



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I743865 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 10 月 21 日

(21)申請案號：109122419

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 07 月 02 日

(51)Int. Cl. : C08F295/00 (2006.01)

C08F2/38 (2006.01)

C08K5/18 (2006.01)

(71)申請人：國立清華大學(中華民國) NATIONAL TSING HUA UNIVERSITY (TW)

新竹市光復路二段 101 號

(72)發明人：彭之皓 PENG, CHI-HOW (TW)

(74)代理人：許郁莉

(56)參考文獻：

CN 101605827A

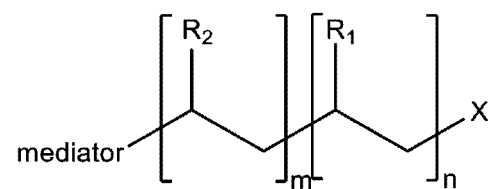
審查人員：鄭詠文

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：12 共 52 頁

(54)名稱

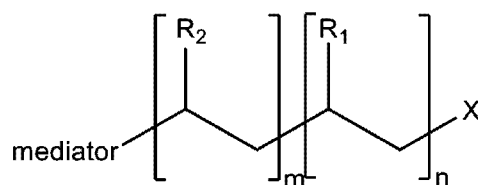
嵌段共聚物及其製備方法

(57)摘要

一種嵌段共聚物，其具有如式(1)的通式：mediator-P₂-P₁-X 式(1)，其化學結構式為

式(2)，其中，在式(1)及式(2)中的 mediator 為調控劑，其為共

軛七環結構，P₁ 為第一聚合物，可以是共軛或非共軛烯烴類單體，R₁ 為 P₁ 的官能基，n 為 P₁ 的單體數目，為正整數，其範圍為 10-1500。P₂ 為第二聚合物，也是具官能基的共軛或非共軛烯烴類單體，R₂ 為 P₂ 的官能基，m 為 P₂ 的單體數目，其範圍為 10-1,500，為正整數，X 為嵌段共聚物的末端官能基。

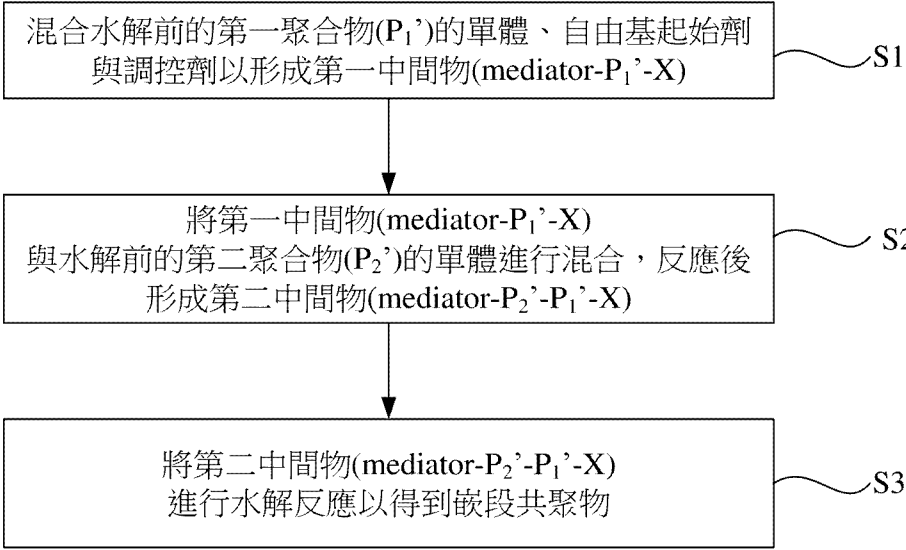
A block copolymer having the general formula as formula(1): mediator-P₂-P₁-X, formula (1), and the

chemical structural formula is

formula (2), in which the mediator

in formula(1) and formula (2) is a regulator, which is a conjugated seven-ring strcuture, P₁ is a first polymer which may be a conjugated or non-conjugated olefin monomer, R₁ is the functional group of P₁, n is the number of the monomer of P₁, which is a positive integer and the range is 10-1,500, P₂ is a second polymer, m is the number of the monomer of P₂, which is a positive integer and the range is 10-1,500, and X is the end of the block copolymer functional group.

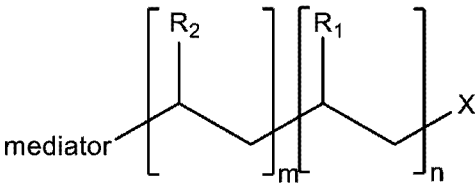
指定代表圖：



符號簡單說明：
S1~S3:嵌段共聚物的
製備流程步驟

【圖1】

特徵化學式：



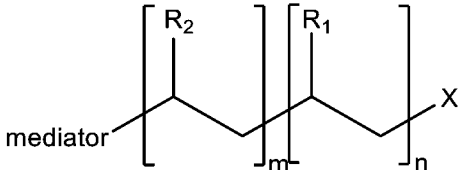
I743865

【發明摘要】

【中文發明名稱】 嵌段共聚物及其製備方法

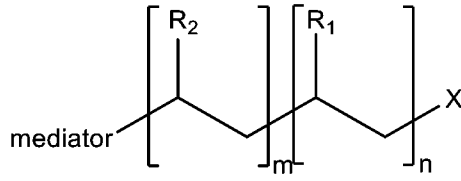
【英文發明名稱】 Block Copolymer and the Preparing Method Thereof

【中文】一種嵌段共聚物，其具有如式(1)的通式: mediator-P₂-P₁-X 式(1)，其化學

結構式為  式(2)，其中，在式(1)及式(2)中的mediator為調控劑，其為共軛七環結構，P₁為第一聚合物，可以是共軛或非共軛烯烴類單體，R₁為P₁的官能基，n為P₁的單體數目，為正整數，其範圍為10-1500。P₂為第二聚合物，也是具官能基的共軛或非共軛烯烴類單體，R₂為P₂的官能基，m為P₂的單體數目，其範圍為10-1,500，為正整數，X為嵌段共聚物的末端官能基。

【英文】

A block copolymer having the general formula as formula(1): mediator-P₂-P₁-X,

formula (1), and the chemical structural formula is 

formula (2), in which the mediator in formula(1) and formula (2) is a regulator, which is a conjugated seven-ring structure, P₁ is a first polymer which may be a conjugated or non-conjugated olefin monomer, R₁ is the functional group of P₁, n is the number of the monomer of P₁, which is a positive integer and the range is 10—1,500, P₂ is a

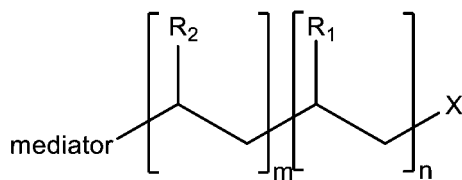
second polymer, m is the number of the monomer of P₂, which is a positive integer and the range is 10—1,500, and X is the end of the block copolymer functional group.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

S1~S3 嵌段共聚物的製備流程步驟

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】 嵌段共聚物及其製備方法

【英文發明名稱】 Block Copolymer and the Preparing Method Thereof

【技術領域】

【0001】 本發明涉及高分子合成技術領域，特別是有關於一種在合成反應過程中不需要使用金屬催化劑來製備嵌段共聚物的方法。

【先前技術】

【0002】 聚醋酸乙烯酯作為一種成熟的工業產品，被廣泛應用到膠粘、塗料化工、建築裝潢等領域中，但現有工業技術中製得的聚醋酸乙烯酯材料往往分子量分佈寬，性能不夠理想。作為活性自由基聚合裡重要的一支，可逆加成-裂解鏈轉移(Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer, RAFT)自由基聚合方法在近二十年取得了迅速的發展。這種聚合方法具有條件溫和，單體適用範圍廣等特點，被廣泛應用於嵌段、接枝、超支化和星型等具有特定結構聚合物的合成。值得注意的是，其中調控劑，或稱為鏈轉移劑(CTA)在RAFT聚合中有著十分重要的作用，它的活化基團和離去基團對反應動力學有直接影響。RAFT聚合中最常見的CTA是雙硫代苯甲酸枯基酯(cumyl dithiobenzoate, CDB)和雙硫代苯甲酸甲基苄酯(1-phenylethyl dithiobenzoate, PEDB)。在對一些常見單體，如苯乙烯，甲基丙烯酸酯類單體的調控中，顯示了較好的調控能力。但是這類CTA能調控的單體範圍有限，對於另外一些常見單體(如醋酸乙烯酯類)的調控並不常見。

【0003】聚乙稀醇為工業上常用於塗料、隱形眼鏡、偏光膜、與生醫水膠的材料，產業需求極高，且可使用於高附加價值的產品。已知聚乙稀醇嵌段共聚物的合成中必須有含硫或重金屬的調控劑的輔助。然而硫與重金屬不但具有生物毒性，也對環境具污染風險。此外含硫或重金屬的調控劑價格昂貴。以上種種問題皆會限縮聚乙稀醇嵌段共聚物的可應用性。

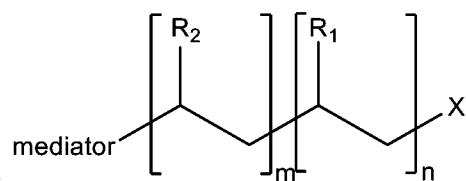
【發明內容】

【0004】根據現有技術的缺點，本發明的主要目的在於提供一種利用調控劑(mediator)進行嵌段共聚物的聚合反應，由於調控劑的化學結構只含有碳、氫、氧或氮等原子，使得在嵌段共聚物進行聚合反應的過程中，不會造成生物毒性及環境污染的問題。

【0005】本發明的另一目的在於調控劑為共軛七環的有機化合物，藉由共軛七環的有機化合物來與聚合物進行反應而形成嵌段共聚物，可以在反應的時候控制分子量及具有較窄的分子量分布。

【0006】根據上述目的，本發明揭露一種嵌段共聚物，其具有如式(1)的通

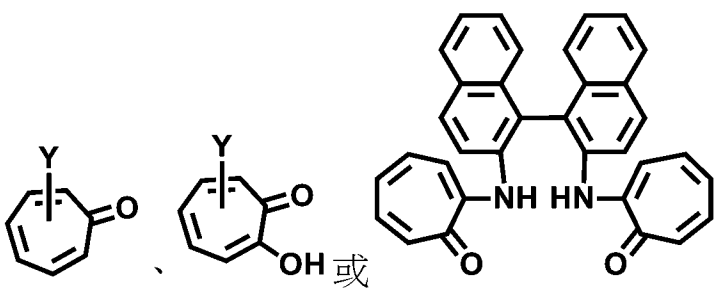
式: mediator-P₂-P₁-X，式(1)，其化學結構式為



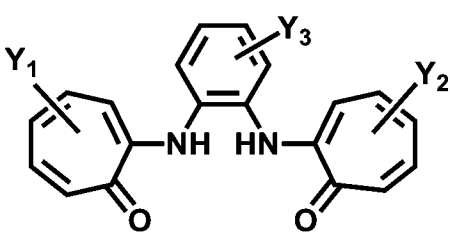
(2)，其中，在式(1)及式(2)中的mediator為調控劑，P₁為第一聚合物、P₂為第二聚合物、R₁為第一聚合物的官能基、R₂為第二聚合物的官能基、X為嵌段共聚物的末端官能基，其可以是異丁腈基、氰基環己烷基、4-氰基戊酸基、異丁咪唑啉基、苯甲酸基或是二苯基氧化膦基；n、m分別為第一聚合物及第二聚合物的單體數

目，均為正整數， n 、 m 分別為 $10-1,500$ ，其中第一聚合物與第二聚合物可以是相同或是不相同。

【0007】 在本發明嵌段共聚物的較佳實施例中，調控劑為共軛七環結構，

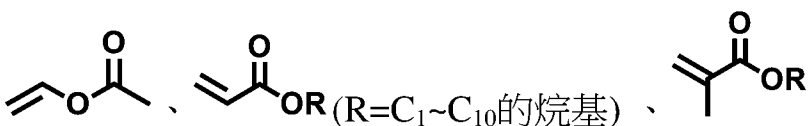
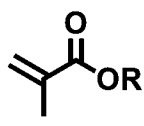
其結構式可以如下所列：，其中Y可以是鹵素、氫、OR、NR₂、C₁~C₂₀烷基、或芳香基；上述R可以是氫、C₁~C₂₀烷基、或芳香基。

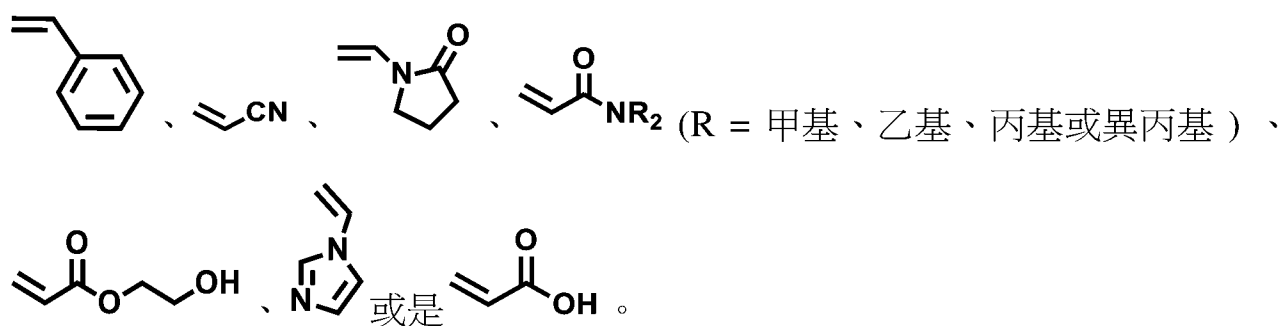
【0008】 在本發明嵌段共聚物的較佳實施例中，調控劑為共軛七環結構，

結構式可以是，其中Y₁、Y₂及Y₃可以是鹵素、氫、OR、NR₂、烷基(C₁~C₂₀)、或芳香基，其中R可以是氫、烷基(C₁~C₂₀)、或芳香基，且Y₁、Y₂及Y₃可相同也可不相同。

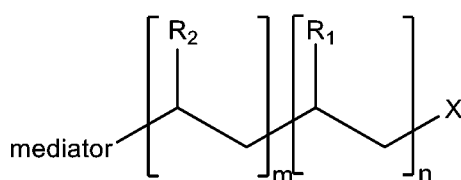
【0009】 在本發明嵌段共聚物的較佳實施例中，第一聚合物及第二聚合物可以是共軛或非共軛烯烴類單體。

【0010】 在本發明嵌段共聚物的較佳實施例中，第一聚合物及第二聚合物

的單體為 (R=C₁~C₁₀的烷基)、 (R=C₁~C₁₀的烷基)、



【0011】根據上述目的，本發明還揭露一種嵌段共聚物的製備方法，其步驟包括：混合水解前的第一聚合物(P_1')的單體、自由基起始劑與調控劑(mediator)以形成第一中間物，其中，調控劑、自由基起始劑及水解前的第一聚合物(P_1')的單體的摩爾比例為1:20:1000以及第一中間物的結構式為mediator- P_1' -X，式(3)，其中X為第一中間物的末端官能基；將第一中間物與水解前第二聚合物(P_2')的單體進行混合以形成第二中間物，其中第二中間物的結構式為mediator- P_2' - P_1' -X，式(4)，第二聚合物可被水解也可不被水解，X為第二中間物的末端官能基；以及將第二中間物(mediator- P_2' - P_1' -X)進行水解反應之後以得到嵌段共聚物，其嵌段共聚物的結構式可以表示為mediator- P_2' - P_1 -X，式(5)或是mediator- P_2 - P_1 -X，式(6)，



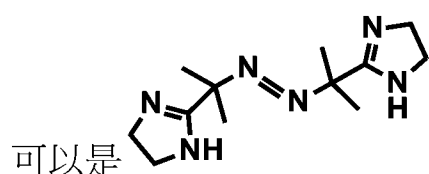
其化學結構式可以表示為mediator-[$\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}_2)$] $_m$ -[$\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}_1)$] $_n$ -X，式(7)，其中，在式(5)中的 P_2' 是表示水解前的第二聚合物 P_2' 在經過水解反應時未被水解而形成的第二聚合物 P_2' 及在式(6)中的 P_2 表示水解前的第二聚合物 P_2' 經過水解後形成的第二聚合物 P_2 ，且在式(7)中， R_1 為第一聚合物(P_1)的官能基、 n 為第一聚合物的單體數目，為正整數， R_2 為第二聚合物(P_2 或 P_2')的官能基， m 為第二聚合物的單體數目，為正整數， n 、 m 分別為10—1,500，X為嵌段共聚物的末端官能基，其可以是異丁腈基、氰基環己烷基、4-氰基戊酸基、異丁咪唑啉基、苯甲酸基或是二苯基氧

化磷基，此外，上述的第一中間物的末端官能基(X)(如式(3)所示)、第二中間物的末端官能基(X)(如式(4)所示)與嵌段共聚物的末端官能基(X)(如式(5)-式(7)所示)是相同的末端官能基，且嵌段共聚物的平均分子量為2,000~120,000，較佳的平均分子量是1,000~200,000。

【0012】 在本發明製備嵌段共聚物的較佳實施例中，在將第一中間物與第二聚合物的單體混合時，可以添加或是不添加自由基起始劑。

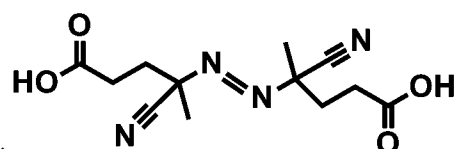
【0013】 在本發明製備嵌段共聚物的較佳實施例中，自由基起始劑可以是水性自由基起始劑(aqueous initiator)或是有機自由基起始劑(organic initiator)。

【0014】 在本發明製備嵌段共聚物的較佳實施例中，水性自由基起始劑



(偶氮二異丁咪唑啉鹽酸鹽，2,2'-Azobis[2-(2-

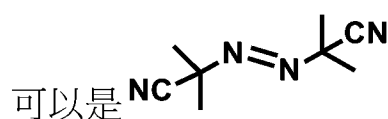
imidazolin-2-yl)propane]dihydrochloride)或是



