



سنتز و کاربرد پلیمرهای خودرنگ

آزاده پیری صدیق^{۱*}، حجت سیدجمالی^۲

۱- استادیار، گروه پژوهشی شیمی، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران، صندوق پستی: ۳۱۷۴۵-۱۳۹

۲- استادیار، گروه مهندسی محیط زیست، دانشگاه محیط زیست، کرج، ایران، صندوق پستی: ۳۱۷۴۶-۱۱۸

تاریخ دریافت: ۹۲/۱۲/۳ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۳/۲/۲۰ تاریخ پذیرش: ۹۳/۳/۱۷ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۳/۳/۱۷

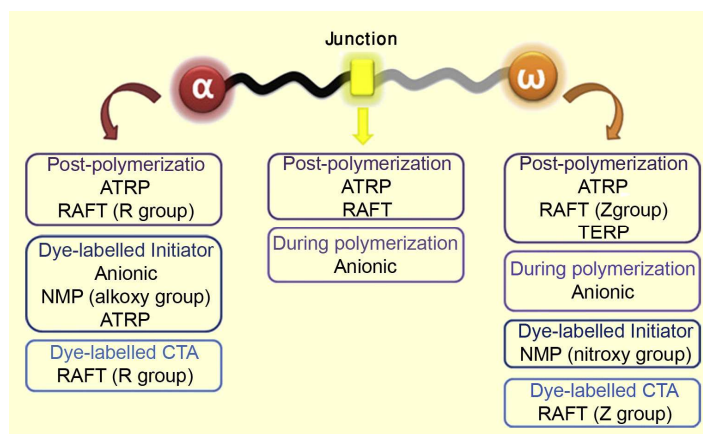
چکیده

پلیمرهای دارای استخلاف‌های رنگی از جمله مواد مهم در تصویر برداری‌های پزشکی، تقویت سیگنال در تشخیص‌های بیولوژیکی، مواد فوتوکرومیک و مطالعه فلوروسنتی دینامیک پلیمرها هستند. اغلب، قرار گرفتن تعداد بسیار محدود و دقیقاً معینی از مولکول رنگزا در محلی کاملاً مشخص از زنجیره پلیمری مانند انتهای زنجیر یا در محل اتصال دو قطعه مختلف در کوپلیمرها، اهمیت بسیار زیادی دارد. با توسعه یافتن روش‌های پلیمریزاسیون زنده/کنترل شده، عامل‌دار کردن پلیمر در نواحی مذکور و همچنین کنترل وزن مولکولی پلیمر، امکان‌پذیر است. این مقاله به بررسی روش‌های عملی که به متصل شدن تنها یک مولکول رنگزا به هر زنجیر پلیمری منتهی می‌شود، می‌پردازد. مولکول رنگ می‌تواند در هر کدام از مراحل پلیمریزاسیون شامل مرحله آغاز، انتشار و یا پس از خاتمه پلیمریزاسیون به زنجیر پلیمر متصل گردد که به ترتیب بوسیله آغازگرها، یک مونومر عامل‌دار شده و یا عامل‌دار کردن پلیمر به‌دست آمده با مولکول رنگزا، انجام می‌شود.

واژه‌های کلیدی

پلیمریزاسیون، پلیمر خود رنگ، استخلاف رنگی، فلورسنس.

چکیده تصویری





Synthesis and Application of Self Colored Polymers

Azade Pirisedigh^{1*}, Hojat Seyed Jamali²

1- Department of Chemistry, Department of Polymer and Petrochemicals, Standard Research Institute, karaj, P. O. Box: 31745-139, Iran.

2- Environment Engineering of Department, University of Environment, karaj, P. O. Box: 31746-118, Iran.

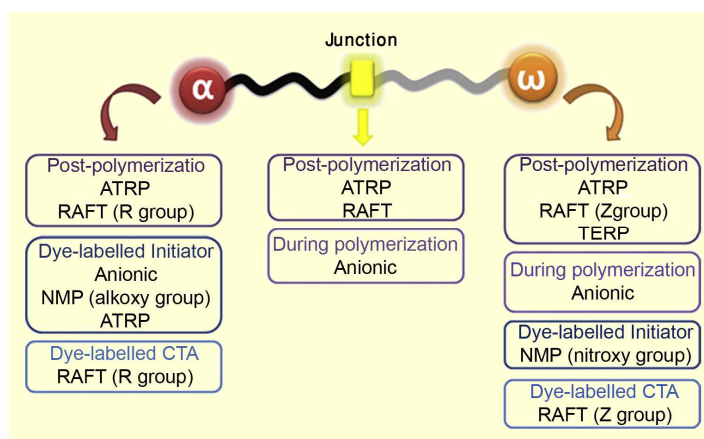
Abstract

Colored functionalized polymers are one the most important material in medical imaging, signal amplification in biological diagnosis, photochromic materials and fluorescent dynamics studies of polymers. Often, wrapping the very limited number of dye molecules and certain exactly clear their situation in the polymer chain, such as the end of the chain or at the junction of two different segments of the copolymer, is very important. The development of a living polymerization methods / controlled functionalized polymerization In the aforementioned areas, as well as polymer molecular weight control is possible. This article discusses on practical ways for single dye molecule attachment to the polymer chain. Dye molecules can attached to the polymer chains in each of the polymerization process, including initiation, propagation, or after the polymerization of the primers by an initiator, functionalized monomer or functionalization of obtained polymer with dye molecule.

Keywords

Polymerization, Self-colored polymer, Colored substitution, Fluorescence.

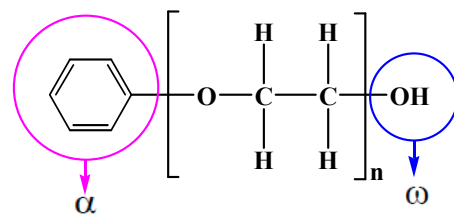
Graphical abstract



۱- مقدمه

گنجاندن رنگدانه‌ها در اسکلت شیمیایی پلیمرهای آلی یا معدنی همواره از چالش‌های مهم صنایع پلیمر، رنگ و سایر حوزه‌هایی بوده است که با این مواد سروکار داشته‌اند [۴-۱]. در سال‌های گذشته انواع زیادی از پلیمرهای حاوی مولکول‌های رنگ در طول زنجیره پلیمری معرفی و در تصویربرداری نوری مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۶، ۵]. پلیمرهای مورد استفاده برای تقویت سیگنال در آزمایش‌های تشخیصی [۷]، تجمیع^۱ امواج نوری و آنتن‌ها [۸] از دیگر انواع ترکیب‌های پلیمر-رنگ هستند که در آنها، مولکول رنگ در مکان‌های ویژه‌ای از زنجیر پلیمر قرار دارد. در واقع در برخی از کاربردها قرار گرفتن مولکول رنگ در محل دقیقی از زنجیر پلیمر برای ایجاد خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه، نقش حیاتی دارد. به‌عنوان مثال در تولید مواد مناسب برای تجمیع امواج نوری و ساخت آنتن‌ها، مولکول رنگی که در انتهای زنجیر پلیمری قرار گرفته است به‌عنوان گیرنده انرژی برای ردیفی از کرموفورهای موجود در طول اسکلت پلیمری عمل می‌کند [۹، ۸]. در سیستم‌های فوتوکرومیک با اتصال یک مولکول منفرد رنگ به یک پلیمر با دمای انتقال شیشه‌ای پایین، می‌توان سرعت سوئیچ کردن^۲ رنگ فوتوکرومیک را کنترل کرد [۱۰]. به‌علاوه وجود مولکول رنگ در انتهای زنجیر پلیمری برای مطالعه دینامیک پلیمرها، حالات گذار صورت‌بندی‌های مختلف پلیمری، تجمیع درون مولکولی و بین مولکولی و تشکیل فیلم از مخلوط‌های آبی پلیمرها بخصوص در مطالعات کمی، بسیار سودمند هستند [۱۳-۱۱].

استخلاف‌های رنگی موجود در انتهای زنجیر پلیمری می‌تواند در موقعیت α و ω یا در هر دو موقعیت قرار داشته باشد. اگر روش صحیح نوشتن فرمول شیمیایی پلیمر رعایت شده باشند موقعیت‌های α و ω به ترتیب در سمت چپ و راست فرمول شیمیایی قرار می‌گیرند. به‌عنوان مثال محل قرار گرفتن موقعیت‌های α و ω در پلیمر α -فنیل- ω -هیدروکسی اکسیرین نشان داده شده است:



برای مطالعه حلقوی شدن پلیمرها وجود رنگ در هر دو موقعیت α و ω ضروری است [۱۴] در حالی که برای بررسی مدل پلیمریزاسیون رادیکالی تنها یکی از حالات α یا ω مورد نیاز است [۱۵]. درصد پایین استخلاف‌های رنگی و مکان‌گزینی دقیق رنگ، مزایای دیگری را نیز در بر دارد:

(الف) خواص ذاتی پلیمر مانند حلالیت و صورت‌بندی آن تقریباً بدون تغییر

باقی می‌ماند [۱۶].

