Journal of RADIATION INDUSTRY
Vol. 19, No. 3, pp. 297-304, 2025
https://doi.org/10.23042/radin.2025.19.3.297

Original article

감마선 동시조사법을 이용한 Styrene의 RAFT 중합 거동 연구

손준용[1,*] · 박종석[1]

[1]한국원자력연구원 첨단방사선연구소 방사선융합연구부

RAFT Polymerization of Styrene by γ-Ray Simultaneous Irradiation

Joon-Yong Sohn[1,*] and Jong-Seok Park[1]

[1]Radiation Fusion Research Division, Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy Research Institute, Jeongeup-si, Jeollabuk-do 580-185, Republic of Korea

ABSTRACT Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization of styrene was carried out using the γ-ray simultaneous irradiation method, which enables radical generation without chemical initiators. The effects of RAFT agent type, solvent, monomer content, and [M]/[CTA] ratio were systematically examined. Among the RAFT agents tested, the trithiocarbonate-based CTA (2-cyano-2-propyl dodecyl trithiocarbonate, CPDTC) showed superior control compared to dithioester-based CTAs, producing higher molecular weights and narrower molecular weight distributions. Solvent studies revealed that dioxane provided the best control, while acetone and THF generated radiolysis by-products that disturbed the RAFT equilibrium. Increasing monomer content resulted in higher Mn without significant changes in PDI, whereas larger [M]/[CTA] ratios led to linear increases in M_n but also broader PDIs, indicating a trade-off between molecular weight growth and control efficiency. These results confirm that γ-ray-induced RAFT polymerization is an effective route for synthesizing well-defined polystyrene without initiators and highlight its potential for extending radiation-assisted RAFT techniques to advanced applications in functional polymers, electronic materials, and biomedical systems.

Key words: γ-ray irradiation, RAFT polymerization, styrene, trithiocarbonate CTA, controlled radical polymerization

1. 서 론

리빙 라디칼 중합(living radical polymerization, LRP)은 지난 수십 년 동안 고분자 합성 분야에서 획기적인 전환점을 마련한 기술로, 고분자 사슬의 성장 과정을 제어함으로써 예측 가능한 분자량, 좁은 분자량 분포, 원하는 말단기 도입을 가능하게 한다[1-4]. 기존 자유라디칼 중합(free-radical polymerization)은 공정이 단순하고 다양한 단량체에 적용할 수 있다는 장점 때문에 산업적으로 널리 사용되어 왔으나, 반응 속도론적 한계로 인해 활성 라디칼의 수명이 짧고 종결 반응이 빈번하게 발생하여 고분자의 분자량 분포가 넓어지는 문제가 있다[2]. 이러한 한계를 극복하기 위하여 제안된 LRP 기술은 활성 라디칼과 휴면 종 사이의 평형을 유지하면서 고분자의 분자량 증가를 단계적으로 제어할 수 있으며, 그 결과 균일한 구조의 고분자를 합성할 수 있다.

LRP에는 여러 방법이 존재하는데, 대표적으로 원자 이동 라디칼 중합(ATRP), 니트록사이드 매개 중합(NMP), 그리고 가역적 첨가-분해 연쇄이동(reversible addition-fragmentation chain transfer, RAFT) 중합이 있다[3]. 이들 중 RAFT 중합은 thiocarbonylthio 계열(dithioester, trithiocarbonate, xanthate 등)의 RAFT 제어제(chain transfer agent (CTA) 사슬이동제)를 이용하여 활성 라디칼과 휴면 종 간의 빠른 교환을 유도함으로써 가장 폭넓은 단량체 시스템에 적용 가능한 범용성이 높은 방법으로 평가받는다[2,4,20].

RAFT 중합의 장점에도 불구하고, 기존의 방식은 보통 열 개시제나 광 개시제와 같은 화학적 개시제를 필요로 한다. 이러한 화학적 개시제는 분해 부산물이 고분자 사슬 말단이나 내부에 잔존할 수 있으며, 고순도 소재가 요구되는 분야(전자재료, 바이오 의약 소재 등)에서는 한계로 작용할 수 있다[3,16]. 또한 열 개시는

ISSN 1976-2402 http://www.ksri.kr/

Copyright© 2025 by Korean Society of Radiation Industry

*Corresponding author: Joon-Yong Sohn
Tel: +82-63-570-3066, Fax: +82-63-570-3090, E-mail: sohnjy75@kaeri.re.kr

Received 30 September 2025 Revised 30 September 2025 Accepted 30 September 2025

반응 온도의 제약이 있고, 광 개시는 침투 깊이가 얕아 bulk 중합에는 한계가 있다.

이에 대한 대안으로 주목받는 방법이 이온화 방사선(γ선, 전자선 등)에 의한 개시이다. 방사선은 고에너지 광자 또는 전자가 단량체나 용매를 방사선 분해(radiolysis)시켜 자유 라디칼을 직접 발생시킨다. 따라서 화학적 개시제 없이도 중합 반응을 개시할 수 있으며, 반응 용액 전반에 걸쳐 균일하게 라디칼이 형성된다는 특징이 있다[6-9]. 특히 감마선은 높은 투과력을 지녀 bulk 상태의 시료에서도 균일한 개시가 가능하고, 온도 조절의 자유도가 커서 저온에서도 중합을 수행할 수 있다는 장점이 있다[5]. 이러한 특성은 RAFT 제어제와 결합될 경우, 기존 열·광 개시 기반 RAFT 중합보다 더욱 청정하고 제어된 고분자 합성을 가능하게 할 것으로 기대된다.

