

# 新穎高分子合成方法：原子轉移自由基聚合

## Novel Method for Polymer Synthesis: Atom Transfer Radical Polymerization

王富生、彭之皓

Fu-Sheng Wang, Chi-How Peng

原子轉移自由基聚合反應是由原子轉移自由基加成反應所衍生出來的新穎聚合技術。應用原子轉移自由基聚合可製作分子量分布集中及結構複雜度高的聚合物。近年來許多方法被提出來改善原子轉移自由基聚合以拓展其在工業上的應用。在這篇文章中我們將介紹各種原子轉移自由基聚合技術及其特性。

Atom transfer radical polymerization (ATRP), a novel technique in polymer synthesis based on atom transfer radical addition, is famous by the generation of polymers with controlled molecular weight, low dispersity, and defined molecular architectures. In this article we will introduce methods in atom transfer radical polymerization and their properties.

### 一、簡介

原子轉移自由基聚合 (atom transfer radical polymerization, ATRP)<sup>(1-3)</sup> 是一種活性自由基聚合反應 (living radical polymerization, LRP)<sup>(4-10)</sup>。這項技術是於 1995 年由卡內基—麥隆大學的 Krzysztof Matyjaszewski 教授以及京都大學的 Mitsuo Sawamoto 教授分別利用銅 (Cu) 與鈦 (Ru) 的錯合物所開發出來<sup>(3, 11)</sup>。自此之後，在多位高分子及化學專長的教授努力之下<sup>(12-17)</sup>，使得 ATRP 技術有長足的發展。

ATRP 是由原子轉移自由基加成反應 (atom transfer radical addition, 圖 1) 衍生而來，其化

學反應式如圖 2 所示<sup>(18)</sup>，利用有機金屬錯合物使鹵烷化合物 (alkyl halide) 的鹵烷鍵均勻斷裂 (homolysis) 產生自由基，以進行聚合反應。而自由基聚合了數個單體後，又會與高氧化態的有機金屬錯合物反應，重新形成可以穩定存在的鹵烷化合物來減低終止反應 (termination) 發生的機會。在反應中，鹵烷化合物因產生自由基而被稱為起始劑 (initiator)，也因為它是自由基在反應中另一種穩定存在的型式，所以亦稱為休眠物種 (dormant species)；相對於休眠物種，自由基則被稱為活性物種 (active species)；高氧化態的有機金屬錯合物則因能將高活性的自由基轉化為低活性的鹵烷化合物，而被稱為鈍化劑 (deactivator)。

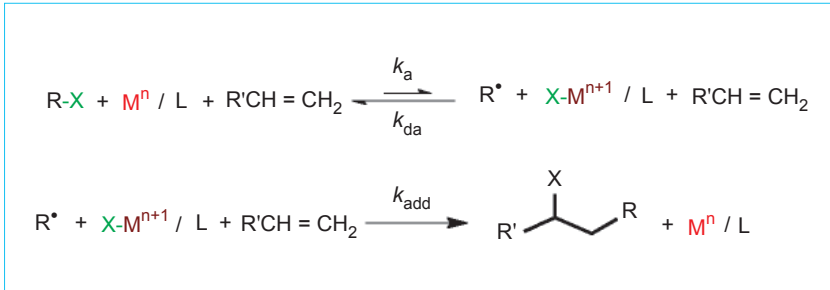


圖 1.

原子轉移加成反應。鹵烷經由金屬錯合物反應成為自由基後攻擊雙鍵作加成反應。 $\text{P}_n\text{-X}$  代表鹵烷。  $\text{M}^n / \text{L}$  代表低氧化態的金屬錯合物，  $\text{X-M}^{n+1} / \text{L}$  代表與鹵素鍵結的高氧化態的金屬錯合物。

由於在這樣的聚合反應中，大部分的自由基都以休眠物種的型式存在，故自由基濃度大幅地下降，使得終止反應及其他副反應發生的機會也減少許多。因此，每條聚合物鍊都可以不受干擾地穩定成長，而產生分子量相近的高分子化合物。在傳統自由基聚合反應中，因為聚合物鍊一直都處於活性物種的狀態，終止反應與副反應頻繁的發生，導致聚合物之間的分子量出現巨大的差異，分子量分布自然也較寬(圖 3)。

活性聚合反應 (living polymerization) 最早是利用陰離子 (living anionic polymerization)<sup>(19-21)</sup> 或陽離子 (cationic living polymerization)<sup>(22-23)</sup> 作為活性中心進行聚合，藉由同性相斥的原理，來避免終止反應。然而其嚴苛的實驗條件導致這兩種方法不易普及。因此當活性自由基聚合反應在二十世紀後期發表出來後，其相對容易的實驗條件以及更廣的適用性，很快就成為活性聚合反應的主流。除了 ATRP 之外，其他比較受到重視的方法有氮氧自由基聚合 (nitroxide mediated radical polymerization,

