

RAFT 聚合制备结构明确的荧光标识聚甲基丙烯酸甲酯*

张建华¹ 郭睿威^{2**} 戚桂村² 刘梅² 董岸杰^{1,2}

(天津大学¹材料学院 ²化工学院 天津 300072)

摘要 以铁氰化钾为氧化剂,通过 *N*-咪唑二硫代甲酸钠的水相氧化制备了高纯度的中间体二硫化双(*N*-咪唑硫代甲酰)(DTCD),DTCD 以晶体的形式从水中析出,提纯简单,性质稳定.通过 DTCD 与偶氮二异丁腈(AIBN)或偶氮二氰基戊酸(ACVA)的反应合成了2种性能优异的叔丁腈酯基 RAFT 试剂,*N*-咪唑二硫代甲酰异丁腈酯(CYCBD)和 *N*-咪唑二硫代甲酰氰基戊酸(CVCBD),新合成工艺的副反应和杂质被大量减少,最终产物的收率可达80%以上.以 CYCBD 和 CVCBD 为可逆加成断裂链转移(RAFT)试剂,研究了它们对甲基丙烯酸甲酯(MMA)RAFT 聚合的控制能力,结果表明 CYCBD 和 CVCBD 是性能优异的 RAFT 试剂,可以很好地用于制备结构明确、分子量分布窄的链末端咪唑标记的聚甲基丙烯酸甲酯(CPMMA),由它们所制得的 CPMMA 的 PDI 小于 1.2. 研究结果还表明 CYCBD 和 CVCBD 及由其合成的 CPMMA 在四氢呋喃(THF)溶液中具有显著的荧光特性,CPMMA 在 358 nm 处有很强的荧光发射峰,而且,在浓度范围为 0.1 ~ 20 μmol/L 的 THF 溶液中,CPMMA 的荧光发射强度与其浓度具有良好的线性关系.通过 CYCBD 和 CVCBD 可以方便地制备结构明确且具荧光标识的功能聚合物.

关键词 RAFT 聚合, RAFT 试剂, 咪唑, 偶氮化合物, 甲基丙烯酸甲酯, 荧光标识

RAFT 聚合可以制备分子量、分子量分布、结构、链长和链长分布可控的聚合物,以及星形、梳形和嵌段等各种具有复杂结构的聚合物,它保留了常规自由基聚合广泛的单体选择范围和温和的反应条件,适用于本体、溶液、乳液等多种聚合实施方法等众多优点,引起了人们越来越多的关注^[1-8]. RAFT 聚合机理是基于增长自由基与 RAFT 试剂的高活性加成、生成的中间体自由基的可逆裂解,以及裂解自由基的再引发和增长过程,正是这种增长自由基链与聚合物 RAFT 试剂间的可逆加成-断裂平衡赋予了聚合反应的可控制性和产物的窄分子量分布^[9].

RAFT 聚合成功实施的关键是必须制备合适的 RAFT 试剂,最常用的 RAFT 试剂是具有双硫酯结构的化合物(Z—C(=S)—S—R),其中 Z 基团起着活化 C=S 键的作用,其结构应能为 C=S 键提供电子以使 C=S 键上有较高的电子云密度,利于自由基的加成.Z 基团还应该使加成生成的自由基的电子云容易极化,表现出供电性,或提供离域体系,以提高所生成自由基的稳定性^[10]. R 基团作为离去基团应具有电子分散能力,即应能通过 *p*- π 共轭效应、 σ -*p* 超共轭效应或通过两种

效应降低生成自由基的能量.此外,生成的新自由基还应当具有重新引发单体聚合的能力^[11]. Z、R 基团的性质决定了 RAFT 试剂对自由基聚合的控制活性、聚合阻滞程度以及产物相对分子质量的分布.因此针对不同的单体,往往需要选择具有合适 Z 和 R 基团的 RAFT 试剂^[9,10]. 甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合增长链是一个非常稳定的叔碳自由基,在 MMA 的 RAFT 聚合中生成的中间体自由基中大分子链的离去非常困难,导致有效链转移反应的速率比较慢.因此,通过 RAFT 聚合制备结构明确窄分布的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)对 RAFT 试剂的结构具有最苛刻的要求,尤其是要求 R 基团必须具备很强的离去能力和再引发能力^[12,13]. 前期研究已表明叔丁腈基(—C(Alkyl)₂CN)具备最佳的再引发能力和较强的离去能力,R 基团为叔丁腈基的双硫酯化合物也是性能最为优异的 RAFT 试剂^[11],对 MMA 的 RAFT 聚合具有最好的控制能力^[13]. 尽管如此,目前该类 RAFT 试剂的制备工艺较为复杂,需要多步有机连续反应,而且多数双硫酯衍生物为高沸点的黏稠油状液体,分离纯化困难,这成为 MMA 类单体的 RAFT 聚合应用的瓶颈.