선행 연구에 따르면 감마선을 이용한 RAFT 중합은 styrene, acrylate, acrylamide 등 다양한 단량체에 적용 가능함이 보고되었다[2,5-7]. Quinn 등은 감마선 조사 조건에서 styrene RAFT 중합을 수행하여 전환율과 분자량이 선형적으로 증가하고 분자량 분포가 좁아지는 리빙 특성을 확인하였다[5]. 또한 Barner-Kowollik 등은 trithiocarbonate 계 RAFT 제어제를 활용한 styrene의 감마선 RAFT 중합에서 우수한 제어성을 보고하였으며[6], Barsbay 등은 방사선 개시 RAFT 그라프트 중합의 진전 상황을 리뷰하면서 grafted polymer brushes와 기능성 표면 개질 등 다양한 응용 가능성을 제시하였다[7]. 최근에는 RAFT 중합의 개시 방법이 다양화되면서 광개시(photo-RAFT), 전기화학적 개시, 방사선 개시 등이 활발히 검토되고 있으며, 특히 방사선 기반 방법은 별도의 화학적 개시제가 필요하지 않다는 점에서 다시 주목받고 있다[6,8].

그러나 지금까지의 방사선 기반 RAFT 중합 연구는 대부분 해외에서 수행되었으며, 국내에서는 아직 본격적인 연구가 시작되지 않았다. 또한 조사 선량, 중합 조건(bulk/solution), 용매 효과, 단량체 농도, [M]/[CTA] 비율 등 주요 변수에 따른 체계적인 연구도 부족한 실정이다. 이에 본 연구에서는 높은 투과력과 bulk 상태나 고농도 용액에서도 시료 전반에 걸쳐 균일한 라디칼 발생이 가능한 감마선 동시조사법을 이용하여 styrene을 RAFT 제어제(chain transfer agent (CTA), 사슬이동제)로 dithioester계 2종[benzyl benzodithioate (BB), 2-phenyl-2-propyl benzodithioate (PPB)]과 trithiocarbonate계 1종[2-cyano-2-propyl dodecyl trithiocarbonate (CPDTC)]을 사용하였다. 감마선 동시조사법(simultaneous irradiation method)을 통해 다양한 반응 조건에서 RAFT 중합을 수행하고, 전환율, 수평균 분자량(M_n), 분자량 분포(PDI)의 변화를 체계적으로 고찰하였다. 이를 통해 방사선 기반 RAFT 중합의 제어성을 규명하고, 향후 국내 방사선 이용 고분자 합성 기술 발전을 위한 기초 자료를 제공하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

본 연구에서 Styrene (≥99%, Sigma-Aldrich)은 Sigma-Aldrich Co. Ltd에서 구입하여 사용하였다. RAFT 제어제로는 benzyl benzodithioate (BB), 2-phenyl-2-propyl benzodithioate (PPB), 2-cyano-2-propyl dodecyl trithiocarbonate (CPDTC, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)를 사용하였다. 용매인 acetone, toluene, 1,4-dioxane은 Daejung Chemical & Metals Co., Ltd.에서 구입하였으며 에탄올(99%)은 Samchun Chemical Co., Ltd.에서 구입을 하여 침전 및 세척에 사용하였다. 모든 시약은 추가 정제 과정 없이 사용하였다.

2.2. 반응 용액 제조 및 감마선 RAFT 중합 반응

RAFT 중합을 위한 반응물 조성 및 샘플명은 Table 1에 나타내었다. Bulk 중합에서는 styrene 단량체에 RAFT 제어제를 원하는 [단량체]/[CTA] 몰비에 맞추어 직접 혼합하였다. Styrene은 액체 상태이므로 별도의 용해 과정 없이 혼합만으로 균질한 반응 용액을 제조할 수 있었다. Solution 중합용 반응물은 Table 1에서의 단량체 용매 조성에서 RAFT 제어제를 원하는 [단량체]/[CTA] 몰비에 맞추어 첨가하여 제조하였다. 제조된 반응 용액은 유리 바이알에 담아 고무 마개(septum)에 밀봉 한후 산소 제거를 위해 초고순도 질소 가스로 30분 간 충진한 후 감마선 조사를 하였다. 감마선 조사는 한국원자력연구원 첨단방사선연구소의 고준위 감마선 조사시설(^{60}Co, pencil type)을 이용하였다. 선량률은 0.5-2 kGy h^{-1} 범위에서 조절하였으며, 총 흡수선량은 1-48 kGy 범위로 설정하였다. 조사 후 반응 용액은 비용매인 에탄올에 침전시켜 4시간 교반 세척한 뒤 여과하였다. 회수된 고분자는 진공 오븐에서 60°C, 24시간 건조하여 최종 polystyrene 시료를 얻었다.

2.3. 특성 분석

전환율은 중량법을 통해 계산하였으며, 식 (1)을 이용하였다.

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{W_P}{W_{M0}} \quad (1)$$

여기서 W_P는 건조된 중합체의 질량, W_{M0}는 초기 단량체 질량이다.

합성된 고분자의 분자량 및 분자량 분포는 GPC (Waters Alliance e2695, RI 검출기)를 사용하여 분석하였다. 이동상은 THF, 유속은 1.0 mL min^{-1}, 컬럼은 Waters Styragel HR3, HR4, HR5E를 사용하였다. 분자량은 polystyrene standard를 기준으로 보정하여 수평균 분자량($M_{n,exp}$)과 분자량 분포지수(PDI)를 산출하였다.