(ب) انتقال انرژی و درگیر شدن استخلاف‌های رنگی که نزدیک به هم قرار گرفته‌اند، رخ نخواهد داد (یا حداقل به موارد درون زنجیری محدود خواهد شد) [۱۷].

(ج) امکان استخلاف کردن سایر گروه‌های عاملی در طول زنجیر پلیمری باقی می‌ماند [۱۸].

تداخل زنجیر پلیمری در خواص طیفی رنگ، و برعکس تاثیر رنگ بر صورت‌بندی پلیمری از جمله نکات مهمی هستند که باید همواره در نظر گرفته شود. به‌عنوان مثال قرار گرفتن مولکول رنگ در مجاورت برخی از گروه‌های عاملی دیگر در زنجیر پلیمری و یا یک مولکول رنگ دیگر، می‌تواند عامل از بین برنده فلورسانس باشد و متقابلاً وجود مولکول رنگ می‌تواند خواص پلیمر را تغییر دهد. وقتی که ویژگی‌های پلیمر و مولکول رنگ تفاوت چشمگیری داشته باشند و یا حلالیت آنها در یک حلال مشخص خیلی متفاوت باشد، این تداخل‌ها شدیدترند [۱۸-۱۶]. عوامل رنگزا به انواع فلوروسنتی (فلوروفورها^۳) و غیرفلوروسنتی (کرموفورها^۴) قابل تقسیم هستند و دقت در انتخاب آنها به منظور دست‌یابی به ترکیب پلیمر-رنگ با خواص مطلوب بسیار حائز اهمیت است. در تصویربرداری‌های بیوپزشکی، رنگ‌های دارای ناحیه جذب قرمز (مانند رودامین^۵) یا زیر قرمز نزدیک (مانند قرمز تگزاس^۶) ترجیح داده می‌شوند [۲۰، ۱۹]. در مواد جاذب نور، بعد از جذب شدن تابش خورشید توسط گروه‌های مناسب، انرژی در طول زنجیر پلیمر منتقل می‌شود تا سرانجام توسط یک پایانه^۷ (یعنی رنگ واقع شده در انتهای زنجیر پلیمری) رنگی مانند کومارین یا کمپلکس‌های روتنیم به تله می‌افتد [۲۲، ۲۱]. برای سیستم‌های فوتوکرومیک معمولاً رنگ‌های خانواده آزو بنزن، اسپروپیران‌ها، اسپرواکسازین‌ها، دی آریل اتیلن‌ها، فناترن و فولگیدها به عنوان پایانه رنگی و تله انرژی به کار می‌روند [۲۵-۲۳]. با قرار دادن استخلاف حلقوی پیرن و مطالعه رفتار فیزیکی پلیمر اطلاعات زیادی در مورد دینامیک پلیمرها به دست می‌آید که دلیل این انتخاب به طول عمر بالای حلقه پیرن برمی‌گردد ($100 \text{ ns} <$ برای مشتقات ۱-پیرن). قبل از توسعه روش پلیمریزاسیون رادیکالی کنترل شده^۸ (CRP)، برای عامل‌دار کردن انتهای زنجیره‌های پلیمری دو روش اصلی مورد استفاده بوده است:

(الف) استفاده از آغازگرهای عامل‌دار شده (اغلب یک ترکیب آزو برای پلیمریزاسیون رادیکالی یا یکی از مشتقات ترکیب‌های آلی لیتیم برای پلیمریزاسیون آنیونی) [۲۶].

(ب) استفاده از معرف‌های انتقال عامل‌دار (معمولاً یک تیول یا دی سولفید) [۲۷].

در این روش‌ها پلیمرهای به‌دست آمده یا جرم مولکولی (MW) کنترل

³ Fluorophores

⁴ Chromophores

⁵ Rhodamine

⁶ Texas Red

⁷ Terminal

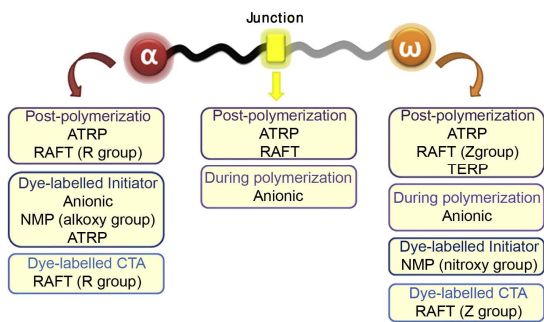
⁸ Controlled Radical Polymerization

¹ Harvesting

² Switching Speed

این روش به‌طور ویژه در تهیه کوپلیمرهای توده‌ای با استخلاف‌های رنگی در محل اتصال توده‌ها به‌کار رفته است. معمولاً وقتی اولین مونومر مصرف می‌شود یک اکی‌والان از کومونومر عامل‌دار شده با رنگ (نسبت به غلظت زنجیر) قبل از وارد کردن مونومر دوم اضافه می‌شود. به‌علاوه در این روش با افزایش یک رنگ دارای گروه عاملی با قابلیت واکنش با زنجیر پلیمری در مرحله انتشار، پلیمرهای دارای اتصال رنگ در موقعیت ω ، قابل تولید خواهند بود. این روش از این نظر که خالص‌سازی پلیمر قبل از واکنش با رنگ انجام نمی‌گیرد از روش قبل متمایز است.

الف) استفاده از یک آغازگر یا عامل انتقال زنجیر (CTA) استخلاف شده به مولکول رنگ: وقتی روش‌های پلیمریزاسیون زنده یا کنترل شده مورد استفاده باشند، گروه‌های عاملی موجود در آغازگر یا CTA (با فرمول عمومی R-S- (C(=S)-Z معمولاً در یک (یا هر دو) انتهای زنجیر باقی می‌ماند. بنابراین با استفاده از یک آغازگر یا CTA حاوی رنگ مورد نظر (در موقعیت‌های R یا Z)، زنجیرهای پلیمری دارای استخلاف رنگی، به ترتیب در موقعیت‌های α یا ω قابل تهیه خواهند بود. به‌علاوه پلیمرهای دارای رنگ در میانه زنجیر بوسیله استخلاف کردن دو عامل انتقال زنجیر یا دو آغازگر به یک مولکول رنگ واحد ایجاد می‌شود (مانند شکل هندسی حرف Y). در ادامه مروری جامع بر پلیمرهای علامت دار شده با رنگ در موقعیت‌های مشخص به همراه روش‌های پلیمریزاسیون زنده/کنترل شده، و نیز نکات قابل توجه و محدودیت‌های آنها ارائه خواهد شد. این روش‌ها به صورت خلاصه در شکل ۱ آورده شده است.



شکل ۱ - خلاصه روش‌های پلیمریزاسیون زنده/کنترل شده.

۲- پسا-اصلاح زنجیرهای پلیمری با یک رنگ

مولکول رنگ می‌توانند با گروه‌های انتهایی در زنجیر پلیمر پیوند شیمیایی برقرار کنند و یا اینکه مولکول رنگ در حد فاصل دو توده در یک کوپلیمر توده‌ای قرار گیرد. پیوندهای معمول بین رنگ-پلیمر از نوع استری، اتری یا آمیدی هستند و نخستین پلیمرها با اتصالات رنگی از طریق پلیمریزاسیون آنیونی تولید شده‌اند.

