

วัสดุพอลิเมอร์จากเทคนิคพอลิเมอร์ไรเซชันแบบแรดิคัลชนิดมีการย้ายอะตอม

ปราณี ชุมสำโรง^{1*}

Chumsamrong, P.^{1*}(2004). Polymeric Materials by Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). Suranaree J. Sci. Technol. 11:166-178.

Received: Feb 20, 2004; Revised: Jun 11, 2004; Accepted: Jun 11, 2004

Abstract

Atom transfer radical polymerization (ATRP) is one of the most effective methods to polymerize a variety of monomers in a living fashion, yielding polymers with predetermined molecular weight and narrow molecular weight distributions and with well-defined structure. Moreover, because of its radical nature, ATRP is tolerant to many functionalities in monomers leading to polymer with functionalities along the chains. Therefore, ATRP technique is recently applied to develop various polymers, which is suitable for different applications. This review article describes the fundamental of ATRP and provides examples of polymeric materials synthesized successfully by ATRP.

Keywords: Atom transfer radical polymerization, block copolymers, graft copolymers, functional polymers

บทคัดย่อ

เทคนิคพอลิเมอร์ไรเซชันแบบแรดิคัลชนิดมีการย้ายอะตอม (atom transfer radical polymerization, ATRP) จัดเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดเทคนิคหนึ่งสำหรับการสังเคราะห์พอลิเมอร์จากมอนอเมอร์หลายชนิด เทคนิค ATRP มีลักษณะเสมือนเป็นลิฟวิ่งพอลิเมอร์ไรเซชัน (living polymerization) ทำให้พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีน้ำหนักโมเลกุลตามการคาดคะเน (predetermined molecular weight) การกระจายน้ำหนักโมเลกุลแคบ และมีโครงสร้างแน่นอนตามต้องการ (well-defined structure) นอกจากนี้เนื่องจากการริเริ่มปฏิกิริยา (initiation) ของเทคนิค ATRP เป็นแบบแรดิคัลทำให้ไม่ไวต่อมอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชัน จึงสามารถใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันบนสายโซ่ (functional polymers) ได้อีกด้วย ดังนั้นในปัจจุบันจึงมีการใช้เทคนิค ATRP สำหรับพัฒนาพอลิเมอร์หลากหลายชนิดซึ่งมีความเหมาะสมกับการนำไปใช้ประโยชน์ในด้านที่แตกต่างกันออกไป บทความปริทรรศน์นี้อธิบายถึงหลักพื้นฐานของเทคนิค ATRP รวมทั้งแสดงตัวอย่างของวัสดุพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิค ATRP

¹ อาจารย์ สาขาวิศวกรรมพอลิเมอร์ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา 30000 โทรศัพท์ 0-4422-4438 โทรสาร 0-4422-4220 E-mail: pthongnoi@ccs.sut.ac.th

* ผู้เขียนที่ให้การติดต่อ

บทนำ

พอลิเมอร์ไรเซชันแบบแรดิคัล (radical polymerization) เป็นวิธีที่นิยมสำหรับการผลิตวัสดุพอลิเมอร์ในทางอุตสาหกรรม (Matyjaszewski, 1996; Shen *et al.*, 2000) ทั้งนี้เนื่องจากมีข้อดีกว่าเทคนิคอื่นหลายประการ ได้แก่ สามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันกับไวนิลมอนอเมอร์หลายชนิด สำหรับการเกิดปฏิกิริยาต้องการเพียงการปราศจากออกซิเจน ทนต่อความชื้นและสิ่งปนเปื้อนอื่น ๆ ได้ดี ปฏิกิริยาเกิดในช่วงอุณหภูมิที่ทำให้สะดวก คือ อยู่ในช่วง 0 - 100 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามพอลิเมอร์ไรเซชันแบบแรดิคัลมีข้อด้อยเรื่องการควบคุมน้ำหนักโมเลกุล พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีการกระจายน้ำหนักโมเลกุลกว้างและไม่สามารถกำหนดโครงสร้างที่แน่นอนของสายโซ่พอลิเมอร์

การผลิตพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างแน่นอนตามต้องการ เช่น บล็อกและกราฟท์โคพอลิเมอร์ (block and graft copolymers) พอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชัน รวมทั้งพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลตามการคาดคะเนและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลแคบจะใช้เทคนิคพอลิเมอร์ไรเซชันแบบไอออนิก (ionic polymerization) (Szwarc and Beylen, 1993; Hsieh and Quirk, 1996) อย่างไรก็ตาม พอลิเมอร์ไรเซชันแบบไอออนิกต้องทำที่อุณหภูมิต่ำมากและสถานะสำหรับการเกิดปฏิกิริยาต้องปราศจากความชื้น นอกจากนี้มอนอเมอร์ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบนี้ได้มีจำนวนน้อย และการใช้มอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันอาจทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่ต้องการ

วิธีสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่ค่อนข้างใหม่ซึ่งใช้สำหรับสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างแน่นอน พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลตามการคาดคะเนและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลแคบ รวมทั้งพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชัน คือ เทคนิคพอลิเมอร์ไรเซชันแบบแรดิคัลชนิดมีการควบคุม (controlled radical polymerization, CRP) (Matyjaszewski, 1996; Shipp *et al.*, 1998) หลักพื้นฐานของเทคนิคนี้ คือ ควบคุม

ขั้นริเริ่มปฏิกิริยา (initiation) ให้เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว เพื่อให้ความเข้มข้นของสายโซ่พอลิเมอร์ที่กำลังเติบโต (growing chains) คงที่และป้องกันไม่ให้สายโซ่พอลิเมอร์ที่กำลังเติบโตหยุดเติบโตโดยให้แรดิคัลที่ปลายสายโซ่เกิดปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ (reversible reaction) กับสารที่ทำหน้าที่เป็นแคปปิงเอเจนต์ (capping agent) เช่น อะตอมฮาโลเจน (halogen atom) และไนโตรออกไซด์แรดิคัล (nitroxide radical) เป็นต้น (Matyjaszewski, 1996; Shipp *et al.*, 1998; Greszta *et al.*, 1994) การควบคุมดังกล่าวมีผลให้เทคนิค CRP มีลักษณะเสมือนเป็นลิฟวิ่งพอลิเมอร์ไรเซชัน

พอลิเมอร์ไรเซชันแบบแรดิคัลชนิดมีการย้ายอะตอม (ATRP) เป็นรูปแบบหนึ่งของเทคนิค CRP ซึ่งเสนอโดย Matyjaszewski (Wang and Matyjaszewski, 1995a, 1995b; Gaynor *et al.*, 1996) และ Sawamoto (Kato *et al.*, 1995) แคปปิงเอเจนต์สำหรับเทคนิคนี้คือ อะตอมฮาโลเจน ATRP เป็นเทคนิคที่ควบคุมการเติมหมู่ฟังก์ชันได้ดี ใช้ได้กับมอนอเมอร์หลายชนิด เช่น สไตรีน (Wang and Matyjaszewski, 1995b; Matyjaszewski *et al.*, 1997) อะคริเลต (Davis *et al.*, 1999) และเมทาคริเลต (Haddleton *et al.*, 1997) พอลิเมอร์ที่ได้จากเทคนิคนี้มีการกระจายน้ำหนักโมเลกุลแคบ (Wang *et al.*, 1999a) นอกจากนี้ยังเป็นเทคนิคที่ทนต่อความชื้นและสิ่งปนเปื้อนอื่น ๆ ได้ดีกว่าพอลิเมอร์ไรเซชันแบบไอออนิก และโดยทั่วไปอุณหภูมิสำหรับการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 80 - 120 องศาเซลเซียส (Zhang *et al.*, 1999) เทคนิค ATRP จึงเป็นที่นิยมศึกษากันอย่างกว้างขวางและใช้เป็นแนวทางสำหรับพัฒนาวัสดุพอลิเมอร์ชนิดใหม่ ๆ จากมอนอเมอร์ที่มีอยู่

