



## 공 학 석 사 학 위 논 문

2-Ethynylpyridine과 fluorinated carboxylic acid를 이용한 치환된 polyacetylene의 합성과 특성 연구



이미지시스템공학과

김동우

### 공 학 석 사 학 위 논 문

2-Ethynylpyridine과 fluorinated carboxylic acid를 이용한 치환된 polyacetylene의 합성과 특성 연구



부경대학교 대학원

이미지시스템공학과

김 동 우

# 김동우의 이학석사 학위논문을 인준함.

2014년 8월 22일



목차	··· i
Abstract	··· ii

I. 서 론
Ⅱ. 이론적 배경
2.1. 공액 고분자
2.2. 활성화 중합을 통한 이온성 공액 고분자의 합성 6
2.3. 초임계 이산화탄소
Ⅲ. 실험
3.1. 재료
3.2. 분석 장비 및 방법
3.3. 플루오르화 카복실산과 2-EP의 중합
3.4. 초임계 이산화탄소에서의 P2EP의 중합 17
Ⅳ. 결과 및 토의
4.1. P2EP의 합성19
4.2. 용매의 효과
4.3. 몰 비에 따른 중합 결과
4.4 초임계 이산화탄소에서의 P2EP의 중합
V. 결론 ···································
VI. 참고문헌
감사의 말

### A study of the polymerization of 2-ethynylpyridine with fluorinated carboxylic acid

#### Dong Woo Kim

Department of Image Science & Engineering, The Graduate School, Pukyong National University

#### Abstract

In this study, conjugated ionic polymers of poly(2-ethynylpyridinium) (P2EP) was prepared by polymerization of 2-ethynylpyridine and fluorinated carboxylic acid under different conditions as solvent, mole ratio and polymerization time. The fluorinated carboxylic acid of different such trifluoroacetic acid(CF<sub>3</sub>COOH), number of fluorine as heptafluorobutyric acid(CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH) and pentadecafluorooctanoic acid $(CF_3(CF_2)_6COOH)$  were used in this designed experiment. The spectra were obtained successfully with conjugated polymer backbones from the result of polymerization. In addition, the polymerization of 2EP in supercritical carbon dioxide was obtained similar result with using organic solvent. The P2EP were obtained reddish solid, which soluble in polar organic solvent such as water, acetone, DMF, and DMSO but insoluble in non-polar solvents such as ethyl ether, CCl<sub>4</sub> and toluene ionic The chemical structures and because of natural polymer. compositions of the P2EP were characterized by nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and UV/Vis spectrometer. The fluorescence spectra of P2EP were obtained by photoluminescence spectrophotometer (PL).

## I. 서 론

일반적인 고분자는 전기적으로 절연체로 분류된다. 이와 같은 구분은 포 화된 고분자(saturated polymers)에서는 사실이지만, 공액 고분자 (conjugated polymer)와 같은 이중결합과 단일 결합이 연속적으로 존재 하고 있는 형태에서는 이야기가 달라진다. 이와 같은 공액 고분자는 shirakawa 등이 Ziegler-Natta 촉매의 일종인 Shirakawa 촉매를 이용 한 폴리아세틸렌의 성공적인 합성의 발표와, 폴리아세틸렌을 요오드로 도 핑(doping) 하였을 때 금속물질과 견줄만한 전기전도도를 가질 수 있음을 발견한 이후부터 매우 높은 관심을 지속적으로 받아 오고 있다.1 하지만 상업적으로 폴리아세틸렌의 전기전도도를 응용하려는 노력에도 불구하고 폴리아세틸렌이 가지는 불용성(insolubility), 낮은 기계적 특성 (mechanical properties), 특히 산화에 의한 장기적인 안정성의 부재 등 의 한계성으로 인하여 폴리아세틸렌의 응용에 어려움을 겪고 있다. 반면, 치환된 폴리아세틸렌은 높은 안정성과 더 나은 가공성을 제공하지만, 낮 은 전기 전도도의 문제점을 가지는 것으로 알려져 있다.<sup>2-3</sup>

A. Blumstein의 일련의 논문들은 2-ethynylpyridine(2-EP)의 활성화 중합을 통한 치환된 이온성 폴리아세틸렌(substituted ionic polyacetylene)의 합성을 보고하였다.<sup>3-5</sup> 2-EP와 알킬 할라이드(alkyl halide)와의 멘슈트킨 반응(Menschutkin reaction)을 통한, 2-EP에 존 재하는 삼중결합의 활성화를 통하여 치환된 이온성 폴리아세틸렌을 얻었 다. 또한 2-EP와 강산인 HCI과의 반응을 통해서도 성공적으로 치환된 이온성 폴리아세틸렌을 얻을 수 있음을 보고 하였다.<sup>6</sup> 또한 얻어진 이온성 폴리아세틸렌의 요오드 도핑을 통하여 반도체(semiconductor) 수준의 전

- 1 -

기전도도를 나타낼 수 있음을 보고하였다.

본 논문에서는 2-EP와 fluorinated carboxylic acid(FCA)와의 활성화 중합반응을 통하여 치환된 이온성 폴리아세틸렌을 합성하였고, 얻어진 고 분자의 특성을 조사/분석하였다. 또한 초임계 이산화탄소에 잘 녹는 2-EP와 불소(fluorine)기의 특성을 이용하여 초임계 이산화탄소를 용매 로 사용한 치환된 이온성 폴리아세틸렌의 중합을 시도해 보았다.



## Ⅱ. 이론적 배경

#### 2.1 공액 고분자 (Conjugated polymer)

공액 고분자는 1977년 도핑(dopping)을 한 폴리아세틸렌 (polyacetylene)에서 금속과 같은 전기전도도가 발견된 이후부터 많은 관 심을 받고 있다. 공액 고분자에서의 전기적 특성은 고분자 사슬 위에 비편 재화 되어 있는 π 전자에 기인한다. 또한 공액 고분자는 도핑의 정도, 고 분자 사슬의 분자 구조에 따라서  $\pi - \pi^*$ 에너지 간격이 바뀌기 때문에 절 연체에서 금속까지 다양한 전기적 특성을 나타낼 수 있다. 고분자의 단위 세포(unit cell)와 단위세포 근처의 모든 이웃한 것들의 상호작용은 에너 지 띠 구조(energy band structure)의 형성을 이끈다. 가장 높은 에너지 의 채워진 전자 준위(highest occupied electronic levels)는 가전자 대 역(valence band)을 구성하고, 가장 낮은 에너지의 채워지지 않은 준위 (lowest unoccupied levels)는 전도대역(conduction band)을 구성한다. 금지대역(forbidden band) 또는 밴드 간격의(band gap) 크기는 가전자 대역과 전도대역 사이의 폭이 되고, 이러한 금지대역의 크기는 재료의 고 유한 특성을 결정한다. 공액 고분자에서는 sp<sup>2</sup> 혼성궤도에 의한 σ 결합 외에 Dz 전자 궤도가 이웃하는 다른 탄소의 Dz 전자 궤도와 공간적 중첩 에 의해 π 공유결합을 이루게 된다. π 전자의 분자궤도는 고분자화에 의 한 분자궤도의 중첩에 의해, 앞서 말한 것과 같이, 에너지 밴드를 형성하 게 된다. 공액 고분자에서는 하나의 탄소원자 당 하나의 π 전자가 있으므 로, 공액 고분자 사슬의 뒤틀림이 없이 모든 C-C 결합 길이가 같다고 가 정하면 고분자의 가전자 대역이 반만 채워지게 된 일차원의 에너지 밴드 를 가지는 일차원 금속으로 생각 할 수 있다.7 그러나 공액 고분자에서 사

