

Carbazole 含有光電導性高分子

朴 正 祐, 洪 性 一*

I. 緒 論

電荷 移動 錯體 poly(9-vinyl carbazole)-2,4,7-trinitro-9-fluorene^① electrophotography에서 光電導性 性質로 使用된 以來로 carbazole을 含有한 單量體 및 高分子에 關한 관심이 계속 增加하고 있다^{1,2,3}.

이에 筆者는 지금까지 알려진 光電導性 高分子中에서 carbazole을 含有하는 高分子에 關하여 概觀하기로 한다.

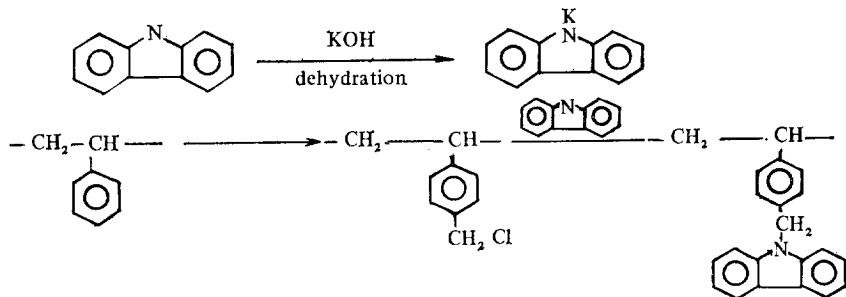
II. 光電導性 高分子의 合成과 性質 및 構造

光電導性 高分子의 合成方法은 크게 두 가지로 나눌 수 있는데 하나는 高分子 反應에 依하여 光電導性基를 導入시켜 주는 方法이고, 다른 하나는 光電導性 單量體를 合成하여 이를 重合시켜주는 方法으로 前者는 光電導性 基를 規則바르게 導入시켜 주기가 어려운 점이 있다.

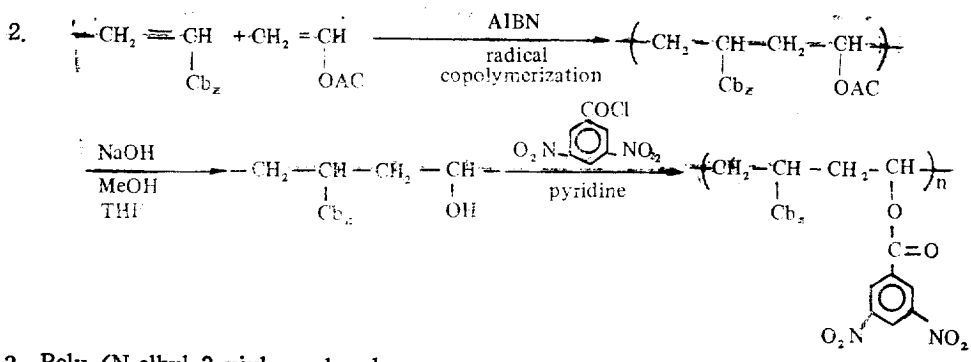
carbazole에 關한 研究는 특히 9-位置에 重合 가능한 基를 가진 carbazole 含有 單量體에 重點 1.

을 두어 왔다. carbazole ring의 2,3-位置에 vinyl group을 가지고 있는 것으로는 9-alkyl-2-vinyl^{3,9}, 9-alkyl-3-vinyl carbazole^{6,9} 등을 들 수가 있다.

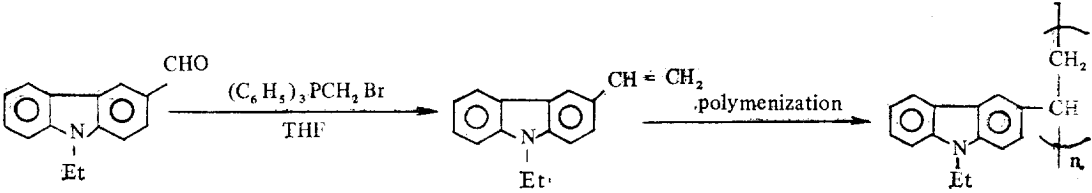
aromatic group을 含有하는 高分子의 光電導性을 결정하는 데는 적어도 두가지 因子가 있다. 즉 고분자 사슬에 인접한 aromatic group間의 電氣的 作用⁸ 및 polymer pendent group의 electron donating 性質¹⁰이 그들이다. carbazole 含有 高分子에 있어 電氣的 作用의 差異는 aromatic proton의 nuclear magnetic resonance (NMR)가 서로 다른 chemical shift를 보임으로써 알 수 있다. poly(2-vinyl carbazole)과 poly(9-ethyl-2-vinyl carbazole)에서 가장 큰 電氣的 作用을 볼 수 있는데 하나의 aromatic proton에 對해서 아주 큰 shielding 효과⁸를 갖는다. 또한 Okamoto 等¹⁰에 依하면 carbonyl基가 存在하는 poly(9-acryloyl carbazole)이 poly(9-vinyl carbazole)에 比해 光電導性이 떨어지는데, pendent group의 electron donating 性質를 아주 감소시킴을 알 수