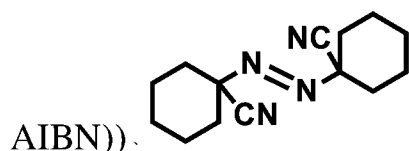
(4,4'-偶

氮雙(4-氰基戊酸)，4,4'-Azobis(4-cyanopentanoic acid))。

【0015】 在本發明製備嵌段共聚物的較佳實施例中，有機自由基起始劑

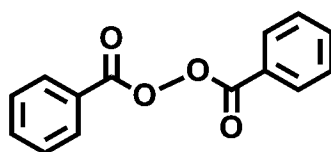


(偶氮二異丁腈，(2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile)，

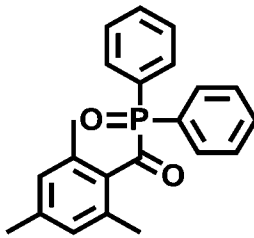


(1,1'-偶氮(氰基環己烷)，(1,1'-

Azobis(cyanocyclohexane)，ABCN))、

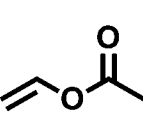
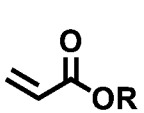
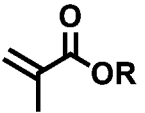
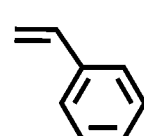
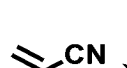
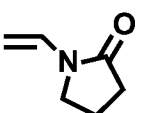
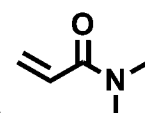
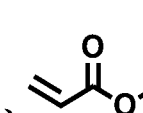
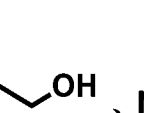
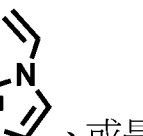
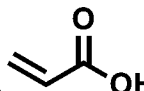


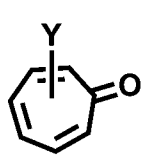
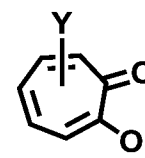
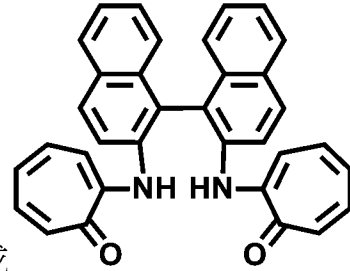
(過氧化苯甲醯，

(diphenylperoxyanhydride, BPO))、或是  (二苯基-(2,4,6-三甲基苯甲醯)氧磷, (diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide), TPO))。

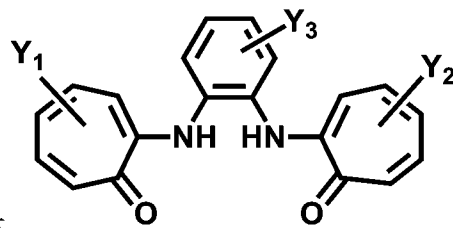
【0016】 在本發明製備嵌段共聚物的較佳實施例中，自由基起始劑與調控劑的摩爾比例($\frac{\text{自由基起始劑}}{\text{調控劑}}$)可以為0.5~50。

【0017】 在本發明製備嵌段共聚物的較佳實施例中，第一聚合物及第二聚合物可以是共軛或非共軛烯烴類單體。

【0018】 在本發明製備嵌段共聚物的較佳實施例中，第一聚合物及第二聚合物的單體為 、 (R = C₁~C₁₀烷基)、 (R = C₁~C₁₀烷基)、、、、、、、、或是 。

【0019】 在本發明製備嵌段共聚物的較佳實施例中，調控劑為共軛七環結構，其結構式可以如下所列：、、或 ，其中Y可以是鹵素、OR、NR₂、C₁~C₂₀烷基、或芳香基，其中R可以是 氫、C₁~C₂₀烷基、或芳香基。

【0020】 在本發明製備嵌段共聚物的較佳實施例中，調控劑為共軛七環結構，結構式可以是



，其中， Y_1 、 Y_2 及 Y_3 可以是鹵素、氫、OR、 NR_2 、 $C_1\sim C_{20}$ 烷基、或芳香基；上述的R可以是氫、 $C_1\sim C_{20}$ 烷基、或芳香基，且 Y_1 、 Y_2 及 Y_3 可以相同也可以不相同。

【圖式簡單說明】

【0021】

圖1為根據本發明所揭露的技術，表示嵌段共聚物的製備流程步驟示意圖。

圖2A為根據本發明所揭露的技術，表示調控劑為Tralen，在不同當量的自由基起始劑的條件下，第一中間物的轉化率與時間的關係圖。

圖2B為根據本發明所揭露的技術，表示調控劑為Tralen，第一中間物的平均分子量(M_n)及聚合物分散性指數(PDI)對轉化率的關係圖。

圖2C為根據本發明所揭露的技術，表示在不同當量的自由基起始劑條件下，第一中間物的平均分子量(M_n)隨時間成長的關係圖。

圖3A為根據本發明所揭露的技術，表示調控劑為Tralen，在第一聚合物的單體為乙酸乙烯酯(Vinyl acetate, VAc)、且在不同當量的第一聚合物的單體的條件下，第一中間物的轉化率與時間的關係圖。

圖3B為根據本發明所揭露的技術，表示調控劑為Tralen，在不同當量的第一聚合物的單體為乙酸乙烯酯(Vinyl acetate, VAc)的條件下，第一中間物的平均分子量(M_n)及聚合物分散性指數(PDI)對轉化率的關係圖。

圖3C為根據本發明所揭露的技術，表示在不同當量的第一聚合物的單體的條件下，第一中間物的平均分子量(M_n)隨時間成長的關係圖。

圖4A為根據本發明所揭露的技術，表示調控劑為Tralen、第一聚合物的單體為丙烯腈(acrylonitrile, AN)，在進行反應後的第一中間物的轉化率與時間的關係圖。

圖4B為根據本發明所揭露的技術，表示調控劑為Tralen、第一聚合物的單體為丙烯腈(acrylonitrile, AN)，在進行反應後的第一中間物的平均分子量(M_n)及聚合物分散性指數(PDI)對轉化率的關係圖。

圖5A為根據本發明所揭露的技術，表示調控劑為Tralen、第一聚合物的單體為N-乙基吡咯烷酮(N-Vinylpyrrolidone, NVP)，在進行反應後的第一中間物的轉化率與時間的關係圖。

圖5B為根據本發明所揭露的技術，表示調控劑為Tralen、第一聚合物的單體為N-乙基吡咯烷酮(N-Vinylpyrrolidone, NVP)，在進行反應後的第一中間物的平均分子量(M_n)及聚合物分散性指數(PDI)對轉化率的關係圖。

圖6A為根據本發明所揭露的技術，表示調控劑為Tropone，在不同當量的自由基起始劑的條件下，第一中間物的轉化率與時間的關係圖。

圖6B為根據本發明所揭露的技術，表示調控劑為Tropone、第一聚合物的單體為乙酸乙烯酯(Vinyl acetate, VAc)，在進行反應後的第一中間物的平均分子量(M_n)及聚合物分散性指數(PDI)對轉化率的關係圖。

圖6C為根據本發明所揭露的技術，表示在不同當量的自由基起始劑的條件下，第一中間物的平均分子量(M_n)隨時間成長的關係圖。

圖7A為根據本發明所揭露的技術，表示調控劑為Tropone，在不同當量的第一聚合物的單體、且第一聚合物的單體為乙酸乙烯酯(Vinyl acetate, VAc)的條件下，第一中間物的轉化率與時間的關係圖。

圖7B為根據本發明所揭露的技術，表示調控劑為Tropone、不同當量的第一聚合物的單體、且第一聚合物的單體為乙酸乙烯酯(Vinyl acetate, VAc)，在進行反應後的第一中間物的平均分子量(M_n)及聚合物分散性指數(PDI)對轉化率的關係圖。

圖7C為根據本發明所揭露的技術，表示在不同當量的第一聚合物的單體的條件下，第一中間物的平均分子量(M_n)隨時間成長的關係圖。

圖8A為根據本發明所揭露的技術，表示調控劑為Tropone，第一聚合物的單體為甲基丙烯酸酯 (methacrylate, MA)時，第一中間物的轉化率與時間的關係圖。

圖8B為根據本發明所揭露的技術，表示調控劑為Tropone、第一聚合物的單體為甲基丙烯酸酯 (methacrylate, MA)，在進行反應後的第一中間物的平均分子量(M_n)及聚合物分散性指數(PDI)對轉化率的關係圖。

圖8C為根據本發明所揭露的技術，表示第一中間物的平均分子量(M_n)隨時間成長的關係圖。

圖9A為根據本發明所揭露的技術，表示調控劑為Tropolone，第一聚合物的單體為乙酸乙烯酯(Vinyl acetate, VAc)時，且在不同當量的自由基起始劑的條件下，第一中間物的轉化率與時間的關係圖。

圖9B為根據本發明所揭露的技術，表示調控劑為Tropolone、第一聚合物的單體為乙酸乙烯酯(Vinyl acetate, VAc)，在進行反應後的第一中間物的平均分子量(M_n)及聚合物分散性指數(PDI)對轉化率的關係圖。

圖9C為根據本發明所揭露的技術，表示在不同當量的自由基起始劑的條件下，第一中間物的平均分子量(M_n)隨時間成長的關係圖。

圖10A為根據本發明所揭露的技術，表示調控劑為Tropolone，第一聚合物的單體為乙酸乙烯酯(Vinyl acetate, VAc)，且在不同當量的第一聚合物的單體的條件下，第一中間物的轉化率與時間的關係圖。

圖10B為根據本發明所揭露的技術，表示調控劑為Tropolone、第一聚合物的單體為乙酸乙烯酯(Vinyl acetate, VAc)，且在不同當量的第一聚合物的單體的條件下，在進行反應後的第一中間物的平均分子量(M_n)及聚合物分散性指數(PDI)對轉化率的關係圖。

圖10C為根據本發明所揭露的技術，表示第一中間物的平均分子量(M_n)隨時間成長的關係圖。

圖11A為根據本發明所揭露的技術，表示調控劑為偶氮二異丁咪唑啉鹽酸鹽(2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane]dihydrochloride) (又稱VA-044)，第一聚合物的單體為N-乙烯基吡咯烷酮(N-Vinylpyrrolidone, NVP)，第一中間物的轉化率與時間的關係圖。

圖11B為根據本發明所揭露的技術，表示調控劑為偶氮二異丁咪唑啉鹽酸鹽(2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane]dihydrochloride) (又稱VA-044)、第一聚合物的單體為N-乙烯基吡咯烷酮(N-Vinylpyrrolidone, NVP)，在進行反應後的第一中間物的平均分子量(M_n)及聚合物分散性指數(PDI)對轉化率的關係圖。

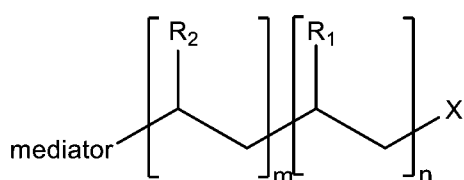
圖11C為根據本發明所揭露的技術，表示第一中間物的平均分子量(M_n)隨時間成長的關係圖。

圖12A為根據本發明所揭露的技術，表示調控劑為Binam-Tralen、第一聚合物的單體為乙酸乙烯酯(Vinyl acetate, VAc)，在不同當量的自由基起始劑的條件下，在進行反應後的第一中間物的轉化率與時間的關係圖。

圖12B為根據本發明所揭露的技術，表示調控劑為Binam-Tralen、第一聚合物的單體為乙酸乙烯酯(Vinyl acetate, VAc)，且在不同當量的自由基起始劑的條件下，在進行反應後的第一中間物的平均分子量(M_n)及聚合物分散性指數(PDI)對轉化率的關係圖。

【實施方式】

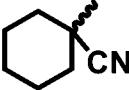
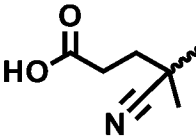
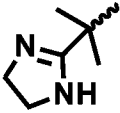
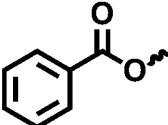
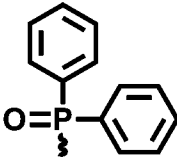
【0022】本發明主要是利用含有碳、氫、氧及氮的共軛七環作為調控劑(mediator)與烯烴類單體(olefin monomer)進行聚合以形成含有聚烯烴類的嵌段共聚物(block copolymer)，特別是聚乙烯醇嵌段共聚物。在本發明中的嵌段共聚物如式(1)的通式：mediator- P_2 - P_1 -X，式(1)，其化學結構式可以表示為



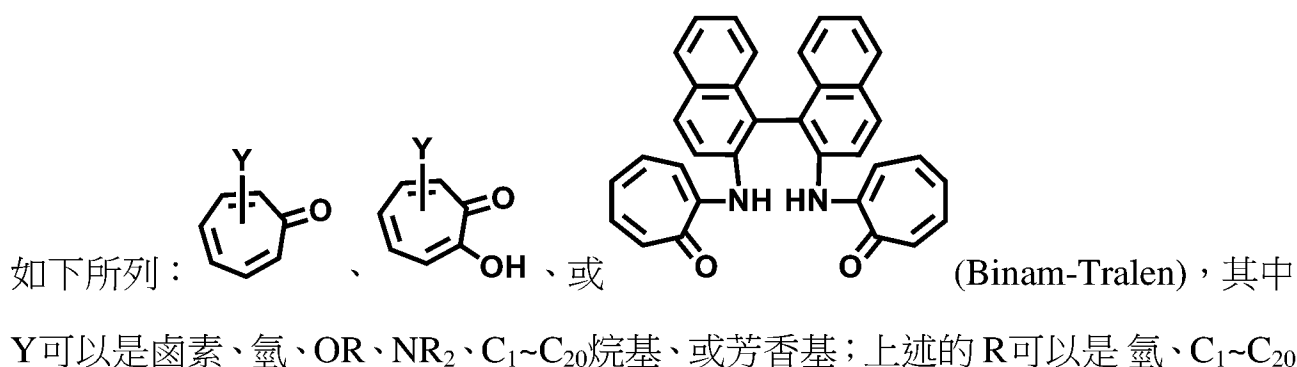
式(2)，其中在式(1)及式(2)中，mediator 為調控劑， P_1 為第一聚合物、 P_2 為第二聚合物、X為嵌段共聚物的末端官能基，其可以是異丁腈基、氰基環己烷基、4-氰基戊酸基、異丁咪唑啉基、苯甲酸基或是二苯基氧化膦基，但並不侷限於上述種類； R_1 為第一聚合物(P_1)的官能基， n 為第一聚合物(P_1)的單體數目，為正整數， R_2 為第二聚合物(P_2)的官能基， m 為第二聚合物(P_2)的單體數目，為正整數，在本發明的實施例中，第一聚合物(P_1)與第二聚合物(P_2)可以是相同或是不相同。

【0023】要說明的是，在本發明的實施例中，上述的嵌段共聚物的末端官能基(X)是將化合物經過加熱、照光或是超音波等方式以產生自由基，其所產生的自由基官能團均為本發明所揭露的嵌段共聚物的末端官能基，不同的自由基起始劑有不同的引發方式，如表1所示，末端官能基(X)可以是異丁腈基、氰基環己烷基、4-氰基戊酸基、異丁咪唑啉基、苯甲酸基或是二苯基氧化膦基，分別是由偶氮二異丁腈、1,1'-偶氮(氰基環己烷)、4,4'-偶氮雙(4-氰基戊酸)、偶氮二異丁咪唑啉鹽酸鹽、過氧化苯甲醯或二苯基-(2,4,6-三甲基苯甲醯)氧磷引發而產生的自由基。表1的表示方式中，出現於5個結構式的螺旋線概括代表式(1)中的mediator-P₂-P₁，其與末端官能基(X)鍵結連接。

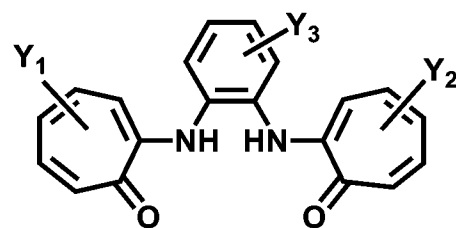
表1:

自由基起始劑(I)	自由基起始劑引發方式	嵌段共聚物的末端
偶氮二異丁腈	加熱	
1,1'-偶氮(氰基環己烷)	加熱	
4,4'-偶氮雙(4-氰基戊酸)	加熱	
偶氮二異丁咪唑啉鹽酸鹽	加熱	
過氧化苯甲醯	加熱	
二苯基-(2,4,6-三甲基苯甲醯)氧磷	照光	