- 3 -

슬은 동일한 탄소간의 결합 길이보다 교대로 결합길이가 다른 상태가 더 안정한 구조로 알려져 있다. 공액 고분자의 결합 길이가 교대로 되는 경 우, 결합길이가 균일한 경우의 2배가 되는 격자 상수를 가지게 된다고 알 려져 있다. 이러한 결과로 결합길이가 동일한 상태의 페르미 면(fermi surface)에서 에너지 밴드 간격(band gap)을 생성하게 된다. 공액 고분 자에 대한 학문적 연구가 깊이 되지 않았었던 초기에는 공액 고분자의 도 핑에 의한 전기전도도의 증가는 채워지지 않은 전자 띠의 형성으로부터 기인하는 것으로 알려져 있었다.<sup>8</sup> 이것은 무기 반도체에서의 도핑에서의 전하 캐리어의 발생 메커니즘과 유사하게, 전자가 가전자 대역의 위쪽으 로부터 제거되거나 전도 대역의 바닥에 추가 된다고 단순히 가정 되었다. 하지만 이러한 가정은 폴리아세틸렌, 폴리파라파렌, 폴리피롤 등이 전도성 을 보여줄 수 있음을 확인한 이 후 빠르게 수정되어 새로운 모델들을 형 성하게 되었다. 새로운 모델 중 일반적으로 받아들여지는 모델은 A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, W. P. Su에 의해 제시된 SSH model이다.<sup>7</sup>

В A

축퇴 된 trans-polyacetylene의 두 형태



두 형태가 만나는 지점에서의 솔리톤

그림 1. 축퇴된 trans-polyacetylene의 형태와 솔리톤

공액 고분자는 바닥상태에서 축퇴된 구조의 유무로 분류가 가능하고, 실 제 대부분의 공액 고분자는 축퇴가 되지 않은 상태를 가진다. 이렇게 축퇴 된 공액 고분자의 경우 가장 간단한 형태는 trans-polyacetylene이다. 축퇴된 trans-polyacetylene은 그림 1에서처럼 단일 결합과 이중결합의 위치가 바뀌는 A형태와 B형태를 가지고, 두 형태는 모두 같은 에너지를 가진다. 만약 하나의 trans-polyacetylene의 사슬위에서 A와 B의 형태 가 만나게 되면 솔리톤을 형성하게 된다.<sup>7</sup> 반면 축퇴되지 않은 공액 고분 자에서는 단일 결합과 이중 결합의 위치가 바뀜에 따라 에너지가 달라진 다. 이러한 축퇴되지 않은 공액 고분자에서는 솔리톤이 아닌 폴라론과 바 이폴라론이 주된 비선형 여기자로 작용한다고 알려져 있다.<sup>7</sup> 솔리톤과 폴 라론 그리고 바이폴라론 준위는 밴드갭 사이에 존재하게 되고 공액 고분



그림 2. polypyrrole의 밴드 구조: <a> 낮은 도핑, 폴라론 형성, <b> 적당한 도핑, <c> 높은 도핑, 바이폴라론 밴드 형성

#### 2.2. 활성화 중합을 통한 이온성 공액 고분자의 합성

치환기가 없는 폴리아세틸렌의 대부분이 용매에 녹지 않는 불용성, 공기 중에서의 산화에 기인하는 안정성의 부재 등의 단점을 가진다.<sup>2-3</sup> 이러한 단점들을 극복하고자 연구되어지고 있는 것이 치환된 공액 고분자이다. 치환된 공액 고분자는 공액된 주사슬에 존재하는 수소를 다른 알킬기로 치환하여 앞선 단점들을 극복 할 수 있게 된다. 또한 치환된 알킬기와 더 불어 이온결합을 포함하는 이온성 공액 고분자들은 더욱 다양한 용매에 용해되는 특성을 부여 할 수 있고, 특히 물에서의 높은 용해도는 더욱 다 양한 응용을 가능하게 할 수 있다.<sup>9-11</sup> 이러한 이온성 공액 고분자는 γ-선에 의한 propiolic salts의 고상중합(solid-state polymerization), 4차 화 반응(quaternization)을 통한 폴리인의 형성, ethynylpyridine과 알킬 할라이드(alkyl halide)와의 활성화 중합, 전이금속 촉매를 이용한 고리화 중합과 같은 다양한 방법을 통하여 합성 되고 있다.<sup>12-14</sup> 이 중 알킬 할라 이드와 ethynylpyridine과의 활성화 중합은 상대적으로 온화한 조건에서 손쉽게 공액 고분자를 제조 할 수 있다는 장점을 가진다. 이와 함께 A. Blumstein와 그의 동료들은 2-ethvnvlpvridine과 Bromin과의 합성을 통하여 아래의 활성화 중합의 메커니즘을 제시하였다.4 메커니즘에 따르 면, 가장 먼저 2-EP가 알킬 할라이드와의 Menschutkin 반응을 통하여 alkylpyridinium 염을 형성한다.