หลักพื้นฐานของเทคนิค ATRP

เทคนิค ATRP ใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทอัลคิลเฮไลด์ (RX) และมีสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

($M_t^z L_m$; L_m = ลิแกนด์) ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาเริ่มจากโลหะทรานซิชัน (M_t^z เช่น Fe^{2+} , Cu^{2+}) ซึ่งเป็นศูนย์กลางของสารประกอบเชิงซ้อนและอยู่ในสถานะที่มีค่าออกซิเดชันต่ำไปตั้งอะตอมฮาโลเจน (X) จากอัลคิลเฮไลด์ได้เป็นหมู่ออกซิไดซ์ที่โลหะทรานซิชันมีค่าออกซิเดชันสูงขึ้น ($XM_t^{z+1}L_m$) กับแรดิคัลที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ($R^\bullet$) แรดิคัล $R^\bullet$ สามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์เชนกับมอนอเมอร์หรือทำปฏิกิริยากับอะตอมฮาโลเจนที่มีพันธะอยู่กับโลหะทรานซิชันได้เป็นหมู่ที่ไม่ว่องไวแต่พร้อมจะเกิดปฏิกิริยา (dormant species, RX) และโลหะที่มีค่าออกซิเดชันต่ำอีกครั้ง (รูปที่ 1 ขั้นเริ่มปฏิกิริยา) สำหรับขั้นแผ่ขยายสายโซ่ (propagation) จะคล้ายกับขั้นเริ่มปฏิกิริยาโดยกระบวนการที่เกิดขึ้นเกี่ยวข้องกับความสัมพันธ์ระหว่างการเกิดหมู่ที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ($P_n^\bullet$) และหมู่ที่ไม่ว่องไวแต่พร้อมจะเกิดปฏิกิริยา (P_nX) (รูปที่ 1 ขั้นแผ่ขยายสายโซ่) (Davis *et al.*, 1999; Coessens *et al.*, 2001) กระบวนการดังกล่าวนี้เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและความสมดุลของปฏิกิริยาจะถูกควบคุมให้ก่อนไปทางด้านที่เป็นหมู่ที่ไม่ว่องไวแต่พร้อมจะเกิดปฏิกิริยาหรือควบคุมให้อัตราการเกิดเป็นหมู่ที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามีค่าน้อยกว่าอัตราการเกิดเป็นหมู่ที่ไม่ว่องไวแต่พร้อมจะเกิดปฏิกิริยา ($k_a^0 < k_d^0$ และ $k_a < k_d$) เพื่อทำให้ความเข้มข้นของแรดิคัลต่ำมาก ๆ ซึ่งมีผลให้ การหยุดปฏิกิริยาการเติบโตของสายโซ่พอลิเมอร์แบบสองโมเลกุล (bimolecular termination) เกิดขึ้นได้ยาก

การควบคุมความสัมพันธ์ของปฏิกิริยาในรูปที่ 1 ให้ไปทางด้านที่มีกลุ่มที่ไม่ว่องไวแต่พร้อมจะเกิดปฏิกิริยามากกว่าแรดิคัลทำได้โดยควบคุมความเข้มข้นของหมู่ $XM_t^{z+1}L_m$ ในระบบให้เข้มข้นมาก ๆ และเลือกใช้หมู่ $XM_t^{z+1}L_m$ ที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาสูง เช่น ใช้สารประกอบเชิงซ้อนของโคบอลต์ (II) กับลิแกนด์ชนิด 2, 2'-ไบไพรีดิน (2, 2'-bipyridine) หรือ เพนตามีทิลไดเอทีลีนไตรเอมีน (pentamethyldiethylenetriamine) และ

เลือกใช้มอนอเมอร์ที่มีอัตราการแผ่ขยายสายโซ่ช้า เช่น สไตรีน (Matyjaszewski, 2003)

วัสดุพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์โดยเทคนิค ATRP

เทคนิค ATRP เป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดวิธีหนึ่งที่สามารถใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างซับซ้อน (Matyjaszewski *et al.*, 1999) พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างแน่นอน (Jankova *et al.*, 1998) และพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ตำแหน่งต่าง ๆ ของสายโซ่ (Coessens *et al.*, 2001) วัสดุพอลิเมอร์ที่จะกล่าวถึงต่อไปนี้เป็นพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิค ATRP ซึ่งบางชนิดอาจมีการสังเคราะห์มาก่อนด้วยเทคนิคอื่นแต่สถานะที่ใช้ในการทดลองยุ่งยากมากกว่าเทคนิค ATRP

พอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชัน

พอลิเมอร์ที่มีหมู่ที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาหรือหมู่ฟังก์ชันอยู่บนสายโซ่จัดเป็นพอลิเมอร์ที่ได้รับความสนใจมากเนื่องจากสามารถเกิดปฏิกิริยากับมอนอเมอร์หรือสารชนิดอื่น ๆ ต่อไปได้ เช่น พอลิเมอร์ที่มีอะตอมฮาโลเจนอยู่ตรงปลายสายโซ่

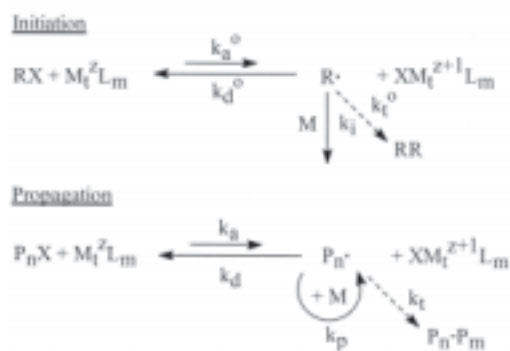


Figure 1. The mechanism of ATRP (Davis *et al.*, 1999).

สามารถทำหน้าที่เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาสำหรับเทคนิค ATRP ในกรณีการสังเคราะห์บล็อกหรือกราฟท์ โพลีเมอร์ โดยเรียกตัวริเริ่มปฏิกิริยาดังกล่าวว่า “แมโครอินิซิเอเตอร์ (macroinitiator)” (Coessens *et al.*, 2001) นอกจากนี้ยังมีการนำพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันไปใช้ในการผลิตพอลิเมอร์ผสมแบบเกิดปฏิกิริยา (reactive blending) (Malz *et al.*, 1999) รวมทั้งมีการใช้พอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันกับงานทางด้านไมโครอิเล็กทรอนิกส์ (microelectronic) และวัสดุศาสตร์ (materials science) (Kim *et al.*, 1995; Premachandran *et al.*, 1997)