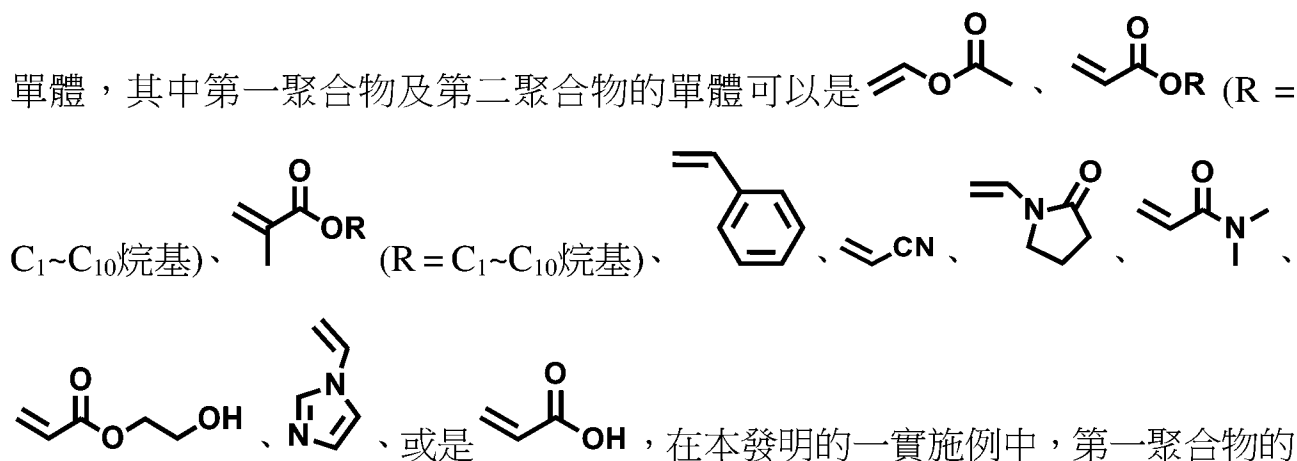
【0024】 在本發明的一實施例中，調控劑為共軛七環結構，其結構式可以



烷基、或芳香基。於另一實施例中，調控劑可以是 (Tralen)，其中，Y₁、Y₂及Y₃可以是鹵素、氫、OR、NR₂、C₁~C₂₀烷基、或芳香基；上述的R 可以是 氫、C₁~C₂₀烷基、或芳香基，且Y₁、Y₂及Y₃可相同也可不相同。由上述可以得知，本發明所採用的調控劑的化學結構只含有碳、氫、氧或是氮等原子，使得在形成嵌段共聚物的聚合反應過程中不會造成生物毒性以及環境污染的問題，此外也不需要使用金屬催化劑來製備，亦提高了本發明所形成的嵌段共聚物的環境友善程度。



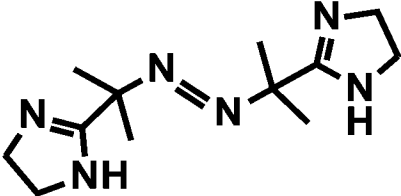
【0025】 在本發明中，第一聚合物及第二聚合物是共軛或是非共軛烯烴類

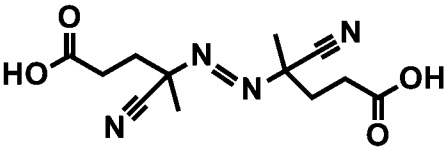
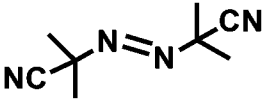


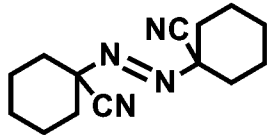
單體與第二聚合物的單體可以是相同或是不相同。具體來說，第一聚合物可以是

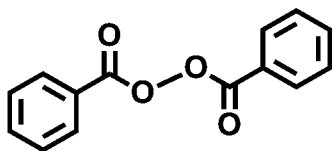
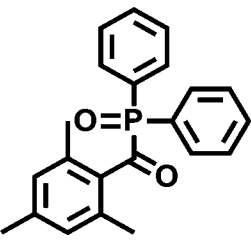
聚醋酸乙烯酯(Poly(vinyl acetate))及聚乙烯醇(Poly(vinyl alcohol))，第二聚合物可以是聚苯乙烯、聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚偏二氟乙烯、聚己內酯、聚甘醇酸、聚環氧氯丙烷、聚乙烯吡咯烷酮、聚氯乙烯、聚乙二醇、聚丙烯腈、聚二甲基丙烯醯胺及聚丙烯酸，但不限於上述所揭露的種類。

【0026】 根據以上所述，本發明揭露嵌段共聚物的製備方法，如圖1的步驟流程圖所示。在圖1中，步驟S1：混合水解前的第一聚合物(P₁')的單體、自由基起始劑與調控劑以形成第一中間物，其中第一中間物的結構式為mediator-P₁'-X，式(3)，X為此第一中間物的末端官能基，在此步驟中，第一聚合物的單體、自由基起始劑與調控劑的摩爾比例為1:20:1,000，較優佳的實施例中，自由基起始劑與調控劑(自由基起始劑/調控劑)的摩爾比例可以是0.5~50，第一聚合物的單體的摩爾比例範圍為10~3,000。另外，在此步驟S1中，自由基起始劑可以是水性自由基起始劑(aqueous initiator)或是有機自由基起始劑(organic initiator)，其中水性自

由基起始劑可以是  (偶氮二異丁咪唑啉鹽酸鹽，2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane]dihydrochloride) 或 是

 (4,4'-偶氮雙(4-氰基戊酸)，4,4'-azobis(4-cyanopentanoic acid)); 有機自由基起始劑可以是  (偶氮二異丁腈，

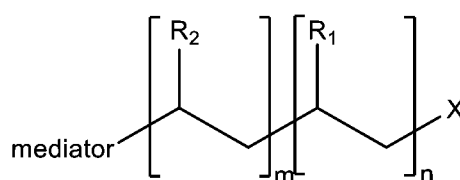
(azobisisobutyronitrile, AIBN)、 (1,1'-偶氮(氰基環己烷)，(1,1'-

azobis(cyanocyclohexane), ABCN))、 (過氧化苯甲醯，
(diphenylperoxyanhydride, BPO))、或是 (二苯基-(2,4,6-三甲基苯
甲醯)氧磷，(diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide, TPO))。

【0027】要說明的是，在本發明中則是以偶氮二異丁腈(AIBN)來做為自由基起始劑，由於偶氮二異丁腈常被使用來作為烯烴類聚合物單體聚合及其他自由基反應的引發劑，其中烯烴類聚合物單體可以如醋酸乙烯酯(vinyl acetate)、丙烯酸酯、丙烯腈或是氯乙烯，在本發明中採用偶氮二異丁腈做為自由基起始劑的優點在於：分解溫度範圍在 $65^{\circ}\text{C} - 85^{\circ}\text{C}$ ，因此可以適用於大多數的聚合反應、偶氮二異丁腈的一級分解速率對於不同的溶劑變化較小、不容易受到自由基攻擊。

【0028】接著步驟S2：將第一中間物(mediator- P_1' -X)(式(3))與水解前的第二聚合物(P_2')的單體進行混合，反應後形成第二中間物，第二中間物的結構式為 mediator- P_2' - P_1' -X，式(4)。同樣的，在式(4)中的X為此第二中間物的末端官能基。在此步驟中，將第一中間物(mediator- P_1' -X)(式(3))與水解前的第二聚合物(P_2')的單體混合時，可以添加自由基起始劑；於另一實施例中，則是不添加自由基起始劑。最後於步驟S3：將第二中間物(mediator- P_2' - P_1' -X)(式(4))進行水解反應以得到嵌段共聚物，在此要說明的是，在步驟S3的水解反應指的是整個第二中間物進行水解反應，然而由於第二聚合物 (P_2')的特性不一定會進行水解反應，若第二聚合物 (P_2')在步驟S3的水解反應中不會進行水解，則第二中間物(mediator- P_2' - P_1' -X)在進行水解反應之後得到 mediator- P_2' - P_1 -X，式(5)；若第二聚合物 (P_2')

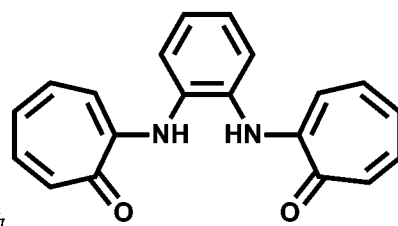
在步驟S3的水解反應中會產生水解，則第二中間物(**mediator-P₂'-P₁'-X**)在進行水解反應之後得到**mediator-P₂-P₁-X**，式(6)，其中在式(6)的P₂是表示水解後的第二聚合物，無論第二聚合物是否會進行水解反應，其最終的嵌段共聚物的化學結構

式可表示成 ，式(7)。在上述式(3)至式(7)中的 **mediator** 為調控劑，上述的第一中間物的末端官能基(X)(如式(3)所示)、第二中間物的末端官能基(X)(如式(4)所示)與嵌段共聚物的末端官能基(X)(如式(5)-式(7)所示)是相同的末端官能基，其可以是異丁腈基、氰基環己烷基、4-氰基戊酸基、異丁咪唑啉基、苯甲酸基或是二苯基氧化膦基，但不侷限於上述種類，另外，末端官能基(X)的形成方式與前述相同，在此不再多加陳述；R₁為第一聚合物(P₁)的官能基，n為第一聚合物的單體數目，為正整數，R₂為第二聚合物(P₂或P₂')的官能基，m為第二聚合物的單體數目，為正整數，在本發明的實施例中，第一聚合物(P₁)與第二聚合物(P₂)可以是相同或是不相同。

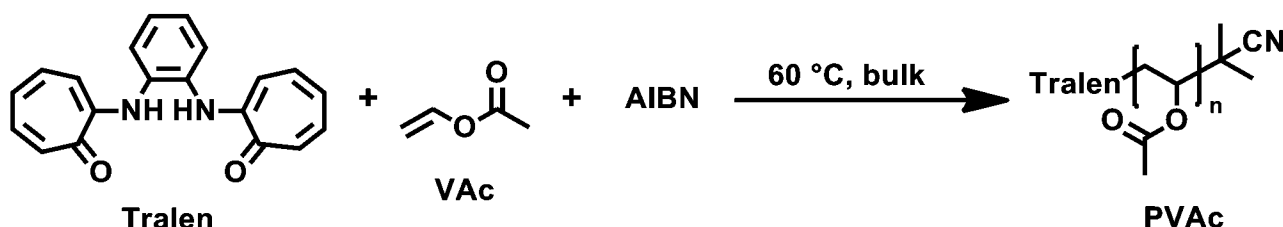
【0029】 以下是根據上述的步驟流程，來說明本發明的嵌段共聚物的形成方法。

【0030】 實施例1：

【0031】 調控劑：自由基起始劑：第一聚合物的單體(VAc)，其中，調控劑

為  (Tralen)、自由基起始劑(I)為AIBN、第一聚合物的單體為VAc。因此，將調控劑(Tralen)、自由基起始劑(AIBN)與第一聚合物(VAc)以

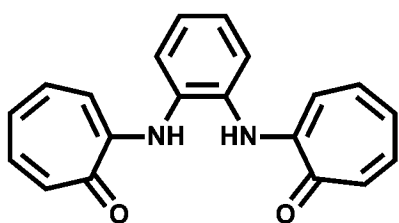
1 : X : 1000的摩爾比例在無溶劑、且溫度為60°C的條件下混合進行反應，其反應後可以得到PVAc(相當於前述步驟S1所述的第一中間物(mediator-P₁'-X))，其反應式可以如下所述：



【0032】 在此實施例中，在調控劑(Tralen)與第一聚合物(VAc)的單體的濃度固定的條件下，不同當量(50、30、20、10)的自由基起始劑(AIBN)分別與調控劑(Tralen)及第一聚合物(VAc)以1 : X : 1000(調控劑：自由基起始劑：第一聚合物的單體(VAc))的摩爾比例進行反應，可以得到如圖2A所表示的第一中間物的轉化率與時間的關係圖。在圖2A中可以得知，轉化率隨時間呈線性成長，且當AIBN摩爾比例越高，沉潛期越短，聚合速率越快；當AIBN摩爾比例降低，沉潛期變長，聚合速率會變慢。圖2B表示第一中間物的平均分子量(M_n)及聚合物分散性指數(PDI)對轉化率的關係圖。在圖2B中，在聚合過程中，平均分子量隨轉化率呈線性成長且符合理論分子量。圖2C則是表示Elution time愈小、平均分子量(M_n)愈大，因此在不同的自由基起始劑摩爾比例下第一中間物的平均分子量(M_n)隨時間慢慢成長，訊號峰往高分子量方向移動。

【0033】 實施例2：

【0034】 調控劑：自由基起始劑：第一聚合物的單體(VAc)，其中調控劑為

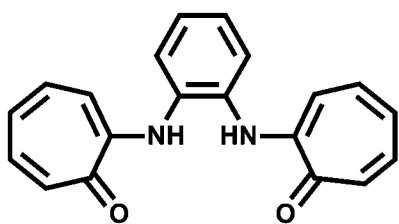


(Tralen)、自由基起始劑為AIBN、第一聚合物的單體為

VAc，將調控劑(Tralen)、自由基起始劑(AIBN)與濃度為10.85M的第一聚合物(VAc)，以1：20：y(調控劑(Tralen)：自由基起始劑(AIBN)：第一聚合物的單體(VAc))的摩爾比例在無溶劑，溫度為60℃下進行反應，其反應後可以得到PVAc(相當於前述步驟S1所述的第一中間物(mediator-P₁'-X))，其反應式如前述實施例一所述。要說明的是，實施例二與前述實施例一的區別在於，在實施例二中，是改變第一聚合物(VAc)的單體的當量，其摩爾比例分別為500、1000、2500、4000，因此同樣可以得到如圖3A所表示的第一中間物的轉化率與時間的關係圖以及如圖3B所表示的第一中間物的平均分子量(M_n)與聚合物分散性指數(PDI)與轉化率的關係圖。在圖3A中，轉化率隨時間呈線性成長且沉潛期皆相似。圖3C則是表示Elution time愈小、平均分子量(M_n)愈大，因此在不同的單體摩爾比例下第一中間物的平均分子量(M_n)隨時間慢慢成長，訊號峰往高分子量方向移動。

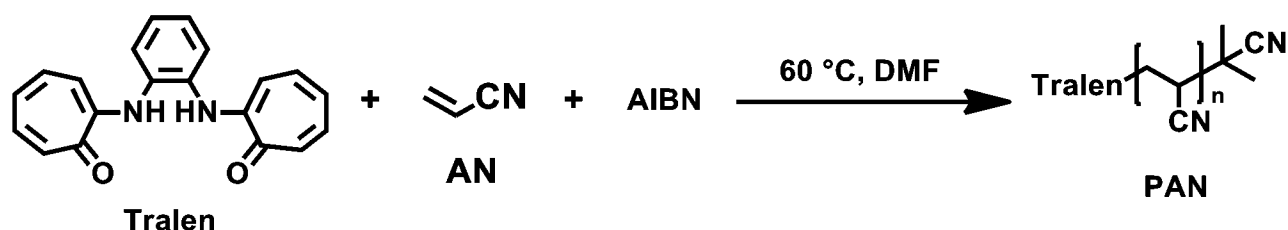
【0035】 實施例3：

【0036】 調控劑：自由基起始劑：第一聚合物的單體(AN)，調控劑為



(Tralen)、自由基起始劑(I)為AIBN、第一聚合物的單體

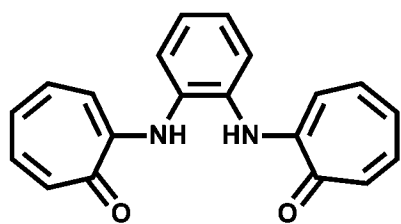
為AN。在此實施例中，將調控劑(Tralen)、自由基起始劑(AIBN)與濃度為5.08M的AN，以1：10：1000(調控劑(Tralen)：自由基起始劑(AIBN)：第一聚合物的單體(AN))的摩爾比例，在溶劑為二甲基甲醯胺(DMF，dimethylformamide)、溫度為60℃的條件下進行反應，反應後可以得到PAN(相當於前述步驟S1所述的第一中間物(mediator-P₁'-X)，反應式可以如下所述：



【0037】由上述可以得到如圖4A所表示的第一中間物的轉化率與時間的關係圖以及如圖4B所表示的第一中間物的平均分子量(M_n)及聚合物分散性指數(PDI)對轉化率的關係圖。在圖4A中可以得到，第一中間物的轉化率隨著反應時間增加而增加，呈線性成長。在圖4B中，在有調控劑(Tralen)的條件下，第一中間物的平均分子量隨轉化率線性上升，並與理論分子量線相符。

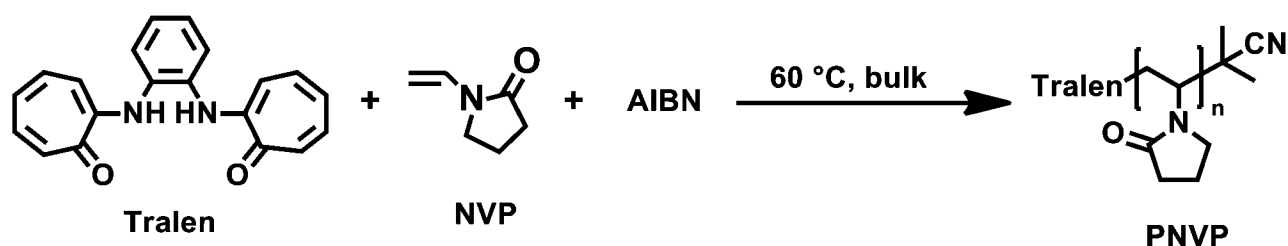
【0038】實施例4：

【0039】調控劑：自由基起始劑：第一聚合物的單體(NVP)，調控劑為



(Tralen)、自由基起始劑(I)為AIBN、第一聚合物的單體

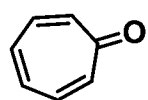
為NVP。在此實施例中，將調控劑(Tralen)、自由基起始劑(AIBN)與濃度為9.36M的NVP，以1：10：1000(調控劑(Tralen)：自由基起始劑(AIBN)：第一聚合物的單體(NVP))的摩爾比例，在無溶劑、溫度為60°C的條件下進行反應，反應後可以得到PNVP(相當於前述步驟S1所述的第一中間物(mediator-P₁'-X))，反應式可以如下所述：



【0040】由上述反應可以得到如圖5A所表示的第一中間物的轉化率與時間的關係圖以及如圖5B所表示的第一中間物的平均分子量(M_n)及聚合物分散性指數(PDI)對轉化率的關係圖。在圖5A中可以得到，第一中間物的生成有一段明顯地沉潛期，這段時間轉化率沒有明顯的改變。沉潛期過了以後，轉化率隨時間快速的線性上升。在圖5B中，在第一中間物的轉化率增加時，其平均分子量也隨著增加，且符合理論分子量。