نشده‌ای دارند (در مورد پلیمریزاسیون رادیکالی) و یا با مشکل تنوع کم و محدودیت مونومر همراه هستند (در مورد پلیمریزاسیون آنیونی). روش CPR هر دو محدودیت مذکور را برطرف می‌کند [۲۸] و سنتز پلیمرهای عامل‌دار شده در انتهای زنجیر را با کنترل هم جرم مولکولی (با قابلیت پیش‌بینی جرم مولکولی و توزیع وزن مولکولی بسیار باریک) و هم کنترل ساختار پلیمر (با امکان سنتز بسیار آسان کوپلیمرهای توده‌ای) را امکان‌پذیر می‌کند. این چنین پیشرفت‌هایی منجر به سنتز زنجیرهای پلیمری با ساختار کاملاً مشخص (بخصوص کوپلیمرها و کوپلیمرهای عامل‌دار شده در انتهای زنجیر) با خواص بی‌نظیر شده است که برای کاربردهای متنوع مناسبند. علاوه بر انواع زیادی از کوپلیمرهای دارای استخلاف رنگی در انتهای زنجیر، که با استفاده از روش‌های CRP سنتز شده‌اند، عوامل بیولوژیکی مانند پپتیدها، فسفولیپیدها، بیوتین، کربوهیدرات‌ها، نوکلئوتیدها و نوکلئیک اسیدها برای کاربردهای تشخیص پزشکی، انتقال دارو و یا تصویربرداری، هم به‌طور موفقیت‌آمیزی با این روش به ساختار پلیمرها اضافه شده‌اند [۲۹، ۳۰]. از سوی دیگر، پلیمرهای عامل‌دار در انتهای زنجیر، برای تهیه مواد ترکیبی معدنی/پلیمری و یا اتصال به نانولوله‌های کربن مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۳۱، ۳۲].

بسته به روش CPR انتخاب شده (پلیمریزاسیون با واسطه نیتروکسید (NMP)^۱، پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم (ATRP)^۲، RAFT^۳ یا پلیمریزاسیون رادیکالی با واسطه تلوریم (TERP)^۴) مولکول خاصی می‌تواند به زنجیر پلیمر وارد شود که انجام اتصال در هر کدام از سه مرحله مختلف واکنش پلیمریزاسیون قابل انجام است:

الف) بعد از پلیمریزاسیون با یک روش پسا-اصلاح^۵
 ب) در طول پلیمریزاسیون با مونومرهای عامل‌دار شده یا خاتمه دهنده
 ج) در لحظه ابتدایی با آغازگرها یا عوامل انتقال زنجیر (CTA)^۶
 روش‌های مختلفی بر اساس تطابق با مراحل فوق برای تهیه زنجیر پلیمری حاوی یک (یا دو) مولکول رنگ در محل مشخصی از زنجیر موجود هستند.

الف) پسا-اصلاح زنجیرهای پلیمری با یک مولکول رنگ: بر اساس این روش مولکول رنگ در موقعیت‌های انتهایی زنجیر پلیمری (در موقعیت α یا ω) یا در محل اتصال دو توده (در کوپلیمرهای توده‌ای)، اضافه می‌شود. مشکل اصلی این روش بازده پایین می‌باشد که این مشکل با افزایش طول زنجیر پلیمر شدیدتر هم می‌شود. بنابراین در این روش استفاده از مقادیر اضافی رنگ و فرآیندهای وقت‌گیر خالص‌سازی باعث افزایش هزینه‌ها خواهد شد.

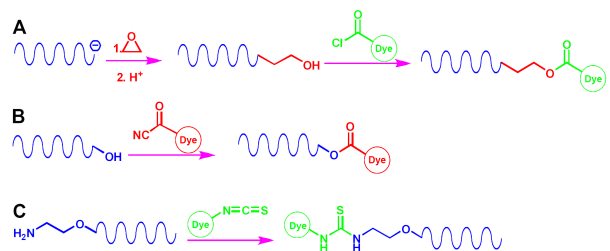
ب) وارد کردن یک مونومر دارای استخلاف رنگی در طول پلیمریزاسیون:

¹ Nitroxide-Mediated Polymerization
² Atom Transfer Radical Polymerization
³ Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer
⁴ Telluride-mediated Radical Polymerization
⁵ Post-modification
⁶ Chain Transfer Agent

۱-۲- پلیمرهای سنتز شده به وسیله پلیمریزاسیون زنده

آنیونی

در این روش کربانیون زنده انتهای زنجیر باید به یک گروه عاملی فعال تبدیل شود. به عنوان مثال می توان کربانیون را از طریق واکنش حلقه گشایی با یک اپوکسید به گروه هیدروکسیل تبدیل کرد و سپس آن را با مشتقی مناسب از یک مولکول رنگ (مانند آسیل کلرید آن) واکنش داد (شکل ۲ بخش A) [۱۴]. همچنین با افزایش گروه الکلی به ترکیب پیرن-۱-کربونیل سیانید می توان این اتصال را برقرار کرد (شکل ۲ بخش B) [۳۳]. بعلاوه، گروه های آمینی در انتهای زنجیر می توانند با مولکول فلورسین ایزوتیوسیانات واکنش داده و مولکول های رنگی جدیدی را ایجاد کنند (شکل ۲ بخش C) [۳۴].



شکل ۲- روش پلیمریزاسیون زنده آنیونی برای ایجاد رنگ در پلیمر [۱۴, ۳۳, ۳۴].

۲-۲- پلیمرهای سنتز شده با NMP

در این روش پلیمریزاسیون، گروه عاملی انتهایی زنجیر اغلب شامل یک آغازگر عامل دار شده است. به عنوان مثال می توان از واکنش یک آلکوکسی آمین پلیمری و مالیمید^۱ با اتصال پیرن نام برد. پلیمرهای با انتهای آلکوکسی آمین، با واکنش دادن با N-(۴- پیرن بوتیل) مالیمید، می توانند به میزان نزدیک به صد در صد دارای گروه عاملی پیرن در انتهای زنجیر شوند [۳۵]. از طرفی اگر واکنش در حلال های قطبی مانند N,N-دی متیل فرم آمید (DMF) انجام بگیرد، نتایجی قابل توجهی از جمله حذف یک واحد نیتروکسید هم زمان با ورود مالیمید به انتهای زنجیر، به دست خواهد آمد (شکل ۳ الف). در روش دیگری که اخیراً استفاده شده است، گروه آمینوکسی در روش قبل به عامل الکلی تبدیل و

در نهایت با پیرن دارای عامل اسیدی جفت می شود [۳۶] (شکل ۳ ب). این پدیده مزیت بسیار مهمی برای روش مذکور است چرا که وجود آلکوکسی آمین در انتهای زنجیر می تواند به دیپلیمریزاسیون منجر گردد. نکته ای که باید در نظر داشت این است که در این چنین روش هایی، پلیمر با رسوب گذاری در یک حلال، خالص می شود و خالص سازی کامل و جداسازی مطلق از مولکول های رنگ واکنش نکرده امکان پذیر نیست، لذا بازده جفت شدن ممکن است بیش از حد برآورد شود.

۳-۲- پلیمرهای سنتز شده با ATRP

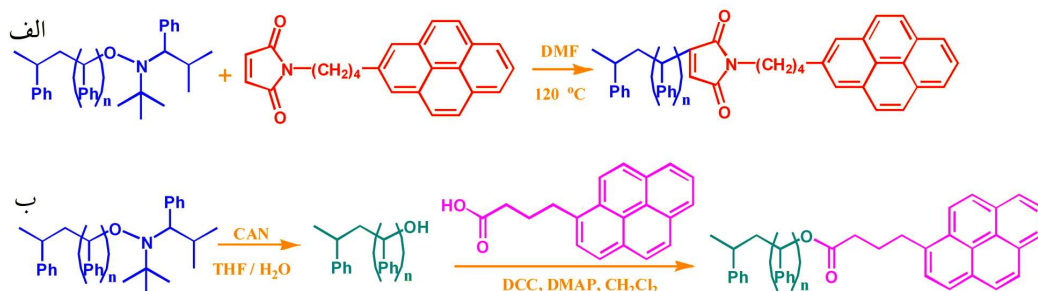
گزارش ها در مورد استفاده از این روش برای ایجاد استخلاف های رنگی در پلیمرها بسیار اندک و محدود به مواردی مربوط به اتصال فولرن ها^۲ (C₆₀) به انتهای زنجیر پلیمری به منظور افزایش حلالیت آنها در حلال های آلی و یا آب است. از آنجایی که فولرن ها دارای پیوندهای دوگانه فعال زیادی هستند، برای رسیدن به بازده بالاتر، استفاده از مقادیر اضافی از فولرن ها الزامی است که ممکن است به ایجاد زنجیرهای پلیمری با بیش از یک استخلاف فولرن منتهی گردد [۳۷].