Malz *et al.* (1999) สังเคราะห์พอลิสไตรีนที่มีปลายสายโซ่เป็นหมู่คาร์บอกซิลิกแอซิด (carboxylic acid) หรือ หมู่แอนไฮไดรด์ (anhydride) เพื่อใช้ในการทำพอลิเมอร์ผสมแบบเกิดปฏิกิริยา คณะผู้ศึกษาทำการเปรียบเทียบเทคนิคที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์ระหว่างเทคนิควิลเลียมสันอีเทอร์ (Williamson ether synthesis) และเทคนิค ATRP พบว่าเทคนิคแรกมีปฏิกิริยาข้างเคียง (side reactions) เกิดขึ้นมากหรือขั้นตอนในการทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความบริสุทธิ์ค่อนข้างยุ่งยาก แต่สำหรับเทคนิค

ATRP ซึ่งใช้ 4-(1-โบรโมเอทิล) เบนโซอิกแอซิด [4-(1-bromoethyl) benzoic acid] หรือ 4-(โบรโมเมทิล) ฟทาลิก แอนไฮไดรด์ [4-(bromomethyl) phthalic anhydride] เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยานั้น จะให้พอลิสไตรีนที่มีหมู่ฟังก์ชันอยู่ที่ปลายสายโซ่ตามต้องการ (รูปที่ 2 และ 3)

พอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันอีกชนิดหนึ่งที่มีการสังเคราะห์ขึ้นเพื่อใช้สำหรับการทำพอลิเมอร์ผสมแบบเกิดปฏิกิริยา คือ พอลิเมทิลเมทาคริเลตที่มีหมู่ปลายเป็นฟทาลิกแอนไฮไดรด์ (phthalic anhydride) (Moon *et al.*, 2002) ซึ่งพอลิเมอร์ดังกล่าวนอกจากจะมีหมู่ฟังก์ชันสำหรับเกิดปฏิกิริยาแล้วยังประกอบไปด้วยหมู่ที่มีสมบัติทางฟลูออเรสเซนส์ที่สามารถตรวจสอบได้แม้ที่ความเข้มข้นต่ำ โดยกระบวนการสังเคราะห์ใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยไดเทอเชียริบิวทิลฟทาเลต (di-t-butyl phthalate) ทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันกับเมทิลเมทาคริเลตและมอนอเมอร์ที่มีสมบัติฟลูออเรสเซนส์แล้วจึงนำพอลิเมอร์ที่ได้ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลตรงกับที่คำนวณได้ตามทฤษฎีและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลแคบ ($\overline{M}_w / \overline{M}_n \leq 1.26$)



Figure 2. Synthesis of carboxylic acid terminated polystyrene by ATRP (Malz *et al.*, 1999).

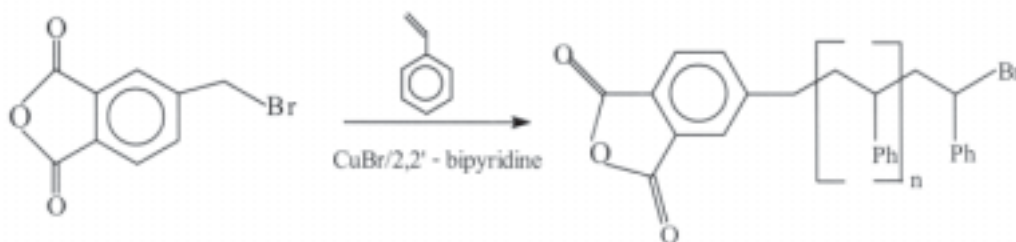


Figure 3. Synthesis of anhydride terminated polystyrene by ATRP (Malz *et al.*, 1999).

ไปทำปฏิกิริยาไพโรไลซิส (pyrolysis) เพื่อให้หมู่ด้านปลายเป็นฟลาคแอนไฮไดรด์

Garamszegi *et al.* (2003) สังเคราะห์พอลิสไตรีนที่มีหมู่ด้านปลายเป็นหมู่ไทออล (thiol) ซึ่งเป็นที่ต้องการใช้งานทางด้านวัสดุศาสตร์ (Premachandran *et al.*, 1997) ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เริ่มจากการเตรียมพอลิสไตรีนที่มีหมู่ด้านปลายเป็นโบรมีน (PS-Br) โดยใช้ 1-ฟีนีลเอทิลโบรมไนด์ (1-phenylethyl bromide) เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาและนำพอลิเมอร์ที่ได้ไปทำปฏิกิริยากับไทออลยูเรีย (thiolurea) ในไดเมทิลฟอร์มามิด (dimethylformamide) ได้เป็นพอลิสไตรีนที่มีหมู่ไทออลด้านปลาย (PS-SH) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ภายใต้การควบคุมการกระจายน้ำหนักโมเลกุลแคบและเปอร์เซ็นต์ของหมู่ฟังก์ชันบนสายโซ่สูง (ตารางที่ 1)

บล็อกโคพอลิเมอร์

ในปัจจุบันบล็อกโคพอลิเมอร์มีความสำคัญเพิ่มมากขึ้นเนื่องจากการนำไปใช้ประโยชน์ในงานหลาย ๆ อย่าง เช่น ใช้เป็นสารลดแรงตึงผิว (surfactants) สารยึดติด (adhesives) เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ (thermoplastic elastomers) และสารช่วยผสมสำหรับพอลิเมอร์ผสม (compatibilizers) (Hadjichristidis *et al.*, 2002)

บล็อกโคพอลิเมอร์ชนิดแอมฟิฟิลิก (amphiphilic block copolymers) หรือบล็อกโคพอลิเมอร์ที่มีทั้งสมบัติชอบน้ำ (hydrophilic property) และไม่ชอบน้ำ (hydrophobic property) จัดเป็นบล็อกโคพอลิเมอร์ที่สำคัญชนิดหนึ่งเนื่องจากมีความสามารถในการจัดเรียงตัวกันเอง (self assembly) ให้

อยู่ในลักษณะกลุ่มก้อนหรือไมเซลล์ซึ่งมีแนวโน้มสำหรับการใช้งานหลายด้าน เช่น สารลดแรงตึงผิว (Liu and Armes, 2001) สารควบคุมการส่งผ่านตัวยา (drug delivery devices) (Rosler *et al.*, 2001) สารเพิ่มความเสถียรสำหรับการกระจายตัวของอนุภาค (dispersion stabilizer) (Gibanel *et al.*, 2002) เป็นต้น Wang and Yan (2001) ใช้เทคนิค ATRP สังเคราะห์พอลิสไตรีน บล็อกพอลิเมทาคริลิกแอซิด (PS-b-PMAA) ที่ไม่สามารถสังเคราะห์ได้จากเทคนิคลิฟวิ่งไอออนิกพอลิเมอไรเซชัน กระบวนการสังเคราะห์เริ่มจากการเตรียมพอลิสไตรีนแมกโครอินิซิเอเตอร์ ซึ่งสามารถริเริ่มปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันกับเทอเชียรีบิวทิลเมทาคริเลตได้เป็นพอลิสไตรีนบล็อกพอลิเทอเชียรีบิวทิลเมทาคริเลต เมื่อพอลิสไตรีนบล็อกพอลิเทอเชียรีบิวทิลเมทาคริเลตผ่านการไฮโดรลิซิสในสภาวะที่มีกรดไฮโดรคลอริก จะได้เป็นพอลิสไตรีนบล็อกพอลิเมทาคริลิกแอซิดที่มีการกระจายน้ำหนักโมเลกุลแคบ ($1.14 < \overline{M}_w/\overline{M}_n < 1.32$) Jankova *et al.* (1998) สังเคราะห์ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ของพอลิสไตรีน บล็อกพอลิเอทิลีนไกลคอลบล็อกพอลิสไตรีน (PS-b-PEG-b-PS) ซึ่งไม่สามารถใช้เทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบแอนไอออนิกในการสังเคราะห์ โดยเริ่มจากการเตรียมพอลิเอทิลีนไกลคอลแมกโครอินิซิเอเตอร์ (รูปที่ 4) ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ที่ได้มีโครงสร้างแน่นอนอนปริมาณของพอลิสไตรีนในบล็อกโคพอลิเมอร์ใกล้เคียงกับค่าตามทฤษฎีและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลแคบ (ตารางที่ 2)

Table 1. Molecular weight of polymer prepared by ATRP (Garamszegi *et al.*, 2003).