* 2009-06-30 收稿,2009-09-03 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: rrwguo@263.net

基于咪唑 N—H 的高反应活性及其共轭特性,本课题组及其他研究者对咪唑为 Z 基团的 RAFT 试剂的合成与应用进行了深入研究^[14-18],咪唑基双硫酯化合物对 RAFT 聚合具有优异的控制能力,而且,咪唑具有荧光特性,该类 RAFT 试剂可直接合成具有荧光的功能聚合物^[19,20]. 本研究通过一个非常简易的水相法合成了高纯度的二硫化双(*N*-咪唑硫代甲酰)(di(thiocarbazolyl) disulfide, DTCD),然后通过 DTCD 与相应的偶氮化合物制备了控制能力很强的叔丁腈基 RAFT 试剂,考察了它们对 MMA 的 RAFT 聚合的控制能力,并研究了该类 RAFT 试剂以及由它们合成的末端咪唑标记的 CPMMMA 的荧光特性.

1 实验部分

1.1 原料

甲基丙烯酸甲酯(MMA)分析纯试剂,经碱洗后减压蒸馏精制;咪唑、偶氮二异丁腈(AIBN)和偶氮二氰基戊酸(azobis(cyanovaleric acid), ACVA)经乙醇重结晶后使用;四氢呋喃(THF)在钠存在下常压蒸馏除去水与杂质;二硫化碳(CS₂)、金属钠、铁氰化钾、乙醇、无水乙醚和石油醚均为分析纯试剂,直接使用.

1.2 RAFT 试剂的合成和提纯

根据文献合成高纯度的 *N*-咪唑二硫代甲酸钠水溶液^[14],在 100 mL 反应瓶中加入咪唑(3.34 g, 0.02 mol)和 40 mL THF,加入切细的金属钠,保持整个反应过程金属钠过量,搅拌下回流反应直至没有气泡生成,随着反应进行,反应液逐渐变为深蓝色,反应约 4 h. 然后往该体系缓慢滴加二硫化碳(1.67 g, 0.022 mol),40℃ 下回流反应 3 h,溶液颜色变为暗红色,随后将制得的 *N*-咪唑二硫代甲酸钠的 THF 溶液先缓慢滴入 1 g 左右水以除去过量的钠后,然后减压除去大部分溶剂 THF,再将其倒入 100 mL 蒸馏水中并过滤,所得滤液用 100 mL 无水乙醚萃取洗涤,直至无水乙醚无色,得到 *N*-咪唑二硫代甲酸钠水溶液. 在制得 *N*-咪唑二硫代甲酸钠的水溶液中缓慢滴加 250 mL 的 0.1 mol/L 的铁氰化钾的水溶液,室温下激烈搅拌反应 2 h,反应过程中一直会产生大量的黄色固体沉淀 DTCD,过滤并水洗该沉淀,减压真空干燥后称取适量溶于 THF,然后加入过量的 AIBN,于 64℃ 下水浴中反应 40 h,然后减压除去大部分溶剂 THF 后倒入 100 mL 蒸馏水中,得到

黄色固体 *N*-咪唑二硫代甲酸异丁腈酯(2-cyanoprop-2-yl *N*-carbazolylcarbodithioate, CYCBD)粗产品,该产品经石油醚三次重结晶提纯,真空干燥得到 CYCBD,产率约为 85%. *N*-咪唑二硫代甲酸腈基戊酸(4-cyanovaleric acid *N*-carbazolylcarbodithioate, CVCBD)的合成与 CYCBD 的合成方法类似,在上述同样的反应条件下通过 DTCD 与 ACVA 反应制得,产率约为 82%.

1.3 MMA 的 RAFT 聚合

先精确称量 20 g (0.2 mol) 的 MMA 置于反应瓶中,然后按照单体、RAFT 试剂和引发剂三者摩尔比为 [MMA]:[RAFT]:[AIBN] = 2000:5:1 和 [MMA]:[RAFT]:[AIBN] = 2000:5:3,再分别精确地称取 RAFT 试剂和 AIBN,并置于上述反应瓶中,然后再向该反应瓶中加入 25 mL 甲苯作为溶剂,充分溶解混合后将反应体系通氮除氧后密封,置于 60℃ 水浴中进行聚合反应,反应至预定时间,用冰水冷却结束反应,将所得聚合物用石油醚沉析,真空干燥至恒重,并计算转化率.

