

## 発光性色素と PMMA の混合フィルムの摩擦発光

## Triboluminescence of PMMA films containing photoluminescent compounds

沖縄科技大 (正) \*狩俣 歩 沖縄科技大 (非) クスヌディノワ ジュリア

Ayumu Karimata\*, Julia R. Khusnutdinova

Okinawa Institute of Science and Technology

## 1. はじめに

砕く、擦るなどの力学的 (機械的) な刺激により生じる発光現象は、トライボルミネッセンス、またはメカノルミネッセンスと呼ばれており、これまで多様な材料からこの種の発光が観測されることが報告されている。蛍光・燐光 (フォトルミネッセンス) を示す色素から観測されるトライボルミネッセンスは未解明な点が多く残されており、発光性分子の励起状態が生じて光るメカニズムには諸説ある。代表的な説として、極性分子が圧電性の結晶を形成し、破壊された際に圧電性効果に起因した電場が破壊断面で形成され、1) 断面間で気体放電が起こり、気体放電発光を分子が吸収する、あるいは励起ガスの衝突を介してエネルギー移動することで、結晶中の分子が励起状態になる、2) 電荷分離とそれに続く再結合で励起状態が生じる (エレクトロルミネッセンスと類似の機構)、または、3) 電子衝突により励起される (カソードルミネッセンスと類似の機構)、といったメカニズムが議論されているが、その詳細は未だ解明されていない。トライボルミネッセンスは、蛍光および燐光と異なり、励起光照射を要さず、力学的刺激を作用させることで発光することから、材料内部または表面の破損や力学的負荷を発光で捉えて解析するメカニカルセンシングとしての応用の潜在性に注目が集まり、近年研究数が増加傾向にある。

当研究室 (錯体化学・触媒ユニット) では、遷移金属錯体とポリマーのハイブリッド材料の研究を行っており、柔軟な分子骨格を有する発光性のピリジノファン銅(I)錯体を、架橋部として化学結合によりポリアクリレートフィルムに連結した、ハイブリッドのエラストマー材料を開発した。このハイブリッドエラストマーフィルムは、延伸に伴い、ポリマーに連結された発光性銅錯体の発光 (フォトルミネッセンス) 強度が可逆的に変化する<sup>1</sup>。この材料に最適な新規の発光性ピリジノファン銅(I)錯体の誘導体を合成し、その発光特性の評価を行っていた過程で、これら銅錯体の結晶を粉碎すると、高強度のトライボルミネッセンスが観測されることを偶然見いだした<sup>2</sup>。興味深いことに、発光性ピリジノファン銅(I)錯体をポリメチルメタクリレート (PMMA) に分散させ、そのフィルムの表面を、窒素ガス、あるいはアルゴンガス雰囲気下で、ガラス、ステンレス、またはシリコンゴムなどで擦ると、PMMA 内に分散された発光性ピリジノファン銅(I)錯体由来の発光が観測された<sup>2</sup>。トライボルミネッセンスのスペクトル測定から、顕著な気体放電発光が伴うことが明らかとなり、摩擦帯電により引き起こされる気体放電<sup>4</sup>が、PMMA フィルム内に分散された発光性ピリジノファン銅錯体の励起に関与していることが示唆された。この実験結果は、ポリマーの摩擦帯電を利用することにより、発光性色素のアモルファスからトライボルミネッセンスが出ることを示しており、その詳細に興味を持たれる。本研究では、PMMA をはじめとする汎用ポリマーと、蛍光・燐光性色素を混合して得られるフィルムのトライボルミネッセンスの測定に着手した<sup>3</sup>。

## 2. サンプルの作製

蛍光・燐光性色素として、Figure. 1 に示した 9 種類の色素を使用した。これら発光性色素の誘導体は、蛍光プローブ、有機 EL、光触媒、機能性材料などに使用されている。汎用ポリマーは、色素との混和性が高い、PMMA、ポリスチレン (PS)、ポリ(ε-カプロラクトン) (PCL)、ポリ(ビスフェノール A カルボネート) (PBAC)、ポリ塩化ビニル (PVC) を使用した。混合フィルムは、色素とポリマーをジクロロメタン溶液に溶かし、ガラス製シャーレ上で乾燥させて作製した (thickness: ca. 50–80 μm)。蛍光顕微鏡画像および XRD 解析から、混合フィルム内部で色素の結晶相とナノ/マイクロ粒子が形成されてないことが確認された。

## 3. トライボルミネッセンスの測定

色素の結晶および混合ポリマーフィルムのトライボルミネッセンススペクトルは、ファイバープローブを入れたガラス管 (内径: 6.0 mm) で、結晶を粉碎、またはフィルムを摩擦し、ガラス管の先端で生じた発光をプローブで分光器に取り込み記録した。