۴-۲- پلیمرهای سنتز شده به روش RAFT

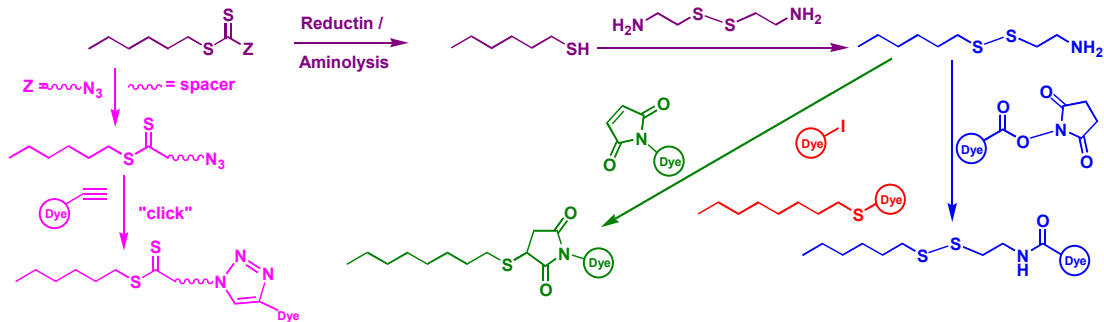
ویژگی مهم پلیمرهای سنتز شده به روش RAFT وجود گروه عاملی تیوکربونیل تیو در انتها یا در میانه زنجیر است که به سادگی قابل تبدیل به گروه عاملی تیول است. این ویژگی انجام اصلاحات بعدی پلیمر را تسهیل خواهد کرد. نمونه هایی از استفاده این روش برای ایجاد رنگ در انتهای ω در شکل ۴ ارائه شده که تقریباً در تمامی این موارد به منظور دستیابی به بازده های بالاتر، استفاده از مقادیر اضافی مشتقات رنگی، غیر قابل اجتناب است [۳۸, ۳۹].

تعداد گزارش های محدودتری برای استفاده از این روش که منجر به قرار گرفتن بخش های رنگی در موقعیت α می گردد، ارائه شده است. مشتقات استری پنتا فلوروفنیل در انتهای زنجیر پلیمری می تواند توسط گروه های رنگی جایگزین شود [۲۰]. نمونه ای از این واکنش در شکل ۵ آورده شده است.

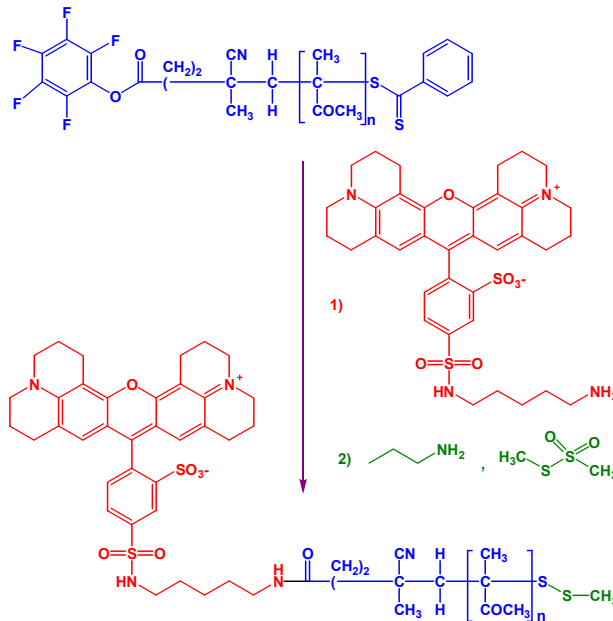
¹ Maleimide
² N,N-dimethylformamide
³ Fullerene



شکل ۳- استفاده از NMP برای ایجاد رنگ در پلیمر [۳۶].



شکل ۴- قرارگرفتن بخش رنگی در موقعیت ω زنجیره پلیمر سنتز شده به روش RAFT [۲۸, ۲۹].



شکل ۵- قرارگرفتن بخش رنگی در موقعیت α زنجیره پلیمر سنتز شده به روش RAFT [۲۰].

عموماً بازده‌های بالایی نشان می‌دهد، اگرچه از نظر انتخاب مونومر محدودیت‌هایی وجود دارد. علت این محدودیت این است که کربانیونی^۱ که بعد از اضافه شدن رنگ به زنجیر پلیمر زنده در حال رشد ایجاد می‌شود، به اندازه کافی فعال نیست که واکنش پلیمریزاسیون را با کومونومرهای بعدی آغاز کند. البته برای رفع این مشکل روش‌هایی مانند ترکیب کردن واکنش پلیمریزاسیون آنیونی با ATRP وجود دارد که در شکل ۶ آورده شده است [۴۱].

۲-۵- پلیمرهای سنتز شده به روش TERP

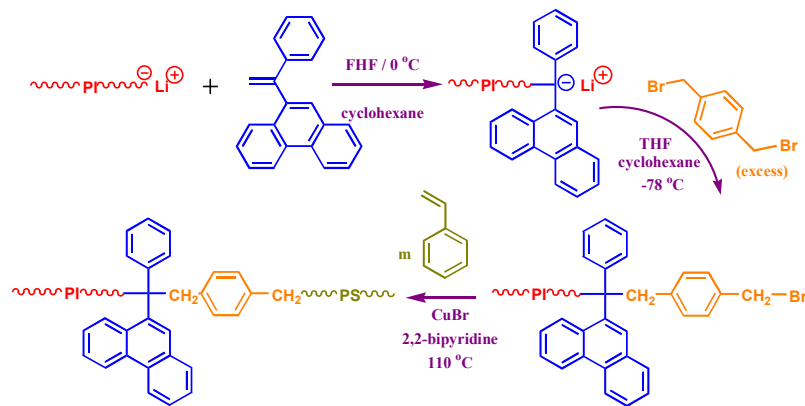
پلیمریزاسیون TERP روش جدیدی از روش‌های CRP، شامل استفاده از ترکیبات آلی تلوریم است. در این روش گروه انتهایی ω، از طریق تبادل فلزی تلوریم-لیتیم و سپس واکنش با دی‌اکسیدکربن، به گروه کربونیل تبدیل می‌شود. در نهایت، ترکیب به دست آمده می‌تواند با واکنش با ترکیباتی مثل پیرن بوتانول، زنجیره‌های پلیمری با انتهای دارای استخلاف‌های ω-پیرن را ایجاد کند [۴۰].

۳- وارد کردن یک مولکول رنگ در مرحله انتشار

پلیمریزاسیون

از این روش عموماً در پلیمریزاسیون آنیونی استفاده می‌گردد. این روش

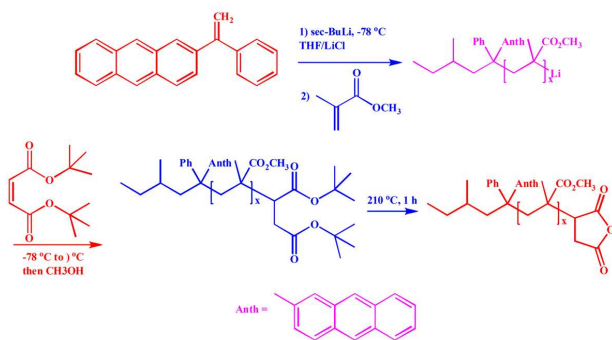
^۱ Carbanion



شکل ۶- ترکیب کردن واکنش پلیمریزاسیون آنیونی با ATRP [۴۱]

۴- استفاده از آغازگرهای دارای استخلاف‌های رنگی

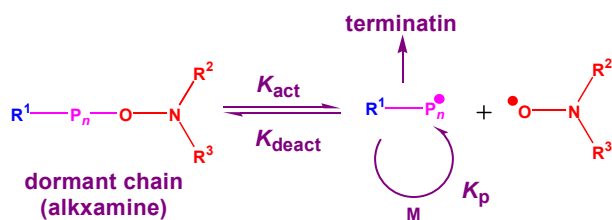
بجای وارد کردن مولکول رنگ در حین پلیمریزاسیون، یا بعد از اتمام آن، می‌توان از آغازگرهای دارای اتصالات رنگی یا CTA (عوامل انتقال زنجیر) استفاده کرد. انتخاب ساختار شیمیایی رنگ، به روش پلیمریزاسیون مورد استفاده بستگی دارد. مزیت اصلی روش مذکور، استخلاف دار کردن تمامی زنجیرها (در ناحیه α یا ω) است. نکته قابل توجه در این روش آن است که مشتق‌سازی از رنگ و استفاده از آن در فرآیند پلیمریزاسیون، نباید تغییر شدیدی در خواص طیفی رنگ ایجاد کند. از طرفی اتصال رنگی هم نباید در سازوکار پلیمریزاسیون خللی ایجاد کند.