이론 수평균 분자량 ($M_{n,th}$)은 다음 식으로 계산하였다.

$$M_{n,th} = \mathrm{M_{RAFT}} + \left(\frac{[M]_0}{[CTA]_0}\right) \times \text{conversion} \times M_M \quad (2)$$

Table 1. Sample codes according to reactant compositions for RAFT Polymerization

Sample codes	polymerization	Solvent		Monomer		RAFT agent	
		Name	content (wt%)	Name	content (wt%)	Name	Monomer/ CTA molar ratio
CBSt	γ-ray induced free radical polymerization (FRP)	-	-	St	100 (Bulk)	-	-
RBStB3	γ-ray induced RAFT (RAFT)	-	-	St	100 (Bulk)	BB	300
20CSDSt	FRP	dioxane (Solution)	80	St	20	-	-
20RSDStB3	RAFT	dioxane	80	St	20	BB	300
20RSDStP3	RAFT	dioxane	80	St	20	PBB	300
20RSDStC3	RAFT	dioxane	80	St	20	CPDTC	300
40CSDSt	FRP	dioxane	60	St	40	-	-
40RSDStC3	RAFT	dioxane	60	St	40	CPDTC	300
40RSAStC3	RAFT	acetone	60	St	40	CPDTC	300
40RSTStC3	RAFT	THF	60	St	40	CPDTC	300
40RSDStC6	RAFT	dioxane	60	St	40	CPDTC	600
40RSDStC9	RAFT	dioxane	60	St	40	CPDTC	900

※ In the sample code CBSt, C denotes γ-ray-induced free radical polymerization (control), B indicates bulk polymerization with 100% monomer (without solvent), and St refers to styrene monomer. In the sample name 20RSDStB3 1/48, R represents RAFT polymerization, S denotes solution polymerization, D indicates dioxane solvent, St refers to styrene monomer, B specifies the RAFT chain transfer agent (CTA), and 3 indicates the monomer/RAFT agent molar ratio. The trailing numbers correspond to dose rate/total dose, respectively.

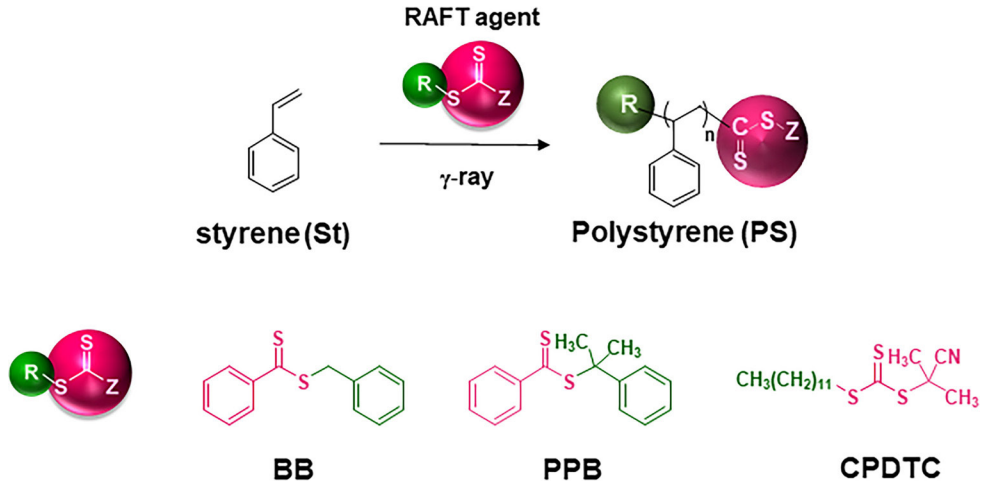

Fig. 1. Schematic illustration of styrene RAFT polymerization via γ-ray simultaneous irradiation and structures of RAFT agents

여기서 M_{RAFT}는 RAFT 제어제의 분자량, $[M]_0$는 초기 단량체의 몰농도, $[CTA]_0$는 RAFT 제어제 몰농도, M_M은 단량체 분자량 (Styrene: 104.15 g mol^{-1}), conversion 중량법으로 계산된 전환율이다.

이론 분자량은 RAFT 중합에서 분자량 제어의 지표로 활용되며, GPC로 측정된 실험적 분자량($M_{n,exp}$)과 비교하여 제어성 여부를 평가하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. Bulk 조건에서의 styrene RAFT 중합

Styrene 단량체를 용매 없이 bulk 상태로 중합하여 자유 라디칼 중합과 RAFT 중합의 거동을 비교하였다. γ선 선량률은 0.5 kGy h^{-1} 및 2 kGy h^{-1}로 설정하였고, 총 조사선량은 1-48 kGy 범위에서 수행하였다. 사용된 RAFT 제어제는 benzyl benzo-

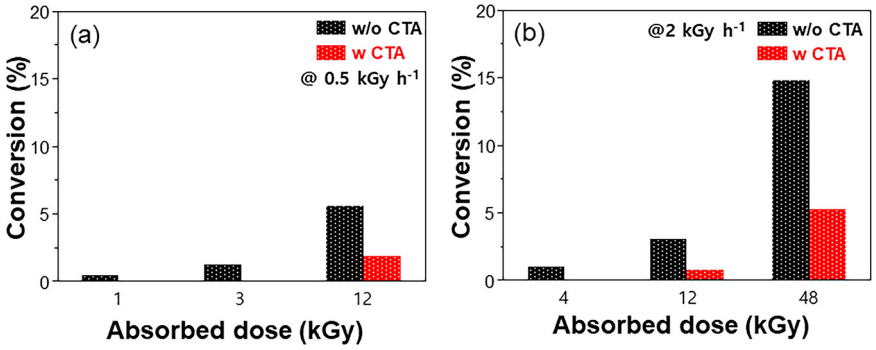

Fig. 2. Conversion of styrene polymerization as a function of CTA presence and dose rate (0.5 (a) and 2 kGy h^{-1} (b)).