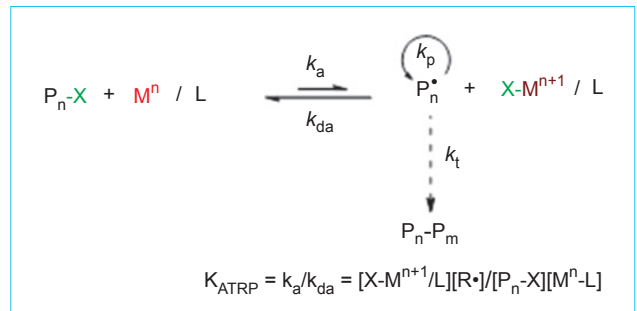
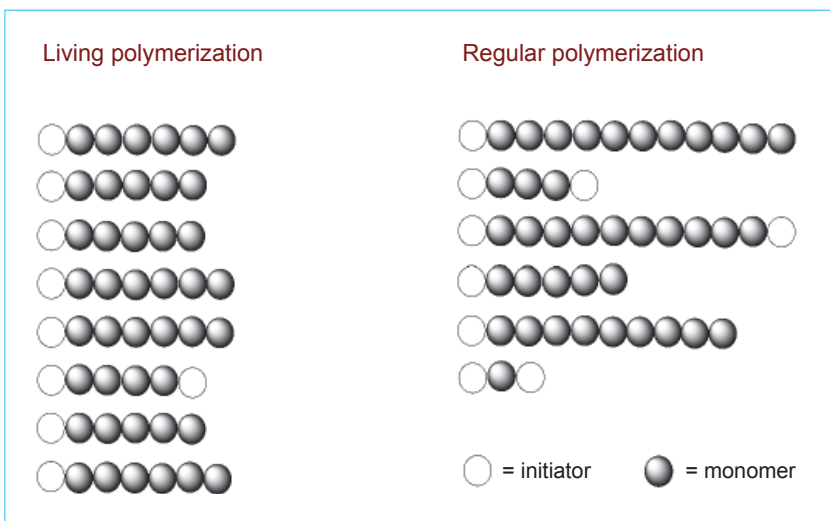


圖 2. 一般 ATRP 的反應機制。 $\text{P}_n\text{-X}$  代表鹵烷起始物。 $\text{P}_n\cdot$  代表帶有自由基的聚合鍊。 $\text{P}_n\text{-P}_m$  代表被終結的聚合物鍊。 $k_{\text{a}}$  是由休眠物種變成活性物種的速率常數。 $k_{\text{da}}$  是由活性物種變成休眠物種的速率常數。 $k_{\text{t}}$  與  $k_{\text{p}}$  則分別是終結反應以及聚合反應的速率常數。 $K_{\text{ATRP}}$  是聚合反應的平衡常數。

NMP)<sup>(7, 24)</sup>、可逆加成斷裂鍊轉移聚合 (reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization, RAFT)<sup>(4-5)</sup> 與鈷自由基聚合 (cobalt-mediated radical



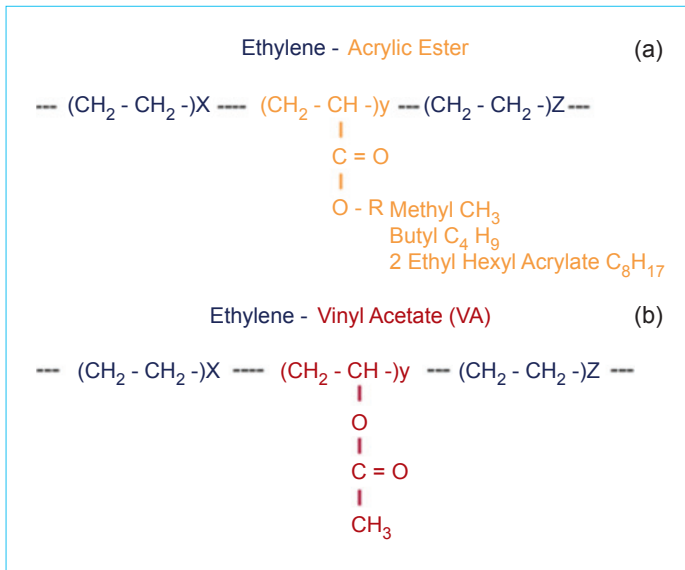


圖 4. Arkema<sup>®</sup> 公司利用 LRP 所開發出的先進聚合物。(a) Evatane<sup>®</sup> 的化學結構。(b) Lotryl<sup>®</sup> 的化學結構。

polymerization)<sup>(9, 25)</sup>。這些反應也應用於商品的開發，諸如由 Arkema<sup>®</sup> 公司製造的 Evatane<sup>®</sup> 與 Lotryl<sup>®</sup> (圖 4)，由此可知，LRP 具有相當高的研究價值。在所有 LRP 方法中，ATRP 能適用的單體範圍較廣，做出來的聚合物也較為多元，也因此近年來受到高度的關注以及研究。