شکل ۷- استفاده از آنتراسن برای آب‌گریز، غیرقطبی و بدون پروتون نمودن [۴۲]

۴-۱- آغازگرهای دارای اتصالات رنگی در پلیمریزاسیون آنیونی

آغازگرهای فلورسنت برای پلیمریزاسیون آنیونی، معمولاً از اتصال یک آغازگر معمولی با یک مونومر استخلاف شده به مولکول رنگ به‌دست می‌آیند. این آغازگرها معمولاً به‌صورت درجا و قبل از اضافه کردن مونومر برای شروع پلیمریزاسیون، تهیه می‌گردند. در این روش برای رسیدن به بازده‌های نزدیک به ۱۰۰٪ مقدار اضافی از مونومر دارای اتصال رنگی مورد نیاز است که در این چنین شرایطی امکان وجود مونومری با بیش از یک استخلاف رنگی وجود دارد. بنابراین پلیمرهای دارای دو گروه فلوروسنت در مجاورت هم، منجر به تشکیل دیمر/اکسیمر و در نتیجه کاهش خاصیت فلوروسنت، می‌گردد. برای به حداقل رساندن این مشکل استفاده از مولکول‌های با ممانعت فضایی زیاد پیشنهاد شده است. در نهایت به منظور اجتناب از تداخل آغازگرهای دارای استخلاف‌های رنگی در سازوکار پلیمریزاسیون آنیونی، ساختار آنها را با استفاده از بخش‌هایی نظیر نفتالن، آنتراسن و یا فنانترن بسیار آب‌گریز، غیرقطبی و بدون پروتون می‌سازند (شکل ۷) [۴۲، ۴۳].



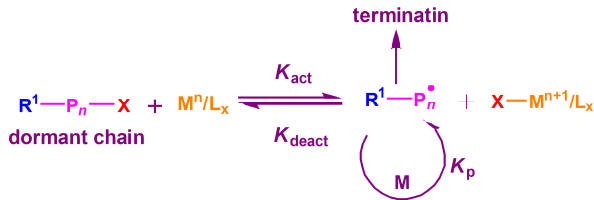
شکل ۸- سازوکار NMP [۴۴]

۴-۲- آغازگرهای با اتصالات رنگی برای NMP

در میان روش‌های پلیمریزاسیون رادیکالی پایدار (SFRP)^۱، پلیمریزاسیون‌های NMP بسیار متداول هستند [۴۴، ۴۵]. اساس این روش بر تمایل گروه نیتروکسید به جاروب کردن رادیکال‌های کربن به وسیله ترکیب شدن با آنها، استوار است. با توجه به برگشت‌پذیر بودن سازوکار، این واکنش برای کنترل پلیمریزاسیون قابل استفاده است (شکل ۸).

¹ Stable Free Radical Polymerization

هیدروکسیل‌دار شده را با یک ترکیب آسیل‌هالید دارای هالوژن در موقعیت α (مانند α -برموپروپیونیل‌برمید) واکنش می‌دهند. از مهم‌ترین مزایای این روش، سادگی تهیه آغازگرهای دارای استخلاف‌های رنگی و حضور مولکول رنگ در تمامی مولکول‌های پلیمری خواهد بود.

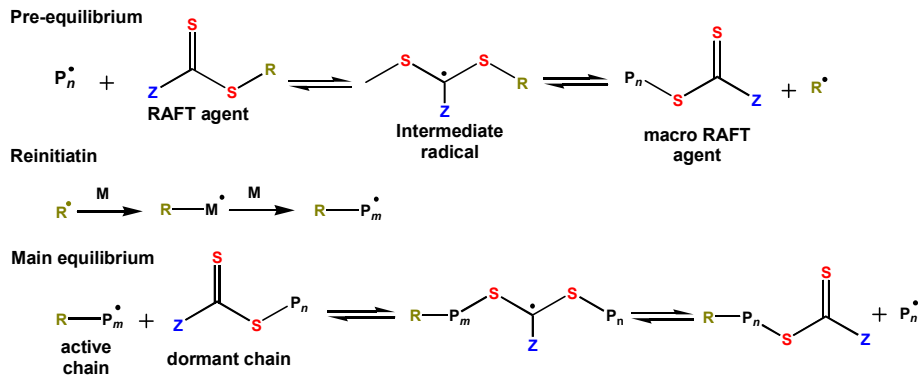


شکل ۹- سازوکار ATRP [۴۶]

۵- استفاده از عامل انتقال زنجیر RAFT

در پلیمریزاسیون RAFT عامل کنترل واکنش، وجود عامل انتقال زنجیری است که با رادیکال‌های در حال گسترش واکنش می‌دهد و منجر به ایجاد تعادلی بین زنجیرهای غیرفعال و زنجیرهای فعال می‌شود. اگر چه واکنش‌های پایان با این تعادل در رقابت هستند. در نتیجه برای کنترل موفقیت‌آمیز پلیمریزاسیون، غلظت رادیکال‌های در حال انتشار باید خیلی کمتر از غلظت زنجیرهای غیرفعال نگه داشته شود. این وضعیت با انتخاب دقیق شرایط پلیمریزاسیون (آغازگر، دما، [آغازگر]/[CTA]) قابل دستیابی است. در سال‌های اخیر انواع زیادی از ترکیبات تیوکربونیل‌تیو به عنوان CTA در پلیمریزاسیون RAFT شناخته و معرفی شده‌اند [۴۸]. به منظور طراحی عوامل RAFT به نحوی که دارای اتصالات رنگی هم باشند، باید مراقب بود تا در ویژگی‌های ساختاری آن که منجر به کنترل موثر پلیمریزاسیون می‌شود، خللی ایجاد نشود. در شکل ۱۰ مراحل کلیدی سازوکار RAFT به همراه ساختار عمومی یک عامل RAFT (ZC(=S)SR) ارائه شده است.

¹ Chain Transfer Agent



شکل ۱۰- مراحل اصلی سازوکار RAFT [۴۸]

آلکوکسی آمین‌ها به عنوان آغازگر NMP استفاده می‌گردند. واکنش به‌صورت حرارتی با تفکیک آلکوکسی‌آمین به یک رادیکال آغازگر R^1 و یک بخش نیتروکسیدی ($O-N-(R^2)R^3$) آغاز می‌شود. رادیکال R^1 به مونومر اضافه می‌گردد و نیتروکسید، پلیمریزاسیون را کنترل می‌کند. بنابراین برای تهیه یک آغازگر دارای استخلاف‌های رنگی مناسب برای روش NMP، امکان ایجاد کرموفور در هر کدام از بخش‌های R^1 ، R^2 و یا R^3 وجود دارد. این ویژگی، قابلیت ایجاد اتصالات α (از طریق R^1) و یا اتصالات ω (از طریق R^2 یا R^3) را فراهم می‌کند. البته سنتر آلکوکسی آمین دارای استخلاف‌های رنگی در بخش نیتروکسید، بسیار مشکل بوده و شامل مراحل متعدد محافظت-محافظت‌زدایی و در نتیجه بازده پایین است. از طرف دیگر با فرار گرفتن رنگ در بخش رادیکال آزاد آغازگر (R^1) بازده‌های بالاتری برای استخلاف شدن رنگ به زنجیر پلیمری، مشاهده گردیده است. به‌علاوه، وجود رنگ در بخش نیتروکسید که در برگیرنده واکنش‌های جانبی ناخواسته بیشتری مثل مرحله پایان زودرس یا انتقال پلیمریزاسیون می‌باشد، احتمال قطع رشد زنجیر پلیمر بیشتر است. در واقع می‌توان گفت که عملاً تنها یک روش سودمند برای اتصال رنگ به انتهای زنجیر پلیمری وجود دارد و آن هم اتصال به‌صورت α و از طریق افزایش رنگ به بخش رادیکالی آغازگر (R^1) است.

۴-۳- آغازگرهای دارای استخلاف رنگ برای ATRP

در روش ATRP واکنش با یک سازوکار برگشت‌پذیر کنترل می‌شود. زنجیر پلیمر بوسیله به دام افتادن با یک مولکول رادیکال (ناشی از انتشار و انتقال یک اتم هالوژن از یک کمپلکس فلزی) غیرفعال می‌شود [۴۶، ۴۷]. (شکل ۹).

در مقابل همین زنجیر پلیمر به‌وسیله یک واکنش اکسایش-احیاء بین گروه انتهایی پلیمر و کمپلکس فلزی در حالت احیاء شده‌اش، فعال می‌شود. آغازگرهای معمول برای این روش ترکیبات آلکیل هالید فعال (R^1-X) با وزن مولکولی کم هستند که R^1 گروه آلکیل با قابلیت پایدار کردن رادیکال از طریق رزونانس می‌باشد. از این رو برای متصل کردن رنگ به آغازگر ATRP باید R^1 را اصلاح کرد. بنابراین تنها اتصال α به زنجیر پلیمری امکان‌پذیر است. بدین منظور معمولاً رنگ‌های

زنجیره‌های آغاز شده با R باشد.

