

フジシール財団 研究助成事業
成果報告書

公益財団法人フジシール財団
理事長 岡崎 裕夫 殿

報告日 2024 年 4 月 13 日

研究課題	パッケージ内の酸素除去や酸素濃度検出を可能にする りん光性プラスチック材料の開発	助成金額 200 万円
ふりがな	しみず まさき	研究助成申請年度
研究者氏名	清水 正毅	2022 年度
所属機関	京都工芸繊維大学	研究期間
役職	教授	2022 年 4 月 1 日～2023 年 3 月 31 日
連絡先	〒606-8585 京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町 1 番地 TEL 075 (724) 7830 E-mail mshimizu@kit.ac.jp	

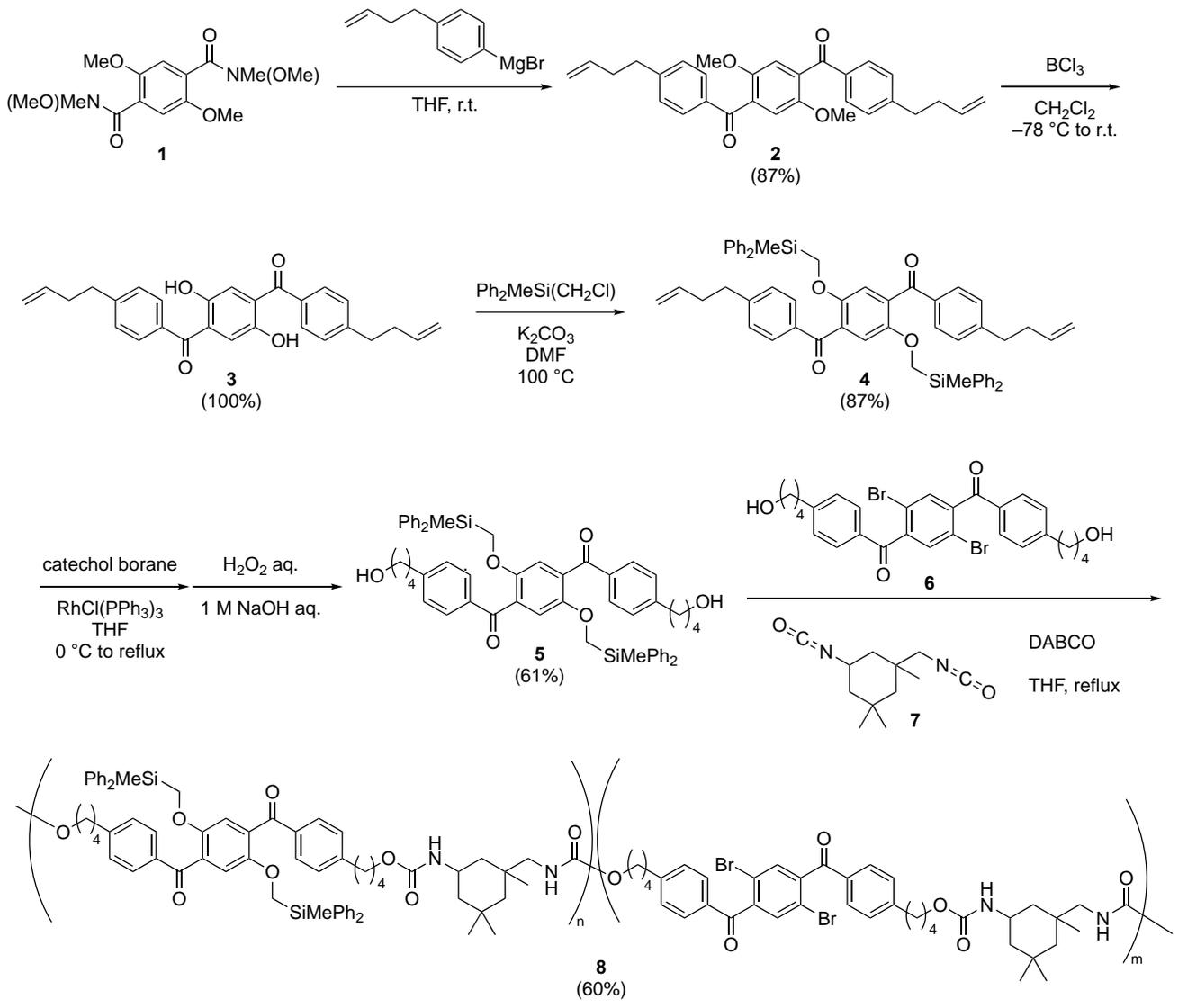
下記の通り、研究成果を報告いたします。

記

1. 研究成果の概要（こちらに報告いただいた内容はそのまま当財団ホームページ上で公開します。）

りん光の強度は閉鎖空間に共存する酸素分子の濃度に応じて敏感に変化し、酸素分子はりん光材料の励起三重項エネルギーを受けると活性酸素となり周囲の媒体と化学反応して消費される。そこで本研究は、パッケージ内の酸素除去や酸素濃度の検出を可能にするプラスチック材料として「希少金属を含まないりん光性高分子」の開発に取り組んだ。