ATRP 雖然是功能強大的技術，然而本身也有其限制，近十年來已有許多改善的方法被提出來，將在稍後的文章中一一介紹。

## 二、膠體滲透層析儀

在先前的文章中不斷提到一般聚合反應比起活性自由基聚合產出的聚合物，其分子量分布

較廣，這個分子量分布集中程度是藉由分布指數 (polydispersity index, PDI) 判斷。

$$PDI = \frac{M_w}{M_n}, M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}, M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

PDI 的定義為重量平均分子量 ( $M_w$ ) 除以數量平均分子量 ( $M_n$ )，假設所有的聚合鍊長度相同，則重均分子量相同於數均分子量，則 PDI 為 1，隨著聚合鍊長度分布越來越廣，PDI 則持續增加。在實驗上，PDI 及分子量可以藉由膠體滲透層析儀 (gel permeation chromatography, GPC) 測量。

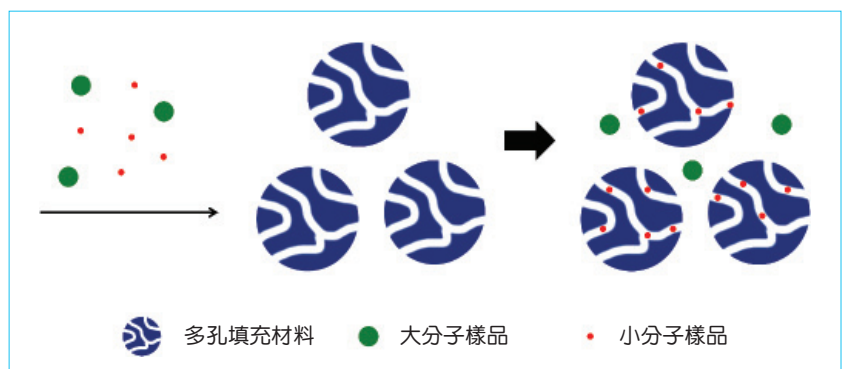
GPC 亦有人稱為分子大小篩選層析儀 (size exclusion chromatography, SEC)，是利用填充多孔材料的管柱來分析聚合物的長度 (圖 5)，當不同分子量樣品所組成的待測物進入管柱時，大分子樣品體積較大，無法進入填充材料的孔洞，而會直接通過管柱；小分子的樣品則因為具有較小的體積，所以會進入填充材料的孔洞中，導致小分子樣品通過管柱的路徑遠較大分子長。藉著這個原理，膠體滲透層析儀可以分離具不同分子量的樣品。而不同分子量與分子量分布的樣品注入 GPC 後，其結果如圖 6 所示。

## 三、一般 ATRP

ATRP 反應有三個主要組成：起始劑、催化劑 (catalyst) 以及單體 (monomer)。起始劑一般是鹵烷化合物，催化劑則是有機金屬錯合物。起始劑與催化劑反應產生初始自由基，並開始聚合反應，起始劑的活性越高，自由基產生的速度則越快。起始劑

圖 5.

膠體滲透層析儀工作原理。小分子的樣品則因為具有較小的體積，所以會進入填充材料的孔洞中，導致小分子樣品通過管柱的路徑遠較大分子長以得到分離效果。



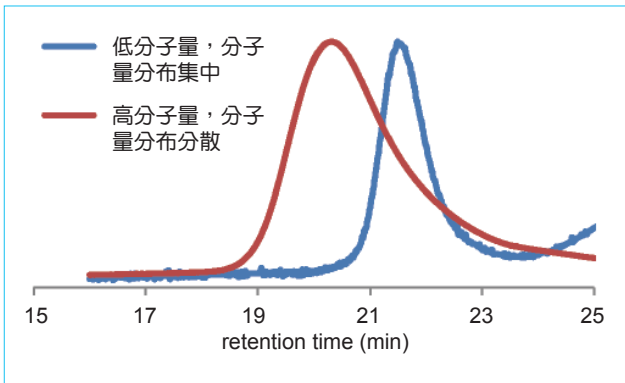


圖 6. 不同分子量及分子量分布的聚合物利用膠體滲透層析儀分析。高分子量的聚合物出管柱的速度較快，而分子量分布分散的聚合物在圖譜上則峰型較寬。

的數量則決定最後產出的聚合物鍊的數量。一般而言，ATRP 的起始劑會選擇與單體結構相似的鹵烷類。在單體的選擇上，因為 ATRP 需將單體變成自由基後產生聚合反應，單體上必須有諸如苯環或是雙鍵等共軛系統來穩定自由基。最後是催化劑，催化劑和起始劑的搭配決定反應的平衡常數：平衡常數太小，導致反應過慢，而太大，則造成反應中自由劑過多，使反應不再受到控制，進而聚合物分子量分布廣泛。一個好的催化劑需要具備以下條件：

- (1) 金屬錯合物的結構不因為其金屬價數改變而有太大的變化。錯合物結構改變會造成反應的能障，而不利於反應的進行。
- (2) 催化劑的金屬中心需要有反應空間，並對鹵素具親和力，以脫去鹵烷化合物上的鹵素來產生