PS-Br		PS-SH		Degree (%) of functionality
$\overline{M}_w$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	
2,200	1.16	2,000	1.19	95
4,500	1.17	5,000	1.15	95
17,500	1.14	21,500	1.25	-

บล็อกโคพอลิเมอร์ชนิดแอมฟิฟิลิกอีกชนิดหนึ่งที่มีผู้สนใจศึกษากันมากได้แก่ชนิดที่ประกอบด้วยพอลิเอทิลีนออกไซด์ เนื่องจากรูปแบบการจัดเรียงตัวกันเองเป็นที่น่าสนใจทั้งในสภาวะสารละลายและบัลค์ (Yu *et al.*, 1998; Forster *et al.*, 2001; Xu *et al.*, 1991) นอกจากนี้ยังพบว่าบล็อกโคพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยพอลิเอทิลีนออกไซด์สามารถใช้เป็นสารกำหนดรูปแบบของการก่อเกิดโครงสร้างระดับนาโนสเกลของวัสดุประเภทซิลิกา (structure directing agents) อีกด้วย (Zhao *et al.*, 1998; Yu *et al.*, 2001) Mahajan *et al.*, (2003) สังเคราะห์พอลิเอทิลีนออกไซด์บล็อกพอลิเฮกซิลเมทาคริเลต (PEO-b-PHMA) ด้วยเหตุผลที่ว่าทั้ง PEO และ PHMA มีอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature, T_g) ต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง ซึ่งการเคลื่อนที่ขององค์ประกอบที่มี T_g ต่ำในสารกำหนดรูปแบบของการก่อเกิดโครงสร้างระดับนาโนสเกลมีความสำคัญต่อการพัฒนารูปร่างของ

โครงสร้างระดับนาโนสเกลให้เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ (Simon *et al.*, 2001) นอกจากนี้ที่อุณหภูมิสูงกว่า T_g องค์ประกอบของบล็อกโคพอลิเมอร์ที่มาจากกลุ่มเอสเทอร์ของเมทาคริลิกแอซิดมีการเคลื่อนที่ในทิศทางที่เป็นระเบียบ (Kulik *et al.*, 1994) วิธีการสังเคราะห์ของ Mahajan *et al.*, (2003) เริ่มจากการเตรียมพอลิเอทิลีนออกไซด์แมคโครอินิซิเอเตอร์ (PEOBr) โดยเทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบแอนไอออนิก (รูปที่ 5) และใช้เทคนิค ATRP สำหรับสังเคราะห์บล็อกโคพอลิเมอร์ (รูปที่ 6) โดยบล็อกโคพอลิเมอร์ที่ได้มีการกระจายน้ำหนักโมเลกุลแคบ ($\overline{M}_w / \overline{M}_n \leq 1.19$)

บล็อกโคพอลิเมอร์จากมอนอเมอร์ในกลุ่มอะคริลิก (acrylic monomers) เป็นบล็อกโคพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจเนื่องจากมีลักษณะเฉพาะในเรื่องของสัณฐานวิทยาและสมบัติเชิงกล นอกจากนี้มอนอเมอร์ในกลุ่มอะคริลิกมีหลากหลายชนิด ดังนั้นการเลือกใช้

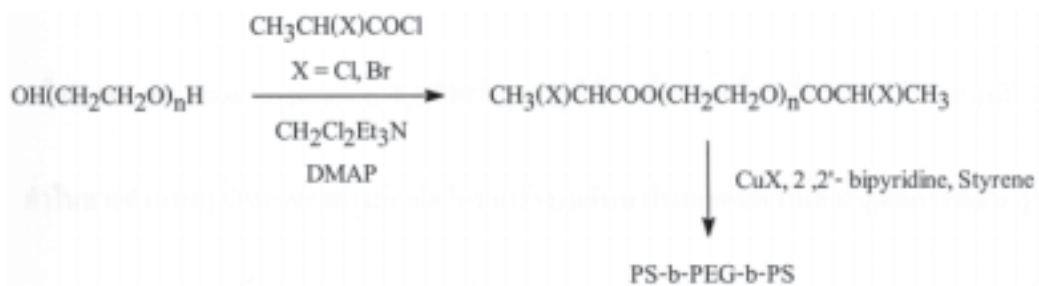


Figure 4. Synthesis of amphiphilic PS-b-PEG-b-PS triblock copolymers (Jankova *et al.*, 1998).

Table 2. Characteristics of the PS-b-PEG-b-PS triblock copolymers (Jankova *et al.*, 1998).

Macroinitiator	Polymerization	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	PS content in PS-b-PEG-b-PS (%)		
			Theory	^1H NMR	GPC
Cl-PEG-Cl	Bulk	1.29	83	91	90
Cl-PEG-Cl	Solution	1.28	58	67	58
Br-PEG-Br	Bulk	1.36	84	87	85
Br-PEG-Br	Solution	1.42	48	55	41

มอนอเมอร์ที่เหมาะสมจะทำให้สามารถพัฒนาวัสดุพอลิเมอร์ตามที่ต้องการได้ เช่น บล็อกโคพอลิเมอร์ชนิด ABA ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ที่มีบล็อก A เป็นเมทาครีเลต และบล็อก B เป็นอะครีเลต สามารถใช้เป็นเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์และสารยึดติด (Shipp *et al.*, 1998) Moineau *et al.* (1999, 2000) ใช้เทคนิค ATRP ในการสังเคราะห์ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ของพอลิเมทิลเมทาครีเลตบล็อกพอลิโนลอะครีเลตบล็อกพอลิเมทิลเมทาครีเลต (PMMA-b-PnBA-b-PMMA) ซึ่งมีสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ บล็อกโคพอลิเมอร์ดังกล่าวสามารถสังเคราะห์ได้โดย

เทคนิคพอลิเมอร์ไรเซชันแบบแอนไอออนิกแต่ขั้นตอนการสังเคราะห์ประกอบไปด้วย 4 ขั้นตอนและไม่สามารถเริ่มจากมอนอเมอร์ชนิดโนลอะครีเลตโดยตรง (Tong *et al.*, 2000) คณะผู้ศึกษาจึงสนใจศึกษาถึงเทคนิค ATRP ซึ่งทำได้สะดวกกว่าโดยกระบวนการสังเคราะห์มีเพียง 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกผลิตพอลิโนลอะครีเลตบล็อกพอลิเมทิลเมทาครีเลตที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ปลายทั้งสองด้านโดยใช้ไดเอทิล เมโซ-2,5-ไดโบรโมอะดิเปต (diethyl meso-2,5-dibromoadipate) เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา และขั้นที่ 2 ให้เมทิลโครนิซิเอเตอร์เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันกับเมทิลเมทาครีเลตได้เป็น

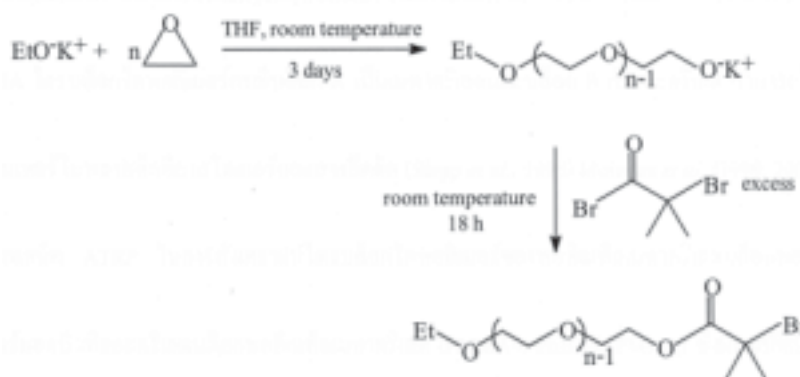


Figure 5. Synthesis of macroinitiator PEOBr (Mahajan *et al.*, 2003).

