

基于聚烯烃和聚苯乙烯的梳形(共)聚合物的研究进展

林亿超¹, 唐 涛^{2*}

(1. 中国矿业大学安全工程学院, 煤矿瓦斯与火灾防治教育部重点实验室, 徐州 221116;

2. 中国科学院长春应用化学研究所, 高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022)

摘要: 无论从生物大分子还是合成高分子, 均表明大分子链拓扑结构对于材料性能具有重要的作用。探索聚合物分子链拓扑结构与材料性能的关系一直是高分子材料科学研究的重要课题。活性/可控聚合技术为特定拓扑结构的分子链(如: 梳形聚合物)设计合成提供了有效途径, 进而可以方便地调控聚合物的分子结构及其性能。针对梳形聚合物的合成, 目前主要采用三种合成策略, 分别是“Graft onto”策略、“Graft through”策略和“Graft from”策略。结合作者课题组的工作, 本文综述了以聚烯烃和聚苯乙烯为基础的梳形(共)聚合物的可控合成以及结构与性能关系的研究进展, 重点阐述了长链支化结构参数(支链长度、支链密度和化学组成)对于聚合物熔体行为、发泡行为和结晶行为的影响规律。

关键词: 梳形共聚物; 活性/可控聚合; 流变行为; 微相分离

引言

随着人类社会的进步和科学技术的发展, 各行各业对所使用的聚合物材料的要求也越来越高。科研人员和生产厂家探索了多种方法来提高聚合物材料的性能以满足各方面的使用需求。特别是聚烯烃材料, 由于其广泛的应用而备受高分子学者和生产厂家的关注。聚合物材料的性能不仅依赖于它们的组成(聚合单体的类型), 还依赖于它们的拓扑结构(线形或非线形)。以聚乙烯材料为例, 线形链且没有支链组成的高密度聚乙烯(HDPE)表现出较大的刚性和硬度, 主要用于制备各种塑料管材。而当聚乙烯链中含有许多支链时, 聚乙烯材料表现出非常柔韧的性能, 主要用于购物袋和薄膜的生产。当聚合物分子链组成包含两种以上单体时, 化学组成、拓扑结构和化学功能性的多样化改变, 给材料的结构设计带来丰富的选择性。从分子链化学组成方面, 聚合物可分为均聚物、嵌段共聚物、梯度共聚物、无规共聚物等; 从拓扑结构方面, 聚合物可分为线形聚合物、星形聚合物、梳形聚合物、环状聚合物、支化或超支化聚合物等; 从功能基团所处位置, 聚合物可分为大分子单体、末端功能化聚合物、遥爪聚合物、侧基功能化聚合物等^[1]。目前的挑战是如何将化学组成、拓扑结构和化学功能性三种元素融入到一种材料中, 并且探索简便高效的合成方法, 降低材料合成的复杂性和成本。前人已经成功地制备了多种非线性聚合物, 例如: 星形聚合物、高度支化聚合物、树枝状聚合物、环形高分子、梳形聚合物等^[2~5]; 进一步, 还系统研究了非线性聚合物拓扑结构与性能的关系, 如: 自组装行为、相形态行为和熔体流变行为等。与相同分子量和组成的线性聚合物相比, 梳形聚合物表现出多种独特的性质, 比如蠕虫状的构象、紧凑的分子尺度和显著的链末端效应等^[6~7]。可控的功能性基团、化学组成、主侧链长度和侧链密度的有序变化可以形成特殊分子结构的梳形聚合物, 成为应用于生物域、纳米科学等领域的先进功能材料。本文结合作者课题组的工作, 对近年来基于聚烯烃和聚苯乙烯的梳形(共)聚合物的合成、结构与性能的研究进展进行了总结与分析。

10. 14028/j. cnki. 1003-3726. 2021. 06. 005

收稿: 2020-12-01; 修回: 2021-02-18; 庆祝胡友良研究员 80 华诞专辑;

基金项目: 国家自然科学基金(51233005, 21374114, 21274152)资助;

作者简介: 林亿超, 副研究员, 主要从事可控聚合与非线性共聚物的链拓扑结构设计, 非线性聚合物熔体性能, 阻燃高分子材料研究。E-mail: linyichao2007@126.com;

* 通讯联系人: 唐涛, E-mail: ttang@ciac. ac. cn.