自由基。

一般的 ATRP 機制如圖 2 所示：在反應開始時，低價數金屬錯合物會與起始劑反應形成金屬—鹵素鍵結，同時產生自由基。這些自由基有可能接著與另一個自由基結合，而中止聚合反應；或是與高氧化態的有機金屬錯合物反應，重新形成鹵烷化合物；也有機會和單體的雙鍵反應，形成起始物—單體自由基，並開始聚合反應。因為單體濃度遠高於自由基濃度，所以聚合反應發生機會較大。隨著反應的進行，自由基與高氧化態的有機金屬錯合物濃度增加，而反應達到平衡。此時，大部分的自由基會與高氧化態的有機金屬錯合物反應，而轉化為長鍊鹵烷化合物 (休眠物種)。因為自由基變成休眠物種的趨勢遠大於終止反應，當自由基偏高時，聚合物會變成休眠物種，以降低自由基濃度，也降低了終止反應的可能。然而終止反應或多或少會發生，並伴隨著自由基濃度的降低，以及高價數金屬錯合物的累積，當聚合反應時間漸長時，根據勒沙特列原理，累積的高濃度高價數金屬錯合物會導致自由基濃度大幅下降。這個現象反映在聚合反應上，則是隨著聚合時間的增加，聚合反應的速率越來越慢，最後反應停止。

雖然 ATRP 技術不盡完美，然而 ATRP 聚合方法仍舊有許多優點。文獻指出，利用 ATRP 已能成功地控制聚苯乙烯 (polystyrene)、聚丙烯酸甲酯 (Poly(methyl acrylate)) 以及聚甲基丙烯酸甲酯 (poly(methyl methacrylate)) 等高應用價值聚合物的聚合反應，並且其分子量分布皆相當集中<sup>(1, 11, 26)</sup>。

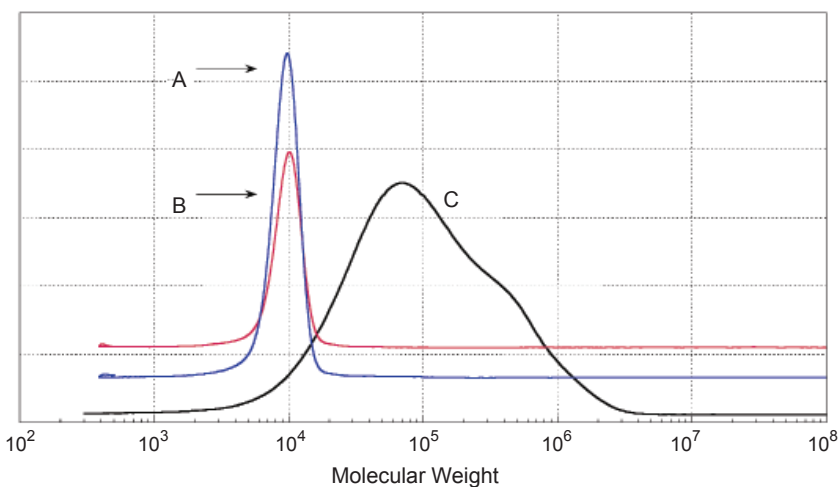
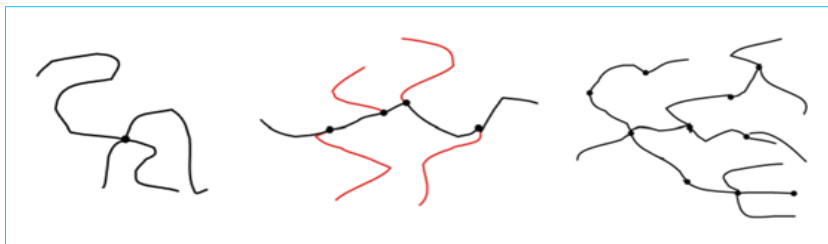


圖 7. 利用 ATRP 以及傳統聚合對苯乙烯進行聚合反應。A 為聚苯乙烯標準品，其 PDI 為 1.06。B 為利用 ATRP 製作聚苯乙烯，其 PDI 為 1.08。C 為利用傳統聚合方式進行苯乙烯聚合，其 PDI 為 1.64。<sup>(1)</sup>

圖 8.

應用 ATRP 製作各種結構聚合物。由左至右分別為星型、接枝、樹狀聚合物。



各種嵌段聚合物 (block copolymer) 也經由 ATRP 技術合成出來。除了二維結構外，許多複雜度高的聚合物，例如接枝聚合物 (graft polymer)<sup>(27)</sup>、星型<sup>(28)</sup>及樹狀<sup>(29)</sup> (圖 8) 等共聚物都能利用 ATRP 完成。此外，相比於其他 LRP 方法，ATRP 因為其錯合物體積較小，因此能用於表面修飾技術的開發<sup>(30)</sup>。然而 ATRP 到目前為止之所以未被廣泛應用於工業上，是因為在大量製造上 ATRP 有其限制：