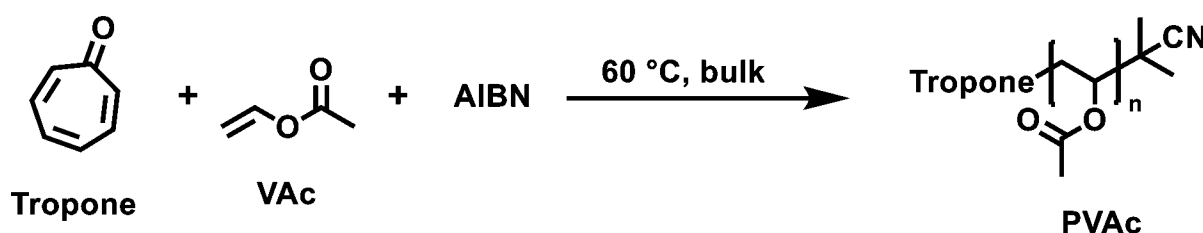
【0041】實施例5：

【0042】調控劑：自由基起始劑：第一聚合物的單體(VAc)，調控劑為



(Tropone)、自由基起始劑(I)為AIBN、第一聚合物的單體為VAc。因此，

將調控劑(Tropone)、自由基起始劑(AIBN)與第一聚合物(VAc)以1:X:1000的摩爾比例在無溶劑、且溫度為60°C的條件下混合進行反應，其反應後可以得到PVAc(相當於前述步驟S1所述的第一中間物(mediator- P_1' -X))，其反應式可以如下所述：

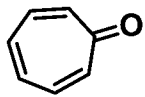


在調控劑 (Tropone) 與第一聚合物(VAc)的單體的濃度固定的條件下，不同當量(40、20、10)的自由基起始劑(AIBN)分別與調控劑(Tropone)及第一聚合物(VAc)以1:X:1000(調控劑：自由基起始劑：第一聚合物的單體(VAc))的摩爾比例進行反應，可以得到如圖6A所表示的第一中間物的轉化率與時間的關係圖。在圖6A中可以得知，轉化率隨時間呈線性成長，且當AIBN摩爾比例越高，沉潛期越

短，聚合速率越快；當AIBN摩爾比例降低，沉潛期變長，聚合速率會變慢。圖6B表示第一中間物的平均分子量(M_n)及聚合物分散性指數(PDI)對轉化率的關係圖。在圖6B中，聚合過程中平均分子量雖然與理論分子量有偏差但仍隨轉化率呈線性成長。圖6C則是表示Elution time愈小分子量愈大，因此在不同的自由基起始劑摩爾比例下第一中間物的平均分子量(M_n)隨時間慢慢成長，訊號峰往高分子量方向移動。

【0043】 實施例6：

【0044】 調控劑：自由基起始劑：第一聚合物的單體(VAc)，其中調控劑為

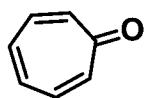


(Tropone)、自由基起始劑為AIBN、第一聚合物的單體為VAc，將調控

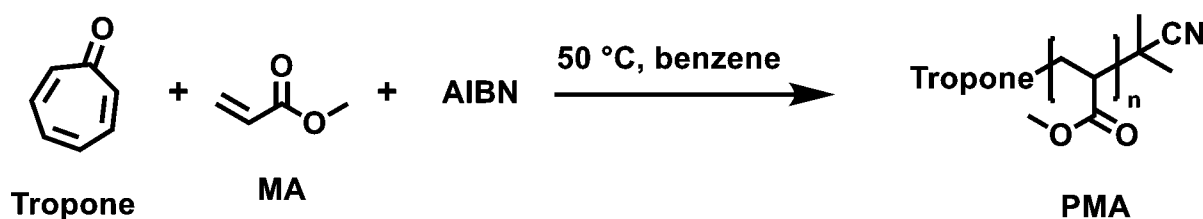
劑(Tropone)、自由基起始劑(AIBN)與濃度為10.85M的第一聚合物(VAc)，以1：20：y(調控劑(Tropone)：自由基起始劑(AIBN)：第一聚合物的單體(VAc))的摩爾比例在無溶劑，溫度為60°C下進行反應，其反應後可以得到PVAc(相當於前述步驟S1所述的第一中間物(mediator- P_1 '-X))，其反應式如前述一樣，不同的是此為改變第一聚合物(VAc)的單體的當量，其摩爾比例分別為300、1000、3000，因此同樣可以得到如圖7A所表示的第一中間物的轉化率與時間的關係圖以及如圖7B所表示的第一中間物的平均分子量(M_n)及聚合物分散性指數(PDI)對轉化率的關係圖。在圖7A中，轉化率隨時間呈線性成長且沉潛期皆相似。在圖7B中，平均分子量雖與理論分子量有偏差但仍與轉化率呈線性成長，當單體摩爾比例提高，分子量可以達到快十萬；當單體摩爾比例降低，轉化率可以達65%。圖7C則是表示Elution time愈小、平均分子量(M_n)愈大，因此在不同的單體的當量摩爾比例下第一中間物的平均分子量(M_n)隨時間慢慢成長，訊號峰往高分子量方向移動。

【0045】 實施例7：

【0046】 調控劑：自由基起始劑：第一聚合物的單體(MA)，調控劑為



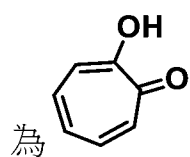
(Tropone)、自由基起始劑(I)為AIBN、第一聚合物的單體為MA。在此實施例中，將調控劑(Tropone)、自由基起始劑(AIBN)與濃度為5.42M的MA，以1：20：1000(調控劑(Tropone)：自由基起始劑(AIBN)：第一聚合物的單體(MA))的摩爾比例，在溶劑為苯(Benzene)、溫度為50°C的條件下進行反應，反應後可以得到PMA(相當於前述步驟S1所述的第一中間物(mediator-P₁'-X))，反應式可以如下所述：



由上述可以得到如圖8A所表示的第一中間物的轉化率與時間的關係圖以及如圖8B所表示的第一中間物的平均分子量(M_n)及聚合物分散性指數(PDI)對轉化率的關係圖。在圖8A中可以得到，第一中間物的轉化率隨著反應時間增加而增加，呈線性成長。在圖8B中，在有調控劑(Tropone)的條件下，第一中間物的平均分子量雖與理論分子量有偏差，但仍隨轉化率呈線性上升。圖8C則是表示Elution time愈小、平均分子量(M_n)愈大，第一中間物的平均分子量(M_n)隨時間慢慢成長，訊號峰往高分子量方向移動。

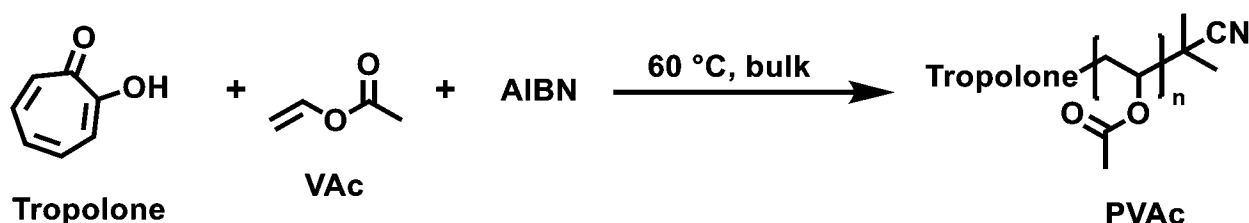
【0047】 實施例8：

【0048】 調控劑：自由基起始劑：第一聚合物的單體(VAc)，其中，調控劑



為 (Tropolone)、自由基起始劑(I)為AIBN、第一聚合物的單體為VAc。

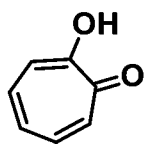
因此，將調控劑(Tropolone)、自由基起始劑(AIBN)與第一聚合物(VAc)以1：X：1000的摩爾比例在無溶劑、且溫度為60°C的條件下混合進行反應，其反應後可以得到PVAc(相當於前述步驟S1所述的第一中間物(mediator-P₁'-X))，其反應式可以如下所述：



在調控劑(Tropolone) 與第一聚合物(VAc)的單體的濃度固定的條件下，不同當量(40、20、10)的自由基起始劑(AIBN)分別與調控劑(Tropolone)及第一聚合物(VAc) 以1：X：1000(調控劑：自由基起始劑：第一聚合物的單體(VAc))的摩爾比例進行反應，可以得到如圖9A所表示的第一中間物的轉化率與時間的關係圖。在圖13A中可以得知，轉化率隨時間呈線性成長，且當AIBN摩爾比例越高，沉潛期越短，聚合速率越快；當AIBN摩爾比例降低，沉潛期變長，聚合速率會變慢。圖9B表示的第一中間物的平均分子量(M_n)及聚合物分散性指數(PDI)對轉化率的關係圖。在圖9B中，聚合過程中平均分子量雖然與理論分子量有偏差但仍隨轉化率呈線性成長。圖9C則是表示Elution time愈小分子量愈大，因此在不同的自由基起始劑摩爾比例下第一中間物的平均分子量(M_n)隨時間慢慢成長，訊號峰往高分子量方向移動。

【0049】 實施例9：

【0050】 調控劑：自由基起始劑：第一聚合物的單體(VAc)，其中調控劑為

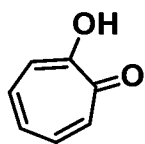


(Tropolone)、自由基起始劑為AIBN、第一聚合物的單體為VAc，將調

控劑(Tropolone)、自由基起始劑(AIBN)與濃度為10.85M的第一聚合物(VAc)，以1：20：y(調控劑(Tropolone)：自由基起始劑(AIBN)：第一聚合物的單體(VAc)的摩爾比例在無溶劑，溫度為60°C下進行反應，其反應後可以得到PVAc(相當於前述步驟S1所述的第一中間物(mediator-P₁'-X))，其反應式如前述一樣，不同的是此實施例9是改變第一聚合物(VAc)的單體的當量，其摩爾比例分別為300、1000、3000，因此同樣可以得到如圖10A所表示的第一中間物的轉化率與時間的關係圖以及如圖10B所表示的第一中間物的平均分子量(M_n)及聚合物分散性指數(PDI)對轉化率的關係圖。在圖10A中，轉化率隨時間呈線性成長。在圖10B中，平均分子量雖與理論分子量有偏差但仍與轉化率呈線性成長，當單體摩爾比例提高，分子量可以達到120,000；當單體摩爾比例降低，轉化率可以達55%。圖10C則是表示Elution time愈小分子量愈大，因此在不同的單體摩爾比例下第一中間物的平均分子量(M_n)隨時間慢慢成長，訊號峰往高分子量方向移動。

【0051】 實施例10：

【0052】 調控劑：自由基起始劑：第一聚合物的單體(NVP)，調控劑為



(Tropolone)、自由基起始劑(I)為VA-044、第一聚合物的單體為NVP。

在此實施例中，將調控劑(Tropolone)、自由基起始劑(VA-044)與濃度為4.68M的NVP，以1：20：1000(調控劑(Tropolone)：自由基起始劑(VA-044)：第一聚合物的單體(NVP))的摩爾比例，在去離子水下，溫度為40°C的條件下進行反應，反應

【0053】 實施例11：

第25頁，共 27 頁(發明說明書)

且溫度為60℃的條件下混合進行反應，其反應後可以得到PVAc(相當於前述步驟S1所述的第一中間物(mediator-P₁'-X))，其中自由基起始劑的摩爾比例(x)分別是40、20、10。

【0055】 因此，根據上述可以得到如圖12A所表示的第一中間物的轉化率與時間的關係圖以及如圖12B所表示的第一中間物的平均分子量(M_n)及聚合物分散性指數(PDI)對轉化率的關係圖。在圖12A中，轉化率隨時間呈線性成長，且當AIBN摩爾比例越高，沉潛期越短，聚合速率越快。在圖12B中，不論自由基起始劑的摩爾比例，皆可以觀察到，第一中間物的平均分子量隨著第一中間物的轉化率線性上升，並吻合理論分子量線。

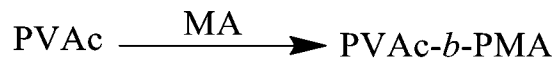
【0056】 要說明的是，在本發明所指的轉化率是表示第一聚合物的單體經過聚合反應轉化成第一中間物的比率，此轉化率是利用氫的核磁共振光譜儀 (¹H NMR spectroscopy) 檢測得到；平均分子量是利用凝膠滲透層析儀(GPC，gel permeation chromatography)以聚苯乙烯作為標準品來量測得到。理論分子量則是由下式計算得到：

$$M_{n,th} = ([monomer]_0 / [mediator]_0) \times (M.W. of monomer) \times Conversion$$

上述計算式中， $M_{n,th}$ 為理論分子量、 $[monomer]_0$ 為第一聚合物的單體的初始濃度、 $[mediator]_0$ 為調控劑的初始濃度、M.W. of monomer為第一聚合物的單體的分子量及Conversion為第一聚合物的單體的轉化率。

【0057】 接著，是將上述各實施例所得到的第一中間物(mediator-P₁'-X)與第二聚合物的單體進行反應(即如前述步驟S2)以及進行水解後可以得到嵌段共聚物(mediator-P₂-P₁-X或mediator-P₂'-P₁-X)，以實施例一為例，將實施例一得到的

第一中間物PVAc與第二聚合物的單體，MA進行混合，反應後形成第二中間物，平均分子量為28,000，聚合物分散係數為2.22。即反應式如下所示：



【0058】 在得到第二中間物之後，再進行水解反應以得到嵌段共聚物，即PVA-*b*-PAA。

【0059】 由上述聚合反應中可以得知，本發明不使用任何過渡金屬(或重金屬)做為聚合反應的催化劑或控制劑，也不包含硫化物，使得聚合反應所形成的嵌段共聚物降低了生物毒性也對環境友善，減少污染環境的風險，此外，利用特定的共軛七環結構的調控劑，可以以更環保的方式合成嵌段共聚物，並且藉由調控劑來調控嵌段共聚物的分子量大小，在本實施例中的嵌段共聚物的平均分子量的大小可以控制在2,000~120,000或是1,000~200,000，可以依據使用者的需求來調控。因此，嵌段共聚物的性質更適合界面活性劑、顏料分散劑、乳化劑或藥物載體等生醫領域的基本材料，另外，由本發明所形成的嵌段共聚物亦可應用在黏著劑、穩定劑、分散劑、乳化劑、感光劑及填充材料等等。

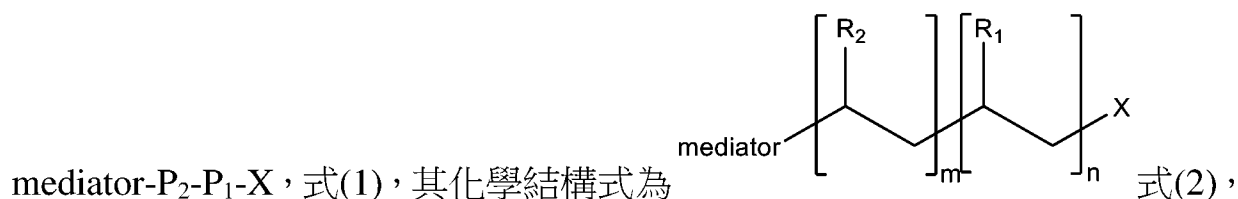
【符號說明】

【0060】

S1~S3嵌段共聚物的製備流程步驟

【發明申請專利範圍】

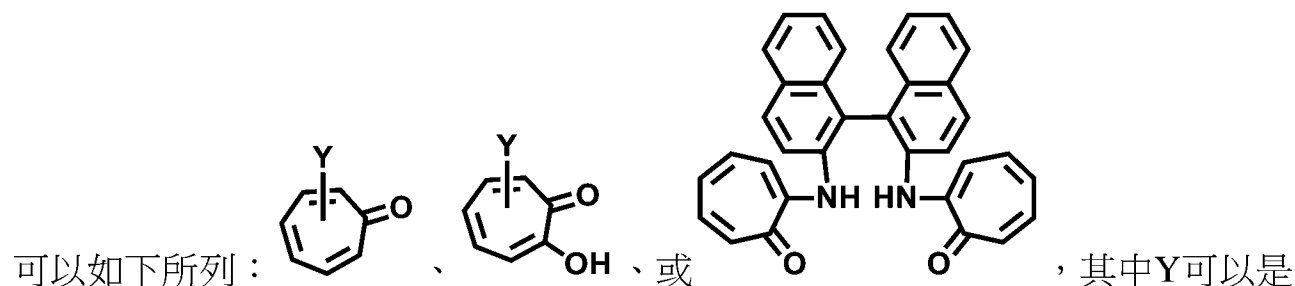
【請求項1】 一種嵌段共聚物，其具有如式(1)的通式：



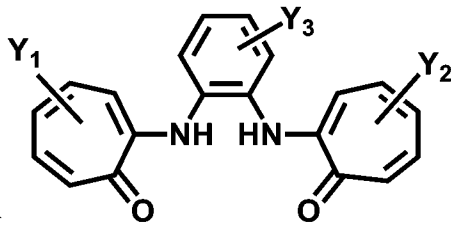
其中，在該式(1)及該式(2)中，mediator為具有含碳、氫、氧及氮的一共軛七環結構之一基團，作為一調控劑，P₁為一第一聚合物，P₂為一第二聚合物，該第一聚合物及該第二聚合物是具有官能基的共軛或非共軛烯烴類單體，X為該嵌段共聚物的一末端官能基，在該式(2)中，R₁為該第一聚合物的該官能基、n為該第一聚合物的單體數目，為正整數，R₂為該第二聚合物的該官能基，m為該第二聚合物的單體數目，為正整數，n、m分別為10—1,500，其中，該第一聚合物的單體、

該第二聚合物的單體是 、、、、、或是 ，R為C₁~C₁₀烷基，該第一聚合物的該單體與該第二聚合物的該單體可以相同或是不同；X為異丁腈基、氰基環己烷基、4-氰基戊酸基、異丁咪唑啉基、苯甲酸基或是二苯基氧化膦基。

