0.201	1:226	0.44	1270
6	1:400:0.401	1:438	0.23	1230

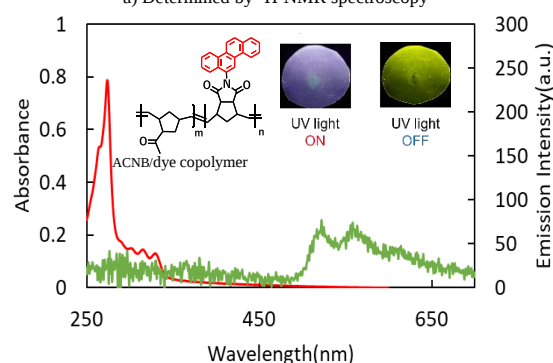
a) Determined by ¹H-NMR spectroscopy

Fig.1 Absorption(red) / emission(green) spectra of ACNB /dye copolymer (Entry5)

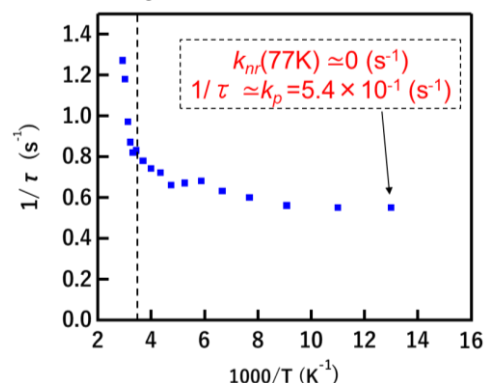
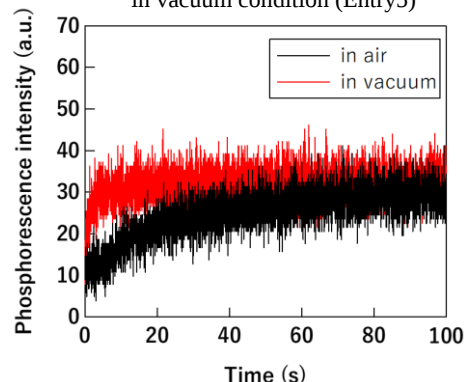
Fig.2 Temperature dependence of $1/\tau$ in vacuum condition (Entry5)

Fig.3 Phosphorescence intensity of copolymer during excitation light (Entry5)