- (1) ATRP 所使用的低價數金屬錯合物容易被氧化而失去活性，因此錯合物的保存、運輸以及使用都較為困難。
- (2) 在 ATRP 的機制上，由於自由基的終結反應會不可逆地一直發生，而導致高價數金屬錯合物不斷累積，進而造成反應中止。
- (3) 相對於其他 LRP 技術，ATRP 所需的催化劑量較大，也衍生出金屬錯合物會影響產物的光電性質及帶有顏色等問題。
- (4) 生產出的聚合物中其末端帶有鹵素，經由加熱或照光有可能形成有毒物質。

#### 四、電子轉移活化 ATRP

為了解決金屬錯合物易被氧化而不易保存的問題，Matyjaszewski 教授在 1997 年提出電子轉移活化 ATRP (activators generated by electron transfer, AGET)<sup>(17, 31)</sup> 的概念，此方法利用還原劑來還原高價數金屬錯合物以產生 ATRP 錯合物 (低價數金屬錯合物)。因為高價數金屬錯合物一般說來在空氣中不易與氧氣反應而相對穩定。當反應開始時，高價數金屬錯合物與還原劑反應生成 ATRP 錯合物，並進而與起始劑作用來啟動聚合反應 (圖 9)。這樣的過程中，低價數金屬錯合物不會因為接觸空氣而失去活性，解決了錯合物保存的問題。

#### 五、電子轉移再生活化 ATRP

先前提到 ATRP 的自由基終結反應會不可逆地一直發生，並使得高價數金屬錯合物不斷累積，進而導致其濃度過高，使自由基不再產生後終止反應。因此，Matyjaszewski 教授開發了電子轉移再生活化 ATRP (activators regenerated by electron transfer, AGRET)<sup>(12, 32)</sup>，其想法是希望能在反應中將高價數金屬錯合物還原再生成 ATRP 錯合物，以避免高價物種的累積。實際操作上則是在反應中加入過量的還原劑，使得累積的高價數錯合物被還原成低價數金屬錯合物，以維持  $M^n/L$  與  $M^{n+1}/L$  比例的穩定，進而維持自由基濃度的穩定。由於此方法中，ATRP 低價數金屬錯合物會不斷地再生，所以因氧化或其他副反應造成的催化劑耗損就幾乎可以忽略。如此一來，實驗條件可以更為寬鬆，對於空氣與水氣隔絕的要求也大幅下降；此外，催化劑

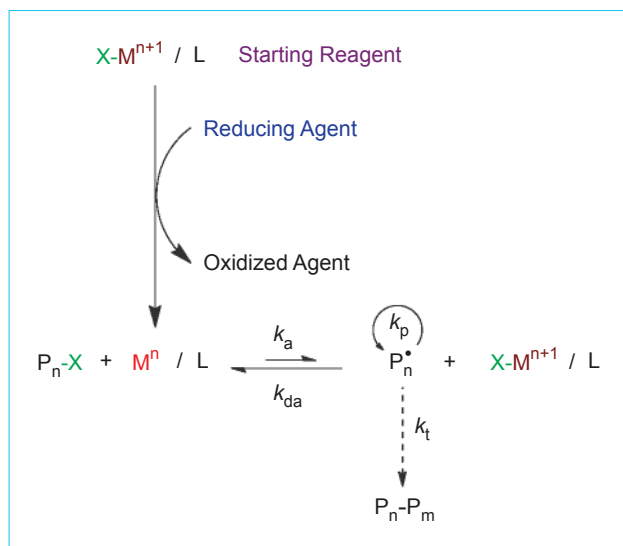


圖 9. AGET ATRP 的反應機制。高氧化態錯合物經由還原成低氧化態後參與反應。

的再生也減少其所需要的使用量：從一般 ATRP 的 1000 ppm 下降到 ARGET ATRP 的 50 ppm<sup>(12)</sup>，大幅減少了金屬錯合物在產物毒性及顏色上的影響。這些突破都有助於 ATRP 的工業化。

ARGET ATRP 的反應機制如圖 10 所示：一開始加入單體、起始劑、還原劑及金屬錯合物，在此，金屬錯合物的組成可以視情況而調整，可以都是低價數金屬錯合物，也可以都是高價數金屬錯合物，抑或是兩者一定比例的混和。聚合反應時，其反應機制與 ATRP 類似，只是與鹵素結合的高價數金屬錯合物亦會經過還原而重新生成錯合物，使得其不會因為終止反應而累積，避免了聚合反應的停止。還原劑的部分，目前被報導使用在 ATRP 中的有  $\text{Ti}^{\text{II}}$  2-ethylhexanoate、glucose、ascorbic acid、hydrazine、phenyl hydrazine 及金屬如銅、鋅、鎂等<sup>(33-35)</sup>。

## 六、起始劑連續再生活化 ATRP

相對於利用還原劑來避免高價數金屬錯合物的累積以維持自由基的濃度及 ATRP 的平衡，另一個可行的做法，則是在反應中補充因終止反應而減少的自由基的濃度。此想法即為起始劑連續再生活化 ATRP (initiators for continuous activator regeneration, ICAR)<sup>(13, 33)</sup>。在這裡，補充加入的起始劑為偶氮類的起始劑 (azo-initiator)<sup>(36)</sup>，與原先所用的鹵烷化合物不同。它們最大的差別在於：鹵烷化合物需與金屬錯合物反應才能生成自由基，而偶氮類的起始劑是會自身分解逐漸地釋放出自由基。因此在 ICAR 的反應中，額外加入的偶氮類的起始劑會逐步而穩定地釋放出自由基，以補充因終止反應而被消耗的