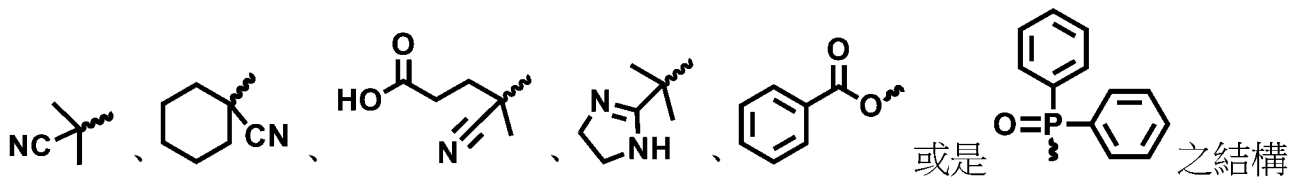
【請求項2】 如請求項1所述的嵌段共聚物，其中該共軛七環結構的結構式



【請求項3】 如請求項1所述的嵌段共聚物，其中該共軛七環結構的結構式



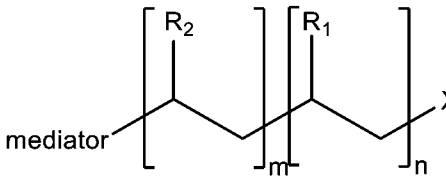
【請求項4】如請求項1所述的嵌段共聚物，其中該嵌段共聚物的末端表示為

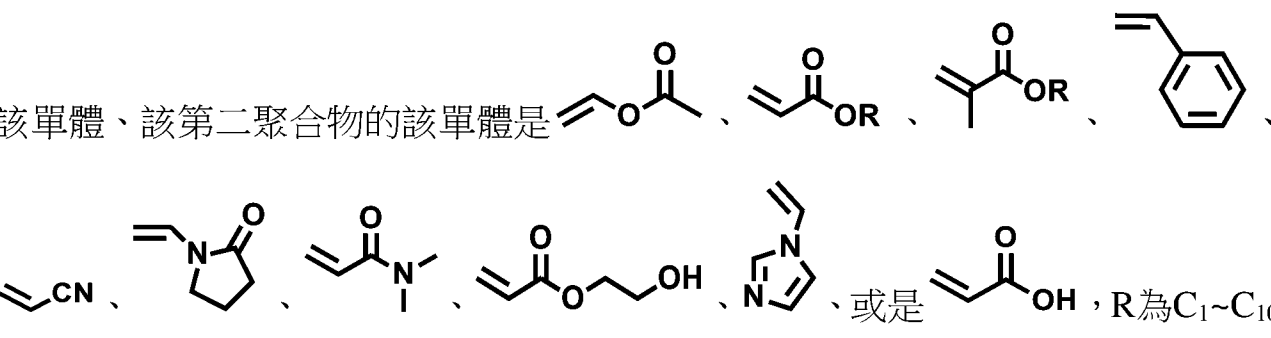
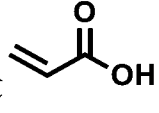


【請求項5】 一種嵌段共聚物的製備方法，其步驟包括：

將該第二中間物進行一水解反應以得到該嵌段共聚物，其中該嵌段共聚物的結構式為mediator-P₂-P₁-X，式(3)或mediator-P₂'-P₁-X，式(4)，其中在該式(3)中，

該P₂為該水解前的該第二聚合物P₂'經該水解反應形成水解後的該第二聚合物P₂及在該式(4)中，該P₂'為該水解前的該第二聚合物P₂'未被水解所形成的該第二聚

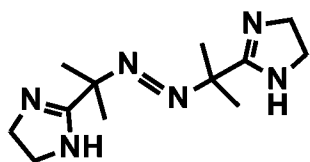
合物P₂'，且化學結構式表示為  式(5)，在該式(1)至該式(5)中，mediator為具有含碳、氫、氧及氮的一共軛七環結構之一基團，作為一調控劑，且該嵌段共聚物的該末端官能基(X)與該第一中間物的該末端官能基(X)及該第二中間物的該末端官能基(X)是相同的末端官能基，其為異丁腈基、氰基環己烷基、4-氰基戊酸基、異丁咪唑啉基、苯甲酸基或是二苯基氧化膦基，在該式(5)中，該水解前的第一聚合物、該水解前的第二聚合物的該單體是具有官能基的共軛或非共軛烯烴類單體，該水解前的第一聚合物的該單體與該水解前的第二聚合物的該單體可以相同或是不同，R₁為該第一聚合物(P₁)的官能基、n為該第一聚合物(P₁)的單體數目，為正整數，R₂為該第二聚合物(P₂)的官能基，m為該第二聚合物(P₂)的單體數目，為正整數，n、m分別為10-1,500，該第一聚合物的

該單體、該第二聚合物的該單體是 ，或是 ，R為C₁~C₁₀烷基；X為腈基、氰基環己烷基、4-氰基戊酸基、咪唑啉基、苯甲酸基或是二苯基氧化膦基，其中該嵌段共聚物的平均分子量為2,000~120,000。

【請求項6】 如請求項5所述的製備方法，其中在將該第一中間物與該第二聚合物的該單體混合時，可以添加或是不添加該自由基起始劑。

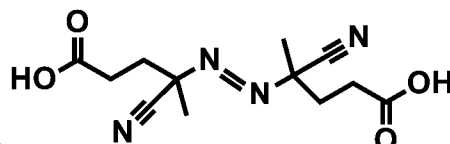
【請求項7】如請求項5或6所述的製備方法，其中該自由基起始劑可以是水性自由基起始劑(aqueous initiator)或是有機自由基起始劑(organic initiator)。

【請求項8】如請求項7所述的製備方法，其中該水性自由基起始劑可以是



(偶氮二異丁咪唑啉鹽酸鹽，(2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-

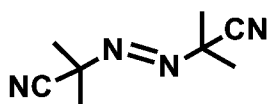
yl)propane]dihydrochloride))或是



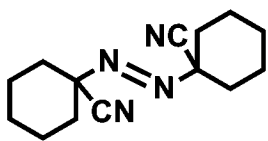
(4,4'-偶氮雙(4-氰基

戊酸)，(4,4'-Azobis(4-cyanopentanoic acid)))。

【請求項9】如請求項7所述的製備方法，其中該有機自由基起始劑可以是

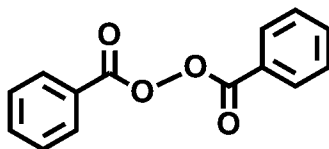


(偶氮二異丁腈，(2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile)，AIBN))、



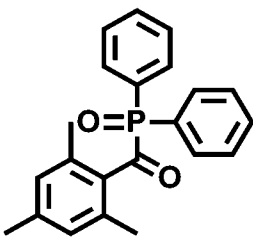
(1,1'-偶氮(氰基環己烷)，(1,1'-Azobis(cyanocyclohexane)，