りん光を発する高分子は、大別すると、りん光団を主鎖ないし側鎖に持つ高分子と、低分子りん光材料の添加（混合）によりりん光発光を示す高分子材料の二つに分類することができる (W. Huang et al. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1802657)。一方、我々のグループでは、2,5-ビス(シリルメチルオキシ)-1,4-ジアロイルベンゼンが結晶状態および高分子薄膜に分散した状態において室温りん光を示すことを明らかにしている。そこでまず、このジアロイルベンゼン骨格をりん光団として主鎖に含むポリウレタンを設計し、次ページに示すスキーム 1 に従って合成した。まず市販の 1,4-ジメトキシベンゼンからヨウ素化、リチオ化、カルボキシル化、アミド化を経て調製したワインレブアミド **1** に 4-(3-ブテニル)フェニルマグネシウムブロミドを反応させ 1,4-ジアロイルベンゼン **2** を収率 87% で合成した。これに三塩化ホウ素を作用させて脱メチル化を行なってヒドロキノン **3** を定量的に調製したのち、(クロロメチル)メチルジフェニルシランを反応させビス(シリルメチルオキシ)ベンゼン **4** を収率 87% で得た。ウィルキンソン触媒存在下カテコールボランで **4** の末端アルケンにヒドロホウ素化を行なったのち過酸化水素水で処理することにより、対応するジオール **5** を収率 61% で合成した。最後に、溶媒 THF 中 1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)存在下に **5** とジブロモベンゼン **6** とジイソシアナート **7** を 1:1:2 の比で仕込んで還流することにより、共重合体 **8** を収率 60%、数平均分子量 7400、重量平均分子量 15200 で得た。室温真空下、薄膜状態の **8** は 546 nm を発光極大とする緑色りん光を量子収率 0.19、りん光寿命 81 ms で発光することが明らかになった(発光スペクトルを次頁の図 1 に示す)。同じ薄膜サンプルの発光スペクトルを室温大気下で測定すると、452 nm に極大を持つ微弱なスペクトルが観測され、その発光量子収率は 0.02 であった。大気下で観測した発光の寿命は 1.5 ns であったことから、室温大気下の微弱な発光は蛍光と帰属した。続いて、室温に



スキーム1 りん光性高分子 **8** の合成

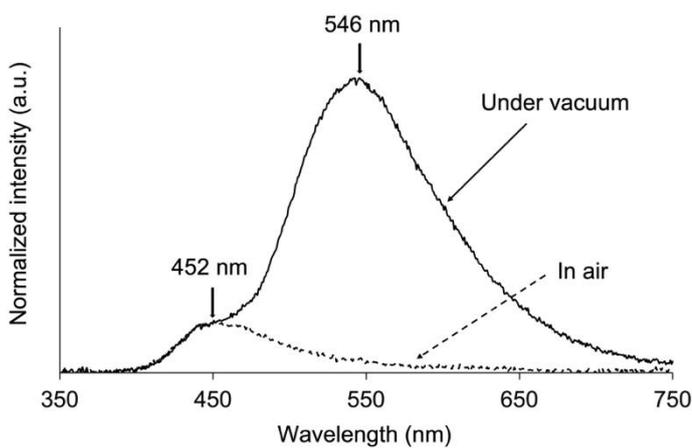


図1 薄膜状態の **8** の発光スペクトル

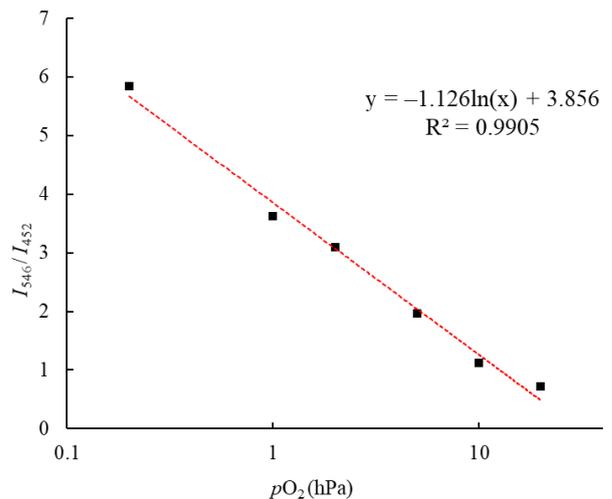
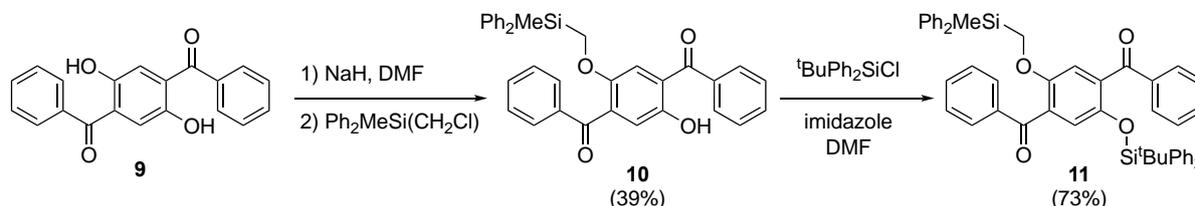