그림 3. Menschutkin reaction

이렇게 되면 4차화된 pyridinium 그룹이 더욱 강력하게 삼중결합의 전자 를 끌어가게 됨과 동시에 아세틸렌 삼중결합이 친핵성 첨가반응에 더욱 취약해지면서 활성화 될 수 있다. 이때, 활성화된 삼중결합은 4차화 되지 않은 단량체나 알킬할라이드의 공격을 받으면서 개시반응을 진행하게 된 다. 활성화 중합의 전파단계에서는 생성된 carbanion이 활성화된 단량체 를 공격하면서 반응이 진행된다. 그리고 전파단계의 carbanioin은 알킬화 반응(alkylation)에 의해 종료반응을 진행하게 된다. 2-EP의 활성화 중 합 메커니즘에서 상대적으로 느린 Menschutkin 반응이 속도결정 단계가 된다.<sup>5</sup>



Scheme 1. 2-EP와 alkyl halide의 활성화 중합 메커니즘



그림 4. 2-EP의 활성화 중합을 통해 얻어진 다양한 치환된 이온성 폴리아세틸 렌의 구조(A)poly{2-ethynyl-N-[(5-norborenyl-methoxy) pentyl] pyridinium bromide}, (B) poly(2-ethynyl-pyridinium- N-benzoylsulfonate), (C) Poly[N- (carboxymethyl)-2-ethynyl- pyridinium bromide], (D) poly(2-ethynyl-N-hexyl-pyridinium halides)

또한 2-EP와 강산인 HCl과의 자발적인 활성화 중합 또한 보고된바 있 다.<sup>5</sup> 2-EP와 강산과의 자발적인 활성화 중합은 알킬 할라이드와의 반응 과는 조금 다른 메커니즘을 거치는 것으로 설명되어 있다. 제시된 메커니 즘에서, Menschutkin 반응에 의해 4차화 된 2-EP는 자체적으로 단량체 가 되지 않고 4차화 되지 않은 2-EP와 우선적으로 dimerization이 된 후 중합을 진행하는 것으로 나타나 있다. 또한 강산을 통한 2-EP의 활성 화는 알킬할라이드, 메탄설포네이트(methanesulfonate), 브로민과의 착물 형성 방법보다 더 빠른 과정임을 나타내었다. 또한 이러한 방법들이 배위 촉매를 사용한 방법보다 더 높은 고분자량과 공액특성을 나타냄을 기술하 였다.





Scheme 2. 2-EP와 강산(HCI)과의 활성화 중합 메커니즘

#### 2.3. 초임계 이산화탄소 (Supercritical carbon dioxide)

초임계 유체(super critical fluid, SCF)는 임계점(critical point) 이상의 온도와 압력에서 액체와 기체의 특징을 모두 가지는 유체를 말한다. 초임 계 유체는 높은 열 이동도, 낮은 점도, 높은 확산계수, 낮은 표면장력, 높 은 침투력, 높은 용해력 등과 같은 다양한 특성을 가지는 것으로 알려져 있다. 특히, 초임계 유체는 온도나 압력의 작은 변화에도 민감하게 반응하 여 용해력(solvent power)과 같은 특성이 연속적으로 매우 큰 변화를 보 여줄 수 있다.



그림 5. 온도, 압력에 따른 초임계 유체의 상변화 그래프

다양한 초임계 유체 중에서도 상대적으로 낮은 임계점(T<sub>c</sub>=31.1℃, P<sub>c</sub>=72.8atm), 가격 경쟁력, 무색, 무취, 화학적 안전성, 무독성, 친환경성

등의 특징을 가지는 이산화탄소는 가장 적절한 초임계 유체로 사용 될 수 있다. 앞선 특성들로 인하여 초임계 이산화탄소는 유기물 추출 (extraction), 반도체 세정(rinse), 반도체 식각(etching), 고분자 중합 (polymerization) 등과 같은 넓은 분야에서의 다양한 연구가 활발히 진행 되고 있다.<sup>15-20</sup> 특히, 환경의 중요성과 함께 부상하고 있는 초임계 이산화 탄소의 청정 용매(green solvent)로서의 연구는 전 세계적으로 이슈가 되고 있다. 하지만 초임계 이산화탄소는 대부분의 극성 물질과 고분자 물 질에 매우 낮은 용해성을 가지기 때문에 응용분야의 한계성을 가진다. 이 러한 한계성의 대안으로는, 초임계 이산화탄소용 계면활성제(surfactant) 의 사용이나 초임계 이산화탄소에 비교적 잘 녹는 플루오로카본 (fluorocarbon) 및 실록산(siloxane)의 추가적인 결합을 통한 중합 등이 있는 연구 되고 있는 실정이다.<sup>21-22</sup> 이러한 초임계 이산화탄소의 한계성 만 잘 극복한다면 초임계 이산화탄소는 대단히 효율적이고 친환경적인 청 정 용매로 널리 사용 될 수 있다.

or u

## Ⅲ. 실 험

#### 3. 실험

#### 3.1 재료

본 실험에 사용한 2-ethynylpyridine(sigma-aldrich, 98%), trifluoroacetic acid(sigma-aldrich, 99%), heptafluorobutylic acid(sigma-aldrich, 98%), pentadecafluoro octanoic acid(TCI, 98.0%), N,N-Dimethylformanide (sigma-aldrich, anhydrous 99.8%) 는 정제 없이 실험에 사용하였다. 이산화탄소는 고 순도급(99.99%, 임 창)을 사용하였다.

#### 3.2. 분석 장비 및 방법

합성된 결과물의 작용기의 변화를 확인하기 위한 Fourier Transform Infrared (FT-IR)측정은 Agilent Technologies Co., Ltd의 Carry 600 Series를 사용하였다. Spectra range는 4000~400cm<sup>-1</sup>로 16번 scan하 였고 KBr pellet을 제작하여 측정 하였다. 만들어진 고분자의  $\pi - \pi^*$  공 액 구조의 흡수하는 파장을 측정하기 위해 사용한 UV/Vis Spectrophotometer은 Mecasys Co., Ltd의 Optizen POP을 사용하였다. 측정범위는 300~700nm이고 1nm의 단위로 측정 되었다. UV/Vis의 측 정은 DMF에 녹인 결과물을 Quartz cell에 담아 측정 하였다. 결과물의 구조를 측정하기 위한 Nuclear Magnetic Resonance(NMR)는 JEOL Co., Ltd의 JNM-ECP 400을 사용하였고, 각 결과물은 dimethyl sulfoxide(DMSO-d<sub>6</sub>)를 용매로 사용하여 측정 되었다. PL의 측정은 HITACHI F-4500을 사용하였고, 각 샘플들은 DMF에 약20mg/L의 농 도로 희석하여 측정 하였다.