۵-۱- اصلاح در گروه R (اضافه‌شدن رنگ به بخش R) در عامل RAFT

گروه R به بخش آغازگر عامل RAFT، مربوط می‌شود. پس به استثناء تعداد کمی از زنجیره‌ها که با رادیکال‌های اولیه آغاز می‌گردند، تمام دیگر زنجیره‌ها، گروه R را در موقعیت α انتهای خود دارند. در نتیجه، متصل کردن رنگ به گروه R می‌تواند باعث بالا رفتن غلظت رنگ در پلیمر شود. سه روش مختلف پلیمریزاسیون RAFT با استخلاف‌های رنگی در گروه R در شکل ۱۱ نشان داده شده‌اند [۴۹، ۵۰].

روشهای مختلف پلیمریزاسیون RAFT عبارتند از:

الف- روش خطی: با این روش ابتدا رنگ عامل دار می‌شود، سپس این گروه عاملی به تیوکربونیل تیو تبدیل می‌شود.
ب- روش متقارب: یک گروه عاملی فعال به مولکول رنگ اضافه می‌شود و یک گروه عاملی مکمل به عامل RAFT متصل می‌گردد و سپس یک واکنش بین دو گروه عاملی انجام می‌گیرد.

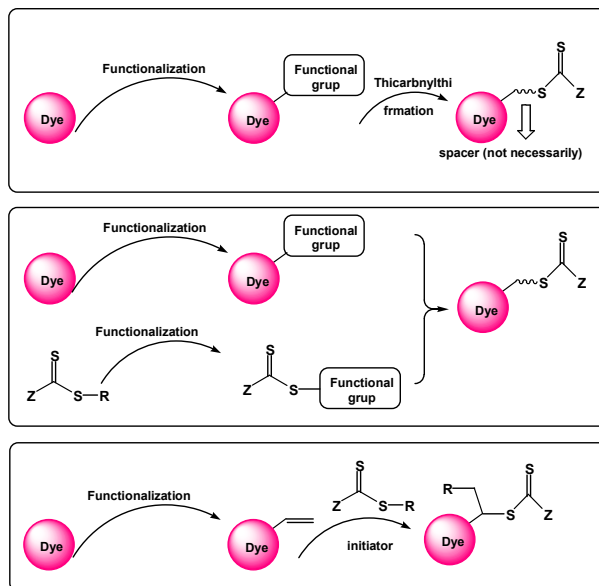
ج- روش رادیکالی: رنگ به یک مولکول وینیلی تبدیل و در حضور یک آغازگر، متحمل یک واکنش رادیکالی RAFT می‌گردد.

معمولاً روش متقارب از بازده بالاتری نسبت به روش خطی برخوردار است. با این وجود، در متصل کردن عوامل RAFT به مولکول رنگ، به دلیل این که تعداد مراحل سنتزی عموماً زیاد نیست، تفاوت در بازده چشمگیر نیست. برخی از رنگ‌های عامل دار شده به صورت تجاری در دسترس هستند و در این صورت مرحله اول از سه روش، قابل صرف‌نظر کردن است. تمام این روش‌ها در تهیه عوامل RAFT دارای اتصالات رنگی به صورت موفقیت آمیزی به کار رفته‌اند.

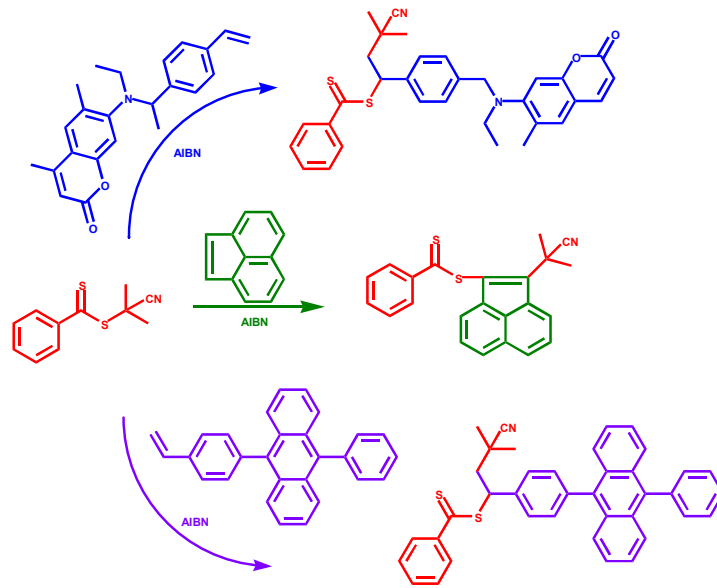
در حین تبدیل عامل RAFT اولیه به یک عامل RAFT بزرگ مولکول (macro)، هم پیش تعادل و هم تعادل اصلی وجود دارند. پیش تعادل برای کنترل موفق پلیمریزاسیون RAFT حیاتی بوده و شدیداً تحت تاثیر ساختار عامل RAFT (گروه‌های R و Z) قرار دارد. وقتی تمام مولکول‌های عامل RAFT مصرف شد، فقط تعادل اصلی وجود دارد که تحت تاثیر گروه R است.

بر اساس سازوکار RAFT هم گروه Z و هم R در زنجیره‌های پلیمر غیرفعال نهایی، حضور دارند. از این رو سنتز زنجیره‌های پلیمری با استخلاف‌های رنگی در موقعیت α ، ω یا α و ω با وارد کردن رنگ به ترتیب در بخش‌های R، Z یا R و Z در عامل RAFT اولیه، قابل انجام است. اگرچه در مورد متصل کردن مولکول رنگ به گروه Z، پلیمر دارای اتصال رنگی در موقعیت ω تولید می‌شود، اما این پلیمر پایداری محدودی دارد. زیرا گروه تیوکربونیل تیو انتهایی به سادگی قابل تجزیه شدن بوده که به از دست دادن بخش رنگی هم منتهی می‌شود. این تجزیه می‌تواند با آبکافت، حمله یک هسته دوست و یا حتی بوسیله یک سازوکار رادیکالی انجام گیرد. بنابراین وارد کردن رنگ به گروه R در عامل RAFT مناسب‌تر است.

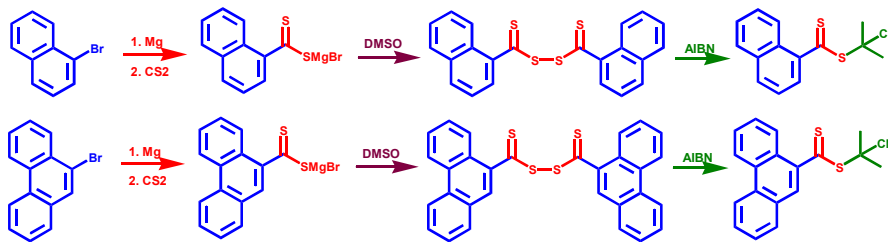
برای رسیدن به بالاترین بازده رنگدار شدن، عامل RAFT ابتدایی باید به طور کامل مصرف شود و اکثریت زنجیره‌ها باید توسط عامل R' آغاز شوند. به عبارت دیگر می‌بایست تنها بخش کوچکی از زنجیره‌ها باید با رادیکال‌های اولیه به دست آمده از آغازگر، آغاز شده باشند. از این رو نسبت اولیه عامل RAFT ([CTA]) به غلظت کل رادیکال‌های حاصله از آغازگر (در کل طول زمان پلیمریزاسیون) باید به اندازه کافی بالا باشد. این شرایط برای عوامل RAFT دارای استخلاف‌های رنگی در گروه Z نیز مورد نیاز می‌باشد زیرا فقط با در نظر گرفتن تسهیم نامتناسب به عنوان مرحله پایان، انتظار می‌رود که تعداد زنجیره‌های غیرفعال برابر با تعداد



شکل ۱۱- انواع روش‌های قرارگرفتن رنگ‌ها روی گروه R [۴۹، ۵۰].



شکل ۱۲- سنتز رنگ‌های دی تیو بنزوات از طریق واکنش رادیکالی [۴۷, ۴۸].



شکل ۱۳- سنتز تیواسترهای دارای اتصال رنگی [۵۱, ۵۲].