*서울대학교 공과대학 섬유공학과 (Dept. of Textile Eng., College of Eng., Seoul Nat'l Univ.)

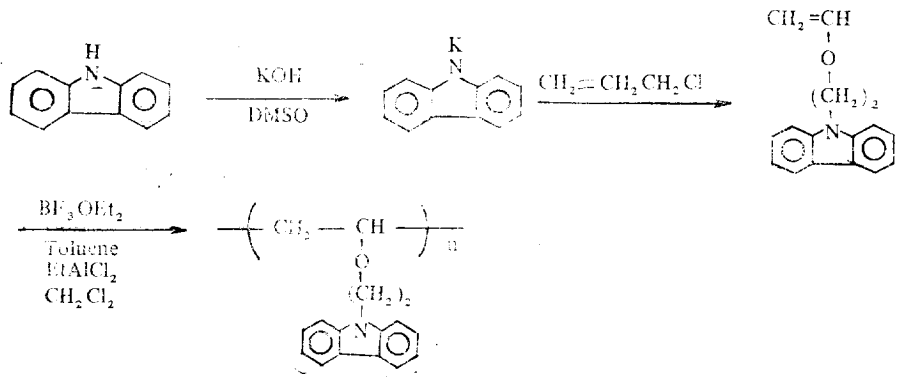


3. Poly (N-ethyl-3-vinyl carbazole)



있다.
우선 몇가지 대표적으로 알려진 光電導性 高分子에 關하여 알아 본 다음 各 研究論文을 살펴 보았다.

다. 그들 中에서 C.I.Simionescu와 V.Persec¹⁾는 carbazolyl과 高分子 사슬 사이에 다른 functional group을 가진 carbazole 含有 高分子를 合成하였다. 3-位置에 重合可能한 基를 갖는 carbazole