### 3.3. 플루오르화 카복실레이트를 카운터 이온으로 가지는 P2EP의 중합

50ml의 둥근 플라스크에 0.2g의 DMF, 2-ethynylpyridine(2-EP, 0.1 g, 1.0 mmol)을 넣고 자석교반기를 이용하여 -60℃ 이하에서 충분 히 냉각 시키면서 교반 하였다. 충분히 냉각된 용액에 trifluoroacetic acid (TFA, 0.12 g, 1.0 mmol), heptafluorobutylic acid (HFBA, 0.22 g, 1.0 mmol), pentadecafluoro octanoic acid(PFOA, 0.45 g, 1.0mmol)를 각각 넣었다, 중합 전 냉각상태를 유지하면서 N2 purge를 30분 동안 진행하였고 65℃에서 시간 별로 중합을 진행 하였다. 중합이 완료된 후 과량의 cooled ethyl ether에서 precipitation 시킨 후 40℃의 진공 오븐에서 12h 동안 건조 시킨 후, 다시 미량의 acetone을 이용하여 고분자들을 녹이고 다시 cooled ethyl ether에서 precipitation 시킨 후 진공 오븐에서 12h 동안 건조 시켰다. 40℃의 각각의 poly(2-ethynylpyridinium trifluoroacetate) (P2EPT), poly(2ethynylpyridinium heptafluorobutyrate) (P2EPH), poly(2-ethynyl -pyridinium pentadecafluorooctanoate) (P2EPP)는 붉은색을 띠는 고 체로 얻었다. 각각의 실험 조건은 표1에 정리 되어 있다.



Scheme 3. 용매를 사용한 P2EP 활성화 중합

	2-EP (g)	FCA <sup>*</sup> (g)	mole ratio (2-EP:FCA)	solvent (g)	Temp. (℃)	Time (h)
P2EPF-0	0.1	TFA (0.12)	1:1	_	25	1
P2EPF-1	0.1	TFA 0.12		DMF (15.9)	65	1
P2EPF-2	0.1	TFA (0.12)	1:1	DMF (0.2)	65	1
P2EPF-3	0.1	TFA (0.06)	1:0.5	DMF (0.2)	65	1
P2EPF-4	0.1	TFA (0.35)	1:3	DMF (0.2)	65	1
P2EPF-5	0.1	TFA (0.12)	1:1	DMF (0.2)	65	3
P2EPH-1	0.1	HFBA (0.22)		DMF (0.2)	65	1
P2EPP-1	0.1	PFOA (0.45)	1:1	DMF (0.2)	65	1

### 표 1. P2EP 중합의 실험 조건

\* : fluorinated carboxylic acid

#### 3.4. 초임계 이산화탄소에서의 P2EP의 중합

10cc의 stainless steel 재질의 챔버에 마그네틱 바와 2-EP(0.21 g, 2.0 mmol)을 넣고 챔버를 밀봉한 후 -60℃에서 챔버 하부를 냉각 하였 다. 충분히 냉각된 챔버에 PFOA(0.85 g, 2.0 mmol)을 넣고 ISCO Pump를 이용하여 액체 CO<sub>2</sub>를 주입하며 교반하였다. 액체 CO<sub>2</sub>의 주입과 동시에 워터 펌프를 이용하여 챔버의 온도를 65℃로 상승 시킨 후 챔버 내부의 압력을 250bar로 유지 시키며 시간별로 중합을 진행 하였다. 중합 완료 후 교반을 멈추고 압력을 유지하며 1.0 mL/min의 속도로 초임계 이 산화탄소를 20분간 흘려주었다. 20분 후 초임계 이산화탄소의 주입을 멈



그림 6. 리액터의 내부 구조 및 중합과정



그림 7. 실험에 사용한 초임계 이산화탄소 중합 장비의 모식도

## Ⅳ. 결과 및 토의

#### 4.1. P2EP의 합성

P2EP의 합성은 2-EP와 강산과의 활성화 중합 메커니즘을 통하여 진행 될 것으로 예상하였다.<sup>5</sup> 본 실험에서 사용한 플루오르화 카복실산들은 불 소기의 유발효과에 의해 더욱 산성(pKa=0~2.5)을 띈다. 따라서 플루오 르화 카복실산들은 HCl과 같은 강산으로, 반응에 참여할 것으로 예상 하 였다. 또한 속도결정단계(Rate-determining step)가 되는 2-EP의 4차 화 반응은 알킬할라이드나, 브로민과의 착물 형성을 통한 활성화중합 보 다 HCl에서 더 빠르다는 기존의 실험 결과와 함께, 본 실험에서도 굉장히 빠른 반응 속도를 보여주었다. 따라서 2-EP와 강산의 활성화 중합 메커 니즘을 통해 얻어지는 P2EP의 구조는 앞선 참고문헌과 유사한 그림 8로 예상 하였다.



그림 8. 본 실험에서 예상되는 P2EP의 구조 (R:TFA, HFBA, PFOA)

2-EP와 플루오르화 카복실산 과의 활성화 중합으로 얻어진 P2EP는 첫 번째 precipitation 이후 검은색의 끈적한 고체로 얻어 졌고, 두 번째 precipitation 이후 붉은색을 띄는 고체로 얻어졌다. P2EPF는 water, acetone, alcohol, DMSO, DMF 등의 극성 용매에는 잘 녹는 반면, ethyl ether, toluene, CCl<sub>4</sub> 등과 같은 비극성 용매에는 잘 녹지 않는 특성을 보여주었다. 이와 같은 극성용매에서의 잘 용해되는 현상은 전형적인 이 온성 고분자의 특성을 보여준다. 반면 더 많은 fluorine을 가지는 P2EPH 에서 P2EPP로 갈수록 물에 대한 용해도는 급격히 감소하여 P2EPP에서 는 거의 녹지 않았다. 이와 대조적으로 비극성 용매인 CCl4에서의 용해도 는 P2EPF에서 P2EPP로 갈수록 상당히 증가 하는 것을 알 수 있었다. 이것은 아마도 각 고분자에 존재하는 카운터 이온의 효과로 생각 할 수 있다. 카운터 이온은 이온성을 가지는 carboxvlate와 극성 용매와 크게 상호작용을 할 수 없는 fluorocarbon으로 구성되어 있다. P2EPF에서 P2EPP로 갈수록 극성용매와 친화성이 떨어지는 fluorocarbon이 증가하 게 되면서 물에서 잘 녹지 못하게 되지만 CCl4와 같은 비극성 용매로 갈 수록 잘 녹는 것으로 보여 진다.