1 基于聚烯烃和聚苯乙烯的梳形(共)聚合物的合成

活性/可控聚合技术^[8~12]提供了多样化的策略,用于调控聚合物的链化学组成、分子量和拓扑结构。活性/可控聚合技术包括活性阴离子聚合、活性/可控自由基聚合、活性阳离子聚合和活性开环易位聚合等。而活性/可控自由基聚合方法包括氮氧自由基法、引发转移终止剂法、原子转移自由基聚合(ATRP)、可逆加成-断裂转移自由基聚合(RAFT)等。梳形聚合物的可控合成可通过三种合成策略来实现,它们分别是“Graft from”策略、“Graft through”策略和“Graft onto”策略,具体合成示意图见图1。

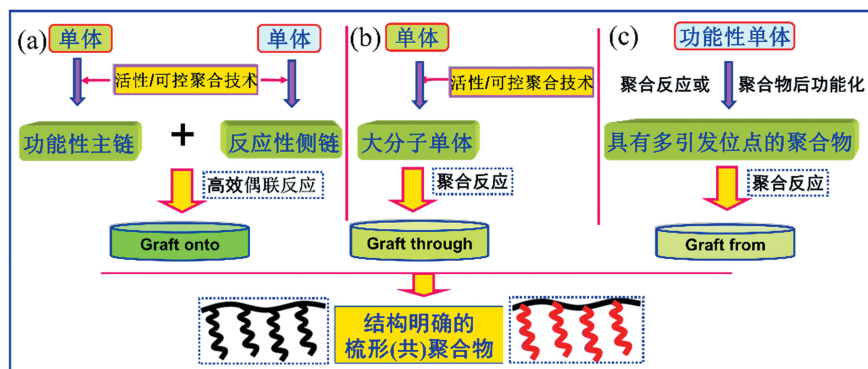


图1 梳形聚合物可控合成的三种合成策略

Figure 1 Three main strategies for synthesizing comb-like (co)polymers

1.1 “Graft onto”策略

“Graft onto”策略是通过高效的偶联反应将反应性侧链化学接枝到反应性线性主链上,如图1(a)。“Graft onto”策略因为模块化合成的优点备受关注。反应性主链和侧链称为“构筑单元”。通过此方法,可预先可控设计反应性主侧链,然后通过高效的偶联反应合成结构明确的梳形共聚物。此策略在合成结构明确的梳形共聚物的过程中必须满足两个基本条件:两种结构明确的“构筑单元”(主链和侧链)和在偶联反应过程中高效的偶联基团。随着活性/可控聚合技术的出现,可预先可控合成主侧链。因此建立有效的偶联反应是至关重要的。近几十年来,已经使用了很多新的偶联反应来实现此目标^[13~15]。不可避免的是,绝大部分通过此策略合成的梳形共聚物中含有一定量未反应的游离侧链。因此,需要通过繁琐的透析和溶解-沉淀分级实验来获得纯的梳形共聚物。

活性大分子阴离子的亲核取代反应是非常重要的,因为通过此反应设计合成主侧链是非常方便的。通过阴离子聚合合成的聚合物链末端拥有活性碳阴离子,它能够进攻很多功能性基团发生亲核取代反应,例如:酯类、苄基卤化物、腈类、氯硅烷类、酸酐和环氧化物等。通过上述亲核取代反应,多种侧链能够化学接枝到具有不同官能基团的主链上,合成出多样化的梳形聚合物^[15]。常用的反应性主链合成方法包括聚苯乙烯的卤化反应、聚丁二烯的硅氢化反应和双烯类聚合物的环氧化反应等。然而,以上方法均要求苛刻的反应条件,且功能基团耐受性较差,以及存在不可避免的副反应。所以,急需探索具有温和反应条件和高效偶联效率的偶联反应,进而通过“Graft onto”策略合成梳形聚合物。有趣的是,“点击”化学^[4,13,14]是一种合成梳形聚合物的有效偶联方法,且合成条件温和、效率高。典型的例子是叠氮基团和炔基的Cu(I)催化1,3-偶极环加成反应。此反应由于具有高的反应活性、温和的反应条件、功能基团耐受性好和几乎没有副反应等优点,被广泛应用于功能化新材料的合成^[4,14]。例如,Matyjaszewski等^[14]首次报道了结合“Graft onto”策略、原子转移自由基聚合(ATRP)和Cu(I)催化1,3-偶极环加成反应合成梳形共聚物。通过酯化反应,在反应性主链聚(2-羟乙基甲基丙烯酸酯)的每一个重复单元中引入炔基;反应性侧链是末端带有叠氮基的聚合物,然后主链上的炔基与侧链上的叠氮基发生“点击”偶联反应生成目标梳形聚合物。作者课题组^[16]利用硼氢化氧化法,将羟基引入到聚丁二烯的1,2-结构侧双键处,并分