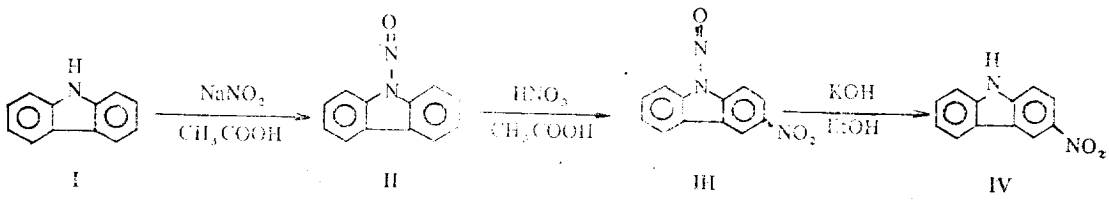


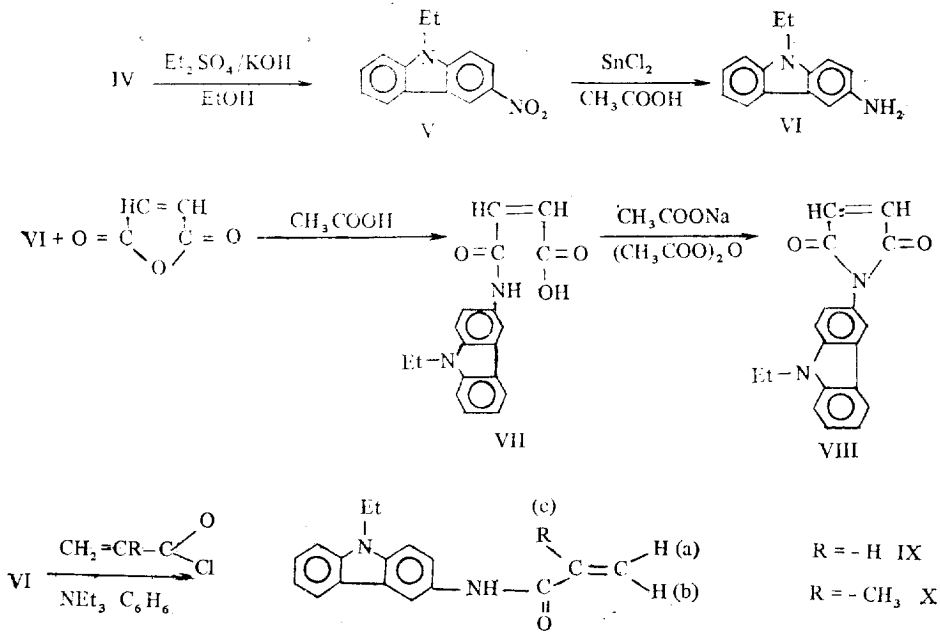
低温 重合時 큰 MW를 가지며 CH₂Cl₂을 solvent로 -60°C에서 BF₃OEt₂를 catalyst로 使用한다.

含有 monomer로는 다음과 같은 것들이 있다. 즉 N-(9-ethyl-3-carbazolyl)-maleimide, 9-ethyl-3-hydroxymethyl carbazolyl acrylate, 9-ethyl-3-hydroxy-methyl carbazolyl methacrylate.

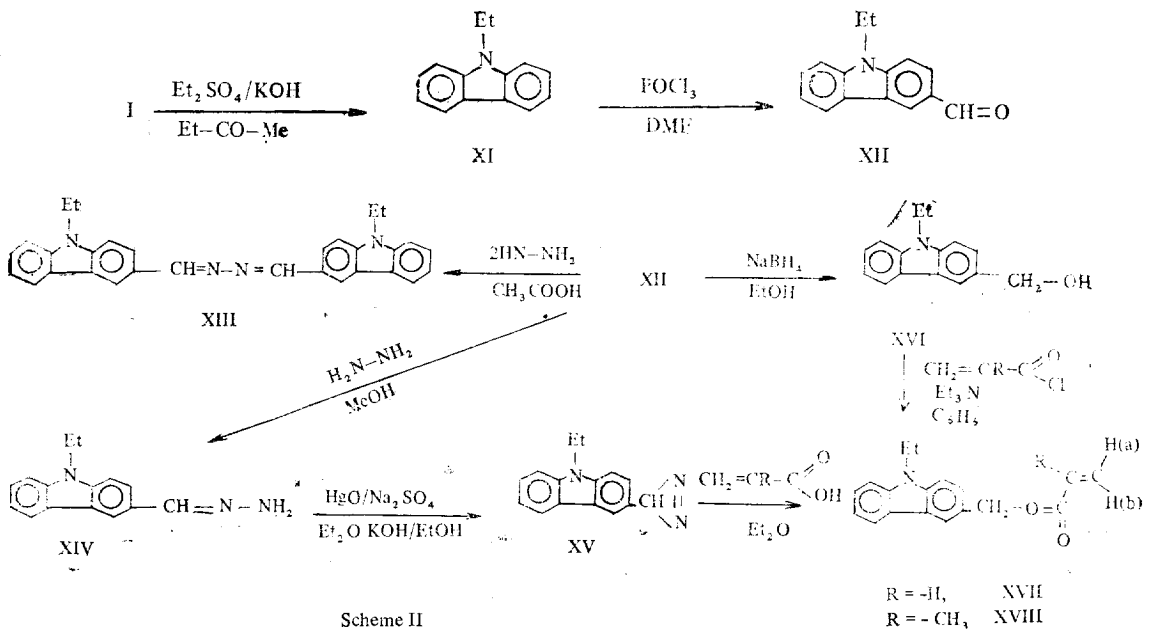
4. Ether type

지금까지 알려진 carbazole 研究는 무수히 많





Scheme I



이들 化合物을 간단히 命名하면 다음과 같다. 9-Ethyl-3-aminocarbazole(VI), N-(9-ethyl-3-carbazolyl)-maleamic acid (VII), N-(9-ethyl-3-carbazolyl)-maleimide (VIII) 9-ethyl-3-carbazolyl

acrylamide (IX), [9-ethyl-3-carbazolyl] methacrylamide(X), 9-ethylcarbazole(XI), 9-ethyl-3-formyl carbazole(XII), 9-ethyl-3-(hydroxymethyl)carbazole(XIII), 9-ethyl-3-formylcarbazolylhy-

drazone(XIV), 3-diazo-9-ethyl carbazole (XV), 9-ethyl-3-hydroxymethyl carbazoyl acrylate (XVII) 9-ethyl-3-hydroxy methyl carbazoyl methacrylate (XVIII), 9-ethyl-3-methylol carbazole(XVI)

