

発光性色素が均一分散した高分子光学センサーの開発

濱崎愛子*、百武壮**

坂上博隆***、道信剛志*

*東京工業大学大学院 理工学研究科

**土木研究所 材料資源研究グループ

***JAXA 航空本部

近年、色素の発光強度から酸素濃度や温度などのパラメーターを測定する高分子光学センサーが注目を集めている。高分子光学酸素センサーは、酸素分子に反応する色素と高分子マトリックスから構成されている。本研究では、酸素感度が高い Pd ポルフィリンを発光性色素として採用した。一方、高分子マトリックスは、大量生産された汎用プラスチックの有効利用という観点からポリ塩化ビニル(PVC)を選択した。従来型の高分子光学センサーでは、発光性色素と高分子マトリックスを混合する方法が主流であったが、色素が凝集しやすいという問題があった。そこで、高収率で進行するアルキンとアジドのクリック反応を用いて Pd ポルフィリンを PVC 側鎖に共有結合で導入することとした。まず、Pd ポルフィリンのアルキン体を合成し、アジド化した PVC とクリック反応条件下で反応させ、目的とする PVC-PdP を得た(図 1)。次に、PVC-PdP の THF 溶液を Al 板上にスプレーコートして薄膜試料を作製した。色素導入率 0.3~1.3wt% の薄膜試料を一定温度(10、20、40、60°C)に保った後、酸素圧を 1.05~21.0kPa の範囲で変化させながら発光スペクトルを測定した。PVC-PdP(1.3wt%)薄膜を 20°C、1.05kPa に保持した後、415nm で励起したところ、700nm に強い発光ピークが観測された(図 2)。このピーク位置は既報の Pt ポルフィリンの発光位置(約 680nm)よりも長波長シフトしており、二色目の発光性色素(例えば温度応答色素)を導入するのに都合が良い。また、発光ピーク強度は酸素圧が増加するにともない減少した。一連の酸素分圧下における発光スペクトル強度から Stern-Volmer プロットを作成した。得られたプロットは線形性良く急こう配を示し、PVC-PdP が高い酸素感度を有することを明らかにした(表 1)。比較試料として作製した PVC と PdP の混合薄膜試料(PVC+PdP)では非線形的な振る舞いを示したことより(図 3)、共有結合で連結することで Pd ポルフィリン色素の凝集が抑制されたことが分かった。

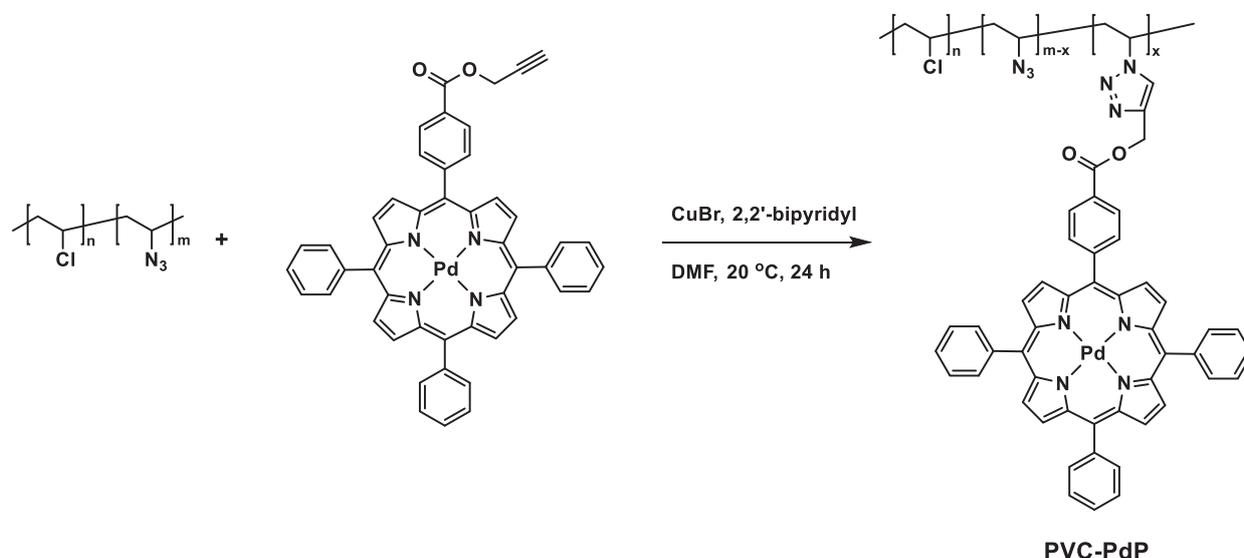


図 1: Pd ポルフィリンのアジド化 PVC へのクリック反応を用いた導入。

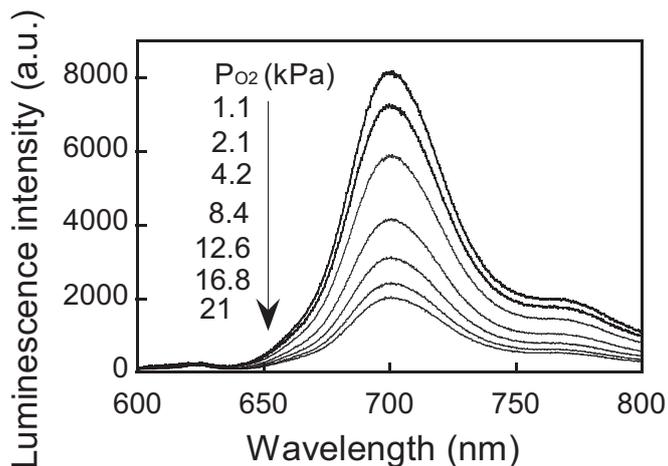


図 2: PVC-PdP(1.3wt%)の酸素分圧による発光強度の変化。

表 1: 色素濃度が異なる PVC-PdP の Stern-Volmer 定数 (kPa⁻¹)

T (°C)	PdP amount (wt%)			
	0.30	0.46	0.91	1.3
10	0.0329	0.0325	0.0339	0.0357
20	0.0348	0.0336	0.0348	0.0377
40	0.0357	0.0348	0.0395	0.0410
60	0.0350	0.0344	0.0421	0.0429

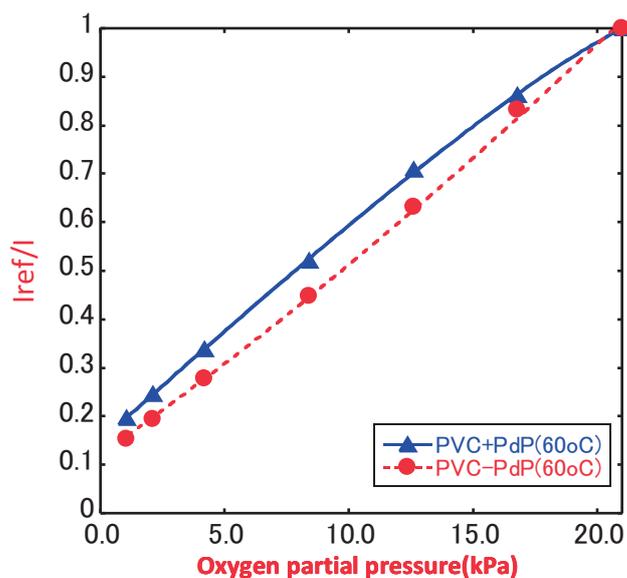


図 3: クリック反応によって PVC に共有結合で連結した PdP 試料 (PVC-PdP: 赤) と混合試料 (PVC+PdP: 青) の Stern-Volmer プロット。