図2 **8** のりん光強度の酸素分圧依存性

おける **8** のりん光強度の酸素分圧に対する依存性を調査した。すなわち、上述したように **8** は蛍光とりん光の二重発光を示すことから、密閉型光学セル内の酸素分圧を変えて酸素分圧に対して変化しない 452 nm の蛍光強度に対する 546 nm のりん光強度の比を測定した。結果を図2に示す。酸素分圧とりん光強度の間には良好な直線性が見られ、その決定係数 (R^2) は 0.9905 とほぼ 1 に近い値が得られた。この結果は、開発した **8** が密閉

空間内の酸素濃度を検出するプローブとして有効であることを示している。

次に、低分子りん光材料の添加(混合)によりりん光を示す高分子材料の開発を目指して、1,4-ジベンゾイル-2-(*t*-ブチルジフェニルシロキシ)-5-(メチルジフェニルシリルメチルオキシ)ベンゼン(**11**)の合成を行なった(スキーム2)。ワインレブアミド**1**へのグリニャール反応と脱メチル化により調製したヒドロキノン**9**に(クロロメチル)メチルジフェニルシランを作用させてモノ(シリルメチル)体**10**を収率39%で得たのち、これをクロロ(*t*-ブチル)ジフェニルシランでシリル化することにより、**11**を収率73%で合成した。



スキーム2 **11**の合成

室温真空下、**11**は結晶状態において緑色りん光(発光極大波長 511 nm、発光寿命 64 ms)をりん光量子収率 0.43 で示し、ポリ(メチルメタクリレート)薄膜中においては発光極大波長 492 nm、発光寿命 25 ms、量子収率 0.09 でりん光発光することが明らかになった。そこで、密閉系内の酸素除去剤としての有効性を確かめるために、スピコート法を用いて石英板の上に**11**をドープしたポリ(メチルメタクリレート)薄膜を調製し、その上にポリビニルアルコール系の酸素バリア材料をコーティングしたサンプルを作製した。作製直後のサンプルは、室温大気下まったく発光を示さなかったのに対し、これにUV照射(365 nm、12 W)を1分間行くとサンプルは発光極大波長 517 nm、発光寿命 3.1 ms、量子収率 0.09 でりん光発光することを認めた。すなわち、UV照射前はサンプル作製時に一緒に封じ込められた酸素分子によって**11**の励起三重項状態がすべて失活する一方、UV照射を行うと期待通り**11**の励起三重項状態の失活と引き換えに酸素分子は活性酸素となって消失したと考えられる。この結果は、開発したりん光材料を含む高分子素材が酸素除去機能を発揮することを示している。

2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性 (こちらに報告いただいた内容はそのまま当財団ホームページ上で公開します。)

本研究では、密閉空間内の酸素濃度の検出や酸素除去ができるりん光高分子材料を開発した。これらの機能性は、従来のパッケージが持つ機能(例えば保護機能、表示機能、販売促進機能、流通時の利便機能など)に列挙されない新しい機能であり、パッケージにとって画期的と考えられる。したがって、本研究がパッケージ産業に果たす貢献は、パッケージの新規開発において指向すべき機能に、混入を避けるべき物質・分子の「排除機能」や「測定機能」という新しい視点をもたらす点である。本研究が対象とする酸素が不要物であるパッケージの例として真空包装を挙げることができる。酸素の完全排除には現在エージレスに代表される脱酸素剤を同封する策が採られているが、パッケージそのものが酸素の排除機能も兼ね備えれば、脱酸素剤の共用を省くことができるようになる。このことは脱酸素剤の同封が不要であることを意味して、パッケージングの簡素化につながる。さらに脱酸素剤の製造および廃棄も不要になる。したがって、パッケージに利用できるりん光高分子材料の創出は、トータルで見てパッケージングのコスト減、そして環境負荷の低減につながる効果を社会にもたらすと期待される。

3. 学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績 (現時点で未発表・未掲載・未出願のため、上記「1. 研究成果の概要」、「2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性」の当財団ホームページ上の公開の延期を希望される場合、その旨記載してください。)

Masaki Shimizu, Yui Tosabayashi, Tsuneaki Sakurai, and Hiroshi Sakaguchi, The 13th International Symposium of Advanced Energy Science - Research Activities on Zero-Emission Energy Network-, Kyoto, 2022.09.06.