## 4. 色素の結晶のトライボルミネッセンス

まず、発光性色素の結晶のトライボルミネッセンスの評価を行った。9 つの色素のうち、テトラフェニルエチレン

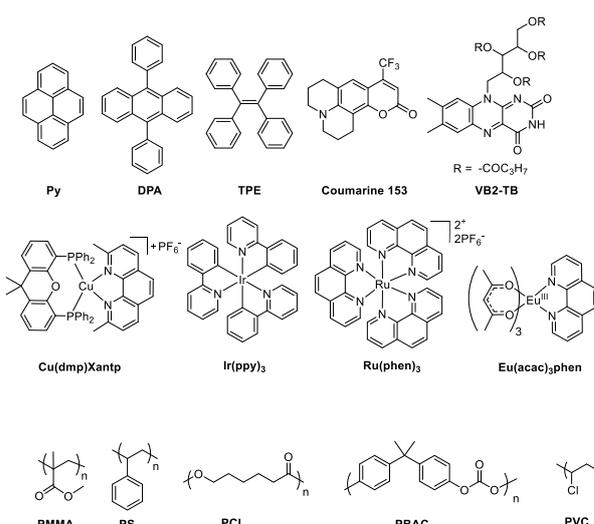


Fig. 1 Chemical structures of photoluminescent compounds and polymers used for the study.

(TPE)、ビタミン B2 酪酸エステル (VB2-TB)、トリス(2-フェニルピリジナト)イリジウム(III)錯体 ( $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ )、トリス(アセチルアセトナト)(1,10-フェナントロリン)ユウロピウム(III)錯体 ( $\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{phen})$ )の4種から、結晶粉碎に伴うトライボルミネッセンスが観測された。非極性分子および非圧電性結晶からもトライボルミネッセンスが観測されており、分子構造および結晶構造と、発光の相関関係はシンプルではない。これら色素のトライボルミネッセンスのスペクトルは、色素の結晶の紫外光照射により観測される蛍光および燐光スペクトルと一致することから、結晶の粉碎により分子の励起状態が生じ、発光していることが示された。

## 5. 混合フィルムのトライボルミネッセンス

Fig. 1 に示した9種類の発光性色素を、PMMA と混合して得られたフィルムを、アルゴンガス雰囲気下または窒素ガス雰囲気下、ガラス管で擦ると、9種全ての色素において、色素由来の発光が観測された。重量比3%のDPAまたはCu(dmp)xantpを含むPMMAフィルムをアルゴンガス雰囲気下で擦って得られた発光スペクトルを Figure. 2a に示す。可視光域の色素由来のブロードな発光帯に加え、近赤外域にシャープな発光帯が観測された。この近赤外域の発光は、色素を含まないPMMAフィルムをガラスで擦った場合にも観測されており (Fig. 2b)、アルゴンガスの気体放電管の発光スペクトル (Fig. 2c) と一致していることから、PMMA フィルムの摩擦により、その摩擦表面でアルゴンガスの気体放電が引き起こされることを示している。この気体放電発光は、他のポリマー PS, PCL, PBAC, PVC から観測されており、アルゴンガスの他、窒素、ヘリウムガス雰囲気下においても、気体放電発光のバンドが観測された。発光性色素含有フィルムのトライボルミネッセンスは、空気下では著しく発光強度が低下する。興味深いことに、発光性色素を混合したポリマーフィルムの上に、PVCのフィルム(厚さ: 約20 $\mu\text{m}$ )を被せ、アルゴンまたは窒素雰囲気下でガラスまたはシリコンゴムでPVCフィルムの上から混合フィルムを擦った場合にも、混合フィルムから色素由来のトライボルミネッセンスが出ることを見いだした (Figure 3)。摩擦により帯電したカバーフィルムと、色素を混合したフィルムとの間で接点を介した電子移動(摩擦帯電)と、空間を介した逆電子移動(放電)が起こることにより、フィルムに混合された色素の励起が引き起こされると推定されるが、詳細は未だ分かっていない。

## 6. おわりに

トライボルミネッセンスは、フォトルミネッセンスと異なり、励起光照射を要せずに砕く擦るなどの力学的(機械的)刺激により発光が生じることから、発光イメージング解析を応用した、材料の破損や力学的負荷および摩擦などを捉える技術の潜在性の観点から、大変魅力的な発光材料である。これまで、蛍光・燐光性色素のトライボルミネッセンスは、結晶相の形成とその粉碎により、結晶内部の色素の励起状態が生じると議論されてきた。しかし、ポリマーフィルムの摩擦帯電とそれに伴う気体放電<sup>4</sup>を利用することで、摩擦により色素のトライボルミネッセンスが出ることを示唆された。蛍光・燐光性色素のトライボルミネッセンスの発光機構は未だ理解が進んでおらず、解明に向けて様々な観点から研究が望まれる。