۲-۵- اصلاح بخش Z در عوامل RAFT

اگرچه بخش Z به دلیل حساسیت گروه تیو کربونیل تیو به افزایش هسته دوستی، نسبتاً ناپایدار است، ولی باز هم به علت سهولت تهیه، مورد استفاده قرار می‌گیرد. در تمامی موارد، مولکول رنگ به‌طور مستقیم به گروه تیو کربونیل تیو متصل است و هیچ بخش واسطه‌ای بین آن دو قرار نگرفته است. بنابراین تنها رنگ‌هایی با عوامل کاربازول و هیدروکربن‌های چند حلقه‌ای آروماتیک، مورد استفاده قرار گرفته‌اند که به ترتیب به سنتز دی‌تیوکاربامات‌ها (شکل ۱۲) و دی‌تیواسترها (شکل ۱۳) منجر می‌شوند [۵۱, ۵۲].

۶- نتیجه‌گیری

یک اتصال رنگی می‌تواند به مکان مشخصی در زنجیره پلیمری در مرحله قبل، در حین یا بعد از پلیمریزاسیون اضافه گردد. موارد فوق به ترتیب نیازمند سنتز آغازگر دارای اتصال رنگی یا CTA، استفاده از مونومر یا خاتمه دهنده دارای اتصال رنگی و در نهایت استفاده از فرا-اصلاح پلیمر می‌باشد. انتخاب هر کدام از روش‌های مذکور منوط به عوامل مختلفی از

جمله، نوع مونومر، جرم مولکولی مورد نظر، نوع رنگ، فعالیت رنگ و قابلیت عامل‌دار شدن آن و کاربردهای بالقوه پلیمر دارای اتصال رنگی است. به‌عنوان مثال اگر کاربرد پلیمر نیازمند متصل کردن رنگ به تمام زنجیره نیست، یک روش ساده که بازده اتصال کردن متوسطی را ارائه می‌دهد، قابل استفاده است. در بسیاری از موارد اتصال بین پلیمر و مولکول رنگ نسبت به عواملی مانند آبکافت (در استرها و تیواسترها) حساس است یا به راحتی قابل تغییر است (تغییر دی سولفید در حضور تیول). در نتیجه، استفاده از این پلیمرها در محلول‌های آبی (بخصوص در pH بالا) یا در محیط‌های بیولوژیکی (جاهایی که تیول‌ها اغلب وجود دارند) با محدودیت‌هایی مواجه است چرا که جدا شدن رنگ از زنجیره پلیمری به راحتی امکان‌پذیر است. تمامی روش‌های پلیمریزاسیون زنده/کنترل شده برای تهیه پلیمرهای دارای استخلاف‌های رنگی قابل استفاده هستند. انتخاب یک روش خاص، اصولاً به نوع مونومرها بستگی دارد. با این وجود، کاربرد مورد نظر پلیمر دارای استخلاف رنگی اهمیت به‌سزایی در انتخاب روش مورد استفاده برای پلیمریزاسیون دارد زیرا برخی از گروه‌های عاملی یا افزودنی‌ها می‌توانند اثرات بسیار مخربی ایجاد و یا تقویت کنند. در روش NMP، وجود اتصال رنگ در بخش آغازگر (R)

آنها شناخته شده است و اطلاعات مهمی در مورد صورت‌بندی پلیمرها و دینامیک آنها به‌دست می‌دهند. از طرفی این رنگ‌ها بسیار آب‌گریز هستند و بنابراین توانایی تجمع و ایجاد تغییر در خصوصیات پلیمر، به‌ویژه در حلال‌های آلی را دارند. به‌علاوه، بیشتر پلیمرهای دارای استخلاف‌های رنگی در ناحیه فرابنفش طیف الکترومغناطیس جذب دارند، در حالی‌که برای مقاصد بیوپزشکی و تصویربرداری فلورسنس، پلیمرهای با قابلیت جذب در ناحیه مرئی و زیر قرمز نزدیک کاربرد بیشتری دارند. رفع این کمبودها می‌تواند موضوعی برای تحقیقات کسانی باشد که به این زمینه علمی علاقه‌مند هستند.

آلکوکسی آمین، نسبت به حضور آن در بخش نیتروکسید ارجحیت دارد. در روش ATRP حضور باقی‌مانده فلزی می‌تواند بر فلورسانس رنگ تاثیر نامطلوب داشته باشد (به دلیل داشتن فلز سنگین که از بین‌برنده خاصیت فلورسانس می‌باشد). اخیراً روش‌هایی برای حذف باقی‌مانده فلزی و رساندن غلظت آن به سطحی رضایت بخش ارائه شده است. رنگ‌های خانواده ترکیبات آروماتیک چند حلقه‌ای (مانند پیرن، آنتراسن، فنانترون و نفتالن) دارای بیشترین استفاده‌ها در تهیه پلیمرهای دارای استخلاف رنگی در انتهای زنجیره هستند. احتمالاً دلیل اصلی سادگی دسترسی به ترکیبات آروماتیک چند حلقه‌ای عامل‌دار شده است که می‌توانند با گروه‌های عاملی دیگر واکنش دهند. همچنین فعالیت نوری

۷- مراجع

- ع. مهدی زاده، م. ادیبی، "استفاده از مایعات یونی در سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، شماره سوم، ۱۸-۱۳، ۱۳۹۲.
۱. ا. بختیاری، ف. نجفی، "معرفی کاربرد مواد سیلیکونی در صنایع رنگ"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، شماره سوم، ۴۳-۴۹، ۱۳۹۲.
۳. ف. آریانسب، س. ح. سلیمی، ع. ر. بنازاده، "رنگ موهای دائمی، فرمولاسیون، سازوکار عملکرد آن و واکنش‌های جایگزین"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، شماره سوم، ۶۸-۵۵، ۱۳۹۲.
۴. ب. اکبری، م. ا. علیا، "بررسی مواد رنگزای آلی مورد استفاده در اسباب بازی‌ها و روش‌های شناسایی"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، شماره سوم، ۴۵-۳۷، ۱۳۹۲.
5. J. Callahan, J. Kopecek, "Semitelechelic HPMA copolymers functionalized with triphenylphosphonium as drug carriers for membrane transduction and mitochondrial localization", *Biomacromolecules* 7, 2347-56, 2006.
6. K. Kim, M. Lee, H. Park, J. H. Kim, S. Kim, H. Chung, et al., "Cell-permeable and biocompatible polymeric nanoparticles for apoptosis imaging", *J. Am. Chem. Soc.* 128, 3490-1, 2006.
7. M. T. Charreyre, B. Mandrand, J. M. G. Martinho, P. Relogio, J. P. S. Farinha, "Fluorescent polymers soluble in an aqueous solution and a method for the production thereof", Patent No. WO, 003781, 2007.
8. M. Chen, K. P. Ghiggino, A. W. H. Mau, E. Rizzardo, S. H. Thang, G. J. Wilson, "Synthesis of light harvesting polymers by RAFT methods", *Chem. Commun.*, 2276-7, 2002.
9. M. Chen, K. P. Ghiggino, S. H. Thang, G. J. Wilson, "Star-shaped light harvesting polymers incorporating an energy cascade", *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 4368-72, 2005.
10. F. Ercole, T. P. Davis, R. A. Evans. "Comprehensive modulation of naphthopyran photochromism in a rigid host matrix by applying polymer conjugation", *Macromol.* 42, 1500-11, 2009.
11. P. Relogio, J. M. G. Martinho, J. P. S. Farinha, "Effect of surfactant on the intra- and intermolecular association of hydrophobically modified poly(N,N-dimethylacrylamide)", *Macromol.* 38, 10799-811, 2005.
12. J. Duhamel, "Polymer chain dynamics in solution probed with a fluorescence blob model", *Acc. Chem. Res.* 39, 953-60, 2006.
13. A. Turshatov, J. Adams, D. Johannsmann, "Interparticle contact in drying polymer dispersions probed by time resolved fluorescence", *Macromol.* 41, 5365-72, 2008.
14. M. A. Winnik, T. Redpath, D. H. Richards, "The dynamics of end-to-end cyclization in polystyrene probed by pyrene excimer formation", *Macromol.* 13, 328-35, 1980.
15. M. A. Winnik, "End-to-end cyclization of polymer chains", *Acc. Chem. Res.* 18, 73-9, 1985.
16. A. T. R. E. Sousa, E. M. S. Castanheira, A. Fedorov, J. M. G. Martinho, "Polystyrene cyclization using pyrene excimer formation. Effect of germinate pairs in good solvents", *J. Phys. Chem. A.* 102, 6406-11, 1998.
17. J. M. G. Martinho, K. Sienicki, D. Blue, M. A. Winnik, "Transient effects in diffusion controlled reactions. 6. Intermolecular pyrene excimer formation in end-labelled polystyrene of MW7800. The role of the mutual diffusion coefficient", *J. Am. Chem. Soc.* 110, 7773-7, 1988.
18. M. Stukelj, J. M. G. Martinho, M. A. Winnik, R. P. Quirk, "Intermolecular excimer formation for pyrene-end-capped polystyrene: a model for the termination process in free radical polymerization", *Macromol.* 24, 2488-92, 1991.
19. J. Liu, H. Liu, C. Boyer, V. Bulmus, T. P. Davis, "Approach to peptide decorated micelles via RAFT polymerization", *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 47, 899-912, 2009.
20. P. J. Roth, K. S. Sim, S. H. Bae, B. H. Sohn, P. Theato, R. Zentel, "Hetero-telechelic dye-labeled polymer for nanoparticle decoration", *Macromol. Rapid. Commun.* 30, 1274-8, 2009.
21. M. Chen, K. P. Ghiggino, A. W. H. Mau, E. Rizzardo, W. H. F. Sasse, S. H. Thang, et al., "Synthesis of functionalized RAFT agents for light harvesting macromolecules", *Macromol.* 37, 5479-81, 2004.
22. M. Chen, K. P. Ghiggino, A. Launikonis, A. W. H. Mau, E. Rizzardo, W. H. F. Sasse, et al. RAFT, "Synthesis of linear and star-shaped light harvesting polymers using di- and hexafunctional ruthenium polypyridine reagents", *J. Mater. Chem.* 13, 2696-700, 2003.
23. F. Ercole, T. P. Davis, R. A. Evans, "Photo-responsive systems and biomaterials: photochromic polymers, light-triggered self-assembly, surface modification, fluorescence modulation and beyond", *Polym. Chem.* 1, 37-54, 2010.
24. J. L. Viovy, L. Monnerie, F. Merola, "Fluorescence anisotropy decay studies of local polymer dynamics in the melt. 1. Labeled polybutadiene", *Macromol.* 18, 1130-7, 1985.