别通过两条路线合成梳形聚乙烯:路线一是将羟基化的聚丁二烯加氢后进行磺酰化反应,再与阴离子活性聚合物链进行大分子亲核取代反应,过量支链通过溶剂溶解除去。由于接枝反应为异相反应,导致接枝率不高。路线二是直接将羟基化聚丁二烯进行磺酰化及大分子亲核取代反应,通过溶解沉淀分级得到纯的接枝聚合物,接枝产率高。与此同时,作者课题组^[17]通过茂金属催化得到乙烯与对甲基苯乙烯的共聚物,溴化反应后将苄基转变为苄基溴,与阴离子活性聚合物链进行大分子亲核取代反应,得到结构明确的梳形共聚物,将侧链加氢后得到梳形聚乙烯。此外,作者课题组^[18~20]发现对于侧链含双键的聚合物体系,侧双键可以进行铂氢加成反应,然后利用铂氢加成-卤化来可控实现卤化聚合物的合成,并以卤化聚丁二烯和卤化聚苯乙烯为构筑基元通过大分子亲核取代反应制备官能化聚合物^[18]和结构明确的梳形(共)聚合物^[19,20]。

1.2 “Graft through”策略

另外一种合成梳形聚合物的策略是通过聚合具有链末端可聚合的大分子单体来实现,这种方法称为“Graft through”策略,见图1(b)。通过此策略,梳形聚合物的支链长度和支链密度能够通过调节主侧链的聚合度来调控。由于这种优异的特点,结合多种聚合方法采用“Graft through”策略已经成功地可控合成了多种梳形聚合物。这些聚合方法包括活性/可控自由基聚合、活性阴离子聚合、开环聚合(ROP)和开环易位聚合(ROMP)等。“Graft through”策略的关键在于如何制备可聚合的大分子单体以及大分子单体之间能有效地共聚或自聚。

首先,可通过阴离子聚合方法制备大分子单体,然后通过大分子单体自聚或共聚合成多种梳形聚合物。Hadjichristidis等^[21~23]利用丁基锂引发单体阴离子聚合合成末端还有碳-锂键的大分子锂,然后大分子锂与苯乙烯基氯硅烷反应合成苯乙烯基封端的大分子单体,最后利用此大分子单体和其它单体共聚合成一系列梳形聚合物。此外,通过大分子单体的开环易位聚合(ROMP)合成梳形共聚物也是一种十分有效的合成方法。因为此类大分子单体的环张力和环上功能性基团的更大空间提供了一个可运动的和热力学有利的聚合环境。Grubbs等^[24]首次通过活性开环易位聚合大分子单体合成了一系列梳形共聚物:通过 ATRP 方法合成一系列不同组成的线性聚合物,如聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等,然后这些聚合物的链末端溴基和 NaN_3 反应合成末端带有叠氮基的聚合物,进一步让这些聚合物链末端的叠氮基与末端带有炔基的降冰片烯单体通过“点击”化学反应,合成末端带有降冰片烯的大分子单体,此反应可化学计量进行,最后这些大分子单体用高活性快引发的催化剂进行开环易位聚合合成结构可控的梳形共聚物。Schulze等^[25]结合“Graft though”策略、ATRP和茂金属/甲基铝氧烷催化的共聚成功地合成了包含聚丙烯(PP)和PS的结构明确的梳形共聚物。通过 ATRP 法可控合成 PS 链,在四氯化钛(TiCl_4)的存在下,PS链末端溴基团与烯丙基三甲基硅烷通过碳正离子链末端转移反应,合成烯丙基封端的PS链,最后丙烯单体和烯丙基封端的PS链进行配位共聚合合成梳形共聚物PP-g-PS。此方法中,大分子单体PS的分子量严重影响着最终梳形共聚物的PS链插入量、分子量、立构规整度和结晶性。