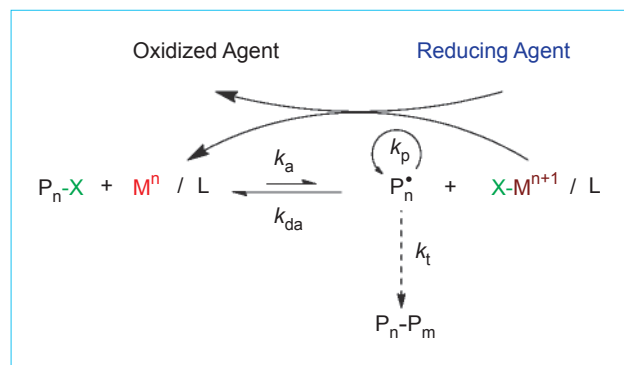


圖 10. ARGET ATRP 的反應機制。累積的  $\text{X-M}^{\text{n}+1}/\text{L}$  藉由還原劑被還原成  $\text{M}^{\text{n}}/\text{L}$ 。

自由基來維持 ATRP 的平衡，也避免了高價數金屬錯合物的累積，並降低了錯合物的用量。

ICAR ATRP 的反應機制如圖 11 所示，與 AGET 相似的是，反應是由高價數金屬錯合物開始，與外加的自由基反應後，生成鹵烷化合物及 ATRP 催化劑以開始聚合反應，同時外加的自由基也有可能與單體反應並開始聚合。之後的過程仍然是由 ATRP 平衡為主導。但是在 ICAR ATRP 中，由於同時有兩個自由基的來源，導致自由基的濃度較不易估算，末端官能基也可能有所不同。但與 ARGET ATRP 相同的是，由於避免了高價數金屬錯合物的累積，此方法所需的錯合物濃度也較低，對空氣、水汽也有一定的耐受性。

## 七、ATRP 的應用

先前文章中討論了各種 ATRP 的方法，藉由這些方式，ATRP 在技術上有很大的突破。ATRP 的起始劑是鹵烷，換句話說，只要有鹵烷存在，就有

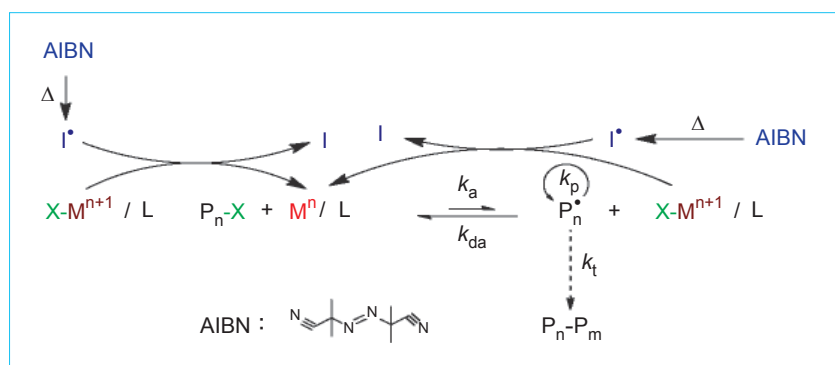
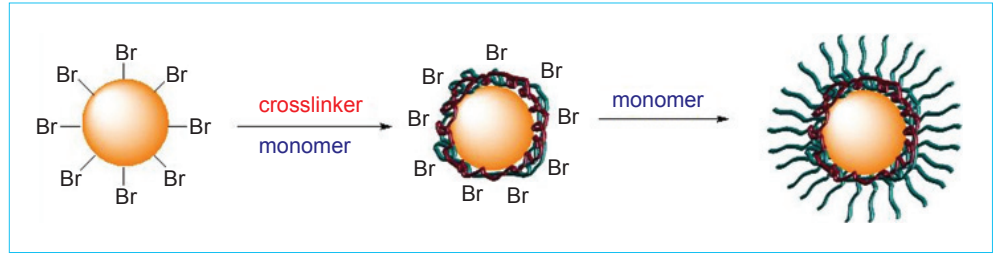


圖 11.