25. B. Valeur, "Molecular fluorescence-principles and applications", Weinheim: WileyVCH, **2002**.
26. F. Ganachaud, A. Theretz, M. N. Erout, M. F. Llauro, C. Pichot, "Synthesis and characterization of bioreactive-end-group-containing azoinitiators and their use for preparing end-functionalized polyvinylpyrrolidone", *J. Appl. Polym. Sci.* 58, 1811-24, **1995**.
27. V. P. Torchilin, T. S. Levchenko, K. R. Whiteman, A. A. Yaroslavov, A. M. Tsatsakis, A. K. Rizos, et al., "Amphiphilic poly-N-vinylpyrrolidones: Synthesis, properties and liposome ssurface modification", *Biomater.* 22, 3035-44, **2001**.
28. K. Matyjaszewski, "Controlled/living radical polymerization: progress in ATRP, NMP, and RAFT", *ACS Symp Ser* 768, Washington, DC, **2000**.
29. M. H. Stenzel, T. P. Davis, A. G. Fane, "Honeycomb structured porous films prepared from carbohydrate based polymers synthesized via the RAFT process", *J. Mater. Chem.* 13, 2090-7, **2003**.
30. S. Perrier, P. Takolpuckdee, J. Westwood, D. M. Lewis, "Versatile chain transfer agents for reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization to synthesize functional polymeric architectures", *Macromol.* 37, 2709-17, **2004**.
31. A. Favier, B. De Lambert, M. T. Charreyre, "Toward new materials prepared via the RAFT process: from drug delivery to optoelectronics In: Barner-Kowollik C", *Handbook of RAFT Polymerization*, Weinheim: Wiley-VCH; 483-535, **2008**.
32. B. Le Droumaguet, J. Nicolas, "Recent advances in the design of bioconjugates from controlled/living radical polymerization", *Polym. Chem.* 1, 563-98, **2010**.
33. Y. Yamamoto, K. Yasugi, A. Harada, Y. Nagasaki, K. Kataoka, "Temperature-related change in the properties relevant to drug delivery of poly(ethylene glycol)-poly(D,L-lactide) block copolymeric micelles in aqueous milieu", *J. Controlled. Release.* 82, 359-71, **2002**.
34. P. Studer, V. Larras, G. Riess, "Amino end-functionalized poly(ethylene oxide)-block-poly(methylidene malonate 2.1.2) block copolymers: synthesis, characterization, and chemical modification for targeting purposes", *Eur. Polym. J.* 44, 1714-21, **2008**.
35. E. Harth, C. J. Hawker, W. Fan, R. M. Waymouth, "Chain end functionalization in nitroxide-mediated "Living" free radical polymerizations", *Macromol.* 34, 3856-62, **2001**.
36. G. O'Bryan, R. Braslau, "Terminal functionalization of polymers via single electron oxidation of N-alkoxyamines", *Macromol.* 39, 9010-7, **2006**.
37. P. Zhou, G. Q. Chen, H. Hong, F. S. Du, Z. C. Li, F. M. Li, "Synthesis of C-60-end-bonded polymers with designed molecular weights and narrow molecular weight distributions via atom transfer radical polymerization", *Macromol.* 33, 1948-54, **2000**.
38. M. Nakayama, T. Okano, "Polymer terminal group effects on properties of thermoresponsive polymeric micelles with controlled outer-shell chain lengths", *Biomacromol.* 6, 2320-7, **2005**.
39. C. W. Scales, A. J. Convertine, C. L. McCormick, "Fluorescent labeling of RAFT-generated poly(N-isopropylacrylamide) via a facile maleimide-thiol coupling reaction", *Biomacromol.* 7, 1389-92, **2006**.
40. S. Yamago, K. Iida, J. Yoshida, "Organotellurium compounds as novel initiators for controlled/living radical polymerizations. Synthesis of functionalized polystyrenes and end-group modifications", *J. Am. Chem. Soc.* 124, 2874-5, **2002**.
41. J. D. Tong, S. R. Ni, M. A. Winnik, "Synthesis of polyisoprene-bpolystyrene block copolymers bearing a fluorescent dye at the junction by the combination of living anionic polymerization and atom transfer radical polymerization", *Macromol.* 33, 1482-6, **2000**.
42. K. Prochazka, D. Kiserow, C. Ramireddy, Z. Tuzar, P. Munk, S. E. Webber, "Time-resolved fluorescence studies of the chain dynamics of naphthalene-labeled polystyrene-block-poly(methacrylic acid) micelles in aqueous media", *Macromol.* 25, 454-60, **1992**.
43. B. Moon, T. R. Hoyer, C. W. Macosko, "Anionic synthesis and detection of fluorescence-labeled polymers with a terminal anhydride group", *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* 38, 2177-85, **2000**.
44. D. H. Solomon, E. Rizzardo, P. Cacioli, "Polymerization process and polymers produced thereby", US 4581429, **1986**.
45. M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, "Narrow molecular-weight resins by a free-radical polymerization process", *Macromol.* 26, 2987-8, **1993**.
46. M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, "Metal-catalyzed living radical polymerization", *Chem. Rev.* 101, 3689-745, **2001**.
47. K. Matyjaszewski, J. H. Xia, "Atom transfer radical polymerization", *Chem. Rev.* 101, 2921-90, **2001**.
48. A. Favier, M. T. Charreyre, "Experimental requirements for an efficient control of free-radical polymerizations via the reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) process", *Macromol. Rapid. Commun.* 27, 653-92, **2006**.
49. A. Sudalai, S. Kanagasabapathy, B. C. Benicewicz, "Phosphorus pentasulfide: amild and versatile catalyst-reagent for the preparation of dithiocarboxylic esters", *Org. Lett.* 2, 3213-6, **2000**.
50. N. C. Zhou, L. D. Lu, X. L. Zhu, X. J. Yang, X. Wang, J. Zhu, et al., "Preparation and characterization of anthracene end-capped polystyrene via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization", *Polym. Bull.* 57, 491-8, **2006**.
51. D. Zhou, X. L. Zhu, J. Zhu, L. H. Hu, Z. P. Cheng, "Synthesis of well-defined carbazole group labelled polymer via RAFT polymerization and study on the optical properties. E-Polymers", 059, 1-12, **2006**.
52. D. Zhou, X. Zhu, J. Zhu, Z. P. Cheng, "Synthesis and characterization of fluorescence end-labeled polystyrene via reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization", *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* 46, 6198-205, **2008**.