理论上,通过“Graft though”策略,可以合成具有100%支链密度的梳形聚合物。但是,在活性/可控聚合中,完全消除副反应是很困难的,并且当单体转化率很高时,聚合反应将变得更加困难。甚至在比较高效的ROMP中,大分子单体完全转化为聚合物也不是一件容易的事,主要归因于在梳形聚合物链增长过程中,大分子单体的低反应活性以及大分子单体末端功能性基团与反应位点之间的空间位阻效应。此外,将纯的末端功能化的大分子单体从未反应的大分子单体中完全分离也不是一件容易的事。为了解决这些问题,在未来的工作中,更多的精力应该放在寻找更加有效的大分子单体合成方法和聚合方法。

1.3 “Graft from”策略

“Graft from”策略是从包含引发位点的聚合物链上原位生成侧链,进而合成梳形聚合物,见图1(c)。大分子引发剂是含有多个引发位点的功能性聚合物,它可以通过含有引发剂的单体聚合或聚合物侧链功能化获得。假设主链上的引发点都能引发聚合形成侧链,那么支化密度就能够通过主链上的引发点来控

制,侧链长度可以通过聚合时间来控制。随着活性/可控聚合技术发展,特别是活性/可控自由基聚合技术的出现,“Graft from”策略在合成结构明确的梳形聚合物方面备受关注^[26, 27]。因为在活性/可控自由基聚合过程中,相当低的瞬间增长活性种浓度可以限制偶联反应和链终止反应,并且侧链的逐渐增长也增加了空间位阻效应。特别有意思的是,本策略合成的梳形聚合物没有存在未反应的大分子单体或游离的侧链,不需要冗长乏味的分级实验。“Graft from”策略的重点在于高效的将引发剂锚定在主链上,并且主链上的引发位点能够高效的引发单体聚合形成梳形聚合物。

活性阴离子聚合技术由于其高度可控性备受研究者青睐。首先,聚合物主链上引入活性阴离子聚合的引发剂,进而阴离子聚合合成结构明确的梳形聚合物。基于阴离子聚合的“Graft from”方法通常涉及酸碱化学。由于主链非常低的反应活性,通过烯丙基、苄基或芳香基的 C-H 键与金属化合物的金属化作用,合成活性阴离子位点。金属化合物通常是配位聚合物整合的强碱,具有螯合物 N, N, N', N' -四甲基乙二胺(TMEDA)的仲丁基锂(sec-BuLi)强碱与聚二烯烃的金属化作用就是一个典型的例子。配合物 TMEDA 通过络合作用弱化 C—Li 键的活性,并且提高有机锂的碱性。作者课题组^[28]利用丙烯与 3-丁烯基甲苯配位共聚合成丙烯与 3-丁烯基甲苯共聚物,然后 TMEDA 配位的 sec-BuLi 强碱作用于苯甲基生成苄基负离子,进而引发丁二烯单体阴离子聚合作为侧链,合成聚丙烯为(PP)主链的梳形聚合物 PP-g-EBR(EBR:氢化聚丁二烯)。

随着活性/可控自由基聚合技术的出现,更多的研究者使用“Graft from”策略合成梳形聚合物^[11, 26, 27]。例如,Grubbs 等^[11]报道了通过氮氧自由基调控的活性自由基聚合和 ATRP 技术合成梳形和树枝状梳形聚合物,主链通过苯乙烯和氯甲基功能化的苯乙烯共聚合成反应性主链,然后侧基氯甲基作为 ATRP 引发剂引发苯乙烯和丙烯酸酯类单体聚合合成多种梳形聚合物;使用类似的策略,也合成了包含 PS 和聚甲基丙烯酸正丁酯(PBMA)的树枝状梳形共聚物。此外,通过配位聚合和活性可控聚合技术可制备一系列结构明确的聚丙烯基梳形共聚物。例如,Chung 等^[29, 30]用 Ziegler-Natta 或茂金属催化剂制备了含有 9-BBN 基团的聚烯烃共聚物。该共聚物中的 9-BBN 基团与 O_2 反应后,可转化为过氧化硼基团(B—O—O—C),该基团可分解产生自由基,从而引发单体进行活性自由基聚合,以制得聚烯烃接枝共聚物。本文作者课题组^[31]通过茂金属催化配位聚合与 ATRP 聚合相结合的方法,合成了一系列结构明确的 PP-g-PS 及 PP-g-PnBA(PnBA:聚丙烯酸正丁酯)梳形共聚物,并系统研究了接枝共聚物结构与性能的关系。作者课题组^[32, 33]还结合通过开环易位聚合和原子转移自由基聚合技术制备了聚乙烯-g-聚苯乙烯(PE-g-PS)梳形共聚物。此外,对于含有侧双键的聚苯乙烯,侧链可以进行锆氢加成反应,然后聚苯乙烯侧链的双环戊二基氯化锆可作为大分子引发剂,引发乙烯配位聚合,制备梳形聚合物 PS-g-PE^[34]。由于聚合过程中存在链转移,随着聚合时间的不同,可得到一系列的 PE/PS-g-PE 高分子合金。