사진 1. 다양한 용매에 녹인 P2EPF의 사진



사진 2. 다양한 용매에 녹인 P2EPH의 사진



사진 3. 다양한 용매에 녹인 P2EPP의 사진

그림 9에는 2-EP와 TFA의 FT-IR 결과가 나와 있다. FT-IR의 결과 는 중합이 진행됨에 따라 단량체인 2-EP의 특징적인 Peak들이 변하는 과정을 보여준다. 먼저 단량체인 2-EP는 약3300cm<sup>-1</sup>에서 아세틸렌의 C ≡C-H stretching peak와 약 2100cm<sup>-1</sup>에서 -C≡C- stretching Peak 를 특징적으로 가진다. TFA는 약1100~1250cm<sup>-1</sup>에서 C-F peak와 약 1690cm<sup>-1</sup>에서의 C=O stretching peak가 나타내는 것을 확인 할 수 있 었다. 중합이 완료된 P2EPF에서는 2-EP에서 나타나던 2100cm<sup>-1</sup>와 약 3300cm<sup>-1</sup>의 peak는 사라지고 약3400cm<sup>-1</sup>에서 브로드한 peak가 생긴 것을 볼 수 있다. 이는 4차 화 된 pyridinium 사이드 그룹의 =NH stretch와 링구조의 C=C-H stretch에 기인한다. 또한, 약1600cm<sup>-1</sup>에 서 새로운 peak가 나타나는데, 이것은 공액 된 -C=C- stretching의 특 징 적인 peak이다. FT-IR의 결과는 중합이 진행됨에 따라 2-EP의 삼중 결합 peak들이 사라지고 공액 된 주 사슬의 peak들과 pyridinium의 peak들이 생성되어 지는 결과를 얻었다.



P2EPF의 NMR 측정 결과는 그림 11(<sup>1</sup>H-NMR)와 그림 12(<sup>13</sup>C-NMR) 에 있다. NMR의 결과는 ionic pyridyl기의 존재로 인한 line-broading 효과로 인하여 NMR peak들의 정확한 정보를 얻기가 어려웠다. 하지만 대략적인 P2EPF의 1H-NMR의 peak를 살펴보면 6.5~9.5 ppm에서 아 로마틱 구조의 pyridinium과 pyridine 수소의 peak, 그리고 고분자의 공 액된 주 사슬에 존재하는 수소의 peak가 함께 관찰 되었고, 약 2.8, 8.0 ppm에서 잔여의 DMF peak 또한 관찰 되었다. P2EPF의 <sup>13</sup>C-NMR의 결과는 약 163ppm에서의 peak와 약 115ppm 부근에서 4개로 갈라지는 TFA의 탄소 Peak를 확인 할 수 있었다. 또한 110~160ppm사이의 공액 된 탄소의 peak들과 아로마틱 구조의 사이드그룹의 peak들이 관찰되었 다.





그림 11. P2EPF-2의 <sup>1</sup>H-NMR 결과



그림 12. P2EPF-2의 <sup>13</sup>C-NMR

P2EP의 UV-Vis과 PL의 측정 결과는 그림 14~16에 나와 있다. 전반 적인 UV-Vis 흡수 스펙트럼은 P2EPF, P2EPH, P2EPP의 순서로 더 높 은 세기의 주 사슬 공액의 π-π\* 전이를 보여준다. 공액 고분자는 일반 적으로 공액의 길이가 길수록 더 장파장의 빛을 흡수하는 특성을 가지는 것으로 알려져 있다. 따라서 535nm에서의 특징적인 흡수 스펙트럼은 긴 고분자 사슬의 공액에 기인하는 것으로 판단된다. 이는 각각의 플루오르 화 카복실산의 상대적인 산도에 기인하는 것으로 추측된다. 가장 낮은 pKa값을 가지는 PFOA가 가장 빠르게 4차화된 pyridinium을 형성하면서 단량체를 빠르게 생산해내기 때문에 확률적으로 더 긴 공액 길이를 가질 수 있을 것으로 예상된다. 이온성 고분자에서는 카운터 이온의 크기와 종 류에 따라서 각각의 UV-Vis흡수 스펙트럼과 PL 스펙트럼의 변화가 발생 하는 것으로 보고된 바 있다.<sup>23-24</sup> 하지만 각각의 PL 스펙트럼은 유사한 형태를 나타낼 뿐만 아니라 그 위치 또한 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 이러한 이유는 아마도 카운터이온으로 포함되는 부분의 크기나 종류의 차 이가 본 실험에서는 존재 하지 않는 것에 기인하는 것으로 생각된다.

P2EP의 PL 스펙트럼은 2개의 봉우리를 가지는 형태를 나타내는데, 이 러한 형태는 주 사슬에 달려있는 사이드 그룹인 pyridine, pyridinium 발 색단(chromophore) 잔의 엑시머의 형성으로 보고된 바 있다.<sup>5</sup> 하지만 poly(2-vinylpyridine)과 poly(4-vinylpyridine)의 trifluoro aceticacid 에서의 UV-Vis 스펙트럼과 엑시머 PL 스펙트럼 결과와 비교해보면 앞선 추측이 잘못 된 것을 알 수 있다.<sup>25</sup> 결론적으로 2개의 PL 봉우리는 normal excimer와 dimer-like excimer의 발광에 기인하는 것으로 볼 수 있다. 2개의 PL 봉우리 중 더 장파장의 봉우리는 normal excimer에 서 기인하는 것으로 볼 수 있고, 더 단파장의 봉우리는 dimer-like excimer에서 기인하는 것으로 볼 수 있다. 따라서 본 실험의 PL 결과는 4차화 된 pyridinium과 pyridine 사이드 그룹 간의 엑시머가 아닌 pyridinium 사이드 그룹 간의 엑시머로의 결과로 보는 것이 더 타당하다.



그림 13. poly (2-vinyl pyridine)에서의 Normal excimer와 Dimer-like

excimer

또한 본 실험에서의 PL 스펙트럼은 고분자 사슬의 대략적인 정보를 제 공하여 줄 수 있다. 앞선 poly(2-vinyl pyridine)의 경우와 달리 본 실험 의 고분자들은 공액되어 있기 때문에 이중 결합 간 사이드 그룹은 회전운 동이 제한된 상태로 볼 수 있다. 이 상황에서는 normal excimer의 PL이 더 강력하게 나와야 하지만 본 실험의 결과는 동등하거나 dimer-like excimer의 PL 결과가 더 크게 나타난다. 이는 아파도 사이드 그룹 사이 에 존재하는 카운터 이온들 때문에 고분자 사슬이 휘어지게 되어 normal excimer의 형태가 감소하는 것으로 보여 진다. 이와 더불어 2-EP와 알 킬 할라이드와의 실험결과들은 대부분 하나의 PL 봉우리를 가지는 결과 를 보여주는데, 이것은 아파도 pyridininum에 첨가되는 알킬기들의 입체 장애에 의해서 dimer-like excimer만이 관측 되는 것으로 판단된다.<sup>26-27</sup> 각 고분자들의 PL 스펙트럼 intensity는 UV-Vis의 결과와 다르게 공액 길이가 길수록 낮은 intensity의 PL 스펙트럼을 보여준다. 아파도 이러한 현상은 공액 길이가 증가 할수록 사슬의 결함(defects)이나 다른 불균일 성(heterogeneity)이 증가하기 때문에 단일항(singlet) 엑시톤은 비방사 천이(nonradiative decay)를 겪을 가능성이 존재함과 더불어, 결정적으로 고분자의 분자량을 측정하지 못한 것으로 인하여 고분자의 농도가 다른 용액을 측정하였기 때문으로 생각 된다.





