

金属ポルフィリンを連結した酸素透過性ポリマー膜の感圧特性^(1, 2)

小幡 誠*、松浦 徳子*、矢野 重信*、満尾 和徳**、永井 大樹***、浅井 圭介***

*奈良女子大学 大学院人間文化研究科

**宇宙航空研究開発機構 総合技術研究本部

***東北大学 大学院工学研究科

近年、熱流体計測分野において燐光色素の酸素消光を利用した光学的圧力センサーが新たな圧力センシング法として注目されている。しかしながら、母体である酸素透過性ポリマーへの燐光色素の低溶解性のため均一な感圧特性を有する感圧塗装膜を作成することは困難であった。本研究では燐光色素である白金ポルフィリンおよびパラジウムポルフィリンを連結した酸素透過性ポリマーを作製し、その感圧・感温特性を評価した。まず始めにカルボキシル基を有する白金ポルフィリンおよびパラジウムポルフィリンを合成し、その後メタクリル酸 2-ヒドロキシエチルとのエステル化により、重合性官能基を有する感圧色素 1a および 1b を合成した。この 1a および 1b と酸素透過性ポリマー(FEM)の構成モノマーであるメタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 2,2,2-トリフルオロエチルとのラジカル共重合により感圧色素である白金ポルフィリンおよびパラジウムポルフィリンを連結した酸素透過性ポリマー 2a および 2b を合成した(図 1)。このポリマー 2a および 2b (以降、連結型と総称)、さらに白金ポルフィリンおよびパラジウムポルフィリンを FEM に単純に混合したもの(以降、混合型と総称)について、エアブラシを用いて塗装膜を作製した。図 2 に白金ポルフィリンを用いた場合の、図 3 にパラジウムポルフィリンを用いた場合の Stern-Volmer プロットを示す。それぞれ(a)は連結型、(b)は混合型を表す。白金ポルフィリンの場合、混合型から連結型にすることによって、Stern-Volmer プロットの直線性が改善されていることが分かる。しかしパラジウムポルフィリンの場合、混合型から連結型にしても Stern-Volmer プロットの直線性は改善されなかった。しかし、連結型の Stern-Volmer プロットは温度に対して非常に規則正しく変化しており、Stern-Volmer プロットの歪みの原因が混合型とは全く異なることを示唆している。これらの Stern-Volmer プロットを酸素消光を受ける成分($K_{SV} \neq 0$, 割合 f)と酸素消光を受けない成分($K_{SV} = 0$, 割合 $1-f$)からの寄与の和で表す Two Site Model(式 1)で解析した。白金ポルフィリンの場合は、混合型では f 値が温度の上昇とともに単調に増加した(図 4)。当然、連結型では f 値は常に 1 である。一方、パラジウムポルフィリンの場合は、混合型では白金ポルフィリンと同様に f 値が温度の上昇とともに単調に増加したが、連結型では f 値が温度に依存しないことが分かった(図 5)。また混合型の f 値は温度の上昇とともに連結型の値に漸近している。このことはパラジウムポルフィリンの場合には「温度依存する不均一性」と「温度依存しない不均一性」の 2 種類の不均一性が存在することを示唆している。図 6 と図 7 にそれぞれの感圧膜の無酸素条件下での発光減衰曲線を示した。白金ポルフィリンの場合、無酸素条件下では混合型の発光減衰曲線が連結型のものとほぼ完全に一致し、またほぼ単一の指数関数でフィッティングすることができる。このことは、その不均一性が酸素の拡散などのプロセスにおいて生じていることを示唆している。一方、パラジウムポルフィリンの場合、無酸素条件下においても混合型の発光減衰曲線は連結型のものと異なり、また複数の成分が存在することが分かる。すなわち、パラジウムポルフィリンの場合には、酸素に関わるプロセス以外にも感圧膜そのものに不均一性が生じていることが分かった。

(1) For 2a: M. Obata, Y. Tanaka, N. Araki, S. Hirohara, S. Yano, K. Mitsuo, K. Asai, M. Harada, T. Kakuchi, C. Ohtsuki, Synthesis of Poly(isobutyl-*co*-2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) with 5,10,15,20-Tetraphenylporphinato Platinum(II) Moiety as an Oxygen-Sensing Dye for Pressure-Sensitive Paint, *J. Polym. Sci.: Part A Chemistry*, 2005, 43, pp.2997-3006.