Table 2. Conversion, number-average molecular weight (M_n), theoretical M_n ($M_{n,th}$) and PDI of bulk styrene RAFT polymerization in different irradiation condition

Sample	RAFT agent		γ-irridiation		conversion (%)	M_n (g mol^{-1})	$M_{n,th}$ (g mol^{-1})	M_w/M_n (PDI)
	Name	Monomer/ CTA molar ratio	dose rate (kGy h^{-1})	absorbed dose (kGy)				
CBSt 2/48	-	-	2	48	15	4208	-	1.26
RBStB3 0.5/12	BB	300	0.5	12	2	3311	827	1.11
RBStB3 2/48	BB	300	2	48	5	6740	1871	1.26

dithioate (BB)이며, St/BB 몰비는 300으로 고정하였다. Fig. 2는 CTA 유무, 조사선량률, 총 조사선량에 따른 PS의 전환율 변화를 나타낸 것이다. 자유 라디칼 중합의 경우 RAFT 중합보다 상대적으로 높은 전환율을 보였으며, RAFT 중합에서는 조사선량이 12 kGy 이상일 때부터 중합이 진행됨을 확인할 수 있었다. 또한 동일한 조사선량 조건에서 낮은 선량률(0.5 kGy h^{-1})에서 더 높은 전환율을 나타냈다.

Table 2는 CBSt 2/48, RBStB3 2/48, RBStB3 0.5/12 시료의 전환율, 수평균분자량(M_n), 이론 분자량($M_{n,th}$), 분자량분포지수(PDI)를 비교한 결과이다. RAFT 중합으로 제조된 PS(RBStB)는 자유 라디칼 중합(CBSt)보다 높은 M_n를 보였으며, RAFT bulk 중합에서 조사시간이 동일할 경우 조사선량이 높을수록 분자량이 증가하는 경향을 보였다. Bulk 조건에서 styrene RAFT 중합은 조사선량 12 kGy 이상에서만 개시되었으며, 이는 styrene 라디칼의 안정성 및 termination 우세 반응과 관련이 있는 것으로 사료된다[2,5]. 또한 용매 부재는 RAFT 평형 속도를 저하시켜 PDI 개선 효과가 제한적이었으며[3], 선량률을 낮춤으로써 radical 농도를 조절하면 termination 억제가 가능함을 확인하였다[6]. 이러한 결과는 RAFT 제어제의 구조적 특성과도 연계되며, 특히 BB 제어제가 styrene 라디칼과의 빠른 fragmentation 반응을 유도하였으나, 재개시(re-initiation) 효율이 낮아 분자량 분포 제어에 한계가 있었던 것으로 판단된다[1]. 따라서 단량체 100%를 사용하는 bulk 조건보다는 적절한 용매를 사용한 γ선 RAFT 중합이 더 바람직하며, 조사선량은 12 kGy 이상일 때 안정적인 중합 거동을 보였다.

3.2. 용매 혼합 상태에서의 styrene RAFT 중합

3.2.1. RAFT 제어제 종류에 따른 중합 거동

용액 중합(dioxane, 20 wt% styrene) 조건에서 서로 다른 RAFT 제어제를 사용한 결과는 Fig. 3에 제시하였다. Trithiocarbonate계(CPDTC)를 사용한 경우 전환율은 약 20%로 가장 높았으며, Mn과 Mw 또한 다른 제어제에 비해 크게 증가하였다. 반면 dithioester계(BB, PPB)를 사용한 경우 전환율과 분자량이 모두 낮게 나타났다. 또한 GPC 분석(Fig. 3c)에서 자유 라디칼 중합으로 얻은 PS는 넓은 분자량 분포를 보인 반면, RAFT 중합으로 얻은 PS는 상대적으로 좁은 분포를 나타내었다. 이러한 차이는 RAFT 제어제의 구조적 특성과 반응 동역학에 기인한다. RAFT 중합에서 제어성은 주로 R기의 fragmentation 속도와 Z기의 안정성에 의해 결정된다. Dithioester계는 R기의 fragmentation 속도가 느리고 전평형 형성 과정이 지연되기 때문에 styrene과 같은 propagation 속도가 낮은 단량체에서는 제어성이 떨어질 수 있다. 반면 trithiocarbonate계는 C=S 결합의 안정성과 낮은 S-R 결합해리에너지(BDE) 덕분에 R기의 빠른 fragmentation과 재개시(re-initiation)가 가능하다. 이로 인해 전평형이 빠르게 형성되고, 사슬 성장 제어가 용이하다[1,2]. 또한 trithiocarbonate계는 Z기의 전자 구조가 라디칼 안정화를 유도하여 styrene 라디칼과의 반응에서 side reaction을 억제하고, 보다 균일한 성장 사슬을 형성한다[5,6]. 따라서 본 연구에서 CPDTC를 사용했을 때, BB 및 PPB에 비해 높은 전환율, 큰 M_n, 상대적으로 좁은 PDI가 관찰된 것은 이러한 구조적·동역학적 차이에 기인한다. 이는 기존 문헌