그림 16. P2EPP의 UV-Vis, PL 스펙트럼

#### 4.2. 용매의 효과

P2EP의 용매의 효과는 용매를 사용하지 않은 조건과 DMF를 사용한 조건에서 실험되었다. 용매를 사용하지 않고 직접 중합을 실시한 P2EPF-0은 2-EP와 TFA를 상온에서 섞는 순간 격렬한 발열반응을 진 행 하였다. 반응열은 상온에서 약 60~70℃까지 급격히 상승하였다. 많은 양의 2-EP와 TFA가 반응하는 경우 분홍색 분말 상태의 반응물이 분출 되기도 하였다. 그리고 반응시작과 동시에 갈색에서 급격히 검붉은 색으 로 변하며 고체상태가 되었다. 상온에서 1시간 방치 후 미량의 DMF에 녹 이고, ethyl ether에서 두 번 precipitation되어 얻어진 P2EPF-0은 50%의 수율을 나타내었다. DMF를 용매로 사용한 결과(P2EPF-2)와 비 교 하였을 때, 보다 낮은 수율의 결과(72%)가 얻어 졌다. 이 이유는 혼합 물이 액체 상태에서 고체 상태로 급격히 변하면서 효율적으로 중합이 이 루어지지 않은 것으로 판단된다. 그리고 과량의 DMF를 사용한 중합 (P2EPF-1)의 결과는 0.2g의 DMF를 사용한 같은 조건의 P2EPF-2의 결과와 비교 되었다. 과량의 용매를 사용한 P2EPF는 cooled ethyl ether에서 precipitation이 되지 않았다. 이는 충분한 분자량의 고분자가 생성되지 못하여 효과적으로 precipitation이 되지 못한 것으로 판단된다. 앞의 두 실험을 종합해 보면 단량체의 초기농도가 높을수록 중합반응의 효율이 높을 것으로 예상되나, 격렬한 반응을 고려하였을 때 적절한 양의 용매가 필요할 것으로 판단된다. 또한 적절한 용매를 사용 하였을 때에는 효율적인 중합이 이루어질 수 있기 때문에 더 높은 효율을 기대할 수 있 음을 알 수 있었다.

#### 4.3. 몰 비에 따른 중합 결과

P2EP의 중합은 다른 몰 비의 조건에서 수행 되었다. 수율은 반응 전 후의 무게를 측정함으로서 측정 되었다. 각 조건에 따른 중합 수율은 표 2에 나와 있다.

	Mole ratio (2-EP: TFA)	Time (h)	C	yield
P2EPF-2	1:1	1	65	72%
P2EPF-3	1:0.5	1	65	61%
P2EPF-4	GN 1:3	- UN	65	24%

표 2. 2-EP와 TFA의 몰 비에 따른 P2EPF의 수율

물 비가 1:1인 P2EPF의 결과에서 가장 높은 수율을 얻을 수 있었다. TFA가 절반으로 감소된 P2EPF의 경우 수율이 조금 떨어지는데, 이 이 유는 중합을 진행 할 수 있는 단량체의 감소에 따라 2-EP의 효율적인 소모가 되지 않은 것으로 판단된다. 또한 TFA의 양이 반으로 줄어들었기 때문에 종료반응의 확률이 낮아지게 되어 수율이 많이 감소하지는 않은 것으로 사료된다. 이에 반해 TFA가 3배로 증가된 P2EPF-8의 경우 고 분자 수율이 상당히 감소하는 결과를 얻었다. 이러한 이유는 TFA가 많아 짐에 따라 단량체의 생성 또한 많아지게 되어 단량체의 공급은 원활하지 만 종료반응을 일으키기는 TFA의 양이 많아 많은 고분자들이 중합과 동 시에 종료반응을 일으킨 것으로 생각 된다. 따라서 1:1의 비율인 경우 생 성되는 단량체의 중합과 종료반응이 적절히 경쟁하여 가장 좋은 수율을 보여주는 것으로 판단된다.

#### 4.4. 초임계 이산화탄소에서의 P2EP의 중합

초임계 이산화탄소 내에서 P2EP의 중합은 침전중합(precipitation polymerization)으로 얻어 졌다. 단량체들은 액체 이산화탄소의 주입과 동시에 교반된 이후 투명도를 가지는 검붉은색을 띄었다. TFA를 이용한 중합은 250bar, 40℃에서 1:1의 비율로 시간별로 중합 하였다.

표 3. 초임계 이산화탄소에서의 P2EPP 중합 조건

	2-EP (g)	PFOA (g)	more ratio (2-EP:PFOA)	Temp. (℃)	Time (h)	pressure (Bar)
P2EPP-SC-1	0.1	0.45	1:1	40	0.5	250
P2EPP-SC-2	0.1	0.45	101il	40	3	250
P2EPP-SC-3	0.2	0.85	UNAL	65	3	250

TFA를 사용한 실험은 고체가 아닌 점성이 있는 액체로 얻어 졌다. 액체 의 형태를 가지는 결과물은 초임계이산화탄소의 Flow나 vent시에 상당량 이 소실되어 정확한 실험을 진행하기가 어려웠다. 따라서 가장 분자량이 높고 상온에서 고체 상태인 PFOA를 이용하여 초임계 이산화탄소 실험을 진행 하였다. 그럼 17은 DMF에서 얻어진 P2EPP와 초임계 이산화탄소에서 중 합된 P2EPP의 FT-IR 결과를 나타낸다. 초임계 이산화탄소에서 중 합된 P2EPP는 앞서 언급한 것처럼 30분(B) 결과에서 2-EP의 특징적인 peak들이 나타나는 것으로 보아 반응이 완료되지 않은 것으로 알 수 있 다. 그리고 이 후 3시간(C) 결과에서는 2-EP의 특징적인 peak들이 모두 사라진 것을 볼 수 있다. 하지만 전체적으로 약한 피크를 나타내고, 특히 conjugation C=C peak과 =NH, C-H (aromatic)이 상당히 약하게 측 정 되었다. 러한 결과는 단량체의 양이 초임계 이산화탄소의 양에 비해 상 당히 낮았기 때문에 과량의 용매에서 진행된 중합처럼 중합의 효율이 떨 어지는 것으로 판단되었다. 따라서 단량체의 양을 2배로 늘려서 실험을 진행 하였다. 또한 중합 온도 또한 65℃로 증가시켜 실험을 진행 하였다. 중합 온도와 단량체의 양이 증가된 P2EPP-SC-3(D)의 결과는 DMF에 서 중합된 P2EPP-1의 결과와 큰 차이가 없는 결과를 보여주었다. 이 이 렇게 얻어진 P2EPP-SC-3은 검붉은 색의 고체로 챔버의 바닥에 침전되 어 얻어졌다.