ABCN))、



(過氧化苯甲醯，(diphenylperoxyanhydride，

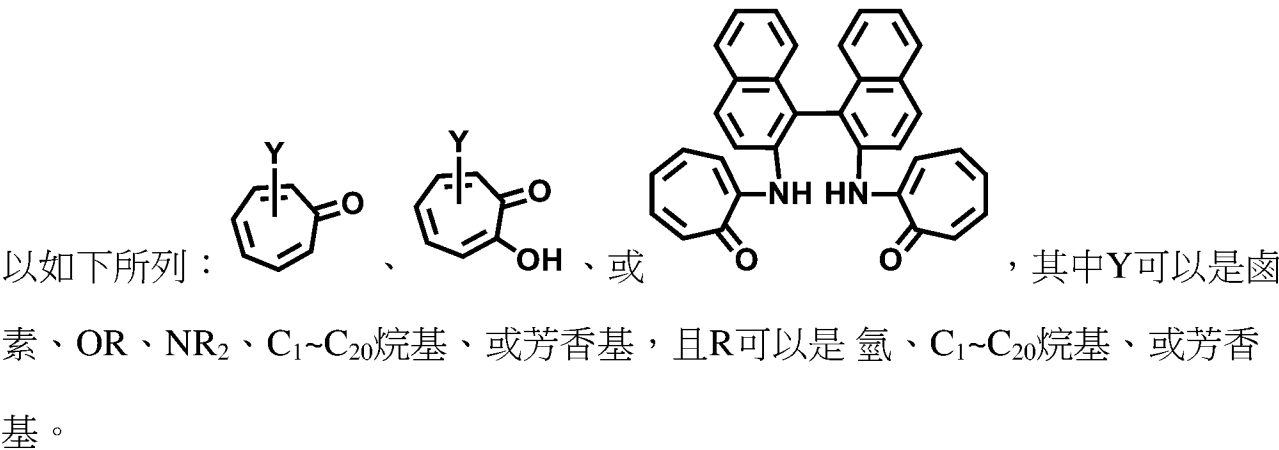
BPO))、或是



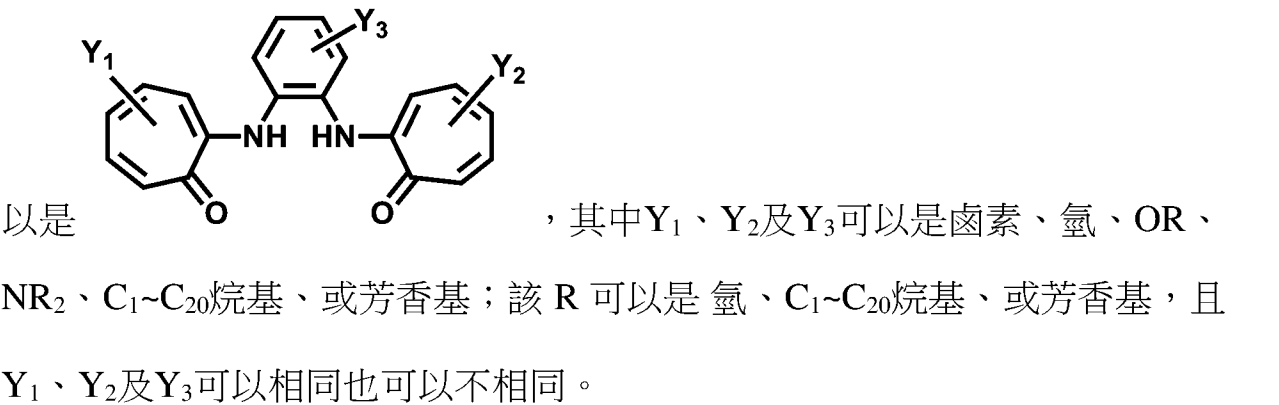
(二苯基-(2,4,6-三甲基苯甲醯)氧磷，

(diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide)，TPO))。

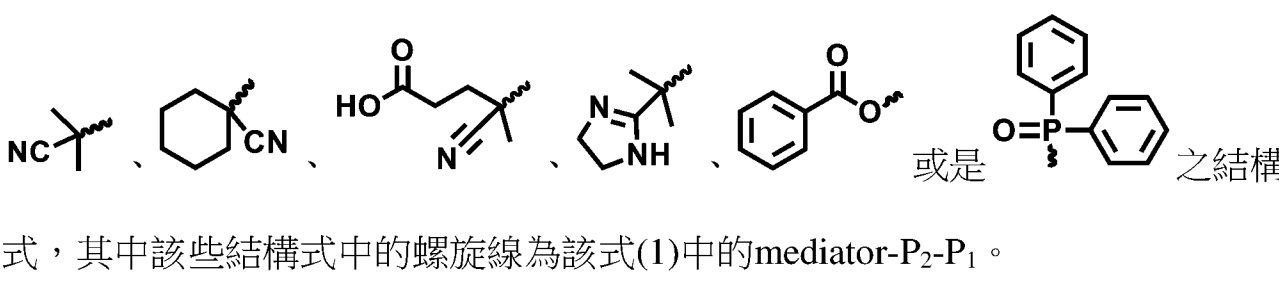
【請求項10】 如請求項5所述的製備方法，其中該共軛七環結構的結構式可



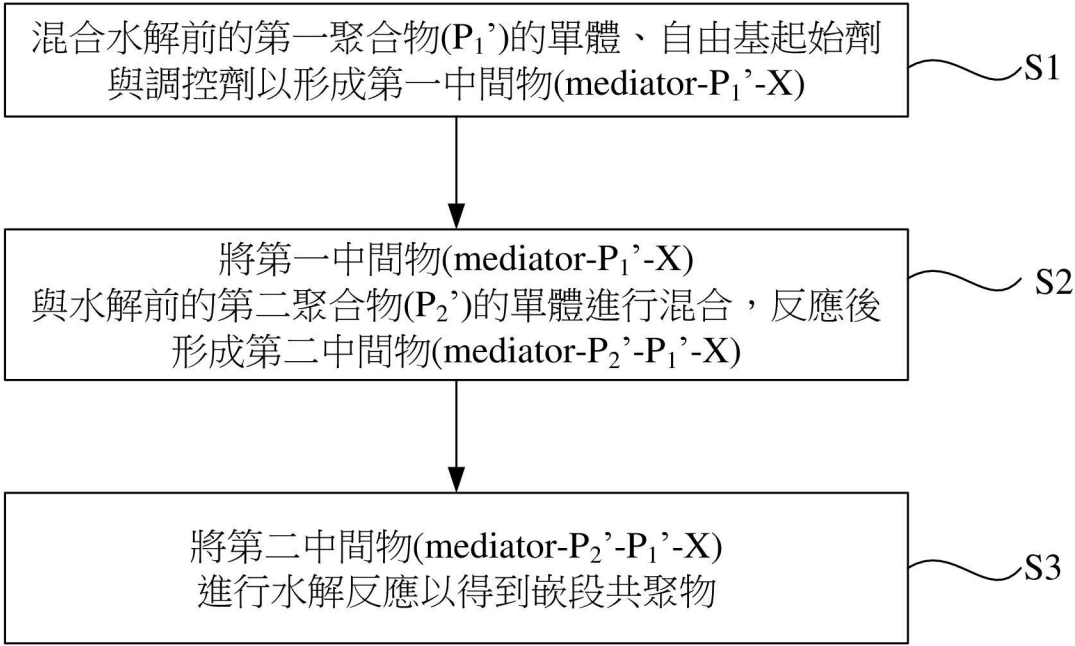
【請求項11】 如請求項5所述的製備方法，其中該共軛七環結構的結構式可



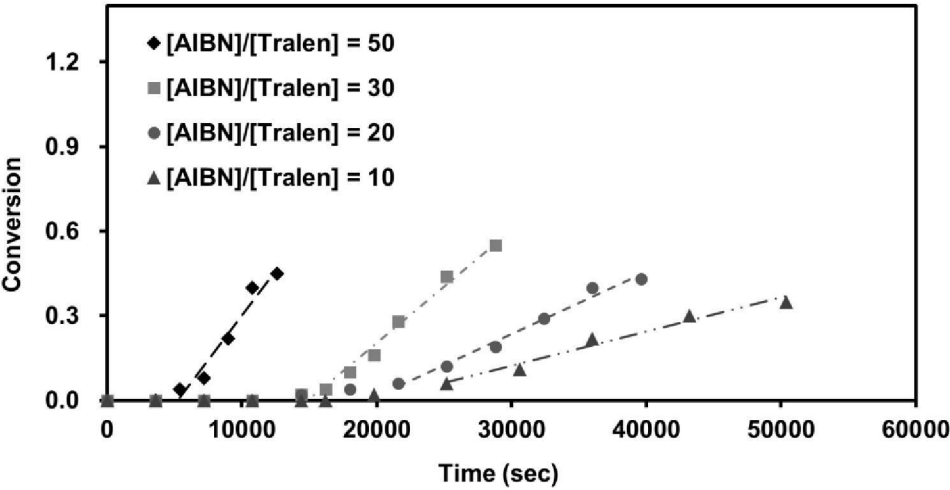
【請求項12】 如請求項5所述的製備方法，其中該嵌段共聚物的末端表示為



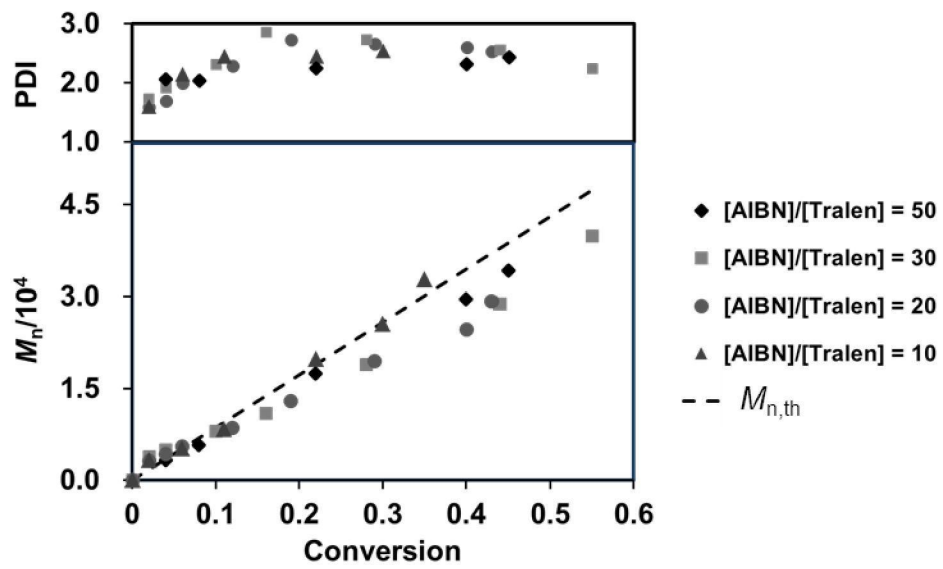
【發明圖式】



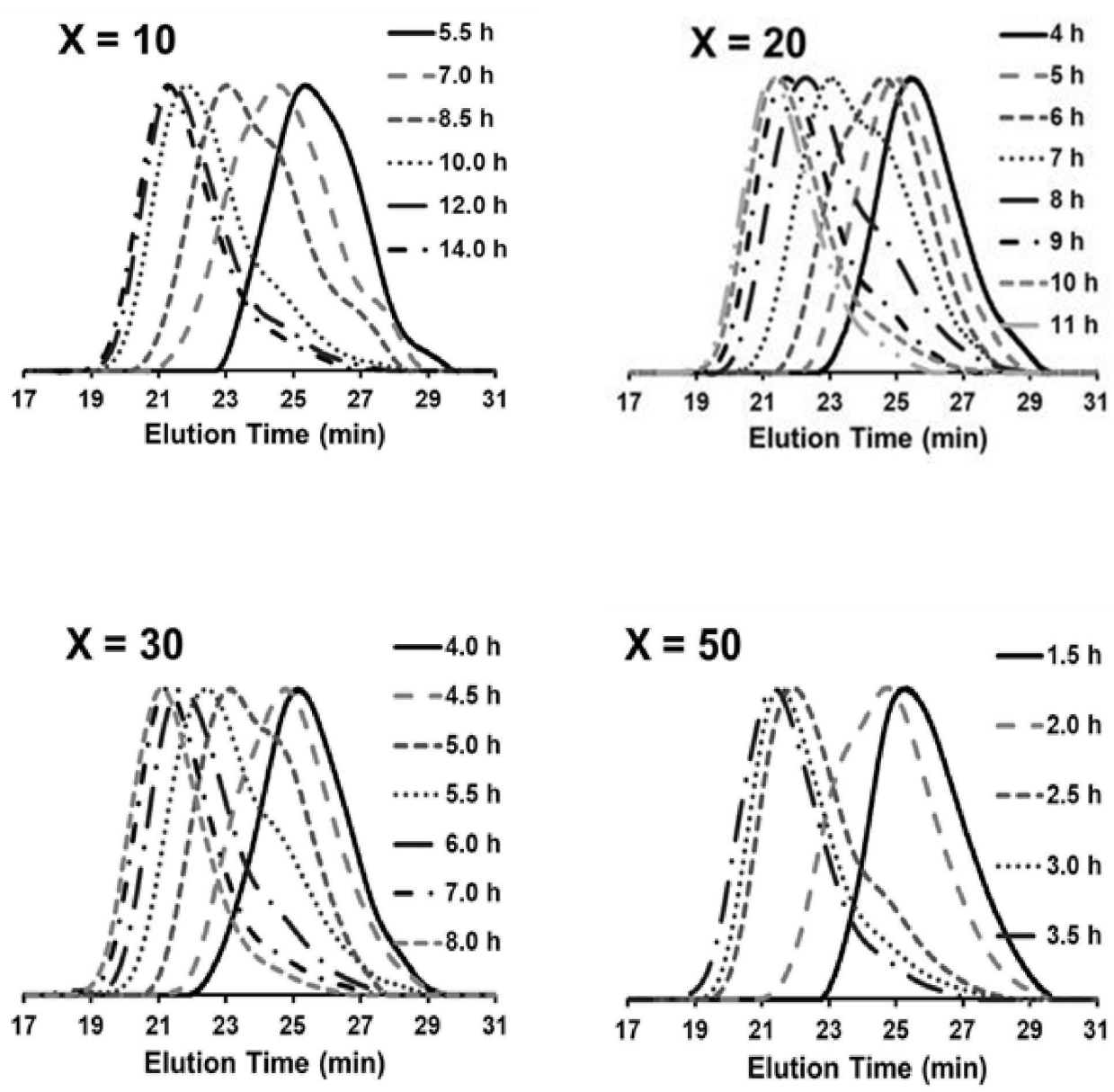
【圖1】



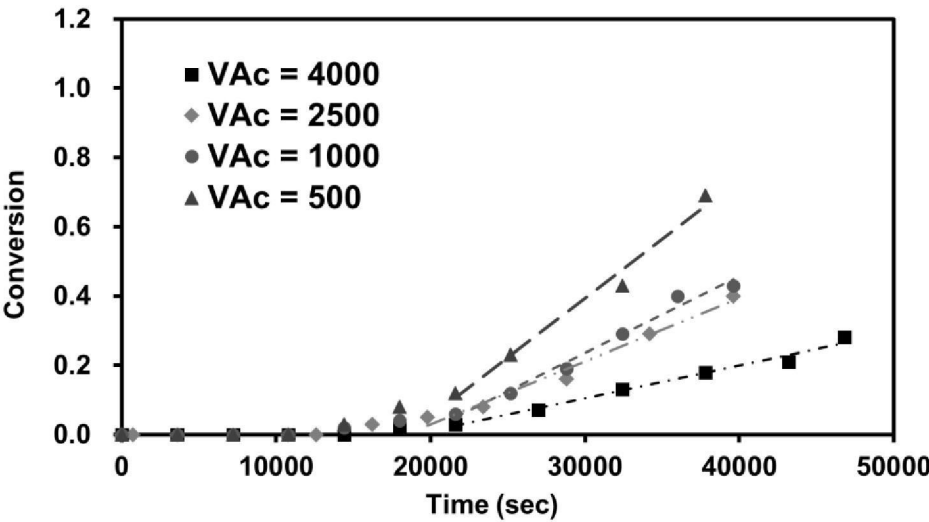
【圖2A】



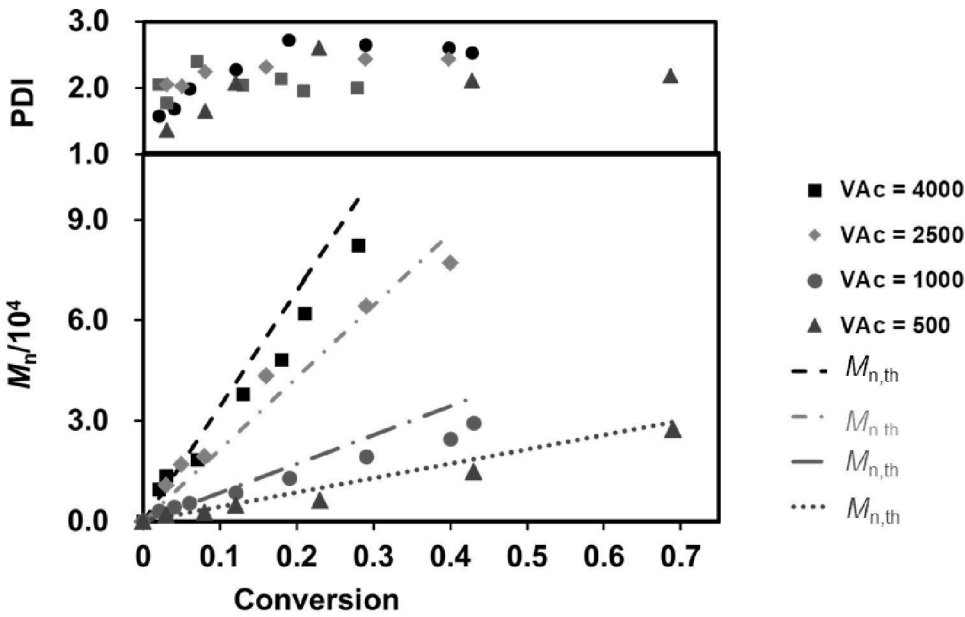