이들에 대한 NMR data는 Table 1에 주어져 있다.

Harry W. Gibson과 F.C. Bailey氏¹²는 다음의 monomer를 합성하고 이들을 중합시켜 몇 가지 새로운 光電導性 高分子를 만들었다.

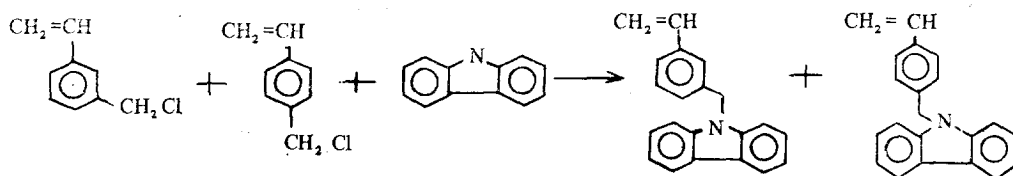
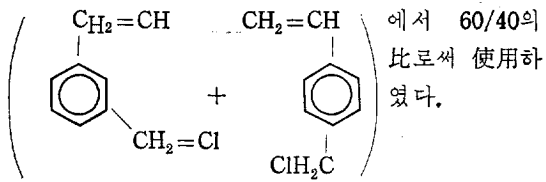
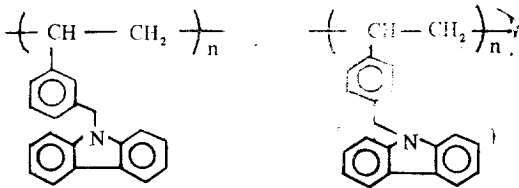


Table I Chemical Shifts(δ ,ppm) and Coupling Constants(J ,HZ) of Carbazole Derivatives,

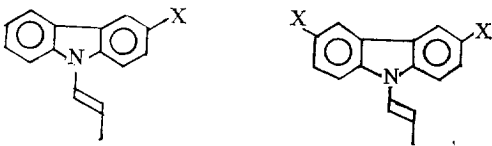
Compound	Solvent	Ethyl group δ (ppm)		J (Hz)	Aromatic group δ (ppm) and J(Hz)	Other groups δ (ppm)	(Hz)
		-CH ₃	-CH ₂ -				
VI	CDCl ₃	1.23	4.14	7.5	7.85(H ₅); J ₁₂ =J ₆₈ =8.25 6.78(H ₂) 7.0-7.4(H _{1,4,6,7,8})	3.41(-NH ₂)	
VII	(CD ₃) ₂ CO	1.34	4.41	7.5	7.21(H ₂); 8.06(H ₆) J ₁₂ =J ₆₈ =7.5 7.3-7.64(H _{1,4,6,7,8})	6.63(H _a) 6.30(H _b) 8.49(NH)	J _{ab} =12.15
VIII	CDCl ₃	1.35	4.27	7.5	7.88(H ₅); 7.85(H ₄) J ₂₄ =1.5; J ₆₈ =7.5 6.9-7.4(H _{1,2,6,7,8})	6.72(-CH=CH-)	
IX	CDCl ₃	1.30	4.20	7.5	7.89(H ₅); J ₆₈ =9.0 6.9-7.78(H _{1,2,4,6,7,8})	8.27(NH) 5.63(H _a) 6.38(H _b) 6.25(H _c)	J _{ab} =2.0 J _{ac} =10.5 J _{bc} =17.0
X	CDCl ₃	1.31	4.21	7.5	7.93(H ₅); 7.55(H ₁) J ₁₂ =J ₆₈ =7.5 6.9-7.45(H _{2,4,6,7,8})	8.25(NH) 5.36(H _a) 5.75(H _b) 2.03(H _c)	J _{ab} =1.8 J _{ac} =0.9 J _{bc} =1.5
XII	CCl ₄	1.37	4.24	7.5	7.91(H ₅); J ₂₁ =J ₆₆ =11.25 8.31(H ₈); J ₂₄ =2.25; 7.73(H ₂) 6.95-7.04(H _{1,6,7,8})	10.2(-CH=)	
XIII	DMSO- <i>d</i> ₆	1.32	4.3	7.5	7.95(H ₅); J ₁₂ =J ₆₈ =9.0 8.4(H ₄); 7.87(H ₂) J ₂₄ =2.28 6.8-7.5(H _{1,6,7,8})	8.61(-CH=)	
XVI	CDCl ₃	1.30	4.22	7.5	7.8-8.1 (H _{4,6}) 6.85-7.5(H _{1,2,6,7,8})	1.84(-OH=) 4.69(-CH ₂ O-)	
XVII	CCl ₄	1.25	4.09	7.5	7.73-8.02(H _{4,6}) 6.85-7.50(H _{1,2,6,7,8})	5.63(H _a) 6.27(H _b) 5.96(H _c)	J _{ab} =3.0 J _{ac} =10.5 J _{bc} =17.5
IXVIII	CCl ₄	1.29	4.14	7.5	7.8-8.05(H _{4,6}) 6.9-7.45(H _{1,2,6,7,8})	5.17(-CH ₂ O) 5.47(H _a) 6.08(H _b) 1.92(H _c) 5.25(CH ₂ O-)	J _{ab} =1.8 J _{ac} =0.8 J _{bc} =1.5