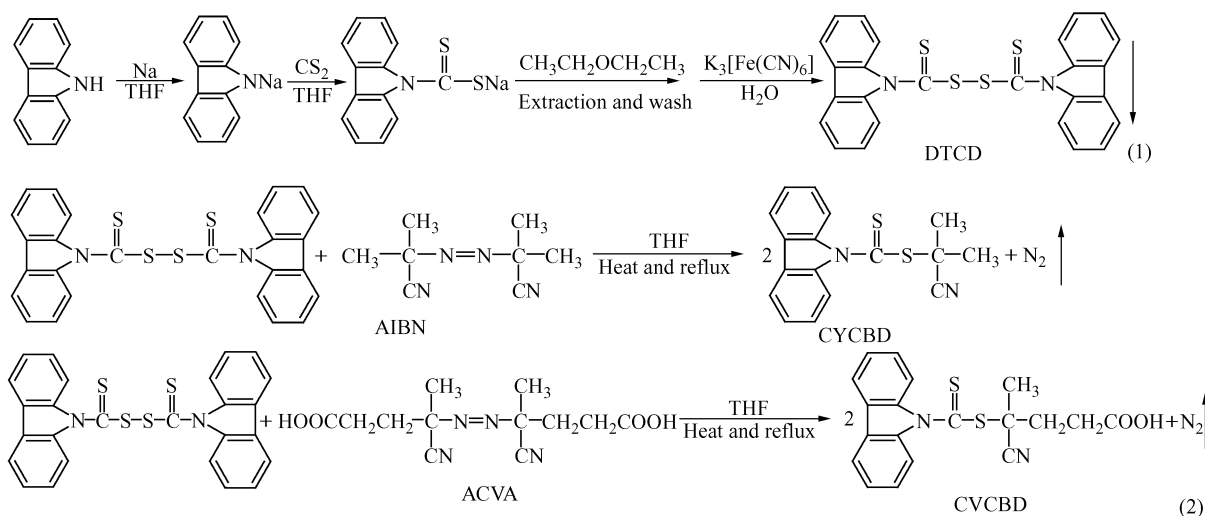
1.4 分析与测试

氢核磁共振谱(¹H-NMR)用 Varian Mercury Vx300H 核磁共振仪测定,氘代氯仿为溶剂,四甲基硅烷为内标. 质谱(mass spectrum, MS), ThermoFinnigan 公司 LCQ Advantage MAX 的 LC/MS,溶剂乙腈,电离源 ESI,正离子检测模式,氮气流速 20 mL/min,喷雾电压 4.5 kV,毛细管加热温度 200℃;红外光谱分析(IR)采用 KBr 压片法, BIO-RAD FTS3000 红外分光光度计常温下测定;聚合物的相对分子质量测定采用 Agilent 凝胶渗透色谱(GPC),THF 淋洗剂,流速 1.00 mL/min. 单分散聚苯乙烯为标样,测定所得聚合物的数均分子量 M_n 、重均分子量 M_w 、和分子量分布指数 $PDI = M_w/M_n$;荧光光谱分析采用 Varian Cary Eclipse 型荧光光谱仪,测定条件为扫描速度 600 nm/min,响应时间 6 s,激发狭缝宽度 5 nm,发射狭缝宽度 5 nm,溶剂为 THF,室温下测量.

2 结果与讨论

2.1 RAFT 试剂的合成和表征

咪唑基 RAFT 试剂 CYCBD 和 CVCBD 的合成主要反应如示意图 1 所示,首先咪唑与钠反应生成咪唑钠,再与 CS₂ 反应合成 *N*-咪唑二硫代甲酸钠,通过乙醚萃取水相中杂质可以除去未反应的咪唑以及咪唑原料中的有机杂质,得到高纯度的



N-咪唑二硫代甲酸钠的水溶液^[14];然后高纯度的 *N*-咪唑二硫代甲酸钠在水中被铁氰化钾的水溶液直接氧化生成中间体 DTCD,由于反应体系中只有 DTCD 不溶于水,随着反应进行,黄色 DTCD 晶体不断自动地从水溶液中沉淀出来;最后将 DTCD 与相应的偶氮化合物(AIBN 或 ACVA)反应即可制得高性能 RAFT 试剂 CYCBD 或 CVCBD. 前期研究中, R 基团为腈基(—C(Alkyl)₂CN)的高性能 RAFT 试剂一般都是通过在有机相中多步连续反应制备^[21,22],合成该类 RAFT 试剂必须先合成二硫化双(硫代甲酰)中间体(Z—C(=S)—S—S—C(=S)—Z),该类中间体是不稳定的,往往需要马上使用^[11],但是在传统的有机相中的多步连续反应无法分离提纯出该中间体,这导致合成工艺中副反应较多,最终产物的收率一般不到 50%,最终产物中杂质也较多,提纯分离也比较困难^[11,23]. 在本研究中通过一个简单的水相法制备了高纯度的中间体 DTCD,DTCD 从水中以晶体沉淀的形式生成,提纯简单,性质稳定. 通过上述方法合成的中间体杂质少,再与偶氮化合物反应可提高最终产物的纯度和收率,本方法最终产物的收率可达 80% 以上.

产物 DTCD、CYCBD 和 CVCBD 用¹H-NMR、IR 和 MS 进行了表征.

DTCD 的¹H-NMR 谱图见图 1, $\delta = 8.42 \sim 8.39$ (4H, d, 咪唑环上的 H), $\delta = 8.18 \sim 8.01$ (4H, d, 咪唑环上的 H), $\delta = 7.46 \sim 7.40$ (8H, m, 咪唑环上的 H). 在 DTCD 的 IR 谱图中(图