和其它两种策略相比,“Graft from”策略的劣势在于合成的侧链不能直接隔离并进行表征。在这种情况下,一些梳形聚合物可以通过特殊的化学反应使得主侧链的连接点可发生断链反应,进而分离侧链用于研究;或者在梳形聚合物合成过程中加入极少量游离的引发剂跟踪侧链的聚合情况。此外,支化密度一般通过主链上的引发点来控制。假设主链上的引发点都引发聚合形成侧链,那么支链密度等于主链上引发点数。当主链上引发位点较高时,在引发单体聚合过程中可能有些引发位点不能长出侧链,并且已经聚合的大量侧链将未反应的引发点包裹。此时支链密度的计算就会失准,因为现有的分析手段很难捕捉到大量聚合物包裹的未反应的引发点。

2 基于聚烯烃和聚苯乙烯的梳形(共)聚合物的结构与性能研究

分子链的拓扑结构对于聚合物性能有非常重要的作用,它强烈地影响着聚合物的热力学与动力学性质。例如,聚合物链拓扑结构强烈地影响着链运动并且决定着聚合物的流变性能。此外,长支链结构能够显著提高聚合物熔体强度、强化拉伸应变硬化行为,有利于聚合物熔体在拉伸为主的流场中加工成型。

与此同时,长支链的引入能有效地改善聚合物链的加工性能。例如,Sheiko 等^[35]基于梳形聚合物结构的调控,制备出了无溶剂、超软和超弹性凝胶材料,Abbasi 等^[36]系统总结了从低支链密度到瓶刷状聚合物的流变性能和机械性能。进一步,结合作者课题组的研究工作,从梳形聚合物的熔体流变行为、熔体微相分离结构、结晶行为和发泡行为出发,阐述梳形(共)聚合物结构-性能的构效关系。

2.1 梳形聚苯乙烯的熔体线性流变行为

聚合物链拓扑结构和组成强烈影响着材料的加工性能和使用性能。已有研究表明,聚合物中长支链结构的存在能够显著提高聚合物熔体强度,强化拉伸应变硬化行为,这一特性有利于聚合物熔体在拉伸为主的流场中加工成型。研究分子链结构与流变性能之间的关系,如何更好地理解支化结构对流变行为的影响,特别是工业化支化聚合物^[37],具有重要的学术价值和应用价值。利用流变学表征长链支化结构对聚合物熔体加工性能的影响非常有效。前人已经研究了基于分子动力学的本构模型,并且发现了一种能够预测具有不同拓扑结构聚合物线性黏弹性的理论。BOB 模型^[38]是最成功的模型之一,它源自聚合物链运动的管道理论^[39, 40]。Liu 等^[41]利用 BOB 模型理论模拟了不同拓扑结构(对称星形、不对称星形、H⁻形和梳形)的单分散聚合物线性黏弹行为,利用模拟的特征转变点绘制了一张拓扑结构图,见图 2。基于 BOB 模型理论,梳形聚合物链熔体流变行为经历多级松弛过程:首先是侧链向主链回缩塌陷,当所有的侧链都回缩到主链的管道范围内,塌陷的侧链作为具有一定摩擦系数的拖曳点同主链一同滑移蠕动。

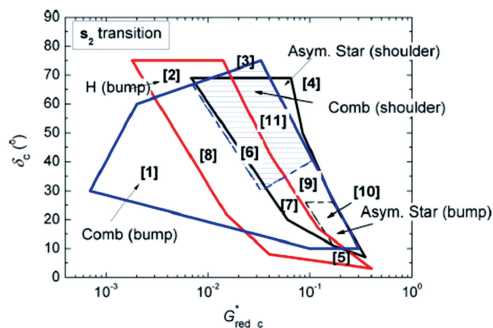


图 2 不同拓扑结构支化聚合物的 vGP 图^[41]

Figure 2 vGP curves of branched polymer with different topological structures^[41]