ICAR ATRP 的反應機制。被終結的聚合物鍊自由基會藉由外加的自由基補充。在 ICAR 中 AIBN 以及鹵烷都被稱做起始劑，然而 AIBN 是自身分解產生自由基，鹵烷則是與金屬錯合物反應產生自由基。

圖 12.  
利用 ATRP 製作聚合物  
包覆的奈米金球。



機會利用 ATRP 製作出聚合物，也因此能做出結構複雜的高分子。在這個章節中我們將介紹各種利用 ATRP 製作的先進聚合物。

### 1、嵌段共聚物

嵌段聚合物意即兩種或以上的聚合物一段一段地接在同一條聚合鍊上，因此聚合物可能同時擁有多重的特性。其作法是先利用 ATRP 聚合一段聚合物之後將未反應的單體去除後加入另一種單體繼續進行聚合反應<sup>(30, 37-38)</sup>。許多嵌段聚合物已藉由 ATRP 製造，例如聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸丁酯 (poly(butyl methacrylate))、聚4-乙烯基吡啶 (poly (4-vinylpyridine))、聚甲基丙烯酸丁酯 (poly(butyl methacrylate) 以及聚苯乙烯-聚丙烯酸丁酯 (poly(N-butyl acrylate)) 等<sup>(39-40)</sup>。經由特殊設計，嵌段聚合物可以成為一端親水、一端疏水的兩親性分子<sup>(41)</sup>，或是一端正電、一端負電的雙電性分子<sup>(42)</sup> 等各種功能性聚合物<sup>(16)</sup>。

### 2、接枝聚合物

接枝聚合物為在一般聚合物的側邊長出新的聚合物<sup>(27)</sup>。帶有鹵烷基的聚合物如聚乙烯氯 (poly(vinyl chloride)) 即可當作接枝聚合物的材料。接枝聚合可以使聚合物擁有相當多樣的構型，例如梳狀、星型以及樹狀等。除了做出複雜結構，接枝聚合也常用來做天然聚合物的改性，使這些天然聚合物擁有各種功能，並應用於生物相容的材料上。

### 3、奈米聚合物球

鹵烷類化合物可以藉由許多方式修飾於奈米球的表面 (例如在鹵烷尾端修飾硫醇鍵即可藉由金硫鍵固定於奈米金球上) 後，利用 ATRP 在奈米球表

面上長出各種聚合物<sup>(43)</sup>。藉由聚合物的物化特性改變奈米球的性質，使奈米粒子擁有特殊功能。進一步，聚合物也能使奈米球表面具有官能基，可以被進一步修飾功能性分子，例如抗體而應用於生醫材料。

### 4、表面修飾

應用同樣的修飾觀念，聚合物也可以被修飾於平面材料的表面，同樣能賦予材料表面特殊功能<sup>(30)</sup>。例如在 2012 年 Nakayama 教授將由聚 *N*-異丙基丙烯酸酰胺 (poly(*N*-isopropylacryl-amide), PIPAAm) 及聚甲基丙烯酸丁酯所組成的嵌段聚合物塗佈在聚苯乙烯材料上，並將細胞培養於該材料上<sup>(44)</sup>。因為聚 *N*-異丙基丙烯酸酰胺在高於 20 °C 時，與水不完全互溶，因此會貼附在聚苯乙烯表面上，而細胞則會貼附於親水的聚 *N*-異丙基丙烯酸酰胺端，當溫度低於高於 20 °C 時，聚 *N*-異丙基丙烯酸酰胺與水互溶，並脫離材料表面，同時使細胞脫附。此技術可以應用於當製造人工組織時使組織無損傷的脫離培養基。

## 八、總結

ATRP 是一種新穎且強大的聚合技術，透過 ATRP 製作的聚合物，其分子量分布集中，而且可以具有複雜結構。雖然 ATRP 本身有一些限制，然而經過十餘年的研究，藉由 AGET、ARGET 以及 ICAR 等技術，將這些限制一一克服。當然由 ATRP 所製造的聚合物仍含有有機金屬化合物以及鹵素的問題尚未獲得解決，但若日後的研究能成功地處理這個問題，ATRP 即能被廣泛應用於工業上，並對我們的生活產生巨大的影響。