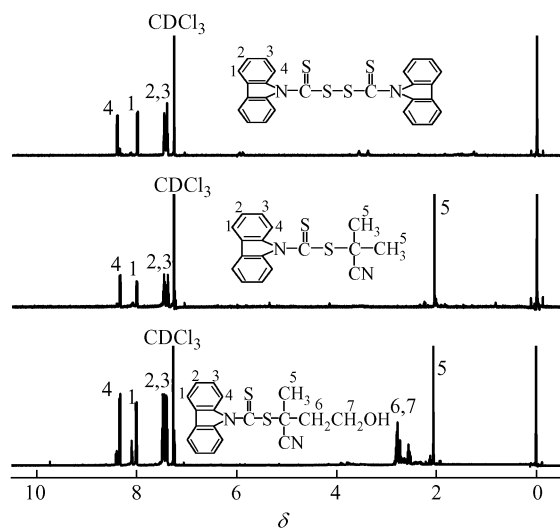


Fig. 1 ¹H-NMR spectra of DTCD, CYCBD and CVCBD

2), 3055 cm^{-1} 处的弱吸收峰是咪唑基团中环上的 C—H 键的伸缩振动, 1041 cm^{-1} 处的吸收峰是 —C=S 双键的伸缩振动. DTCD 的 MS 谱图中 $M/Z = 485$ 的离子峰为 DTCD 分子加上一个质子后的离子峰, $M/Z = 486$ 的离子峰分别是 DTCD 同位素的离子峰. $M/Z = 244$ 对应于 DTCD 中 S—S 断裂形成的碎片, $M/Z = 210$ 对应于 DTCD 中 S—S 断裂后形成的碎片中 C—S 断裂形成的离子峰, $M/Z = 167.2$ 的离子峰是 N—C 键断裂形成的离子峰.

CYCBD 的¹H-NMR 谱图见图 1, $\delta = 8.34 \sim 8.31$ (2H, d, 咪唑环上的 H), $\delta = 8.01 \sim 7.98$ (2H, d, 咪唑环上的 H), $\delta = 7.48 \sim 7.28$ (4H, m, 咪唑环上的 H), $\delta = 2.031$ (6H, s, 异丁腈

基)上甲基的氢). 在 CYCBD 的 IR 谱图中, 3055 cm^{-1} 处的吸收峰是咪唑环上的 $=\text{C}-\text{H}$ 键的伸缩振动, 2924 cm^{-1} 处的吸收峰是异丁腈基甲基上的 $-\text{C}-\text{H}$ 键的伸缩振动, 2229 cm^{-1} 处的吸收峰是 $-\text{CN}$ 三键的伸缩振动, 1039 cm^{-1} 处的吸收峰是 $-\text{C}=\text{S}$ 双键的伸缩振动. CYCBD 的 MS 谱图见图 3, CYCBD 的 MS 谱图中, $M/Z = 311.1$ 的离子峰是 CYCBD 加上一个质子形成的离子峰, 质量数 310, 与 CYCBD 的理论分子量相同. $M/Z = 312.1$ 、 313.1 是 CYCBD 的同位素化合物形成的离子峰. $M/Z = 210.3$ 的离子峰是 $\text{C}-\text{S}$ 键断裂形成的离子峰, $M/Z = 167.2$ 的离子峰是 $\text{N}-\text{C}$ 键断裂形成的离子峰, 208.2 的离子峰是 $\text{C}-\text{C}$ 键断裂失去两个甲基形成的离子峰, 235.1 的离子峰是失去 $-(\text{C}=\text{S})-\text{S}-$ 形成的离子峰.

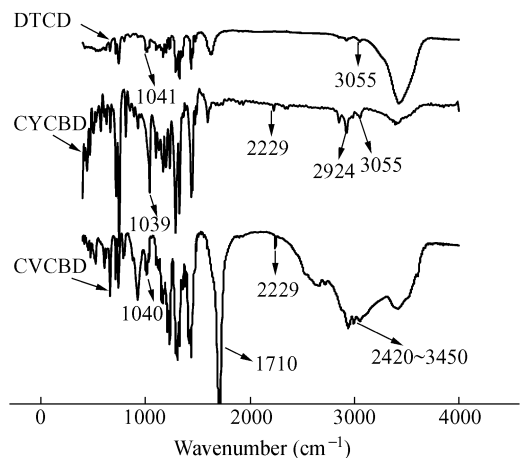


Fig. 2 IR spectra of DTCD, CYCBD and CVCBD

CVCBD 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图见图 1, $\delta = 8.42 \sim 8.39$ (2H, d, 咪唑环上的 H), $\delta = 8.18 \sim 8.01$ (2H, d, 咪唑环上的 H), $\delta = 7.46 \sim 7.40$ (4H, m, 咪唑环上的 H). 在 CVCBD 的 IR 谱图中, $3450 \sim 2420\text{ cm}^{-1}$ 的宽峰是 $\text{CO}-\text{O}-\text{H}$ 的特征吸收峰, 2234 cm^{-1} 处的吸收峰是 $-\text{CN}$ 三键的伸缩振动, 1710 cm^{-1} 处的吸收峰是 $-\text{C}=\text{O}$ 双键的伸缩振动, 1040 cm^{-1} 处的吸收峰是 $-\text{C}=\text{S}$ 双键的伸缩振动. CVCBD 的 MS 谱图中 $M/Z = 369.1$ 的离子峰为 CVCBD 分子加上一个质子后的离子峰, $M/Z = 370.1$ 和 371.1 的离子峰分别是 CVCBD 同位素的离子峰. $M/Z = 352.1$ 对应于 CVCBD 脱掉羟基 ($-\text{OH}$) 后的碎片, $M/Z = 258$ 对应于 CVCBD 同时脱掉丙酸 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) 和氰基 ($-\text{CN}$) 后形成的离子峰, $M/Z = 244$ 对应于 CVCBD 脱掉氰基戊酸 ($-\text{C}(\text{CN})(\text{CH}_3)-$