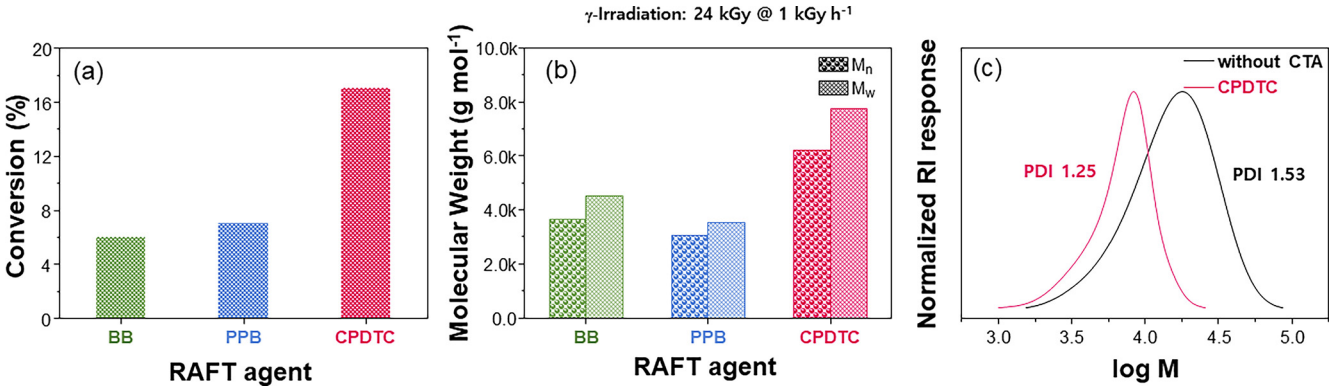

Fig. 3. Effect of RAFT agents on conversion (a) and molecular weight (b), and GPC traces of free radical and RAFT polymers

Table 3. Conversion, number-average molecular weight (M_n), theoretical M_n ($M_{n,th}$), and PDI of styrene RAFT polymerization in different solvents

Sample	Solvent		Monomer		RAFT agent		conversion (%)	M_n (g mol^{-1})	$M_{n,th}$ (g mol^{-1})	M_w/M_n (PDI)
	Name	content (wt%)	Name	content (wt%)	Name	Monomer/ CTA molar ratio				
40RSDStC3 1/48	dioxane	60	Styrene	40	CPDTC	300	28	8499	7264	1.21
40RSAStC3 1/48	acetone	60	Styrene	40	CPDTC	300	25	5679	8250	1.27
40RSTStC3 1/48	THF	60	Styrene	40	CPDTC	300	35	6481	11310	1.23

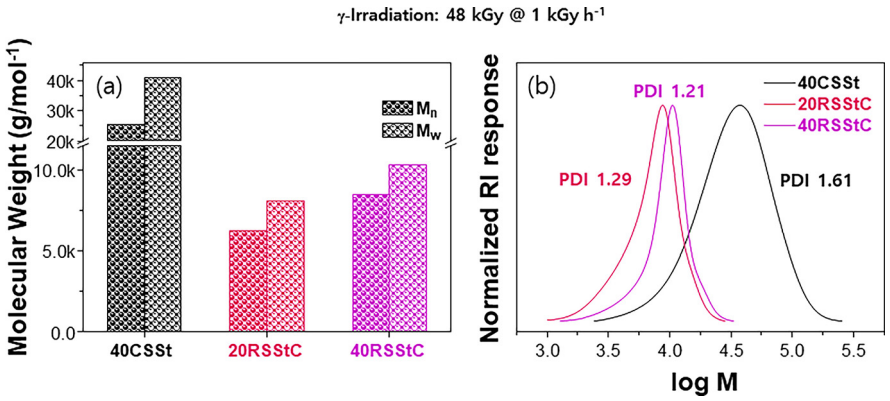

Fig. 4. Effect of monomer content on M_n and PDI of RAFT polymers

에서 보고된 결과와 유사하며[1,2,5,6], styrene RAFT 중합에서 trithiocarbonate계 제어제가 dithioester계보다 우수한 제어성을 갖는다는 사실을 다시 확인할 수 있었다.

3.2.2. 용매 효과에 따른 RAFT 중합 거동

Styrene 40 wt% 조건에서 CPDTC를 사용하여 서로 다른 용매(dioxane, acetone, THF)에서 RAFT 중합을 수행한 결과는 표 3에 제시하였다. Dioxane 용매에서 합성된 고분자는 가장 높은 M_n (8,499 g mol^{-1})과 가장 낮은 PDI (1.21)를 나타냈으며, 실험값과 이론값의 일치도 또한 높았다. 반면 acetone과 THF에서는 M_n이 낮거나 이론값과 차이를 보였으며, PDI가 상대적으로 넓어졌다.

이러한 결과는 용매의 극성과 방사선 분해(radiolysis)에 따른 라디칼 생성 특성과 관련이 있다. Dioxane은 비양성자성 용매로 styrene과 RAFT 제어제 모두와 높은 상용성을 가지며, 방사선 조사 시 생성되는 라디칼이 제한적이어서 RAFT 평형을 안정적으로 유지할 수 있다. 반면 acetone은 높은 극성을 가지고 방사선 조사 시 메틸 라디칼, 아세틸 라디칼 등 다양한 활성종을 발생시키며, 이들이 RAFT 제어제와 부반응을 일으켜 제어성을 저해할 수 있다[10,11]. THF 역시 방사선 조사 시 α-하이드록시 라디칼, peroxy 라디칼 등을 생성하여 RAFT 평형을 불안정하게 만들 수 있다[12]. 따라서 dioxane이 styrene RAFT 중합에 가장 적합한 용매임을 확인할 수 있었다.