4000 3750 3500 3250 3000 2750 2500 2250 2000 1750 1500 1250 1000 750 500

### Wavenumber (cm<sup>-1</sup>)

그림 17. P2EPP의 FT-IR 결과 스펙트럼. (A) P2EPP-1,

(B) P2EPP-SC-1, (C) P2EPP-SC-2, (D) P2EPP-SC-3

하지만 P2EPP-SC-3의 UV-Vis 스펙트럼과 PL 스펙트럼은 DMF에서 중합된 P2EPP의 결과와 다른 형태로 얻어졌다. UV-Vis 스펙트럼의 결 과는 DMF에서의 결과보다 낮은 intensity의 π-π\* 흡수 스펙트럼을 나 타내었다. 또한 PL 스펙트럼에서 4차화 된 pyridinium의 봉우리가 청색 이동(blue shift)된 형태를 나타내었다. 또한 3개의 봉우리가 나타나는 것 을 확인 할 수 있었다. 이에 대한 정확한 원인은 파악 할 수 없으나 아마 도 고분자 단량체에 초임계 이산화탄소에 잘 녹는 부분(fluoro acetate) 과 잘 녹지 않은 부분(pyridinium)이 공존하기 때문으로 생각된다. 이러 한 특성은 중합 시 고분자 사슬의 특정 방향으로의 뒤틀림을 야기 시킬 수 있기 때문에 전체적으로 이동된 PL 스펙트럼을 얻은 것으로 생각된다.



그림 18. P2EP-SC-3의 UV-Vis(실선), PL 스펙트럼(점선)

### Ⅴ. 결 론

본 논문에서는 2-EP와 trifluoroacetic acid, heptafluorobutylic acid, pentadecafluoro octanoic acid를 이용한 활성화 중합을 통하여 이온성 폴리아세틸렌, P2EPF, P2EPH, P2EPP를 성공적으로 합성하고, 합성한 고분자의 특성을 조사/분석 하였다. 뿐만 아니라 초임계 이산화탄소를 용 매로 사용한 P2EP의 중합을 시도하였고, 얻어진 고분자의 특성을 조사/ 분석 하였다.

 2-EP와 fluorinated carboxylic acid와의 활성화 중합의 메커니즘은 앞서 예상된 dimeric형태의 중합 메커니즘이 아닌, 일반적인 알킬 할라이 드와의 중합과 같은 메커니즘을 통하여 진행되는 것으로 판단된다.

사슬의 변형을 유발 시키는 카운터 이온의 크기는 서로 큰 차이가 없
 음을 알 수 있었지만, 카운터 이온의 용해도 특성은 고분자의 용해도에 대
 한 변화를 수반 하는 것을 알 수 있었다.

3. 2-EP의 중합은 용매를 사용하지 않아도 P2EP가 자발적 반응을 통하여 얻어짐을 알 수 있었다. 그러나 용매를 사용한 것에 비해 상대적으로 낮은 수율과 높은 발열반응을 동반하기 때문에 용매를 통한 중합이 훨씬 효율적이고 안전함을 알 수 있었다.

4. 2-EP와 FCA의 비는 1:1에서 가장 높은 효율을 보였는데, FCA의 양 이 많을 경우 2-EP와 빠르게 반응하여 단량체를 형성하며 중합이 진행 되지만 이와 함께 훨씬 높은 확률로 종료반응을 일으키기 때문에 중합이 불리하다여 수율이 급격히 하락하는 결과를 얻었다. 그리고 FCA가 적을 경우, FCA의 양이 많은 상황에 비해 상대적으로 종료반응은 덜 일어나나 생성되는 단량체의 양이 줄어 2-EP의 효율적인 소모가 되지 않기 때문 에 수율이 낮아지는 결과를 얻었다. 아마도 정확히 1:1의 비는 아니지만, 이 근처의 비율에서 가장 효과적인 결과를 얻을 수 있을 것이라고 생각 된다.

5. P2EP의 DMF에서의 중합 적정 시간은 1시간 이었고, 초임계 이산화 탄소에서는 그보다 긴 3시간으로 나타났다. 이 이유는 초임계 이산화탄소 챔버의 용량이 크기 때문에 단량체의 밀도가 낮아짐에 기인하는 것으로 생각된다. 중합량을 증가시키면 챔버의 용량에 영향을 덜 받게 되지만 많 은 양의 2-EP와 TFA가 만나면 급격한 발열로 인하여 초임계 이산화탄 소에 녹기 전에 반응을 진행해 버리게 되어 정확한 실험이 이루어지지 않 았다. 예상되는 가장 이상적인 실험방법은 2개의 챔버를 사용하여 각각의 단량체를 따로 초임계 이산화탄소에 녹인 후 하나의 챔버로 옮김으로서 반응을 진행하는 것인데, 본 실험에서는 이와 같은 실험을 준비하지는 못 하였다. 하지만 이 문제점을 완화하기 위해 TFA보다 훨씬 분자량이 크고 상온에서 고체인 PFOA를 사용하였고, 단량체의 양을 2배로 증가시켜 중 합을 진행 하였다.

6. 첨가되는 FCA의 산도가 높을수록 더욱 높은 intensity의 UV-Vis 흡
수 스펙트럼을 얻을 수 있었고, 이는 상대적으로 빠른 속도결정 단계에 기
인하는 것으로 사료된다. 또한 UV-Vis 결과와 반대로 PL 스펙트럼의
intensity는 낮아지는데, 이에 대한 정확한 원인은 파악 할 수 없었다.

5. 초임계 이산화탄소에서 얻어진 P2EP의 FT-IR의 결과는 DMF에서의 결과와는 차이가 없었으나, UV-Vis과 PL에서는 큰 차이를 나타내었다. 차이의 원인은 현재의 결과로는 파악하기 어렵지만 아마도 초임계 이산화 탄소 내에서 단량체와 카운터 이온이 효과적으로 중합되지 않은 것으로 판단된다. 초임계 이산화탄소의 연구는 더욱 다양한 조건에서의 실험을 통하여 차이를 확인해야 할 것이다.