이들을 重合하면 아래를 얻는다.



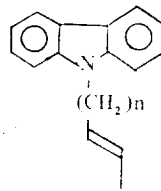
Inami氏^{13,14} 등은 3-substituted, 3, 6-disubstituted derivatives에 대한 研究로



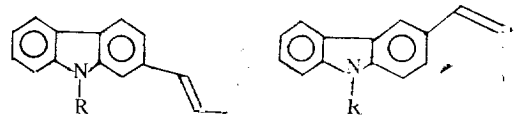
$X = \text{Br}, -\text{Cl}, -\text{I}, -\text{N}(\text{CH}_3)_2$
 $-\text{NH}(\text{CH}_3), -\text{NO}_2, -\text{OCH}_3$
 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$

등을 合成하였고 1964년에 Heller氏¹⁵ 등에 依해서 N-alkenyl carbazoles이 合成되었다.

$n = 1, 2, 3, 4,$

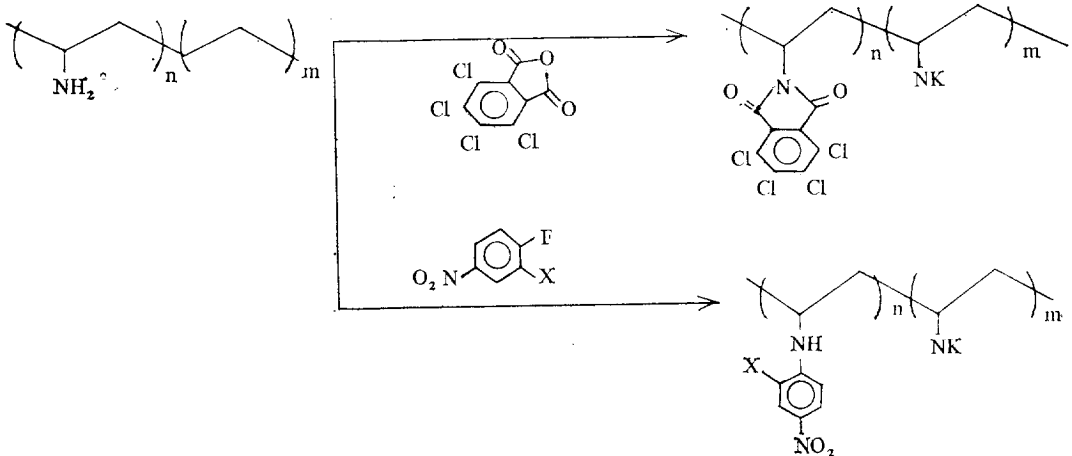
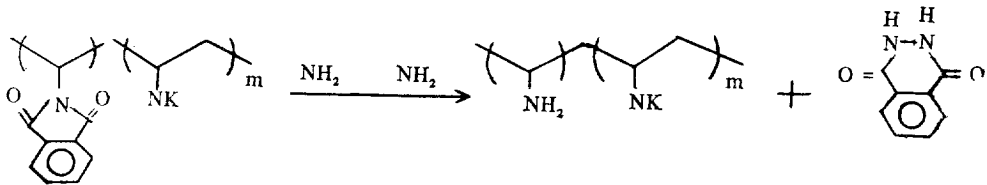