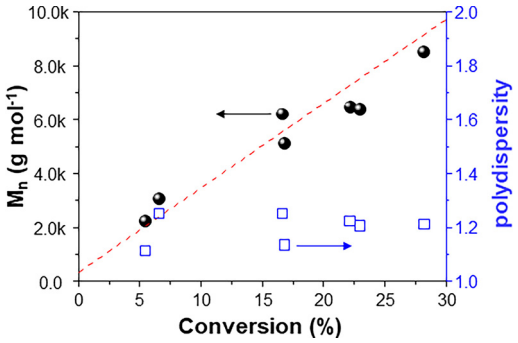

Fig. 5. Experimentally determined M_n (●, left axis) compared with the theoretically expected values (- -, left axis) and polydispersities (□, right axis) for several samples taken from 20RSDStC3 and 40RSDStC3

3.2.3. 단량체 함량 변화에 따른 RAFT 중합 거동

단량체 함량을 20 wt%에서 40 wt%로 증가시킨 결과는 Fig. 4에 보여준다. 전환율과 PDI는 큰 차이가 없었으나, M_n은 약 6,256 g mol^{-1}에서 8,499 g mol^{-1}로 증가하였다. 이는 단량체 농도가 증가함에 따라 propagation 속도가 증가하여 평균 사슬 길이가 길어진 결과로 해석된다. 그러나 PDI가 일정하게 유지된 것은 RAFT 평형이 농도 변화에도 불구하고 사슬 교환 반응을 안정적으로 유지시켰음을 의미한다. Barner-Kowollik 등[6]은 monomer 농도가 증가하면 M_n은 커지지만 PDI는 RAFT 평형에 의해 안정적으로 유지된다고 보고하였으며, 본 연구 결과 역시 이와 동일하였다.

3.2.4. 감마선 RAFT 중합의 living 특성

감마선 Styrene/CTA 몰분율을 300으로 고정하고, 단량체 함량을 20-40 wt% 범위에서 dioxane 용매를 사용하여 조사선량 24-48 kGy 조건에서 RAFT 중합을 수행하였다. 그 결과, 전환율이 증가함에 따라 이론 분자량($M_{n,th}$)과 GPC로 측정한 분자량($M_{n,exp}$)이 유사한 선형적 증가를 보여주었다(Fig. 5). 이러한 결과는 본 연구에서 수행된 γ선 유도 RAFT 중합이 전형적인 living polymerization의 거동을 잘 유지하고 있음을 뚜렷하게 보여준다. 특히 분자량 분포(PDI)가 비교적 좁게 유지된 점은 RAFT 평형이 안정적으로 작동하여 사슬 성장이 균일하게 진행되었음을 의미한다. 이는 Chiefari 등[1]과 Quinn 등[5]이 보고한 RAFT 기반 living 특성과도 일치한다. 따라서 본 연구에서 확인된 Fig. 5의 결과는 방사선 기반 RAFT 중합이 단순한 개시 가능성을 넘어서, 이론적 예측과 유사한 living 제어 특성을 재현할 수 있음을 실험적으로 입증하였다.

3.2.5. 단량체/CTA 몰비 변화에 따른 RAFT 중합 거동

Styrene/CTA 몰비([M]/[CTA])를 300, 600, 900으로 변화시킨 결과는 Fig. 6에 제시하였다. [M]/[CTA]가 증가할수록 Mn과 Mw는 선형적으로 증가하였으며, 이는 RAFT 중합의 이론적 예측과 잘 일치하였다. 그러나 PDI는 [M]/[CTA] 비율이 증가함에 따라 점차 넓어지는 경향을 보였으며, [M]/[CTA] = 900 조건에서는 PDI가 1.48로 관찰되었다. 이는 CTA 농도가 낮을수록 라디칼 교환 빈도가 줄어들어 사슬 성장의 불균일성이 커지기 때문으로 해석된다. Perrier [9]는 [M]/[CTA]가 지나치게 클 경우 RAFT 제어 효율이 저하되어 분자량 분포가 넓어질 수 있다고 보고하였으며, 본 연구 결과도 이를 뒷받침한다. 따라서 높은 분자량을 얻기 위해서는 [M]/[CTA]를 크게 설정할 수 있으나, 제어성을 동시에 확보하기 위해서는 최적화된 조건 설정이 요구될 것으로 사료된다.

3.2.6. 감마선 유도 RAFT 중합 메커니즘

본 연구에서 사용된 trithiocarbonate계 CTA에 의한 γ-선 RAFT 중합 메커니즘은 Fig. 7에 도식화하였다. 초기 γ-선 조사 단계(I)에서 용매 및 단량체의 방사선 분해로 라디칼이 생성되며, 전평형 단계(II)에서 CTA와 반응하여 안정한 중간체를 형성한다. 성장-전파 단계(III)와 주요 평형 단계(IV)에서는 활성-비활성 전환이 반복되면서 사슬 성장이 균일하게 진행된다. 마지막 종결 단계(V)에서는 라디칼 소멸 또는 재결합이 일어나며 중합이 안정화된다. 이러한 과정은 bulk와 solution 조건 모두에 적용되며, 화학적 개시제 없이도 γ선을 이용해 제어된 중합이 가능함을 보여준다.