(2) For **2b**: in preparation.

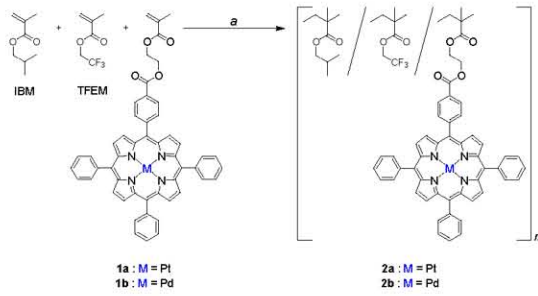


図 1 感圧色素連結型酸素透過性ポリマーの合成

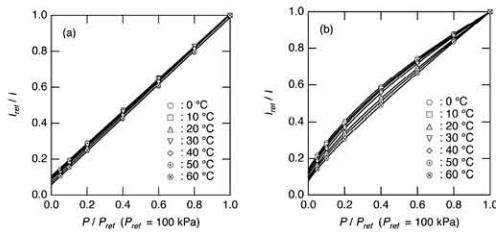


図 2 ポリマー2aを用いた感圧膜(a)とPtTPPを単純にFEMに混合して作製した感圧膜(b)のStern-Volmer Plot

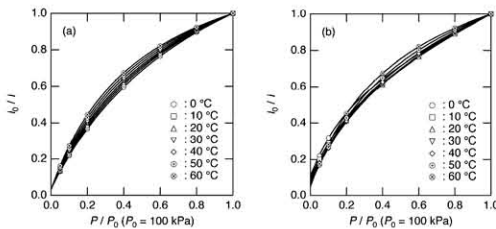


図 3 ポリマー2bを用いた感圧膜(a)とPdTPPを単純にFEMに混合して作製した感圧膜(b)のStern-Volmer Plot

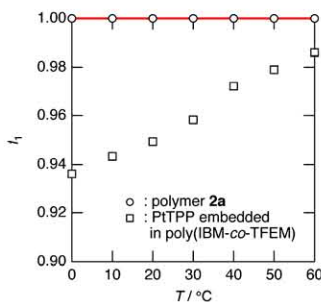


図 4 ポリマー2aを用いた感圧膜(○)とPtTPPを単純にFEMに混合して作製した感圧膜(□)のf1値の温度依存性

式 1 Two Site Model

$$\frac{I(P=0)}{I(P)} = \frac{1}{\frac{f_1}{1 + K_{SV1}P} + (1 - f_1)}$$

K_{SV1} : サイト1における Stern-Volmer 定数

f_1 : サイト1の割合

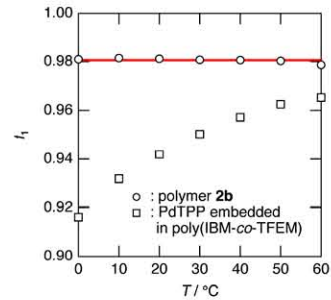


図 5 ポリマー2bを用いた感圧膜(○)とPdTPPを単純にFEMに混合して作製した感圧膜(□)のf1値の温度依存性

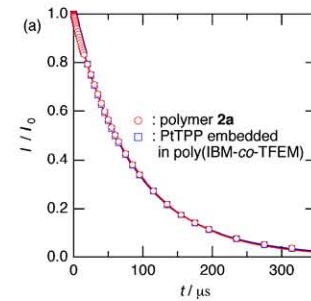


図 6 ポリマー2aを用いた感圧膜(○)とPtTPPを単純にFEMに混合して作製した感圧膜(□)の無酸素条件下での発光減衰曲線

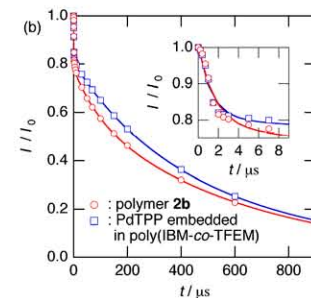


図 7 ポリマー2bを用いた感圧膜(○)とPdTPPを単純にFEMに混合して作製した感圧膜(□)の無酸素条件下での発光減衰曲線