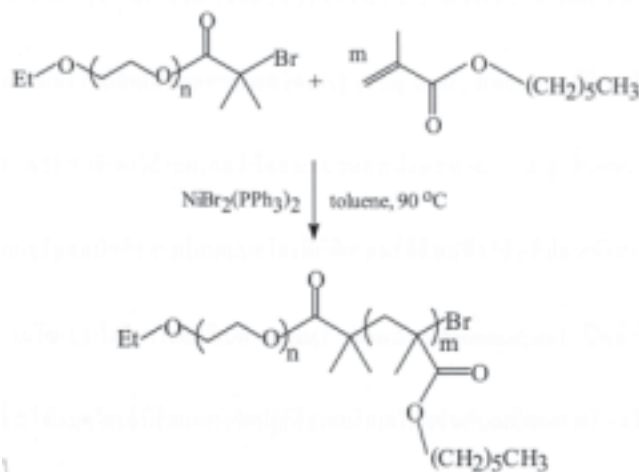


Figure 6. Synthesis of PEO-b-PHMA diblock copolymer by ATRP (Mahajan *et al.*, 2003).

อะคริลิกไตรบล็อกลิโพลีเมอร์ ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเทคนิค ATRP ที่ Moineau *et al.* (1999, 2000) ทำการศึกษาประกอบไปด้วย 1. ไดโบรมิซิส (ไตรฟีนิลฟอสฟีน)นิเกิล (II) $[\text{NiBr}_2\text{-(PPh}_3)_2]$ 2. คอปเปอร์ (I) คลอไรด์/4,4'-ได-(5-โนนิล)-2, 2'-ไบไพรีดีน $[\text{CuCl/dNBipy}]$ และ 3. คอปเปอร์ (I) คลอไรด์/คอปเปอร์ (II) คลอไรด์/4,4'-ได-(5-โนนิล)-2, 2'-ไบไพรีดีน $[\text{CuCl/CuCl}_2/\text{dNBipy}]$ คณะผู้ศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2 และ 3 มีผลให้ระยะเวลาในการสังเคราะห์สั้นลง การกระจายน้ำหนักโมเลกุลของโพลิเมอร์ที่ได้แคบและแสดงสมบัติของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่ดีกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 3 Matyjaszewski *et al.* (2000a) สังเคราะห์ ABA ไตรบล็อกลิโพลีเมอร์ที่มี A เป็นพอลิเมทิลเมทาคริเลต และ B เป็นพอลิออร์มอลบิวทิลอะคริเลตด้วยเทคนิค ATRP โดยเริ่มจากพอลิออร์มอลบิวทิลอะคริเลตแมกโครอินิซิเอเตอร์เช่นเดียวกับ Moineau *et al.* (1999, 2000) แต่ใช้ไดเมทิล 2,6-ไดโบรมิโอสเพเทนไดโอเอต (dimethyl 2,6-dibromoheptanedioate) เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาและคอปเปอร์ (I) คลอไรด์/1,1,4,7,10-เฮกซะเมทิลไตรเอทิลีนเตตรามิน (1,1,4,7,10-hexamethyltriethylenetetramine) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา Matyjaszewski *et al.* (2000a) เปรียบเทียบลักษณะของไตรบล็อกลิโพลีเมอร์ที่ได้จากวิธีการสังเคราะห์ที่มีการแยกแมกโครอินิซิเอเตอร์ออกมาจากระบบก่อนที่จะนำไปพอลิเมอร์ไรเซชันกับเมทิลเมทาคริเลตและการสังเคราะห์แบบที่ไม่มีการแยกแมกโครอินิซิเอเตอร์แต่เติมเมทิลเมทาคริเลตกับตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปในระบบเลย พบว่าไตรบล็อกลิโพลีเมอร์ที่ได้จากวิธีการเติมเมทิลเมทาคริเลตลงไปในระบบเลยมีการกระจายน้ำหนักโมเลกุลแคบและความยาวสายโซ่ของบล็อก A สั้นกว่าบล็อก B ตามลักษณะของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ (Legge *et al.*, 1987) นอกจากนี้ ไตรบล็อกลิโพลีเมอร์ที่ได้แสดงสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ในช่วงอุณหภูมิกว้างสำหรับไตรบล็อกลิโพลีเมอร์จากมอนอเมอร์ใน

กลุ่มอะคริลิกที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค ATRP และมีแนวโน้มในการใช้เป็นสารยึดติดนั้นสังเคราะห์ขึ้นโดย Yamamoto *et al.* (2002) และ Martin-Gomis *et al.* (2003) ไตรบล็อกลิโพลีเมอร์ที่สังเคราะห์โดย Yamamoto *et al.* (2002) คือ พอลิอะคริลิกแอซิดบล็อกลิโพลีบิวทิลอะคริเลตบล็อกลิโพลีอะคริลิกแอซิด (PAA-b-PBA-b-PAA) การสังเคราะห์เริ่มจากการผลิตพอลิบิวทิลอะคริเลตที่มีหมู่นฟังก์ชันที่ปลายทั้งสองด้าน (Br-PBA-Br) และนำไปพอลิเมอร์ไรซ์ต่อกับเทอร์เชียรีบิวทิลอะคริเลตได้เป็นบล็อกของพอลิเทอร์เชียรีบิวทิลอะคริเลตที่ปลายทั้งสองด้าน เมื่อนำไตรบล็อกลิโพลีเมอร์ที่ได้ไปให้ความร้อน ณ สภาวะที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้เป็นพอลิอะคริลิกแอซิดบล็อกลิโพลีบิวทิลอะคริเลตบล็อกลิโพลีอะคริลิกแอซิด นอกจากนี้ Yamamoto *et al.* (2002) ยังศึกษาถึงผลของปริมาณอะคริลิกแอซิดในไตรบล็อกลิโพลีเมอร์และความยาวสายโซ่ของแต่ละบล็อกที่มีต่อสมบัติการเป็นสารยึดติดและพบว่าไตรบล็อกลิโพลีเมอร์ที่มีอะคริลิกแอซิด 21 เปอร์เซ็นต์และขนาดสายโซ่ของ PAA/PBA/PAA เท่ากับ 11K/84K/11K แสดงสมบัติการเป็นสารยึดติดที่ดีที่สุด Martin-Gomis *et al.* (2003) สังเคราะห์และศึกษาสมบัติเชิงฟิสิกส์ของพอลิบิวทิลเมทาคริเลตบล็อกลิโพลีบิวทิลอะคริเลตบล็อกลิโพลีบิวทิลเมทาคริเลต (PBMA-b-PBA-b-PBMA) โดยเริ่มจากการสังเคราะห์พอลิบิวทิลอะคริเลตที่มีหมู่นฟังก์ชันที่ปลายทั้งสองด้าน (Br-PBA-Br) เช่นเดียวกันกับ Yamamoto *et al.* (2002) แล้วจึงพอลิเมอร์ไรซ์ต่อกับบิวทิลเมทาคริเลต เมื่อคณะผู้ศึกษานำไตรบล็อกลิโพลีเมอร์ที่ได้ไปวิเคราะห์ค่าลอสมแทนเจนต์ (loss tangent, $\tan \delta$) พบว่ามีแนวโน้มในการใช้เป็นสารยึดติด