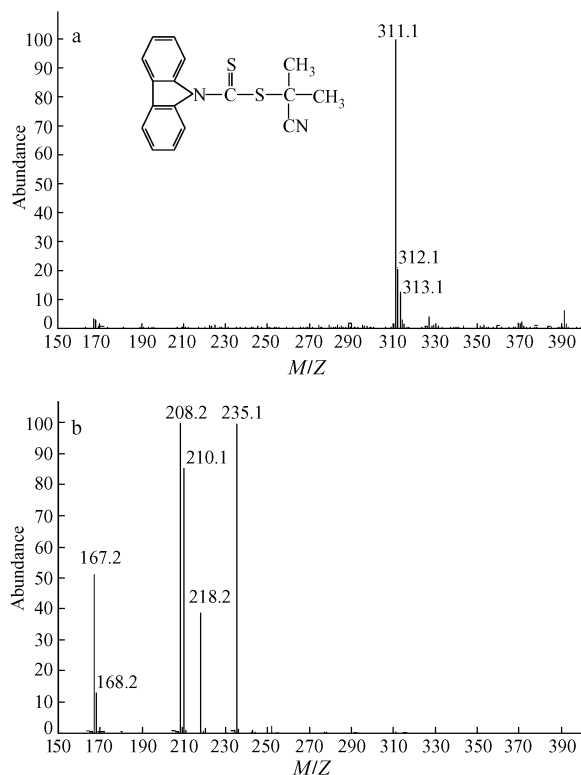


Fig. 3 MS-1 (a) and MS-2 (b) spectra of CYCBD

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) 后的碎片, $M/Z = 210$ 对应于 CVCBD 中 $\text{C}-\text{S}$ 键断裂形成的离子峰, $M/Z = 167.2$ 的离子峰是 $\text{N}-\text{C}$ 键断裂形成的离子峰.

2.2 MMA 的 RAFT 聚合

表 1 给出 60°C 下, 以 AIBN 为引发剂, 甲苯为溶剂, MMA 和 RAFT 试剂 CYCBD 或 CVCBD 在不同配比下聚合产物的相对分子量及分布.

从表 1 可以看出, CYCBD 和 CVCBD 对 MMA 的 RAFT 聚合具有非常优异的控制能力, 绝大多数 CPMMA 的 PDI 一般都小于 1.2, 这进一步证实了 R 基团为腈基 ($-\text{C}(\text{Alkyl})_2\text{CN}$) 的 RAFT 试剂对 MMA 的 RAFT 聚合具有优异的控制能力. 此外, 从表 1 还可以看出引发剂 AIBN 浓度的变化对 CYCBD 和 CVCBD 的调控能力影响不大, CPMMA 的 PDI 没有显著的改变. 引发剂浓度的增大对 RAFT 聚合的影响主要是增加不具有可控性的自由基双基终止, 而自由基双基终止产生的大分子链对聚合物分子量分布的影响较大. 由于 CYCBD 和 CVCBD 中 R 基团 ($-\text{C}(\text{Alkyl})_2\text{CN}$) 具备很强的再引发能力和离去能力, 这能减少自由基双基终止的产生, 降低 CPMMA 的分子量分布. 图 4 为 CYCBD 存在下, MMA 的 RAFT 聚合不同时间所得 CPMMA 的 GPC 曲线, CPMMA 的分子

量随反应时间的增加而增大,而且分子量分布呈单峰形式,这说明该聚合反应具有很好的控制活性.图5为 CYCBD 和 CVCBD 存在下,CPMMA 的分子量和转化率之间的关系曲线,由图可知 CPMMA 的分子量随着转化率的升高而增大,分子量和转化率之间存在明显的线性关系.综上所述

述,CYCBD 和 CVCBD 是性能优异的 RAFT 试剂,它们对 MMA 的 RAFT 聚合具有明显的控制能力,它们存在下,MMA 的聚合体现出明显的活性特征,制备的 CPMMA 具有非常窄的分子量分布 ($PDI < 1.2$).