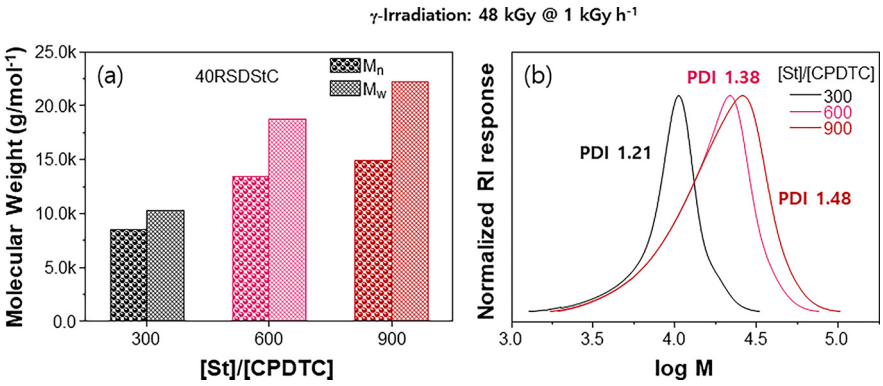

Fig. 6. Effect of [M]/[CTA] ratio on M_n, M_w, and PDI

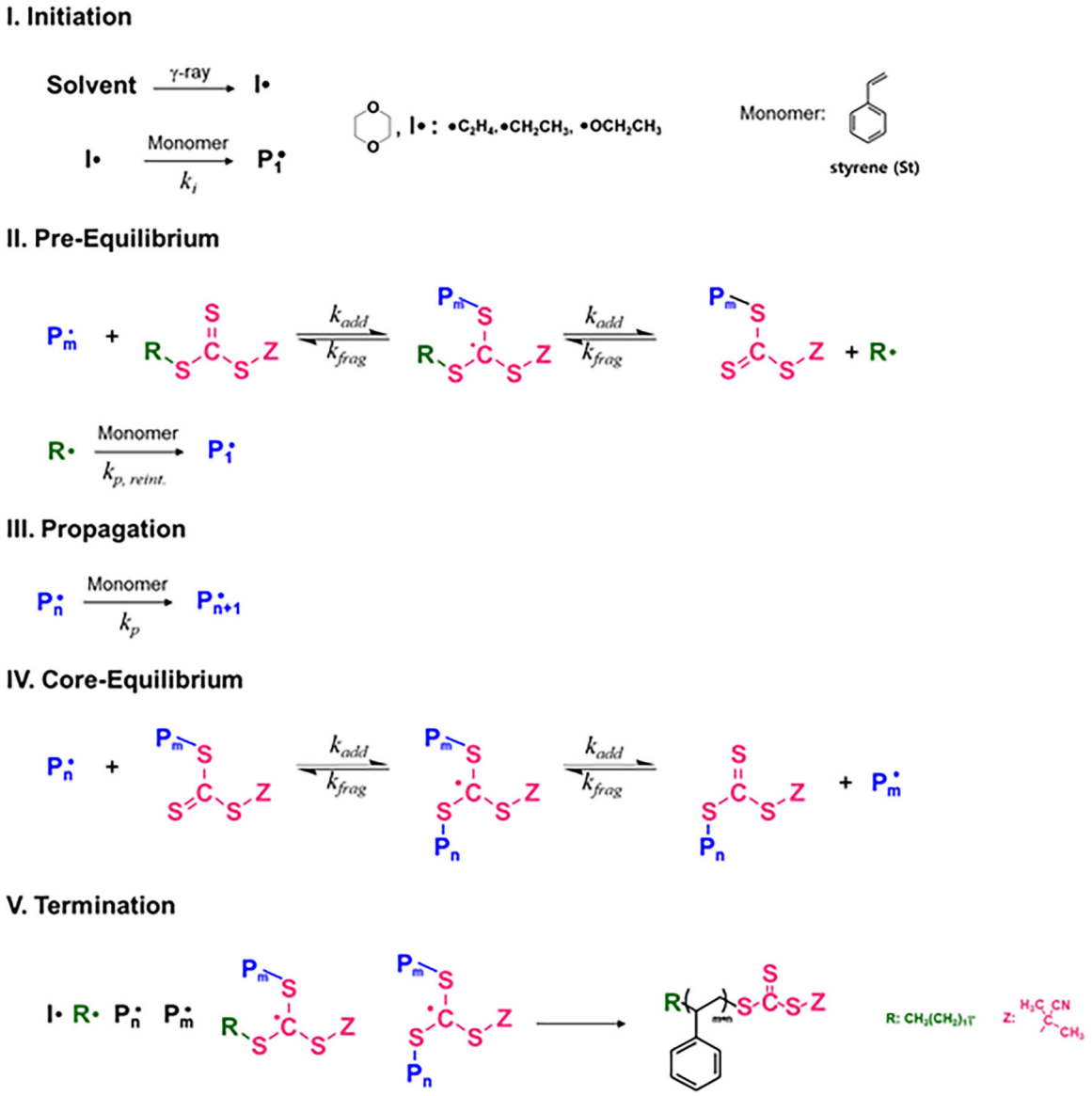

Fig. 7. Proposed mechanism of γ-ray-induced RAFT polymerization using trithiocarbonate CTA

4. 결 론

본 연구에서는 γ선 동시조사법을 이용하여 styrene의 RAFT 중합을 수행하고 주요 변수에 따른 거동을 체계적으로 고찰하였다. Trithiocarbonate계 RAFT 제어제(CPDTC)가 dithioester계 RAFT 제어제보다 우수한 제어성을 보였으며, 용매 조건에서는 dioxane이 가장 높은 분자량과 가장 좁은 PDI를 나타내어 styrene RAFT 중합에 가장 적합한 용매임을 확인하였다. 단량체 함량 변화는 M_n 증가에는 기여하였으나, PDI에는 큰 영향을 주지 않아 RAFT 평형에 의해 사슬 교환 반응이 안정적으로 유지되고 있음을 보여주었다. 반면 [M]/[CTA] 몰비율 증가는 M_n 선형 증가와 함께 PDI 확대로 이어져 높은 분자량 확보와 제어성 유지 사이의 균형이 필요함을 확인하였다. 또한 이론 분자량과 실험 분자량이 전환율 증가에 따라 일치하는 결과를 통해 본 연구에서 수행된 RAFT 중합이 living 특성을 유지하고 있음을 확인하였다. 따라서 γ선 유도 RAFT 중합은 화학적 개시제 없이도 styrene의 제어된 중합을 가능하게 하며, 방사선 기반 RAFT 기술은 고분자 합성, 기능성 표면 개질, 전자재료, 바이오 소재 등 다양한 응용 분야로 확장될 것으로 기대한다.