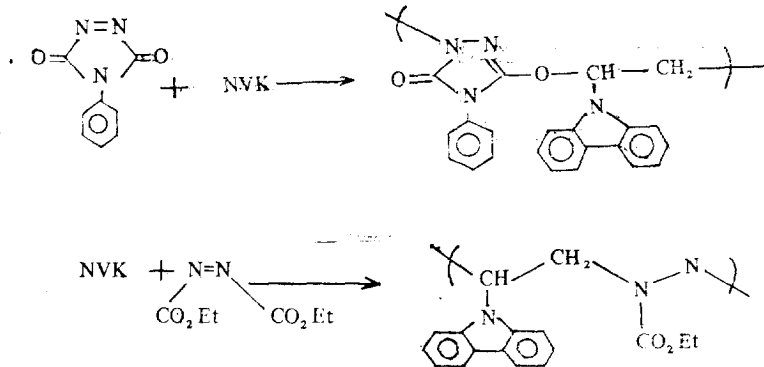
이외에 N-alkylvinyl carbazoles가 Lopatinski와 Sirotkina氏 (1964, 1965, 1967), Hyde氏等¹⁶ (1973), Gipstein氏等 (1970), Limburg氏⁷等(1975)에 依해서 合成되었다.



여기서 Limburg氏 등은 (1975) N-Et-2-VK, N-Et-3-VK들이 anionic polymerization이 가능하다는 것을 밝히기도 했었다. 또 Limburg와 Seanor氏는 分子內 電荷移動錯體를 만들기도 했다.

1975년에 Turner氏는 1-phenyl-1, 2, 4-triazoline-3, 5-dione을 NVK와 公중합시켜 低分子量의 alternating copolymer를 合成하였다.





Stolka와 Turner氏는 diethylazodicarboxylate를 NVK와 free radical 공중합으로 alternating copolymer를 합성하였다.

III. PVK의 光學的인 性質

PVK의 UV spectra (sol'n film)를 보면 29,100 (29,100) 33,950(33,800) 38,250(38,150), ~43,000cm⁻¹(Fig 1)에서 maxima를 보인다. N-isopropyl carbazole(NIPC)의 溶液 spectra를 조사하여 비교해 볼 때 transition의 위치들이나

carbazole 유도체의 單量體들은 410~500nm에서 phosphorescence를 보인다. (Klöpffer and Fisher, 1973).¹⁰ 희박동결 溶液에서의 PVK도 이 領域에서 phosphorescence를 보인다. (Fig.2). 또한 Fig 3에서는 triplet-triplet annihilation에서의 delayed fluorescence를 보여준다. 後者は 高分子의 分子量에 의존함을 알 수 있는데 高分子量 試

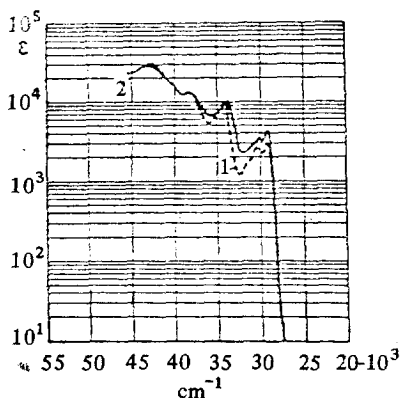


Figure 1. The UV absorption spectra of PVK dissolved in methylene chloride(1) and as a film (2)

absorption intensity가 變하지 않음을 알 수 있다 이것은 高分子의 carbazole chromophore이 溶液이나 固體상태에 있을 때 光의 흡수에 무관한 단위임을 보여주는 것이다. 하지만 PVK의 emission process에서는 excimer와 [monomer fluorescence가 나타났다. (Klöpffer,1969a)¹⁸