Table 1 RAFT polymerization of MMA in the presence of RAFT agents

RAFT agent	[MMA]:[RAFT]:[AIBN]	Time (h)	Conversion (%)	M_n	M_w	PDI
CYCBD	2000:5:1	1	12.79	5200	6600	1.28
	2000:5:1	4	36.95	14300	17200	1.20
	2000:5:1	8	67.20	26100	30100	1.15
	2000:5:1	10	96.95	38100	44577	1.17
	2000:5:3	1	17.33	6900	8700	1.26
CVCBD	2000:5:3	4	71.60	28900	34400	1.19
	2000:5:1	1	10.12	4100	4700	1.15
	2000:5:1	4	34.40	13600	15100	1.11
	2000:5:1	8	81.64	32100	34900	1.09
	2000:5:3	1	20.58	8300	9800	1.18
	2000:5:3	4	72.77	29700	34200	1.15

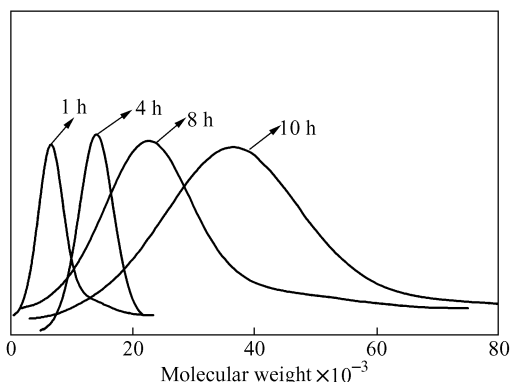


Fig. 4 GPC curves of CPMMA in the presence of CYCBD at different polymerization times

[MMA]:[CYCBD]:[AIBN] = 2000:5:1

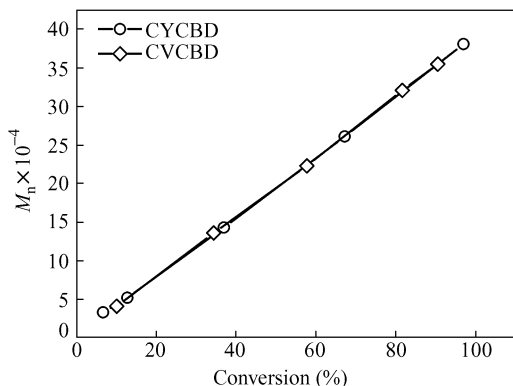


Fig. 5 Relationship between M_n of CPMMA and conversion in the presence of RAFT agents

[MMA]:[RAFT]:[AIBN] = 2000:5:1

2.3 CYCBD 及其合成的 CPMMA 的荧光性能

荧光标识可赋予聚合物特殊的荧光功能,广泛用于分析化学、生物化学和细胞生物学以及聚合物的痕量检测等各个方面^[24~26].考虑到咪唑类化合物的强荧光性能,本文考察了 CYCBD 以及由它合成的 CPMMA 在 THF 中的荧光特性. CYCBD 的荧光激发光谱和荧光发射光谱见图 6(A).

由图 6(A)可知, CYCBD 在 358 nm 波长发射下,在 294、336 nm 处有很强的荧光激发峰,而在 336 nm 波长激发下,在 343 和 358 nm 处有很强的荧光发射峰.图 6(B)给出由 CYCBD 所合成的 CPMMA 的荧光发射谱图,由图可知,CPMMA

在 358 nm 波长发射下,在 294、325 和 336 nm 处有很强的荧光激发峰,而在 336 nm 波长激发下,在 343 nm 和 358 nm 处有很强的荧光发射峰,这与 CYCBD 的荧光发射谱相近,这是因为 CYCBD 合成的 CPMMA 的链端含有咪唑基,该聚合物保留了咪唑基的荧光发射能力.因此,咪唑基 RAFT 试剂可以用来简便地合成荧光标识聚合物.由图 7 可知,对于 CYCBD 来说,在浓度为 3 ~ 40 $\mu\text{mol/L}$ 的浓度范围内,CYCBD 在 336 nm 激发、358 nm 处的荧光发射强度与它的摩尔浓度具有很好的线性关系,由标准曲线回归得 $S = 21.06c + 117.13$, $R^2 = 1$,式中 S 为荧光强度; c 为 CYCBD 溶液的浓度 ($\mu\text{mol/L}$).对于 $M_n \approx 5.2 \times$

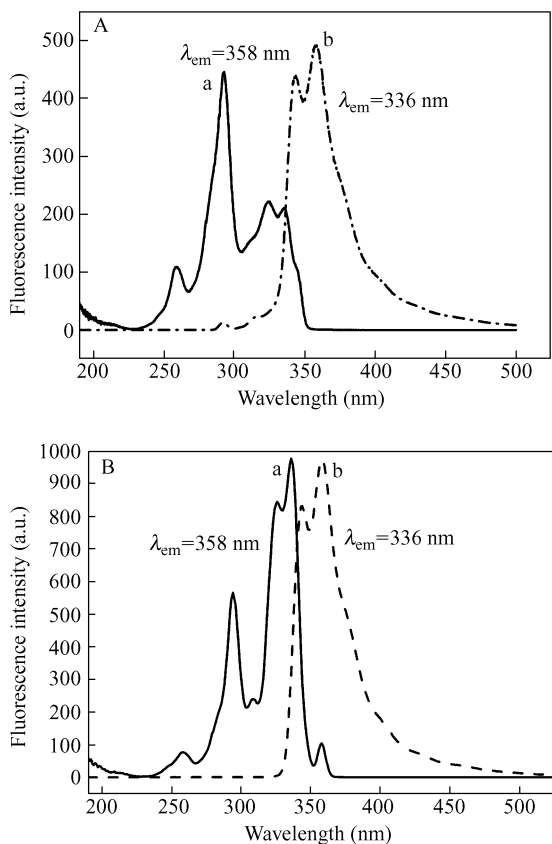


Fig. 6 Fluorescence spectra of CYCBD (A) and CPMMA (B) prepared from CYCBD

A) Fluorescence excitation spectra (a) and emission spectra (b) of CYCBD in THF; B) Fluorescence excitation spectra (a) and emission spectra (b) of CPMMA in THF