## 文献

1. Karimata, A.; Khusnutdinova, J. R. et al. Highly sensitive mechano-controlled luminescence in polymer films modified by dynamic Cu<sup>I</sup>-based cross-linkers *Chem. Commun.* **2020**, 56, 50.
2. Karimata, A.; Khusnutdinova, J. R. et al. Triboluminescence of a new family of Cu<sup>I</sup>-NHC complexes in crystalline solid and in amorphous polymer films. *Chem. Sci.* **2020**, 11, 10814.
3. Karimata, A.; Fayzullin, R. R.; Khusnutdinova, J. R. Versatile Method of Generating Triboluminescence in Polymer Films Blended with Common Luminophores *ACS Macro Lett.* **2022**, 11, 1028
4. Nakayama, K.; Nevshupa, R. A. Characteristics and Pattern of Plasma Generated at Sliding Contact. *J. Tribol.* **2003**, 125 (4), 780

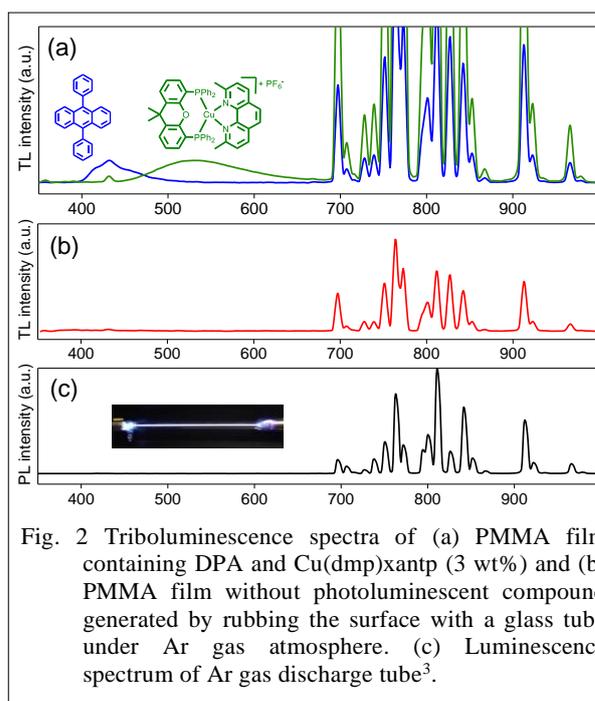


Fig. 2 Triboluminescence spectra of (a) PMMA film containing DPA and Cu(dmp)xantp (3 wt%) and (b) PMMA film without photoluminescent compound generated by rubbing the surface with a glass tube under Ar gas atmosphere. (c) Luminescence spectrum of Ar gas discharge tube<sup>3</sup>.

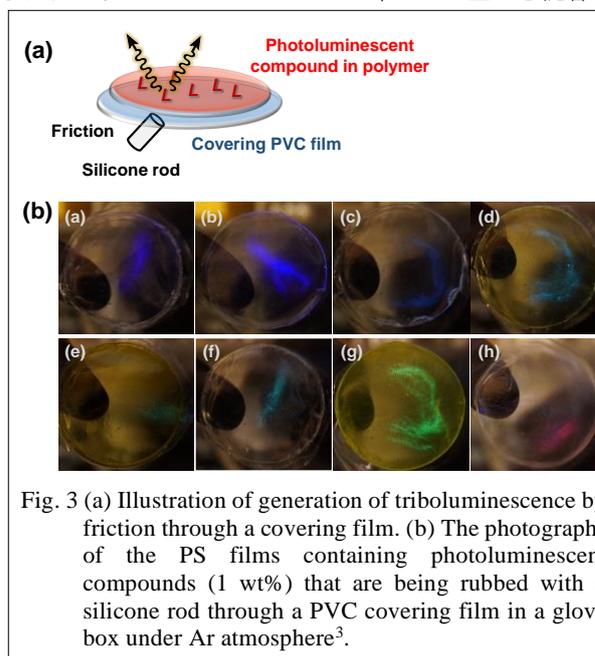


Fig. 3 (a) Illustration of generation of triboluminescence by friction through a covering film. (b) The photographs of the PS films containing photoluminescent compounds (1 wt%) that are being rubbed with a silicone rod through a PVC covering film in a glove box under Ar atmosphere<sup>3</sup>.