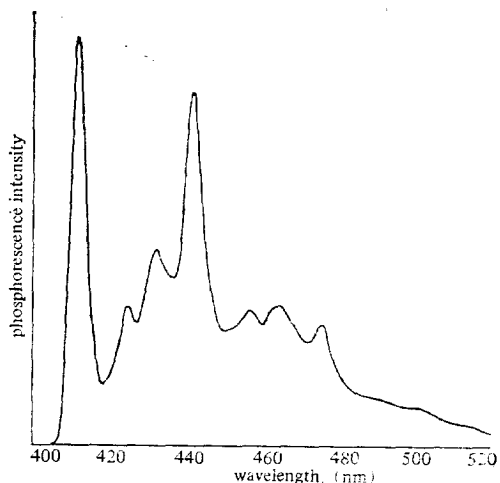


Figure 2. Phosphorescence spectrum (uncorrected) of 10⁻⁴ mole/l NIPC in 2-methyl tetra-hydrofuran at 77K. Excitation λ= 295nm (Klöpff and fisher (1973))

料들은 아주 강한 delayed fluorescence를 보이고 있는 반면 低分子量의 試料들은 phosphorescence prevails를 나타낸다. Burkhardt (1976)²⁰은 PVK에 있어서의 delayed fluorescence는 mobile triplet과 immobile triplet을 갖는 annihilation 과정에서 發生한다고 했다.

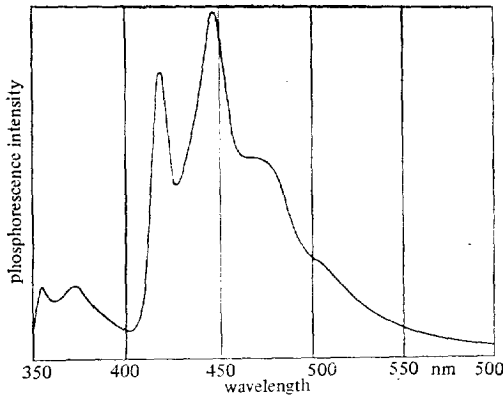


Figure 3. Phosphorescence and delayed fluorescence of PVK in 2-methyl THF (uncorrected), 10^{-3} cb₂ groups/l. emission slit 5nm. (Klöffler and Fisher (1973))

IV. PVK의 機械的인 性質

PVK의 機械的인 性質에 대해서 그리 많이 알려진 바가 없다. 순수한 (불순물 <0.01%) PVK의 T_g 는 $225 \pm 2^\circ\text{C}$ (Griffiths, 1969; Bergfjord and Penwell, 1975) 정도이다. 따라서 보통 使用 조건에서는 glass 같이 보인다. $T_g = T_{g\infty} - K/\bar{M}_n$ ($T_{g\infty} \cong 22.7^\circ\text{C}$, $K = 2.27 \times 10^5$, Bergfjord and Penwell, 1975) 式에 依해 T_g 는 分子量에 따라 감소한다. 이 관계는 Fig 4에 나타나 있다. 高分子量에서 T_g 의 극치는 $T_{g\infty}$ 이고 \bar{M}_n 은 數平均分子量이다.

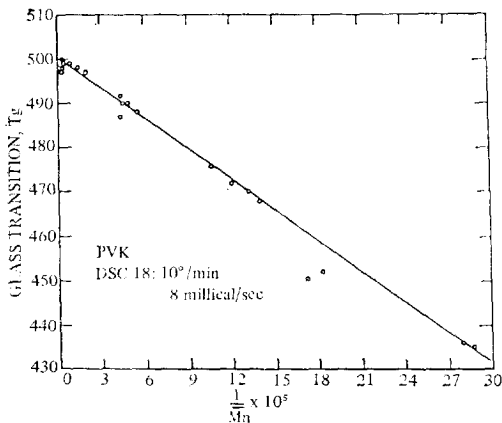


Figure 4 The glass-transition of PVK as a function of number-average molecular weight.