10^3 的 CPMMA, 在浓度为 $0.1 \sim 20 \mu\text{mol/L}$ 的浓度范围内, 由 CYCBD 合成的 CPMMA 在 336 nm 激发 358 nm 处的荧光发射强度与 CPMMA 的浓度具有很好的线性关系, 由标准曲线回归得 $S = 16.71c + 109.26$, $R^2 = 0.9999$, 式中 s 为荧光强度; c 为 CPMMA 溶液的浓度 ($\mu\text{mol/L}$). 本研究也考察了 CVCBD 的荧光特性, CVCBD 及由其合成的 CPMMA 的荧光特性与 CYCBD 类似. 由此可见, CYCBD 和 CVCBD 可以被用来合成具有特殊结构的荧光标识聚合物, 可以用于特定聚合物的痕量浓度检测及聚合物行为的研究.

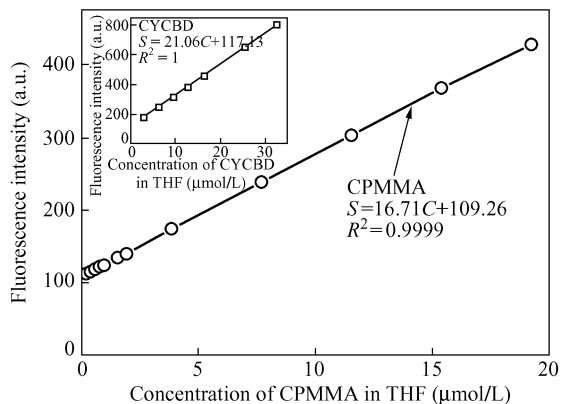


Fig. 7 Relationship between fluorescence intensity and concentration of CPMMA ($M_n \approx 5.2 \times 10^3$) in THF at $\lambda_{\text{ex}} = 336 \text{ nm}$ and $\lambda_{\text{em}} = 358 \text{ nm}$

3 结论

本研究以吡唑为主要原料, 以铁氰化钾为氧化剂, 通过一个简单的水相法制备了高纯度的中间体 DTCD, DTCD 以晶体沉淀的形式生成, 提纯简单, 性质稳定. 然后通过 DTCD 与偶氮化合物的反应合成了两种高活性的腈基 RAFT 试剂 CYCBD 和 CVCBD, 在新的合成工艺中, 副反应和杂质大量减少, 最终产物的收率可达 80% 以上. 以 CYCBD 和 CVCBD 为 RAFT 试剂, 研究了它们对 MMA 的 RAFT 聚合的控制能力, 结果表明 CYCBD 和 CVCBD 是性能优异的 RAFT 试剂, 能很好地用于制备结构明确、分子量分布窄的、链末端吡唑标记的 CPMMA, 由它们所制得的 CPMMA 的 $\text{PDI} < 1.2$. 研究结果还表明 CYCBD 和 CVCBD 及其合成的 CPMMA 具有显著的荧光特性, CPMMA 在 358 nm 处有很强的荧光发射强度, 而且, 在浓度为 $0.1 \sim 20 \mu\text{mol/L}$ 的范围内, CPMMA 的荧光发射强度与其浓度具有良好的线性关系. 综上所述, CYCBD 和 CVCBD 不仅是一种性能优异的 RAFT 试剂, 而且可以方便地用于制备荧光标识的功能聚合物.