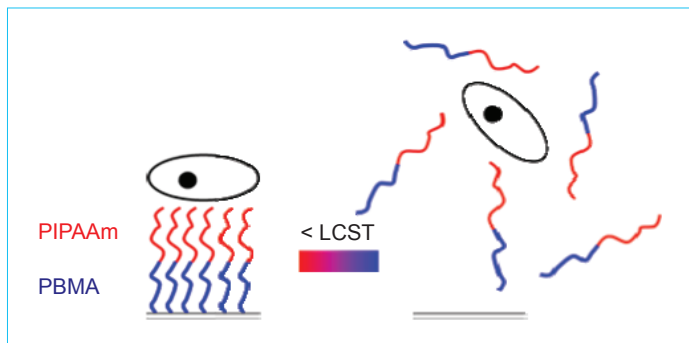


圖 13. 當溫度高於 20 °C 時聚合物溶於水並將細胞帶離培養皿表面。

## 參考文獻

- J. S. Wang and K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5614 (1995).
- V. Percec and B. Barboiu, *Macromolecules*, **28**, 7970(1995).
- M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **28**, 1721 (1995).
- P. J. Roth, C. Boyer, A. B. Lowe, and T. P. Davis, *Macromol. Rapid. Comm.*, **32**, 1123 (2011).
- G. Moad, J. Chiefari, Y. K. Chong, J. Krstina, R. T. A. Mayadunne, A. Postma, E. Rizzardo, and S. H. Thang, *Polym. Int.*, **49**, 993 (2000).
- A. Debuigne, J.-R. Caille, and R. Jérôme, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **117**, 1125 (2005).
- A. Studer and T. Schulte, *Cheml. Rec.*, **5**, 27 (2005).
- W. A. Braunecker and K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 93 (2007).
- B. B. Wayland, G. Poszmik, S. L. Mukerjee, and M. Fryd, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7943 (1994).
- J. S. Wang and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **28**, 7901 (1995).
- W. Jakubowski and K. Matyjaszewski, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **45**, 4482 (2006).
- M. Ouchi, T. Terashima, and M. Sawamoto, *Chem. Rev.*, **109**, 4963 (2009).
- B. M. Rosen and V. Percec, *Chem. Rev.*, **109**, 5069 (2009).
- K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **45**, 4015 (2012).
- D. J. Siegwart, J. K. Oh, and K. Matyjaszewski, *Pro. Polym. Sci.*, **37**, 18 (2012).
- W. Jakubowski and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **38**, 4139 (2005).
- M. S. Kharasch and P. O. Tawney, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 128 (1945).
- M. Szwarc, *Nature*, **178**, 1168 (1956).
- M. Szwarc, *Adv. Polym. Sci.*, **49**, 1 (1983).
- T. Higashihara, M. Hayashi, and A. Hirao, *Pro. Polym. Sci.*, **36**, 323 (2011).
- T. Higashimura and O. Kishiro, *Polym. J.*, **9**, 87 (1977).
- A. Kohnen, N. Riegel, J. H. W. M. Kremer, H. Lademann, D. C. Muller, and K. Meerholz, *Adv. Mater.*, **21**, 879 (2009).
- C. J. Hawker, A. W. Bosman, and E. Harth, *Chem. Rev.*, **101**, 3661 (2001).
- C.-H. Peng, J. Scricco, S. Li, M. Fryd and B. B. Wayland, *Macromolecules*, **41**, 2368 (2008).
- K. Matyjaszewski, M. Wei, J. Xia, and N. E. McDermott, *Macromolecules*, **30**, 8161 (1997).
- R. B. Grubbs, C. J. Hawker, J. Dao, and J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 270 (1997).
- S. Angot, K. S. Murthy, D. Taton, and Y. Gnanou, *Macromolecules*, **31**, 7218 (1998).
- J. L. Hedrick, M. Trollsås, C. J. Hawker, B. Atthoff, H. Claesson, A. Heise, R. D. Miller, D. Mecerreyes, R. Jérôme, and P. Dubois, *Macromolecules*, **31**, 8691 (1998).
- K. Matyjaszewski, P. J. Miller, N. Shukla, B. Immaraporn, A. Gelman, B. B. Luokala, T. M. Siclován, G. Kickelbick, T. Vallant, H. Hoffmann, and T. Pakula, *Macromolecules*, **32**, 8716 (1999).
- K. Min, W. Jakubowski, and K. Matyjaszewski, *Macromol. Rapid. Comm.*, **27**, 594 (2006).
- K. Matyjaszewski and N. V. Tsarevsky, *Nat. Chem.*, **1**, 276 (2009).
- K. Matyjaszewski, W. Jakubowski, K. Min, W. Tang, J. Huang, W. A. Braunecker, and N. V. Tsarevsky, *Proc. Natl. Acad. Sci., U S A*, **103**, 15309 (2006).
- N. V. Tsarevsky and K. Matyjaszewski, *Chem. Rev.*, **107**, 2270 (2007).
- Y. Zhang, Y. Wang, C.-h. Peng, M. Zhong, W. Zhu, D. Konkolewicz, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **45**, 78 (2011).
- J. Xia and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **30**, 7692 (1997).
- X. Li, Y. Qian, T. Liu, X. Hu, G. Zhang, Y. You, and S. Liu, *Biomaterials*, **32**, 6595 (2011).
- C.-L. Liu, C.-H. Lin, C.-C. Kuo, S.-T. Lin, and W.-C. Chen, *Pro. Polym. Sci.*, **36**, 603 (2011).
- D. A. Shipp, J.-L. Wang, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **31**, 8005 (1998).
- W. Jakubowski and K. Matyjaszewski, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **118**, 4594 (2006).
- A. Muhlebach, S. G. Gaynor, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **31**, 6046 (1998).
- A. B. Lowe, N. C. Billingham, and S. P. Armes, *Macromolecules*, **31**, 5991 (1998).
- H. Shinoda and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **34**, 6243 (2001).
- M. Nakayama, N. Yamada, Y. Kumashiro, H. Kanazawa, M. Yamato, and T. Okano, *Macromol. Biosci.*, **12**, 751 (2012).



王富生先生現為國立清華大學化學系博士班學生。

Fu-Sheng Wang is currently a Ph.D student in the Department of Chemistry at National Tsing Hua University.



彭之皓先生為美國賓州大學化學博士，現任國立清華大學化學系助理教授。

Chi-How Peng received his Ph.D in chemistry from the University of Pennsylvania, Pennsylvania, USA. He is currently an assistant professor in the Department of Chemistry at National Tsing Hua University.