กราฟที่โพลิโพลีเมอร์

กราฟที่โพลิโพลีเมอร์เป็นวัสดุพอลิเมอร์ที่สามารถปรับเปลี่ยนตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับลักษณะโมเลกุลได้หลายตัวแปร ได้แก่ ชนิดของพอลิเมอร์ที่เป็นสายโซ่หลัก (main chain) และโซ่กิ่ง (side

chain) การกระจายตัวของโซ่กิ่ง ความหนาแน่นของโซ่กิ่ง และขนาดของสายโซ่หลักและโซ่กิ่ง สิ่งนี้ทำให้การใช้ประโยชน์ของกราฟท์โคพอลิเมอร์มีหลากหลาย เช่น ผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่มีความต้านทานต่อแรงกระแทกสูง (high impact polymers) เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ โคพอลิเมอร์ชนิดแอมฟิฟิลิก และสารช่วยผสมสำหรับพอลิเมอร์ผสม เป็นต้น (Börner and Matyjaszewski, 2002)

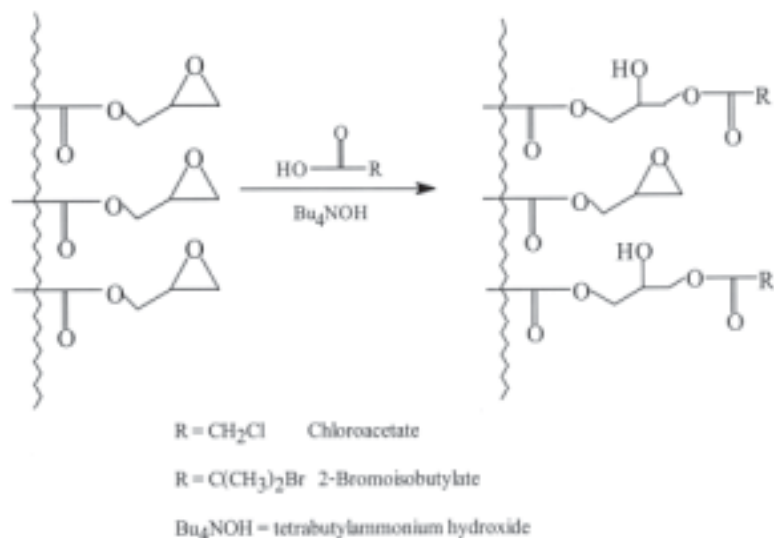
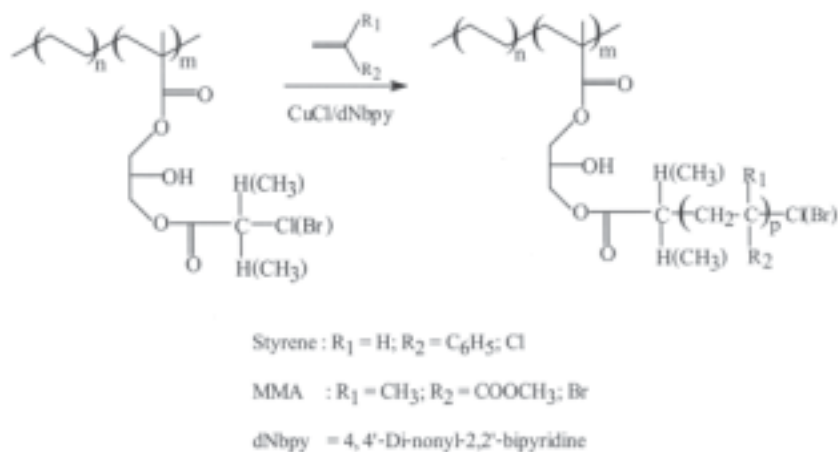
Hong *et al.* (2001) สังเคราะห์พอลิไอโซบิวทีนกราฟท์พอลิเมทิลเมทาคริเลต (PIB-g-PMMA) และพอลิไอโซบิวทีนกราฟท์พอลิสไตรีน (PIB-g-PS) โดยใช้พอลิไอโซบิวทีนโคพอลิพาราเมทิลสไตรีนโคพอลิพาราโบรโมเมทิลสไตรีน {poly[isobutene-co-(p-methylstyrene)-co-(p-bromomethylstyrene)]} เป็นแมคโครอินิซิเอเตอร์สำหรับริเริ่มปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันกับสไตรีนหรือเมทิลเมทาคริเลต กราฟท์โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ขึ้นมีการปรับเปลี่ยนสัดส่วนของโคมอนอเมอร์เพื่อให้ได้กราฟท์โคพอลิเมอร์ชนิดที่มีปริมาณพอลิไอโซบิวทีนที่มีสมบัติคล้ายยาง (rubbery polymer) มากกว่าหรือน้อยกว่าปริมาณพอลิสไตรีนหรือพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่มีสมบัติแข็งคล้ายแก้ว (glassy polymer) เมื่อคณะผู้ศึกษาวิเคราะห์ค่า T_g ของกราฟท์โคพอลิเมอร์ที่ได้ด้วยเทคนิค DSC (differential scanning calorimetry) พบว่ามี T_g สองค่าซึ่งบ่งชี้ว่ามีการแยกเฟสในระดับไมโคร (microphase separation) เกิดขึ้น การแยกเฟสในระดับไมโครแสดงให้เห็นว่าสามารถนำกราฟท์โคพอลิเมอร์ที่ได้ไปใช้เป็นเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์หรือวัสดุพอลิเมอร์ที่มีความต้านทานต่อแรงกระแทกสูง

กราฟท์โคพอลิเมอร์จากเทคนิค ATRP ที่มีแนวโน้มในการใช้เป็นสารช่วยผสมสำหรับพอลิเมอร์ผสมหรือพอลิเมอร์คอมโพสิตได้แก่พอลิเอทิลีนโพรพิลีนไดอีนเทอร์พอลิเมอร์กราฟท์พอลิเมทิลเมทาคริเลต (EPDM-g-PMMA) ที่สังเคราะห์ขึ้นโดย Wang *et al.* (1999b) กราฟท์โคพอลิเมอร์ชนิดนี้มีการพยายามสังเคราะห์มาก่อนด้วยเทคนิคอื่นแต่ผลที่ได้ไม่ดั่งนัก (Chung *et al.*,