REFERENCES

- 1 Moad G, Rizzardo E, Thang S H. *Acc Chem Res*, 2008, 41 (9): 1133 ~ 1142
- 2 Zheng Genhua(郑根华), Pan Caiyuan(潘才元). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2005, (5): 664 ~ 668
- 3 Yang Lei(杨雷), Luo Yingwu(罗英武), Li Bogeng(李伯耿). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (3): 462 ~ 464
- 4 Zhu Mingqiang(朱明强), Wei Liuhe(魏柳荷), Zhou Peng(周鹏), Du Fusheng(杜福胜), Li Zichen(李子臣), Li Fumian(李福绵). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (3): 415 ~ 417
- 5 Wang Q, Li Y X, Hong J, Fan Z Q. *Chinese J Polym Sci*, 2006, 24(6): 593 ~ 598
- 6 Li Deling(李德玲), Luo Yingwu(罗英武), Zhang Bingzi(张冰姿), Li Bogeng(李伯耿), Zhu Shiping(朱世平). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2007, (8): 699 ~ 704
- 7 Zhou Qi(周奇), Luo Yingwu(罗英武). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2008, (1): 27 ~ 31
- 8 Liu Chunhua(刘春华), Pan Caiyuan(潘才元). *Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2008, 29(2): 404 ~ 408
- 9 Chiefari J, Chong Y K, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le T P T, Mayadunne R T A, Meijs G F, Moad C L, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. *Macromolecules*, 1998, 31(16): 5559 ~ 5562
- 10 Chiefari J, Mayadunne R T A, Moad C L, Moad G, Rizzardo E, Postma A, Skidmore M A, Thang S H. *Macromolecules*, 2003, 36(7): 2273 ~ 2283
- 11 Chong Y K, Krstina J, Le T P T, Moad G, Postma A, Rizzardo E, Thang S H. *Macromolecules*, 2003, 36(7): 2256 ~ 2272
- 12 Zhang Xiaojuan(张肖娟), Gao Jing(高静), Luo Yingwu(罗英武), Li Bogeng(李伯耿). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2008, (1): 83 ~ 87
- 13 Benaglia M, Rizzardo E, Alberti A, Guerra M. *Macromolecules*, 2005, 38(8): 3129 ~ 3140
- 14 Zhang J H, Dong A J, Cao T Y, Guo R W. *Eur Polym J*, 2008, 44: 1071 ~ 1080
- 15 Guo Ruiwei(郭睿威), Zhang Jianhua(张建华), Zhao Zongfeng(赵宗峰), Dong Anjie(董岸杰). *J Tianjin University(天津大学学报)*, 2007, 40(8): 906 ~ 910
- 16 Hua D B, Zhang J X, Bai R K, Lu W Q, Pan C Y. *Macromol Chem Phys*, 2004, 205: 1125 ~ 1130
- 17 Zhou D, Zhu X L, Zhu J, Yin H S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2005, 43: 4849 ~ 4856
- 18 Hua D B, Wei S, Bai R K, Lu W Q, Pan C Y. *Eur Polym J*, 2008, 41: 1674 ~ 1680
- 19 Wang S M, Cheng Z P, Zhu J, Zhang Z B, Zhu X L. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2007, 45: 5318 ~ 5328
- 20 Zhang Jianhua(张建华), Guo Ruiwei(郭睿威), Li Bin(李彬), Dong Anjie(董岸杰). *Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2009, 30(8): 1668 ~ 1673
- 21 Moad G, Chong Y K, Postma A, Rizzardo E, Thang S H. *Polymer*, 2005, 46: 8458 ~ 8468
- 22 Mitsukami, Y, Donovan M S, Lowe A B, McCormick C L. *Macromolecules*, 2001, 34(7): 2248 ~ 2256
- 23 Thang S H, Chong Y K, Mayadunne R T A, Moad G, Rizzardo E. *Tetrahedron Lett*, 1999, 40: 2435 ~ 2438
- 24 Martínez-Múñez R, Sancenón F. *Chem Rev*, 2003, 103(11): 4419 ~ 4476
- 25 Ji Xin(纪欣), Zhang Weiguang(章伟光), Fan Jun(范军), Zhong Yun(钟昀). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2005, (1): 98 ~ 101
- 26 Yang Zhen(杨珍), Lu Jianmei(路建美). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2008, (9): 838 ~ 842

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF WELL-DEFINED AND FLUORESCENCE-LABELLED POLY(METHYL METHACRYLATE) BY RAFT POLYMERIZATION

ZHANG Jianhua¹, GUO Ruiwei², QI Guicun², LIU Mei², DONG Anjie^{1,2}

(¹ School of Materials Science and Engineering, ² School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract In order to synthesize cyanic RAFT agents for RAFT polymerization of methyl methacrylate (MMA), an improved aqueous phase method was developed to prepare di(thiocarbazolyl) disulfide (DTCD) with carbazole as main material and potassium ferrocyanide as oxidant. Compared with the traditional oil-phase method, the expected high purity DTCD was obtained in the form of crystal that was precipitated and separated from the aqueous solution. Then, 2-cyanoprop-2-yl *N*-carbazolylcarbodithioate (CYCBD) and 4-cyanovaleric acid *N*-carbazolylcarbodithioate (CVCBD) were synthesized based on a substitution reaction between DTCD and azobisisobutyronitrile (AIBN) or azobis(cyanovaleric acid) (ACVA). The activities of CYCBD and CVCBD as RAFT agents for the polymerizations of MMA were determined, and the results showed that both of the RAFT agents were of significant activity in the RAFT polymerization of MMA and molecular weight distribution of fluorescence-labelled poly(methyl methacrylate) (CPMMA) prepared by CYCBD or CVCBD is less than 1.2. The fluorescence characteristics of CYCBD and CVCBD as well as CPMMA prepared by CYCBD or CVCBD were also studied. The results showed that all of them exhibited significant fluorescence in tetrahydrofuran (THF) solution. Moreover, CPMMA prepared by CYCBD or CVCBD possesses obvious fluorescence emission at a wavelength of 358 nm, and there is a good linear relationship between fluorescence intensity and concentration of CPMMA when the concentration of CPMMA is in the range of 0.1 ~ 20 $\mu\text{mol/L}$. In a word, CYCBD and CVCBD as RAFT agents possess good control ability and can be used to synthesize fluorescence-labelled polymers with well-defined structure.

Keywords RAFT polymerization, RAFT agent, Carbazole, Azo-compound, Methyl methacrylate, Fluorescence-labelled