

Title	STUDIES ON PHOTOPHYSICAL PROCESSES IN POLY(N-VINYLCARBAZOLE) AND RELATED COMPOUNDS
Author(s)	板谷, 明
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/11094/206
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	いた 板	や 谷	あきら 明
学位の種類	工	学	博 士
学位記番号	第	4 9 8 0	号
学位授与の日付	昭和 55 年 4 月 25 日		
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当		
学位論文題目	ポリ (N-ビニルカルバゾール) 及びその関連化合物の光 物理過程に関する研究		
論文審査委員	(主査) 教授 艸林 成和	(副査) 教授 桜井 洸	教授 庄野 利之 教授 小泉 光恵 教授 三川 礼 教授 田中 敏夫

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はポリ (N-ビニルカルバゾール) 及びその関連化合物の光物理過程についての研究成果をまとめたものであり、序論、本論 3 編、結論よりなっている。

序論では本研究の意義、芳香族ビニルポリマーにおける光物理過程についての従来の研究及び本研究の内容についての概要を述べている。

第 1 編第 1 章ではポリ (N-ビニルカルバゾール) 及びポリ (N-ビニルベンゾカルバゾール) の立体規則性が従来の定説と異なり、重合方法により変化し、カチオン重合体はイソタクト性に、ラジカル重合体はシンジオタクト性に富むことを NMR スペクトルなどにより明らかにしている。第 2 章では、これらポリマーの立体規則性と溶液中での発光スペクトルとの関係を調べ、従来帰属が不明確であった短波長側の蛍光を第 2 の型のエキシマーによるものと帰属し、その構造について考察している。又蛍光に対する消光剤の効果を検討し、光物理過程に対する速度定数について述べている。第 3 章と第 4 章とでは芳香環を側鎖にもつビニルポリマーのうち、濃厚溶液中でもエキシマーを生成しないポリマーにつき、化学構造を変え、その発光スペクトルを検討し、この種の芳香族ビニルポリマーにおけるエキシマー生成に必要な条件を見出している。

第 2 編では、カルバゾール環をもつビニルポリマー及びその低分子モデル化合物の非晶質フィルムにおける励起エネルギー移動効率とポリマー構造との関連について述べている。第 1 章では一重項励起子の移動効率は内因的のトラップとして作用するエキシマーサイトの濃度によって決められ、励起子が寿命中に移動するカルバゾール環の数は立体規則性に関係なくポリ (N-ビニルカルバゾール) で約 400 個、非晶質低分子化合物では約 2000 個であることを述べている。又、トラップサイト濃度と化学

構造との関係についても述べている。第2章では三重項励起子の移動について検討し、一重項励起子の場合とは異なるトラップサイトが存在していることを見出し、そのトラップサイトの濃度はラジカル重合体に比べカチオン重合体で高く、立体規則性に関係のある事を述べている。

第3編第1章から第3章では光物理過程と関連してポリ(N-ビニルカルバゾール)の光キャリアー生成機構を明らかにするため、光電導に対する一重項・三重項消光剤の効果、外部磁場の影響及び光酸化の効果について検討し、光キャリアーはカルバゾール環の一重項励起子と、カルバゾール環の光酸化生成物との間で形成された未緩和一重項エキサイプレックスの解離により生成することを述べている。

結論においては本研究で得られた成果をまとめている。

論文の審査結果の要旨

本論文は光電導性高分子材料である芳香族ビニルポリマーの化学構造と電子過程との関連を明らかにすることを目的とし、ポリ(N-ビニルカルバゾール)及びその関連化合物の溶液中ならびに固体フィルム状態での光物理過程について行った研究結果をまとめたものであり、その主要な成果は次の通りである。

1. 大きな芳香環を側鎖にもつビニルポリマーの立体規則性が、従来の定説と異なり、重合方法により変化する事、又その差異が溶液中での発光スペクトルに顕著に反映される事を見出し、それらの関係から発光種の構造についてのモデルを提案している。
2. 化学構造の異なる一連の芳香族ビニルポリマーの溶液中での発光スペクトルを検討し、芳香族ビニルポリマーにおけるエキシマー生成に必要な条件を明らかにしている。
3. カルバゾール環をもつビニルポリマー及びその低分子モデル化合物の非晶質フィルムにおける励起エネルギー移動効率とポリマー構造との関連について検討を行ない、一重項励起子の移動を規制する最大の因子はエキシマーであり、その濃度は立体規則性に関係しない事、及び、三重項励起子のトラップサイトは、一重項励起子の場合と異なり、その濃度は立体規則性に関係する事を明らかにしている。
4. ポリ(N-ビニルカルバゾール)の発光及び光電導に対する一重項・三重項消光剤の効果、外部磁場の影響、及び光酸化の効果について検討し、光キャリアーはカルバゾール環の一重項励起子とカルバゾール環の光酸化生成物との間で形成された未緩和一重項エキサイプレックスの解離により生成することを見出している。

以上のように本論文は光電導性有機材料として重要なポリ(N-ビニルカルバゾール)を中心として、光励起からキャリアー生成に至る光物理過程とポリマー構造との関係を明らかにしたものであり、高分子材料の光・電気物性の基礎的理解に貢献するとともに新材料設計に対する指針を与えるものであり、有機材料化学に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。