【圖2B】



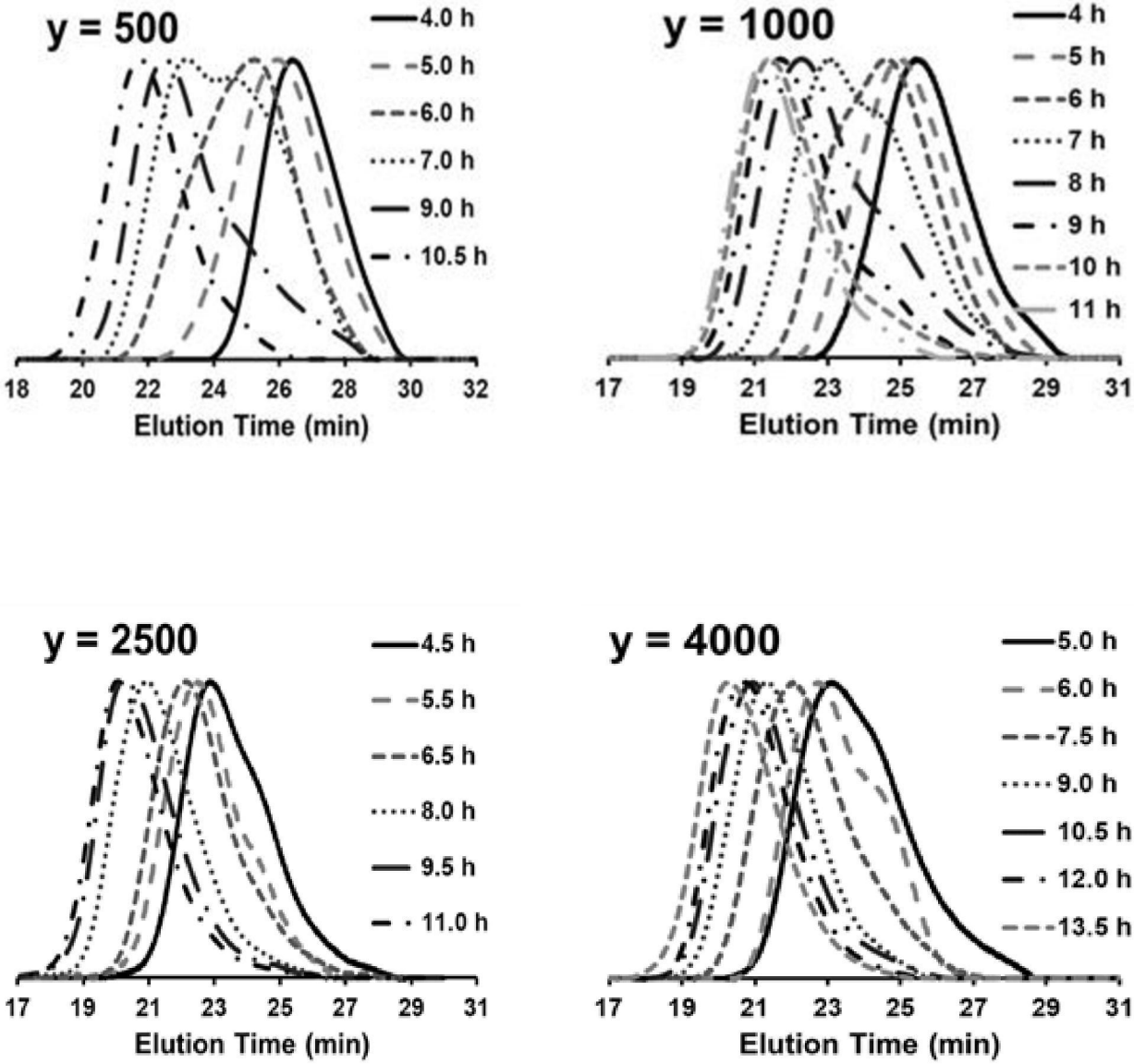
【圖2C】



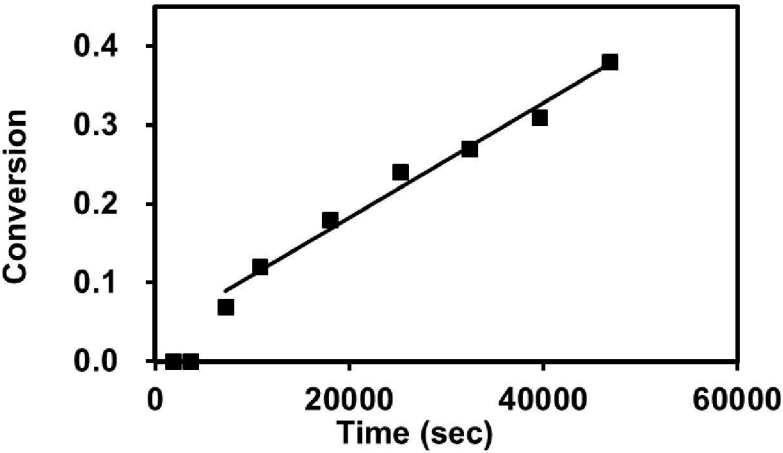
【圖3A】



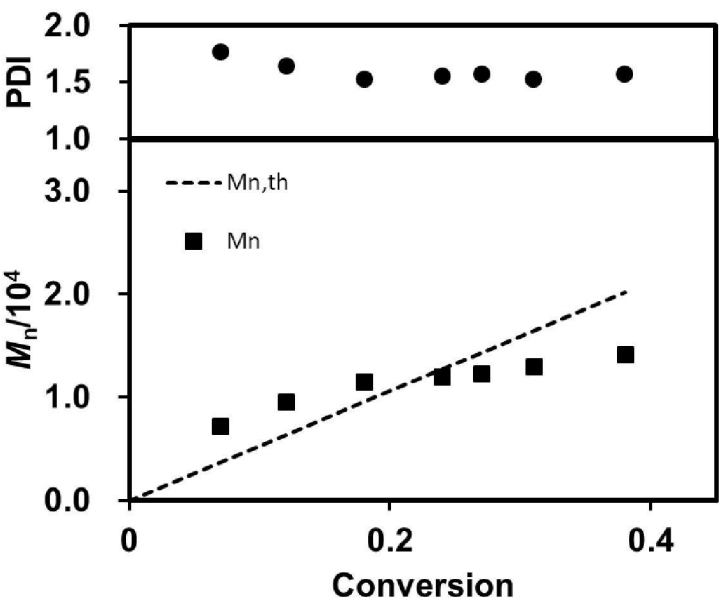
【圖3B】



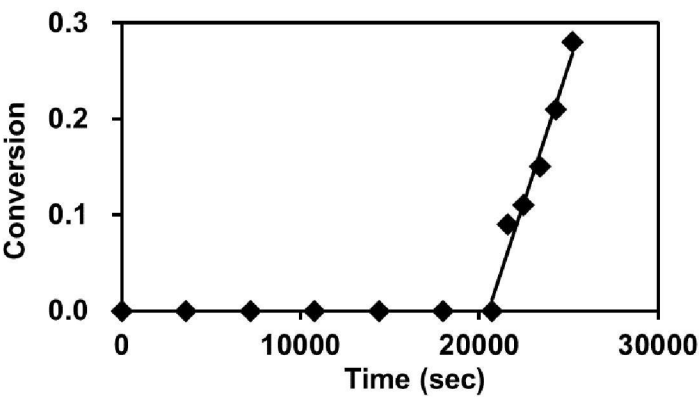
【圖3C】



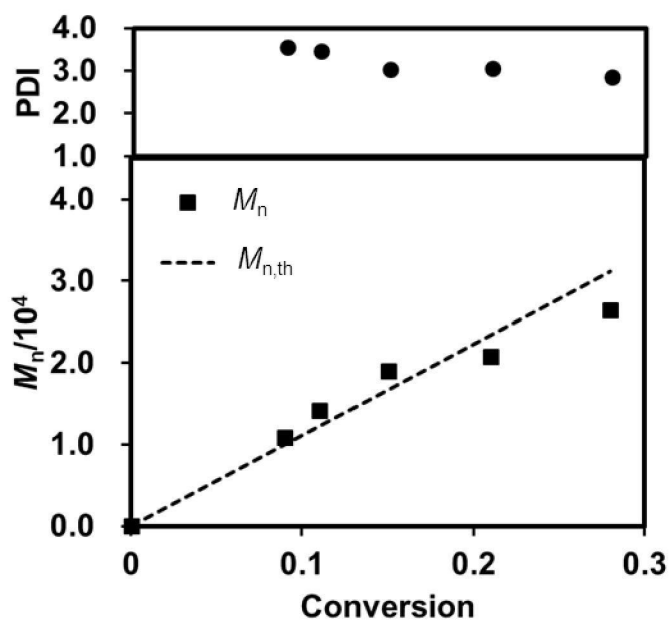
【圖4A】



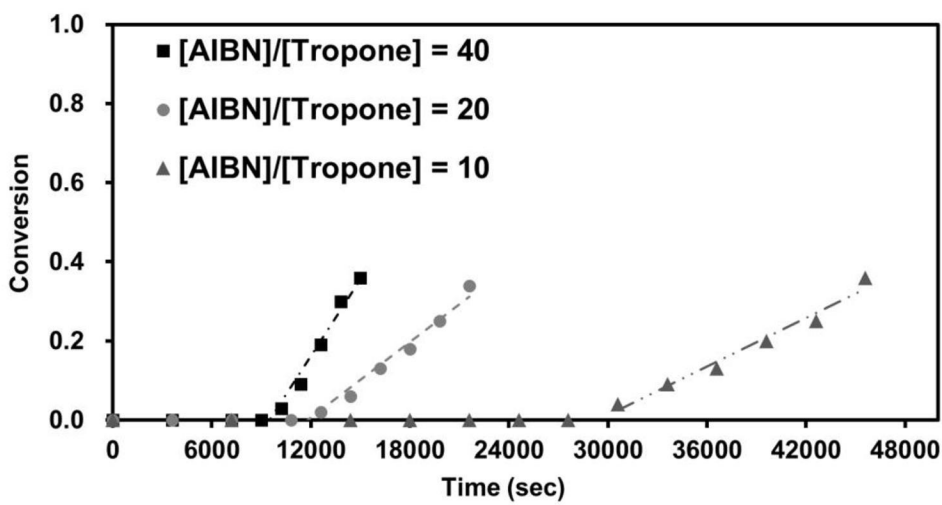
【圖4B】



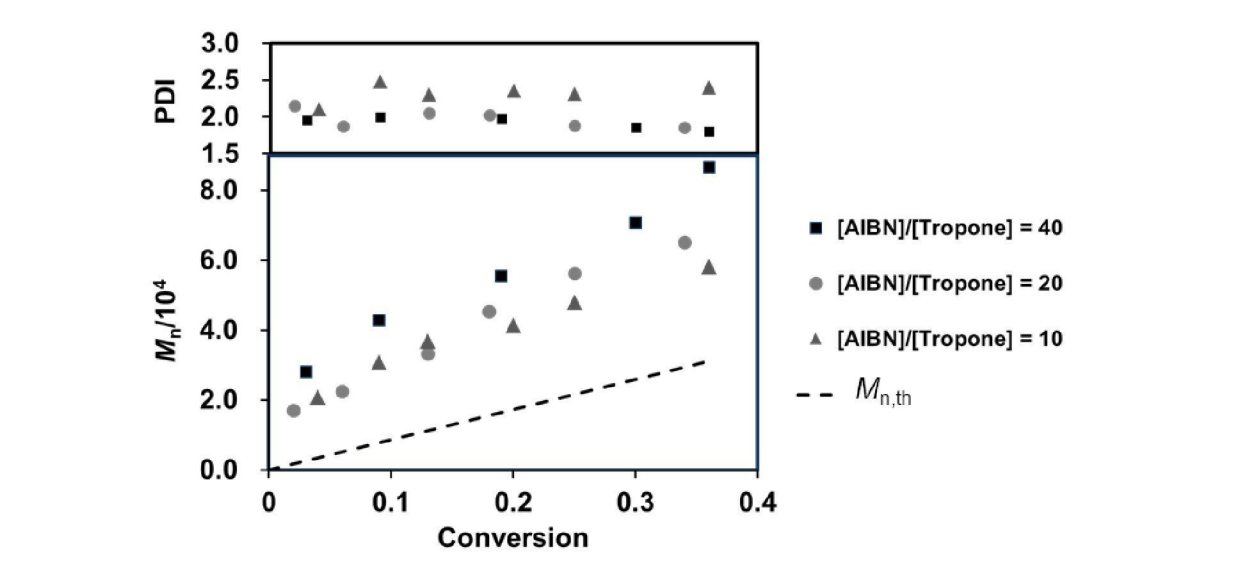
【圖5A】



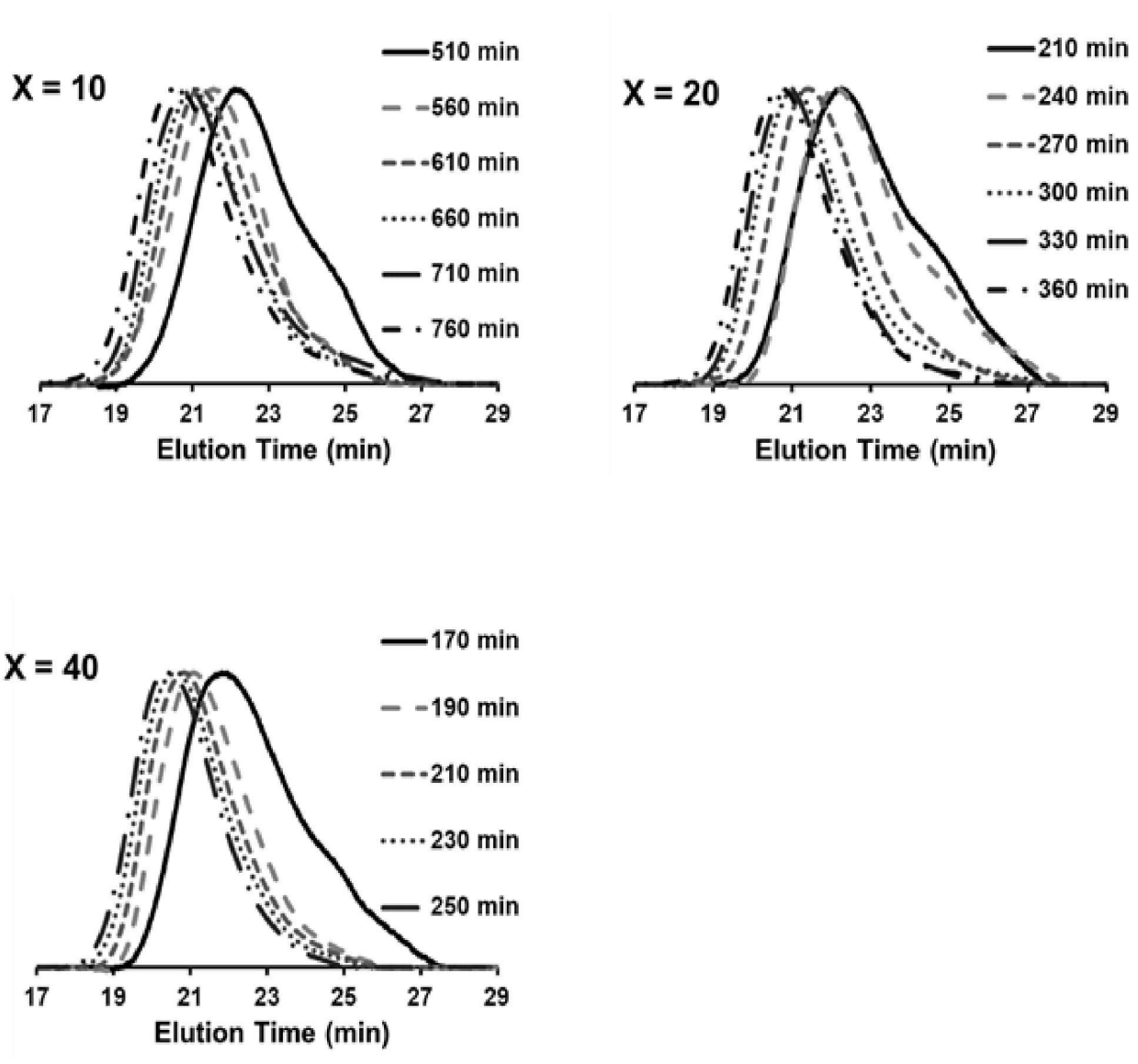
【圖5B】



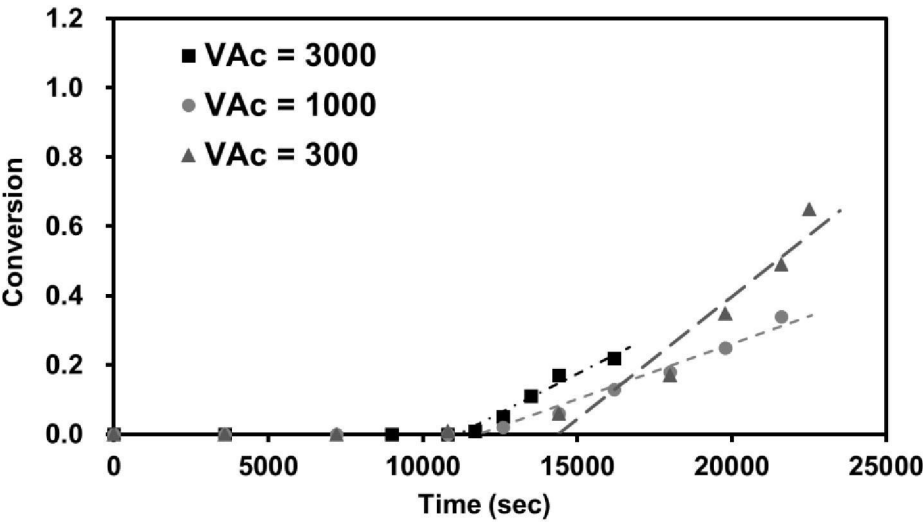
【圖6A】



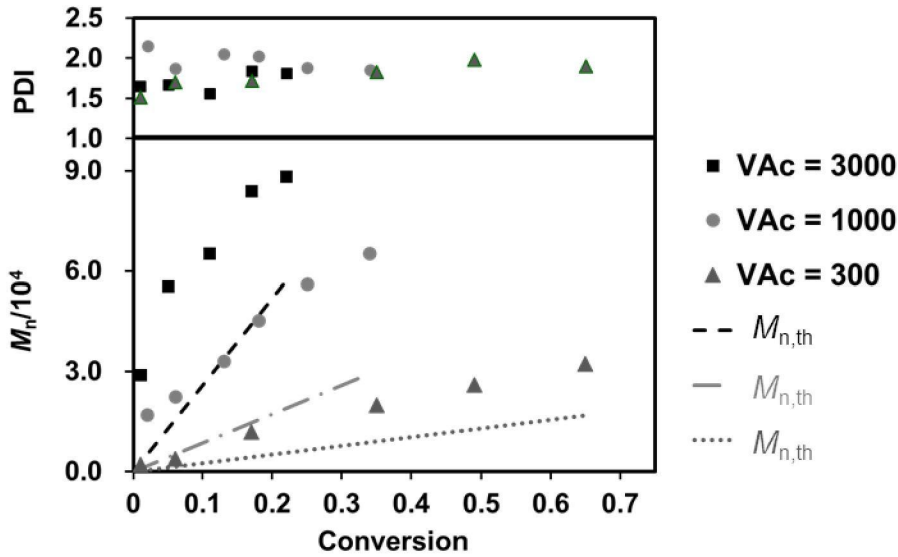
【圖6B】



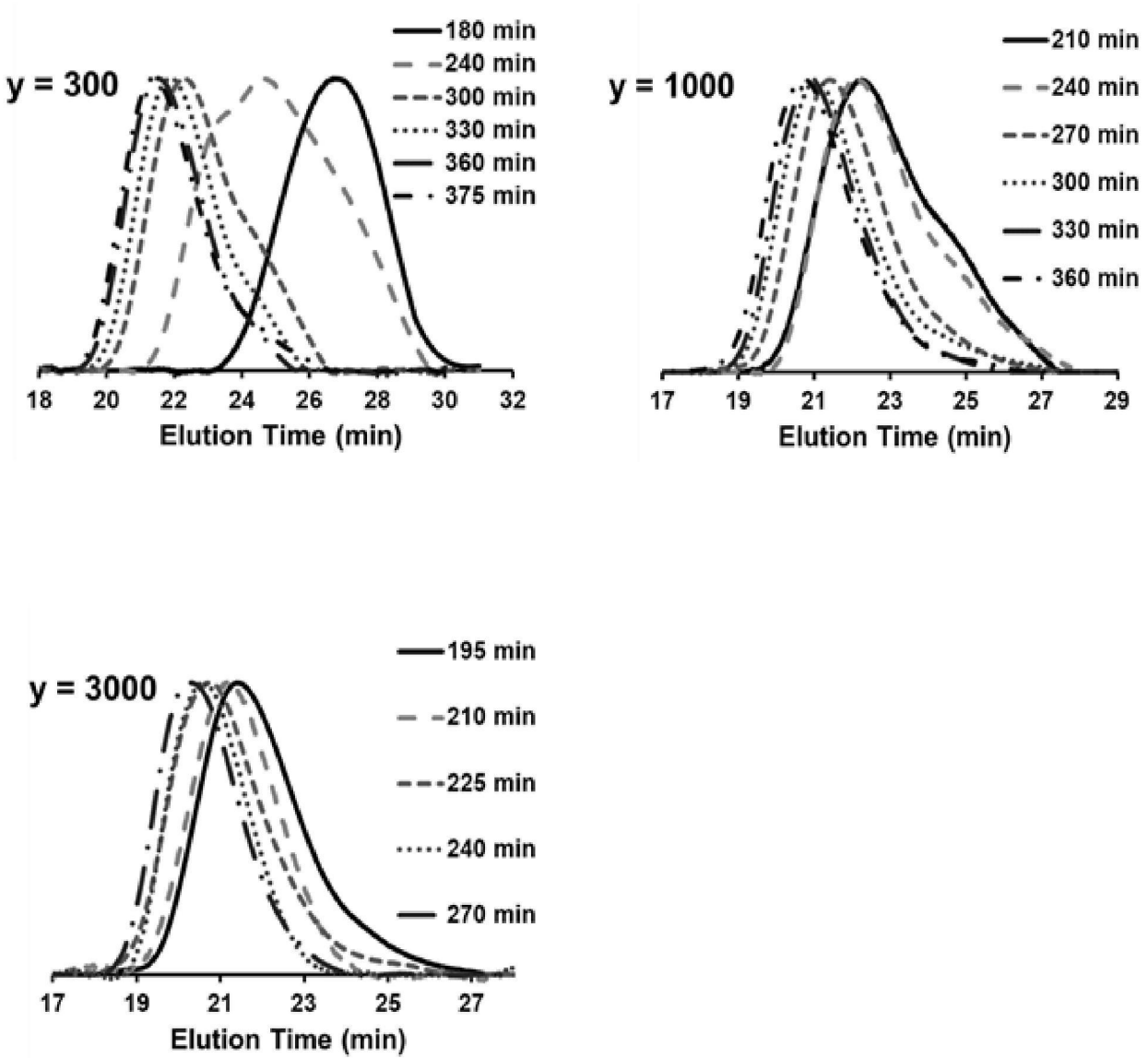
【圖6C】



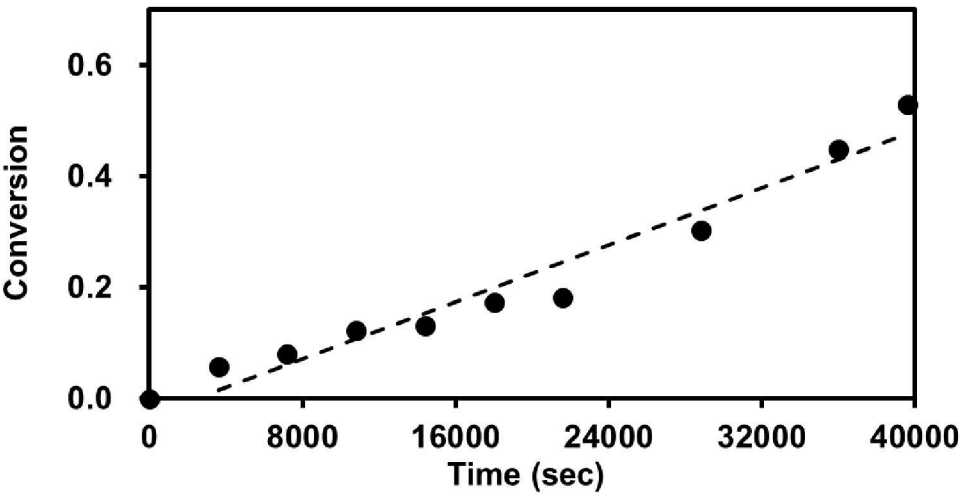
【圖7A】



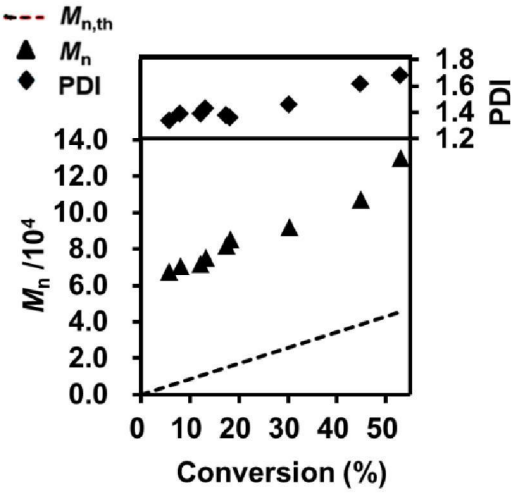