## Ⅵ. 참고문헌

- T. Ito, H. Shirakawa and S. Ikeda, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 12, 11, (1974)
- T. Masuda, J. POLYM. SCI. PART A: POLYM. CHEM., 45, 165, (2007)
- S. Subamanyam and A. Blumstein, Macromolecules, 24, 2668, (1991)
- S. Subamanyam, A. Blumstein and K. P. Li, Macromolecules, 25, 2065, (1992)
- H. Liu, D. W. Kim, A. Blumstein, J. Kumar and S. K. Tripathy, Chem. Mater., 13, 2756, (2001)
- S. Subamanyam and A. Blumstein, Macromolecules, 25, 4058, (1992)
- A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer and W. -P. Su, Rev. Mod. Phys., 60, 781 (1988)
- 8. J. L. Bredas, G. B. Street, Acc. Chem. Res., 18, 309, (1985)
- M. Shahinpoor and K. J. Kim, Smart. Mater. Struct., 10, 819, (2001)
- 10. E. Smela, Adv. Mater., 15, 481, (2003)
- 11. A. Blumstein and L. Samuelson, Adv. Mater., 10, 173, (1998)
- S. K. Choi, Y. S. Gal, S. H. Jin and H. K. Kim, Chem. Rev., 100, 1645, (2000)
- 13. Y. S. Gal, S. H. Jin, J. W. Park and K. T. Lim, J. Polym. Sci.

Part A: Polym. Chem., 47, 6153, (2009)

- K. L. Kang, S. H. Kim, H. N. Cho, K. Y. Choi and S. K. Choi, Macromolecules, 26, 4539, (1993)
- B. D. Reinoso, A. Moure, H. Dominguez and J. C. Parajo, J. Agric. Food. Chem., 54, 2441, (2006)
- G. L. Weibel and C. K. Ober, Microelectronic Engineering, 65, 145, (2003)
- J. A. Keagy, X. Zhang, K. P. Johnston, E. Busch, F. Weber, P. J. Wolf and T. Rhoad, J. of Supercritical Fluids, 39, 277, (2006)
- S. P. Nalawade, F. Picchioni and L. P. B. M. Janssen, Prog. Polym. Sci., 31, 19, (2006)
- J. L. Kendall, D. A. Canelas, J. L. Young and J. M. DeSimone, Chem. Rev., 99, 543, (1999)
- 20. A. I. Cooper, J. Mater. Chem., 10, 207, (2000)
- 21. J. Liu, B. Han, Z. Wang, J. Zhang, G. Li and G. Yang, Langmuir, 18, 3086, (2002)
- M. A. McHugh, A. G. Domech, I. H. Park, D. Li, E. Barbu, P. Graham and J. Tsibouklis, Macromolecules, 35, 6479, (2002)
- 23. Y. S. Gal, S. H. Jin, T. L. Gui, J. W. Park, S. S. Lee, S. H. Park, K. Koh, S. H. Kim, S. H. Jang and W. C. Lee, Current Applied Physics, 6, 675, (2006)
- 24. T. L. Gui, S. H. Jin, W. C. Lee, J. W. Park, K. Koh, S. H. Kim, S. S. Lee, J. S. Bae, S. Y. Kim and Y. S. Gal, C. Lee, Current Applied Physics, 5, 23, (2005)

- T. Handa, Y. Utena, H. Yajima, R. Katayama, T. Ishii and T. Yamauchi, J. Phys. Chem., 90, 6324, (1986)
- 26. Y. S. Gal, S. H. Jin, J. W. Park and K. T. Lim, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 47, 6153, (2009)
- G. Kwak, S. H. Jin, J. W. Park and Y. S. Gal, Macromol. Chem. Phys. 209, 1769, (2008)
- 28. Y. S. Gal, S. H. Jin, J. W. Park, K. T. Lim, K. Koh, S. C. Han and J. W. Lee, Current Applied Physics, 7, 517, (2007)



#### 감사의 말

사실 본인이 생각한 졸업 논문의 주제는 2-EP 중합이 아닌 RAFT 중합을 통한 양친성 블록 공중합체의 제작 이었습니다. 하지 만 결과가 나오지 않아서 불가피하게 본 주제로 수정하게 되었습니 다. 거의 1년을 RAFT 중합만 하다가 나머지 약 3개월 만에 주제 를 바꿔서 졸업논문을 완성하게 되었습니다. 혹시라도 이 논문을 읽 으시는 분들은 이 점을 감안하여 주시면 감사하겠습니다. 그리고 이 논문을 쓰기 위해서 나의 옆에서 있어 주었던 사람들 모두에게 감 사하다는 말을 전하고 싶습니다. 가장 먼저 논문을 쓴다고 예민해져 있는 저를 옆에서 항상 걱정해주고, 이해하려고 노력했던 나의 여자 친구 수진아 고마워, 사랑해(논문이라서 문체가 조금 어색한 것 이 해해 주길 바래~ㅎ). 그리고 아들의 두뇌의 한계점을 명확히 인식 하시고 취업을 요구하셨지만, 그럼에도 불구하고 저의 의견을 존중 해주신 아버지, 어머니에게도 감사드립니다. 그리고 요즘 바쁘시지 만 저를 비롯한 랩실을 이끌어 가주시는 임권택 교수님께도 감사의 말 드리고 싶습니다. 그리고 랩실에서 짜증이란 짜증은 다 부린 저 를 배척하지 않은 우리 랩실의 학생들에게 감사합니다. 하지만 그래 도 공부를 좀 더 잘 해주었으면 하는 바람이 있습니다. 그리고 이 논문을 위해 같은 과의 김종수 교수님 랩실에서 장비를 많이 빌려 썼습니다. 제가 쓰도록 허락해 주신 김종수 교수님 랩실 관계자 여 러분 감사합니다. 그리고 저에게 몇 없는 연락하는 친구들에게도 감

- 41 -

사의 말을 남기고 싶습니다. 약 7년 만에 다시 뭉친 친구들아 내가 이렇게 힘들게 논문을 썼다. 술 한 번 마시자. 바쁘다고 한 것을 핑 계라고 생각하겠지만 난 너무 바빴단다. 그리고 주호야. 이놈의 자 식아 아프지 마라. 젊은 날의 고생은 나중에 밑거름이 될 수 있지만 밑거름을 너무 많이 주면 작물이 잘 안자란 다더라. 힘들겠지만 꾹 참고 얼른 이겨내라. 3년 후의 박사 논문에는 네가 다 나았다고 적 길 바란다. 그리고 마지막으로 저와 랩실 생활을 같이 하였던 랩실 선배님들과 동기 용훈이에게 감사의 인사를 드리고 싶습니다. 그리 고 제가 아는 모든 사람들 다 성공해서 나중에 술 한 잔 마시면 좋 을 것 같습니다. 모두 열심히 해서 성공합시다!