BASF의 商業的인 PVK ($\bar{M}_w = 1.55 \times 10^6$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n \cong 5.5$)는 4.5%의 carbazole 및 불순물을 가지고 있는데 T_g 는 200°C 이다 (Bergfjord and Penwell, 1975) T_g 를 낮추려면 PVK와 compatible 한 低分子量의 物質을 加해주면 된다. 순수한

Table II Mechanical Properties of PVK (Cornish, 1963)

Property	"Polectron"	"Luvican"
Modulus (lb/in ²)	5.8×10^6	4.7×10^6
Tensile strength (lb/in ²)	1,800	2,050
Elongation (%)	18,000—20,000 (oriented fibers)	
Impact strength (ft-lb/in)	0.32	2.2
Impact bending stress (cm/kg, cm)	0.19	10—15
Flexural strength (lb/in ²)	1,500—8,000 (increasing with fiber content)	5,500—6,900
Hardness (kg/mm ²)		14
(1) Rockwell R	125	
(2) Rockwell 113	113	4,800
Compressive strength (lb/in ²)	4,500—5,500 (−20°C to +80°C)	
Shear strength (lb/in ²)	3,500	
Specific heat (cal/°C/gm)	0.3	6.0×10^{-8}
Thermal conductivity (cal/cm/sec°C)		
Coefficient of linear expansion (/°C)	$45-55 \times 10^{-6}$	57×10^{-6} (20—100°C)
Heat distortion temperature (ASTM method)	100—150°C	
Heat resistance (vicat) (Martens)		190°C 150°C
Flow temperature		270°C
Permissible continuous temperature		120°C
Specific gravity	1.2	1.2
Refractive index		1.69 at 20°C
Water absorption	0.1	12mg/100cm ² /week

Polectron is a trademark of General Aniline & Film Corp.. Luvican is a trademark of Badische Anilin-und-Soda-Fabrik.

PVK에다 25% 정도의 低分子量 PVK를 含有 ($\bar{M}_w=4,500$)하는 경우 T_g 는 약 26°C정도 감소한다.

PVK의 간단한 機械的인 性質들을 Table II²¹에 열거해두었다.

참 고 문 헌

1. R.M. Schaffert, *IBM J. Res. Dev.*, **15**, 75 (1971)
2. H.F. Mark and N.G. Gaylord, Eds., *Encyclopedia of Polym. Sci. and Tech.*, vol. II, Interscience-Wiley, New York, 1969, p.361
3. H. Hoegl, E. Ling and H. Schlesinger, U.S. pat. 3,232,755 (1966); *Chem. Abstr.*, **64**, 13,614(1966)
4. M.D. Shattuck and U. Vahta, U.S. Pat. 3,484,237
5. P.Hyde, L.J. Krika and A. Ledwith, *Polymer*, **14**, 125(1973)
6. W.W. Limburg and D.J. Williams, *Macromolecules*, **6**, 787(1973); D.J. Williams, W. W. Limburg, J.M. Pearson, A.O. Goedde and J.F. Yanus, *J. Chem. Phys.*, **62**, 1,501 (1975)
7. W.W. Limburg, J.F. Yanus, D.J. Williams A.O. Goedde and J.M. Pearson, *J. Polym. Sic. Polym. Chem Ed.*, **13**, 1133(1975)
8. J.M. Pearson, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **9**, 6, 1,029 (1975)
9. E. Chiellini, R. Solaro and A. Ledwith, *Macromol. Chem.*, **178**, 701 (1977)
10. K. Okamoto, A. Ietaya and S. Kusabayashi, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **14**, 869 (1976)
11. C.I. Simionescu and V. Percec, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17**, 2287-2297 (1979)
12. Harry W. Gibson and F.C. Bailey, *Macromolecules*, **10**, No.3. (1977)
13. R.C. Penwell, B.N. Gaguly and T.W. Smith, *J. Polym. Sci. Macromolecular Reviews*, **13**, 63-160 (1978)
14. J. Pielichowski and J. Kyziol, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **12**, 257 (1974)
15. J. Heller, D.J. Lyman and W.A. Hewett, *Macromol. Chem.*, **73**, 48 (1964)
16. P. Hyde, L.J. Kricka and A. Ledwith, *Polymer*, **14**, 124(1973)
17. E. Gipstein, W.A. Hewett and O.U. Need, *J. Polym. Sci.*, **A8**, 3,285 (1970)
18. W.Klöpffer, *J. Chem. Phys.*, **50**, 2,337 (1969a)
19. W. Klöpffer and D. Fischer, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **40**, 43 (1973)
20. R.D. Burkhart, *Macromolecules*, **9**, 234(1976)
21. E.H. Cornish, *Plastics*, **28**, 61 (1963)