사 사

본 연구는 과학기술정보통신부의 재원으로 한국원자력연구원의 주요사업(523330-25)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Chiefari J, Chong YK, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le TPT, Mayadunne RTA, Meijs GF, Moad CL, Moad G, Rizzardo E and Thang SH. 1998. Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: The RAFT process. *Macromolecules.* **31**(16):5559-5562. https://doi.org/10.1021/ma9804951.
2. Perrier S. 2017. 50th Anniversary Perspective: RAFT Polymerization-A User Guide. *Macromolecules.* **50**(19):7433-7447. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00767.
3. Moad G, Rizzardo E and Thang SH. 2012. Living radical polymerization by the RAFT process - A third update. *Aust. J. Chem*. **65**(8):985-1076. https://doi.org/10.1071/CH12295.
4. Keddie DJ. 2014. A guide to the synthesis of block copolymers using RAFT polymerization. *Chem. Soc. Rev*. **43**(2):496-505. https://doi.org/10.1039/c3cs60290k.
5. Quinn JF, Barner L, Rizzardo E and Davis TP. 2002. Living free radical polymerization of styrene under a constant source of γ radiation. *Macromolecules.* **35**(20):7620-7627. https://doi.org/10.1021/ma020721y.
6. Barner-Kowollik C, Quinn JF, Morsley DR and Davis TP. 2001. Modeling the RAFT polymerization of styrene. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **39**(9):1353-1365. https://doi.org/10.1002/pola.1112.
7. Barsbay M, Tunca U and Yagci Y. 2009. A short review of radiation-induced RAFT-mediated graft copolymerizations. *Prog. Polym. Sci*. **34**(10):1084-1101. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.07.004.
8. Grasselli M, Betz N and Safrany A. 2005. Electron-beam induced RAFT graft polymerization of polyolefins. *Radiat. Phys. Chem.* **74**(6):421-425. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2005.04.025.
9. Sutekin SD. 2018. Radiation-induced controlled polymerization of acrylic acid by RAFT. *Radiat. Phys. Chem*. **145**:396-404. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.01.006.
10. Hayashi R, Nagai K and Nishikawa H. 1984. Radiation chemistry of acetone in aqueous and nonaqueous systems. *Radiat. Phys. Chem.* **23**(1-2):11-20. https://doi.org/10.1016/0146-5724(84)90069-7.
11. Lin M, Gu QZ and Wang XW. 1991. Radiolysis of acetone and acetone-water mixtures with gamma radiation. *Radiat. Phys. Chem.* **37**(1):31-38. https://doi.org/10.1016/1359-0197(91)90006-2.
12. Pastina B and LaVerne JA. 2001. Effect of molecular hydrogen on hydrogen peroxide in water radiolysis. *J. Phys. Chem. A.* **105**(47):9316-9322. https://doi.org/10.1021/jp012224g.
13. Chiefari J, Chong YK, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le TPT, Mayadunne RTA, Meijs GF, Moad CL, Moad G, Rizzardo E and Thang SH. 1998. Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: The RAFT process. *Macromolecules.* **31**(16):5559-5562. https://doi.org/10.1021/ma9804951.
14. Rao S, Shanmugam S, Hawker CJ and Anastasaki A. 2024. Photoiniferter (PI-RAFT) effects of solvent and temperature in PI-RAFT polymerization of PEGMA. *Polym. Chem.* **15**(3):432-442. https://doi.org/10.1039/d3py01168k.
15. Hub L, Goldmann AS and Barner-Kowollik C. 2023. Blue light-induced iniferter RAFT polymerization in aqueous media. *Polymer.* **250**:125119. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.125119.
16. Xu XC, Wang KC, Liu YF, Wang LJ, Lu ZY and Wang YW. 2019. Recent advances in RAFT polymerization: initiation methods and functional applications. *Chem. Rev*. **119**(2):1234-1289. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00398.
17. MacPhee RA, Robin MP, Moad G, Whittaker MR and Davis TP. 2020. Developments in RAFT polymerization mechanisms. *Polym. Chem*. **11**(2):235-251. https://doi.org/10.1039/c9py01340b.
18. Winnik FM, Gohy JF, Lohmeijer BGG and Schubert US. 2003. Surface-initiated RAFT polymerization for functional coatings. *Langmuir*. **19**(3):653-657. https://doi.org/10.1021/la026458d.
19. Nieswandt K, Georgopanos P, Held M, Sperling E and Abetz V. 2022. RAFT emulsion polymerization of styrene using a thermoresponsive macro-CTA. *Polymers.* **14**(1):62. https://doi.org/10.3390/polym14010062.
20. Yeole N and Zard SZ. 2015. The Chemistry of Thiocarbonylthio Compounds. In: RAFT Polymerization: Methods, Synthesis and Applications, Moad G, Ed.; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, pp 1-36. https://doi.org/10.1039/9781782622533-00001.