1994) Wang *et al.* (1999b) เริ่มการสังเคราะห์ด้วยการนำพอลิเอทิลีนโพรพิลีนไดอีนเทอร์พอลิเมอร์ไปทำปฏิกิริยากับเอ็นโบรโมซัคซินไมด์ (N-bromo-succinimide) ได้เป็นพอลิเอทิลีนโพรพิลีนไดอีนเทอร์พอลิเมอร์ที่มีหมู่โบรมินติดบนสายโซ่โมเลกุล (EPDM-Br) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยากราฟท์โคพอลิเมอร์เชชันกับเมทิลเมทาคริเลตตามเทคนิค ATRP Matyjaszewski *et al.* (2000b) สังเคราะห์พอลิเอทิลีนกราฟท์พอลิสไตรีน (PE-g-PS) และพอลิเอทิลีนกราฟท์พอลิเมทิลเมทาคริเลต (PS-g-PMMA) เพื่อใช้เป็นสารช่วยผสมสำหรับพอลิเมอร์ผสมของพอลิเอทิลีน โดยเริ่มจากการเตรียมพอลิเอทิลีนแมคโครอินิซิเอเตอร์จากปฏิกิริยาการเติม (addition reaction) คลอโรอะซิติกแอซิด (chloroacetic acid) หรือ 2-โบรโมไอโซบิวทริกแอซิด (2-bromoisobutyric acid) เข้ากับหมู่ฟังก์ชันของพอลิเอทิลีนโกลิกลีซิลเมทาคริเลต [poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate)] (รูปที่ 7) แมคโครอินิซิเอเตอร์ที่เกิดปฏิกิริยากราฟท์โคพอลิเมอร์เชชันกับเมทิลเมทาคริเลตหรือสไตรีนด้วยเทคนิค ATRP (รูปที่ 8) น้ำหนักโมเลกุลของกราฟท์โคพอลิเมอร์ที่ได้เพิ่มขึ้นในลักษณะความสัมพันธ์เชิงเส้น (linear increase) กับเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ (%conversion) และการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของโซ่กิ่งแคบ ($\overline{M}_w/\overline{M}_n \leq 1.4$) แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาอยู่ภายใต้การควบคุม กราฟท์โคพอลิเมอร์ที่ได้แสดง T_g สองค่าซึ่งเป็นของพอลิเอทิลีนและพอลิสไตรีนหรือพอลิเมทิลเมทาคริเลต

บทสรุป

เทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบแรดิคอลชนิดมีการย้ายอะตอม (ATRP) ซึ่งเป็นรูปแบบหนึ่งของการพอลิเมอไรเซชันแบบแรดิคอลชนิดมีการควบคุม (CRP) เป็นเทคนิคที่สามารถใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ได้หลายชนิด สมบัติของพอลิเมอร์ที่ได้เหมาะสำหรับการประยุกต์ใช้กับงานหลาย ๆ ด้าน

Figure 7. Synthesis of macroinitiators (Matyjaszewski *et al.*, 2000b).Figure 8. Synthesis of graft copolymers of polyethylene by ATRP (Matyjaszewski *et al.*, 2000b).

พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากเทคนิค ATRP มีโครงสร้างแน่นอนตามต้องการ น้ำหนักโมเลกุลอยู่ภายใต้การควบคุมและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลแคบเช่นเดียวกับเทคนิคไอออนิกลิฟวิ่งพอลิเมอไรเซชัน แต่เทคนิค ATRP ใช้ได้กับมอนอเมอร์ที่หลากหลายมากกว่าและสะดวกสำหรับการเกิดปฏิกิริยาไม่ยุ่งยากและจำกัดเหมือนเทคนิคลิฟวิ่งไอออนิกพอลิเมอไรเซชัน

เอกสารอ้างอิง

- Börner, H.G., and Matyjaszewski, K. (2002). Graft copolymers by atom transfer polymerization. *Macromol. Symp.*, 177:1-15.
- Chung, T.C., Janvikul, W., Bernard, R., and Jiang, G.J. (1994). Synthesis of ethylene-propylene rubber graft copolymers by borane approach. *Macromolecules*, 27:26-31.

- Coessens, V., Pintauer, T., and Matyjaszewski, K. (2001). Functional polymers by atom transfer radical polymerization. *Prog. Polym. Sci.*, 26:337-377.
- Davis, K.A., Paik, H.-J., and Matyjaszewski, K. (1999). Kinetic investigation of the atom transfer radical polymerization of methyl acrylate. *Macromolecules*, 32:1,767-1,776.
- Forster, S., Berton, B., Hentze, H.-P., Kramer, E., Antonietti, M., and Lindner, P. (2001). Lyotropic phase morphologies of amphiphilic block copolymers. *Macromolecules*, 34:4,610-4,623.
- Garamszegi, L., Denzel, C., Carrot, G., Nguyen, T.Q., and Hilborn, J. (2003). Synthesis of thiol end-functional polystyrene via atom transfer radical polymerization. *Reactive & Functional Polymers*, 55:179-183.
- Gaynor, S.G., Edelman, S., and Matyjaszewski, K. (1996). Synthesis of branched and hyperbranched polystyrenes. *Macromolecules (Communication)*, 29(3):1,079-1,081.
- Gibanel, S., Heroguez, V., Forcada, J., and Gnanou, Y. (2002). Dispersion polymerization of styrene in ethanol-water mixture using polystyrene-b-poly (ethylene oxide) macromonomers as stabilizers. *Macromolecules*, 35:2,467-2,473.
- Greszta, D., Mardare, D., and Matyjaszewski, K. (1994). "Living" radical polymerization: 1. Possibilities and limitations. *Macromolecules*, 27:638-644.
- Haddleton, D.M., Jasieczek, C.B., Hannon, M.J., and Shooter, A.J. (1997). Atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate initiated by alkyl bromide and 2-pyridinecarbaldehyde imine copper (I) complexes. *Macromolecules (Communication)*, 30(7):2,190-2,193.
- Hadjichristidis, N., Pispas, S., and Floudas, G. (2002). Block copolymers: synthesis strategies, physical properties and application. Wiley InterScience, New York, p. 383-408.
- Hong, S.C., Pakula, T., and Matyjaszewski, K. (2001). Preparation of polyisobutene-graft-poly (methyl methacrylate) and Polyisobutene-graft-polystyrene with different composition and side chain architectures through atom transfer radical polymerization (ATRP). *Macromol. Chem. Phys.*, 202:3,392-3,402.
- Hsieh, H.L., and Quirk, R.P. (1996). Anionic Polymerization: principles and practical applications. Marcel Dekker, New York, p. 261-388.
- Jankova, K., Chen, X., Kops, J., and Batsberg, W. (1998). Synthesis of amphiphilic PS-b-PEG-b-PS by atom transfer radical polymerization. *Macromolecules (Communication)*, 31(2):538-541.
- Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto M., and Higashimura, T. (1995). Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride/dichlorotri-(triphenyl phosphine) ruthenium (II)/methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) initiating system: Possibility of living radical polymerization. *Macromolecules*, 28:1,721-1,723.
- Kim, T., Crooks, R.M., Tsen, M., and Sun, L. (1995). Polymeric self-assembled monolayers: 2. Synthesis and characterization of self-assembled polyacetylene mono- and multilayer. *J. Am. Chem. Soc.*, 117:3,963-3,967.
- Kulik, A.S., Beckham, H.W., Schmidt-Rohr, K., Radloff, D., Pawelzik, U., Boeffel, C., and Spiess, H.W. (1994). Coupling of alpha and beta processes in poly(ethyl methacrylate) investigated by multi-dimensional NMR. *Macromolecules*, 27:4,746-4,754.
- Legge, N.R., Holden, G., and Schroeder, H.E. (1987). Thermoplastic elastomers: a comprehensive review. Hanser, Munich, p. 78-80.
- Liu, Sh., and Armes, S.P. (2001). Recent advances in the synthesis of polymeric surfactants. *Current Opinion in colloid & Interfacial Science*, 6:249-256.
- Mahajan, S., Renker, S., Simon, P.F.W., Gutmann, J.S., Jain, A., Gruner, S.M., Fetters, L.J., Coates, G.W., and Wiesner, U. (2003). Synthesis