【圖7B】



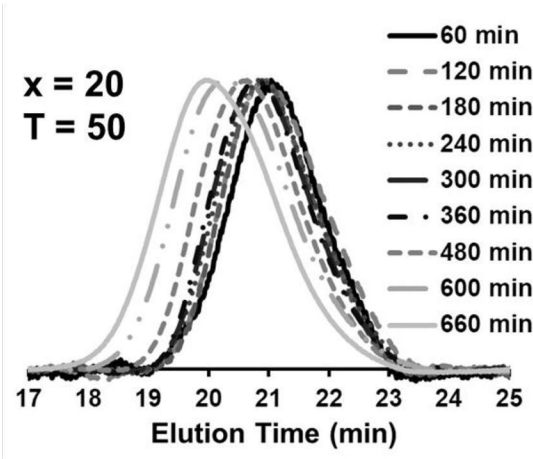
【圖7C】



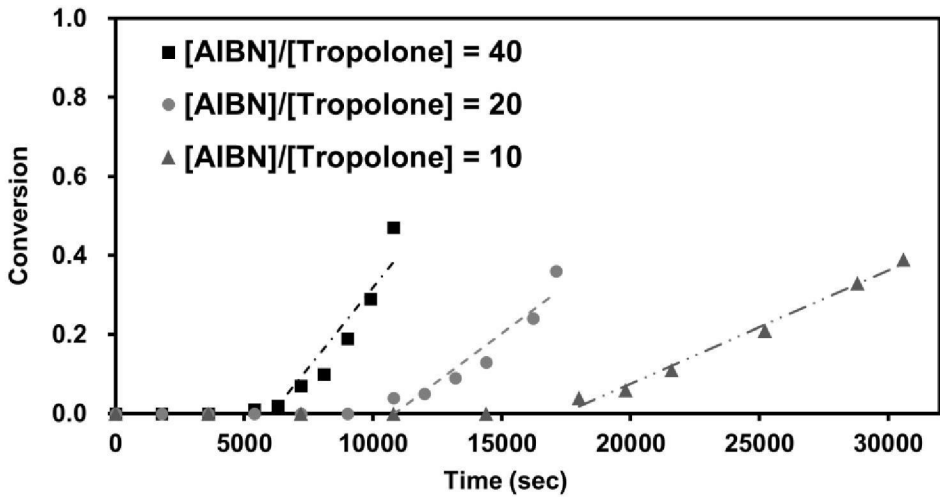
【圖8A】



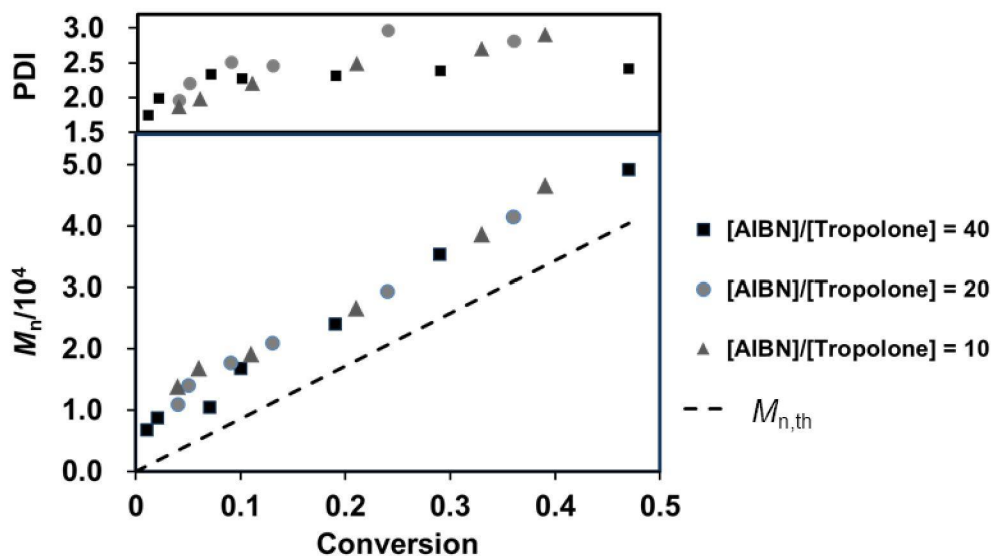
【圖8B】



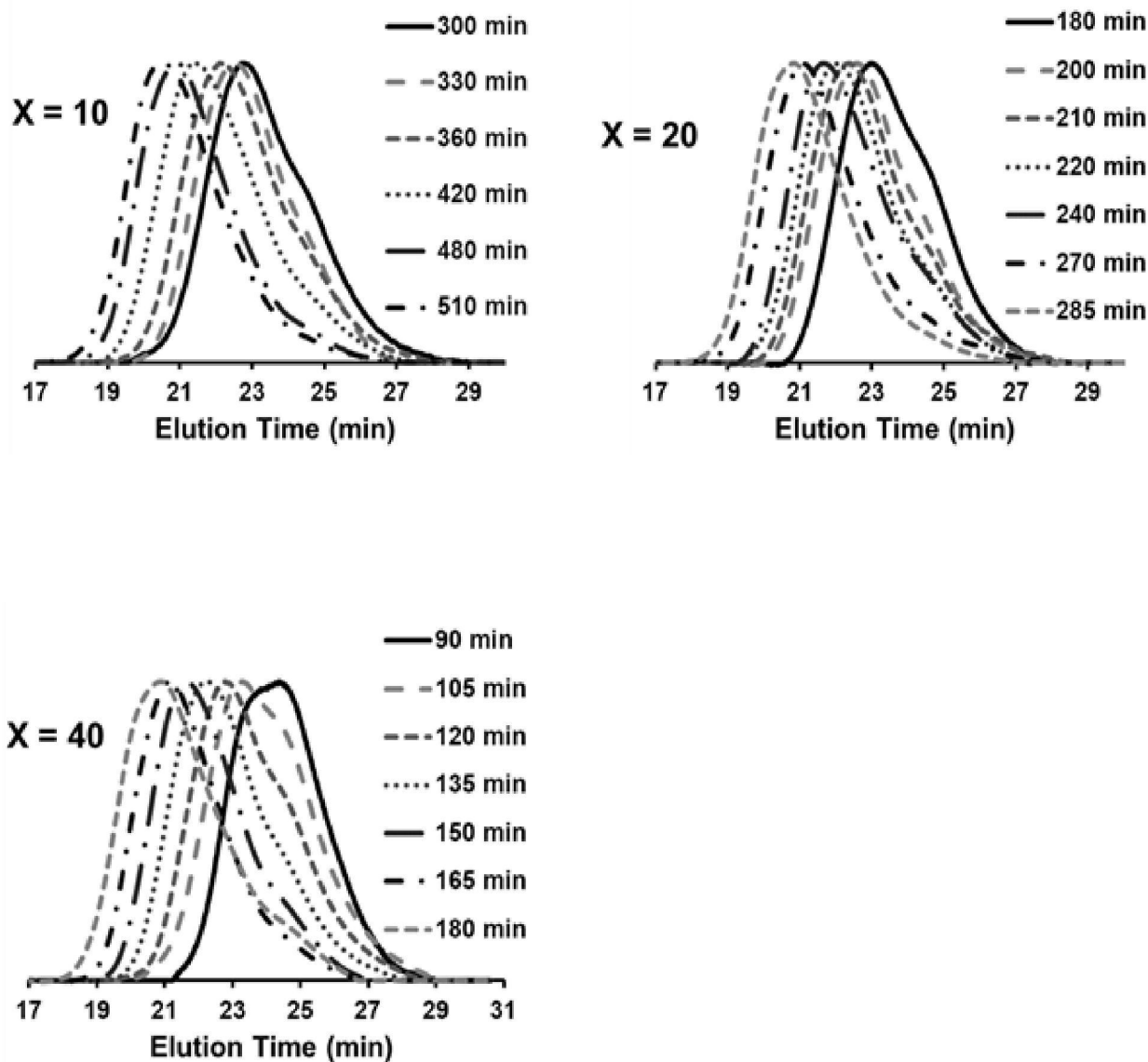
【圖8C】



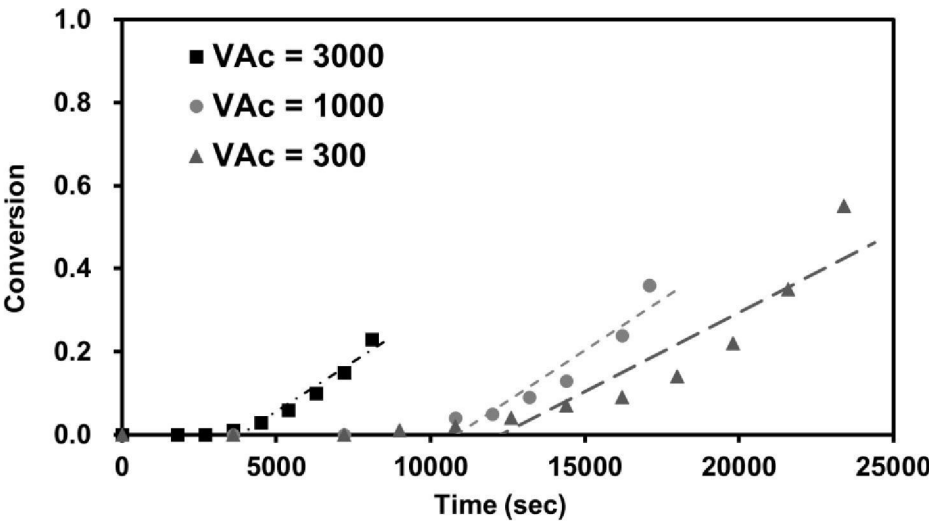
【圖9A】



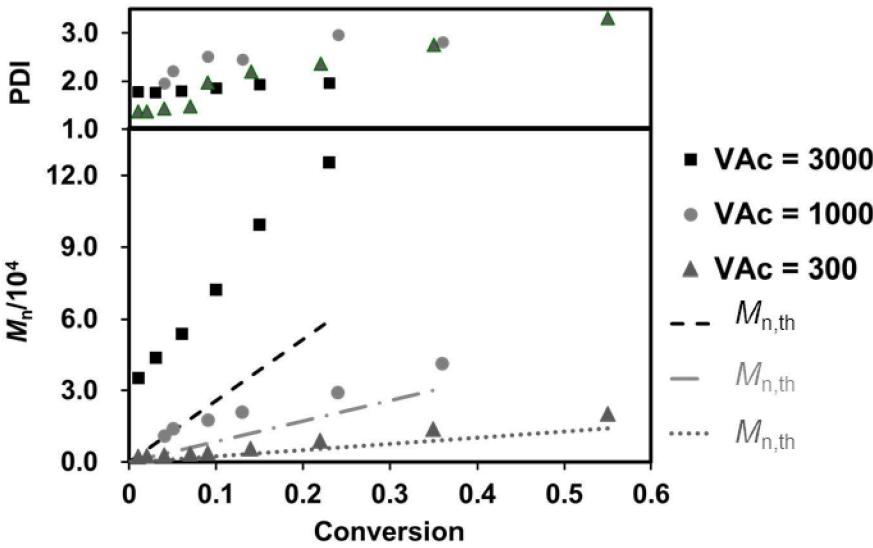
【圖9B】



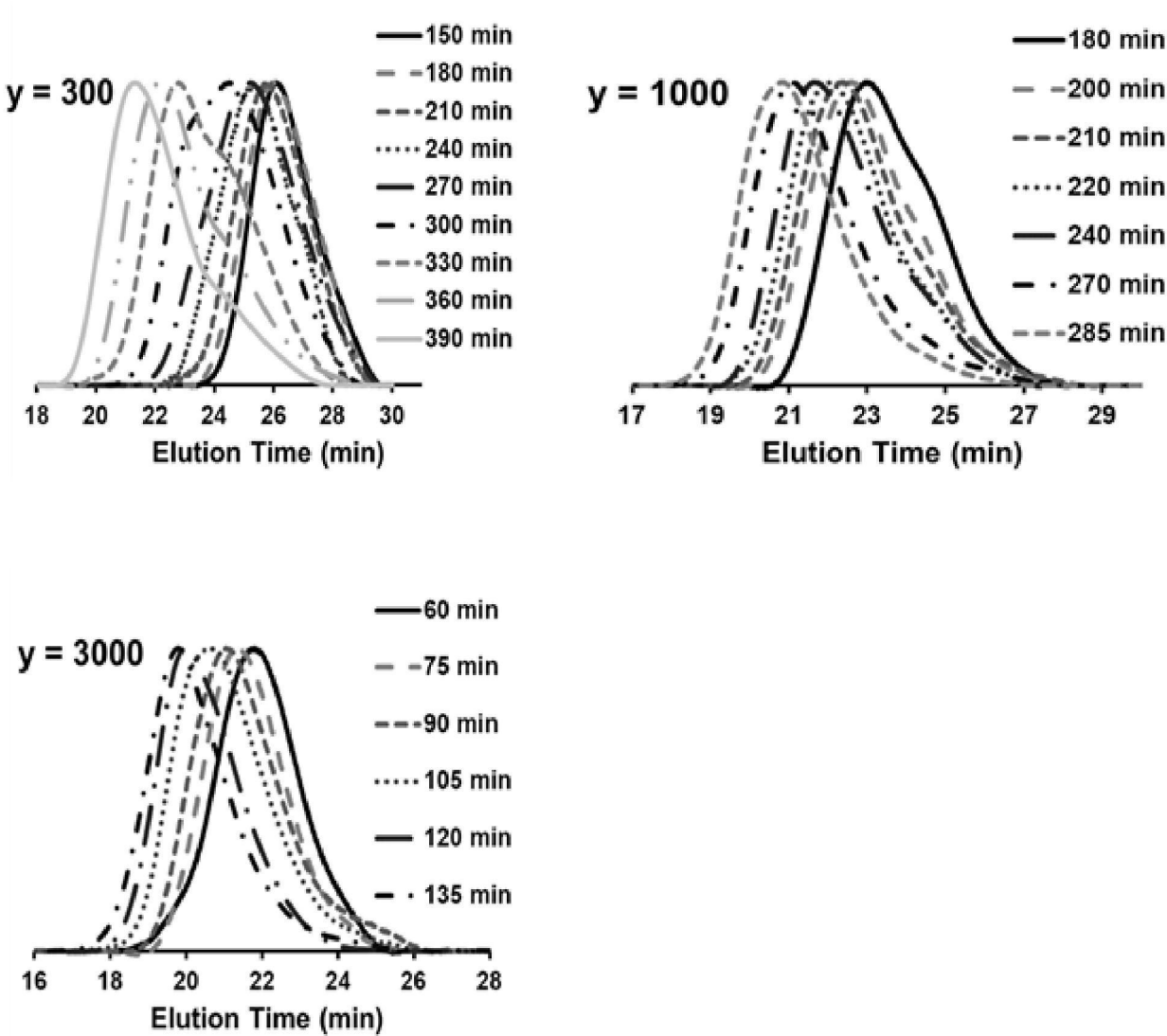
【圖9C】



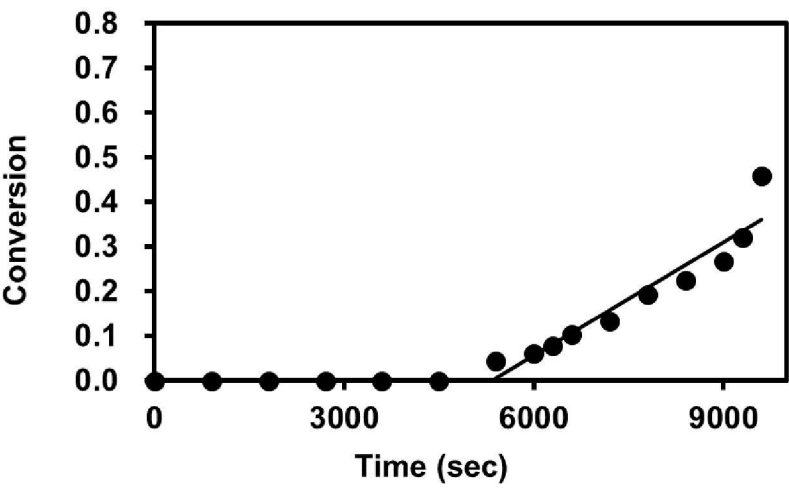
【圖10A】



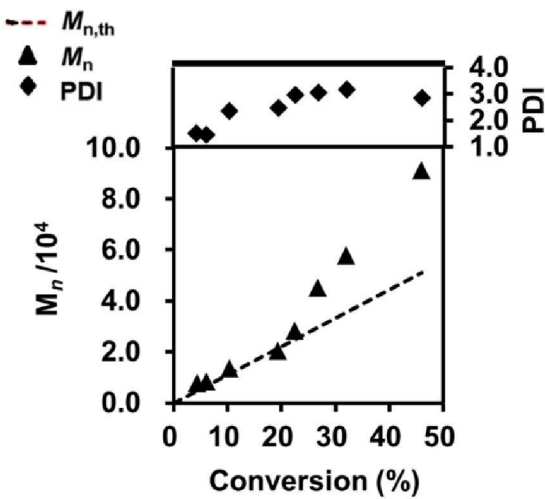
【圖10B】



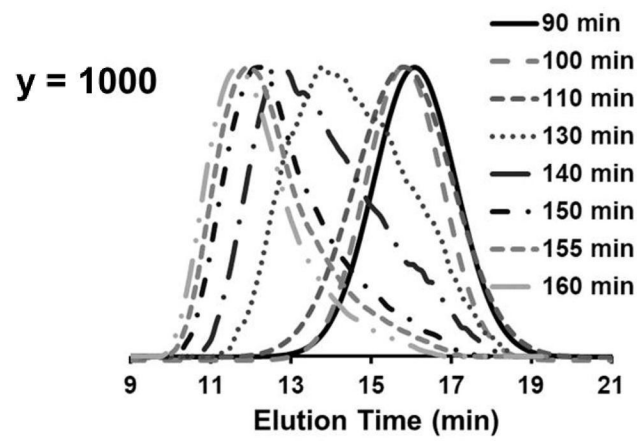
【圖10C】



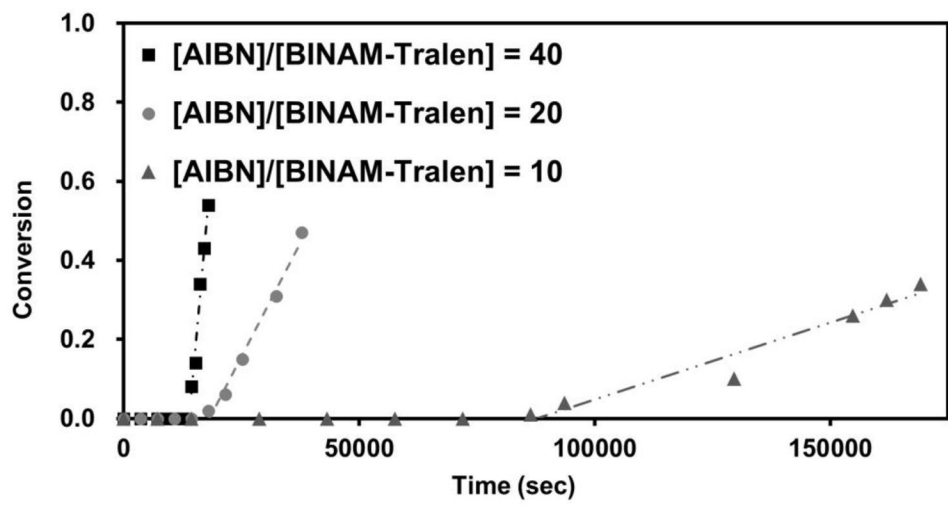
【圖11A】



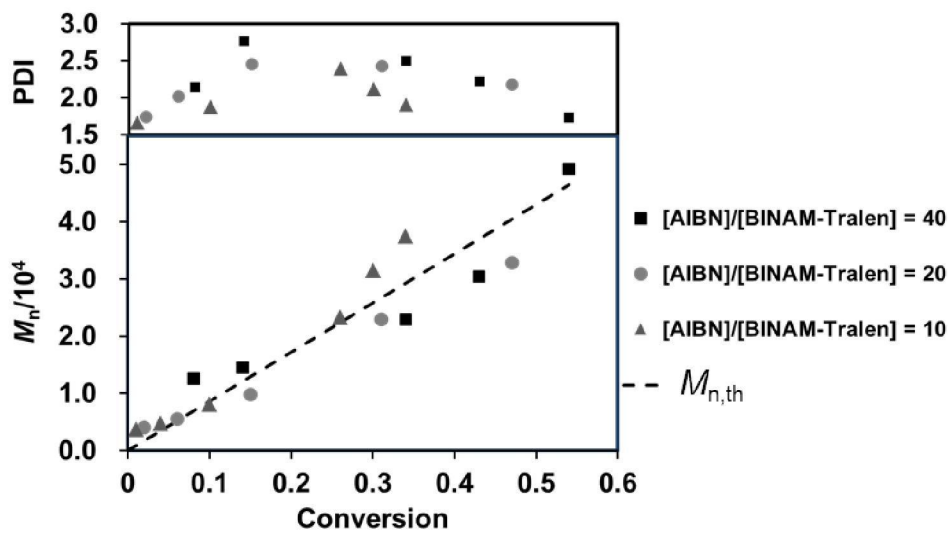
【圖11B】



【圖11C】



【圖 12A】



【圖 12B】