- and characterization of amphiphilic poly(ethylene oxide)-block-poly(hexyl methacrylate) copolymers. *Macromol. Chem. Phys.*, 204:1,047-1,055.
- Malz, H., Komber, H., Voigt, D., Hopfe, I., and Pionteck, J. (1999). Synthesis of functional polymers by atom transfer radical polymerization. *Macromol. Chem. Phys.*, 200:642-651.
- Martín-Gomis, L., Fernández, M., de la Fuente, J.L., Madruga, E.L., and Cerrada, M.L. (2003). Physical properties of PBMA-b-PBA-b-PBMA triblock copolymers synthesised by atom transfer radical polymerization. *Macromol. Chem. Phys.*, 204:2,007-2,016.
- Matyjaszewski, K. (1996). Controlled radical polymerization. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 1:769-776.
- Matyjaszewski, K., Patten, T.E. and Xia, J. (1997). Controlled/ "Living" Radical Polymerization. Kinetics of the Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene. *J. Am. Chem. Soc.*, 119(4):674-680.
- Matyjaszewski, K., Miller, P.J., Pyun, J., Kikelbick, G., and Diamanti, S. (1999). Synthesis and characterization of star polymers with varying arm number, length, and composition from organic and hybrid inorganic/organic multifunctional Initiators. *Macromolecules*, 32:6,526-6,535.
- Matyjaszewski, K., Shipp, D.A., McMurtry, G.P., Gaynor, S.G., and Pakula, T. (2000a). Simple and effective one-pot synthesis of (meth)acrylic block copolymers through atom transfer radical polymerization. *J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chemistry*, 38:2,023-2,031.
- Matyjaszewski, K., Teodorescu, M., Miller, P.J., and Peterson, M.L. (2000b). Graft copolymers of polyethylene by atom transfer radical polymerization. *J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chemistry*, 38:2,440-2,448.
- Matyjaszewski, K. (2003). Controlling polymer structures by atom transfer radical polymerization and other controlled/living radical polymerization. *Macromol. Symp.*, 195:25-31.
- Moineau, G., Minet, M., Teyssié, P., and Jérôme, R. (1999). Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate)-block-poly(n-butyl acrylate)-block-poly(methyl methacrylate) copolymers by two-step controlled radical polymerization (ATRP) catalyzed by $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$. *Macromolecules*, 32:8,277-8,282.
- Moineau, G., Minet, M., Teyssié, P., and Jérôme, R. (2000). Synthesis of fully acrylic thermoplastic elastomers by atom transfer radical polymerization (ATRP). *Macromol. Chem. Phys.*, 201:1,108-1,114.
- Moon, B., Hoyer, T.R., and Macosko, C.W. (2002). Synthesis and application of fluorescently labeled phthalic anhydride (PA) functionalized polymer by ATRP. *Polymer*, 43:5,501-5,509.
- Premachandran, R., Banerjee, S., John, V.T., and McPherson, G.L. (1997). The enzymatic synthesis of thiol-containing polymers to prepare polymer-CdS nanocomposites. *Chem. Mater.*, 9(6):1,342-1,347.
- Rösler, A., Vander meulen, G.W.M., and Klok, H.-A. (2001). Advanced drug delivery devices via self-assembly of amphiphilic block copolymers. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 53:95-108.
- Shen, Y., Zhu, Sh., Zeng, F., and Pelton, R.H. (2000). Atom transfer radical polymerization of alkyl methacrylates using T-triazine as ligand. *Macromol. Chem. Phys.*, 201:1,169-1,175.
- Shipp, D.A., Wang, J.L., and Matyjaszewski, K. (1998). Synthesis of acrylate and methacrylate block copolymer using atom transfer radical polymerization. *Macromolecules*, 31:8,005-8,008.
- Simon, P.F.W., Ulrich, R., Spiess, H.W., and Wiesner, U. (2001). Block copolymer-ceramic hybrid materials from organically modified ceramic precursors. *Chem. Mater.*, 13(10):3,464-3,486.
- Szwarc, M., and Beylen, M.V. (1993). *Ionic Polymerization and Living Polymer*. Chapman & Hall, New York, p. 12-24.
- Tong, J.D., Moineau, G., Leclère, Ph., Brédas,

- J.L., Lazzaroni, R., and Jérôme, R. (2000). Synthesis, morphology, and mechanical properties of poly(methyl methacrylate)-b-poly(n-butyl acrylate)-b-poly(methyl methacrylate) triblocks. Ligated anionic polymerization vs atom transfer radical polymerization. *Macromolecules*, 33:470-479.
- Wang, G., and Yan, D.J. (2001). Preparation of amphiphilic PS-b-PMAA diblock copolymer by means of atom transfer radical polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, 82:2,381-2,386.
- Wang, J.-S., and Matyjaszewski, K. (1995a). Controlled/ "living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 117(20): 5,614-5,615.
- Wang, J.-S., and Matyjaszewski, K. (1995b). Controlled/ "living" radical polymerization. halogen atom transfer radical polymerization Promoted by a CU(I)/CU(II) redox process. *Macromolecules*, 28:7,901-7,910.
- Wang, X.-S., Luo, N., and Ying, S.-K. (1999a). Controlled radical polymerization of methacrylates at ambient temperature and the synthesis of block copolymers containing methacrylates. *Polymer*, 40:4,157-4,161.
- Wang, X.-S., Luo, N., and Ying, S.-K. (1999b). Synthesis of EPDM-g-PMMA through atom transfer radical polymerization. *Polymer*, 40:4,515-4,520.
- Xu, R., Winnik, M.A., Hallett, F.R., Riess, G., and Croucher, M.D. (1991). Light-scattering study of the association behavior of styrene-ethylene oxide block copolymers in aqueous solution. *Macromolecules*, 24:87-93.
- Yamamoto, M., Nakano, F., Doi, T., and Moroishi, Y. (2002). Synthesis and PSA performance study for novel acrylic and butyl acrylate block copolymer. *International Journal of Adhesion & Adhesive*, 22:37-40.
- Yu, K., Bartels, C., and Eisenberg, A. (1998). Vesicles with hollow rods in the walls: a trapped intermediate morphology in the transition of vesicles to inverted hexagonally packed rods in dilute solutions of PS-b-PEO. *Macromolecules (Communication)*, 31(26):9,399-9,402.
- Yu, K., Hurd, A.J., Eisenberg, A., and Brinker, C.J. (2001). Syntheses of silica/polystyrene-block-poly(ethylene oxide) films with regular and reverse mesostructures of large characteristic length scales by solvent evaporation-induced self-assembly. *Langmuir (Communication)*, 17(26):7,961-7,965.
- Zhang, Z.-B., Ying, S.-K., and Shi, Z.-Q. (1999). Synthesis of fluorine-containing block copolymers via ATRP 2. Synthesis and characterization of semifluorinated di- and triblock copolymers. *Polymer*, 40:5,439-5,444.
- Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B.F., and Stucky, G.D. (1998). Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *J. Am. Chem. Soc.*, 120:6,024-6,036.