在实验研究方面,聚苯乙烯(PS)是非晶高分子材料的典型代表,可以通过活性聚合进行分子链拓扑结构设计,性能稳定,因此,PS 经常作为模型体系使用。目前为止,有关梳形聚合物结构参数与流变性能之间关系的报道主要集中于低接枝密度的梳形聚合物和高支链密度梳形聚合物。低接枝密度梳形聚合物的支链密度为每 10000 个主链碳原子有不低于 100 条支链,高接枝密度梳形聚合物的支链密度为每 10000 个主链碳原子有不低于 2000 条支链。对于低接枝密度梳形聚合物,线性流变实验结果显示,这些梳形聚合物通常表现出多级松弛过程。例如,Rooves 和 Graessley^[42]研究了一系列基于聚苯乙烯的梳形聚合物的熔体流变行为,发现梳形聚合物的熔体黏度均低于相同分子量的线性聚合物,并且梳形聚合物表现出三种松弛机理:高频区为聚合物的链段松弛,中等频率区为侧链的松弛,而低频区为整个分子链的松弛。Daniels 等^[43]从理论和实验上研究了单分散缠结的梳形聚合物的线性流变行为,将聚合物高频区的熔体行为与修改的线性聚合物低频区的表层塌陷行为融入到星形管道模型理论后,能够很好地预测实验上观察到的频率依赖性对于流变行为的影响。Lohse 等^[44]研究梳形聚苯乙烯熔体的线性流变行为时发现,它们的剪切变稀行为非常严重,并且梳形聚合物的支化结构对流变响应非常明显。Inkson 等^[45]发现,在支化聚合物中,随着拓扑结构的改变,支化聚合物的零切黏度表现出非常明显的变化;同时还纠正和延伸了梳形聚合物线性流变学的分子理论,特别是在多分散性和主链的运动路径长度上。

与此同时,近几十年来,也有报道关于具有密集支链的梳形聚合物或瓶刷状聚合物的线性流变行为。

Tsukahara 等^[46]研究了苯乙烯基大分子单体聚合形成的高支链密度梳形聚苯乙烯的熔体线性流变行为。当主侧链分子量很高时,由于太高的支链密度(每 10000 个主链碳原子有不低于 2000 条支链),这些密集侧链的梳形聚合物表现出未缠结体系的性质。此外,高支链密度梳形聚合物的玻璃化转变温度 T_g 不仅依赖于分子量,侧链的长度也强烈地影响着 T_g ,而侧链密度对 T_g 的影响不大。Inoue 等^[47~49]考察了刷状聚合物的动态双折射和动态黏弹性,测试频率范围包括玻璃态在内的宽的频率范围。聚大分子单体的应力松弛过程通过不同的应力-光系数分为三种过程:玻璃态模式、支链模式、躯干模式。最快的玻璃态过程归因于侧链非常大的链末端密度导致的大量自由体积;第二个侧链模式的松弛过程归因于侧链的重整过程;最慢的松弛过程归因于主链之间的重定位过程^[49]。通过改性的应力-光学规则,复合模量可分解为两部分:主链部分和侧链部分。研究发现,梳形聚合物的侧链在主链垂直方向形成球形结构,且侧链松弛表现出多条链协同松弛,此结果源于球形结构的侧链之间的排斥作用^[48],而整个分子链的松弛表现出单分子链松弛效应。与此同时,Hillmyer 和 Bates 等^[50]研究无规立构聚丙烯的瓶刷状聚合物的熔体流变行为发现,此类聚合物的零切黏度(η^0)和分子量(M_w)关系的幂律指数(α)与分子量的幂次定律随着分子量的变化而变化。当主链分子量非常低时,此类梳形聚合物的零切黏度与分子量有很弱的关系;随着主链聚合度的增加,当此类聚合物构型由球形变为柱状时, η^0 与 M_w 的幂率为 $1.2(\eta^0 \sim M_w^{1.2})$,很接近于 Rouse 动力学结果。

本课题组^[20]首次报道了中等支链密度(每 10000 个主链碳原子有 120~1035 条支链)的梳形聚苯乙烯 PSVS-g-PS 的熔体流变行为,链松弛表现出多级松弛行为,见图 3。按照 Inoue 等^[48]的分析方法研究中等支链密度梳形聚合物的松弛模式发现,侧链和主链均存在协同松弛效应。我们研究 Rooves 和 Graessley 关于低支链密度梳形聚苯乙烯的松弛行为^[42],发现主侧链均表现为单分子松弛模式,无协同松弛效应,且此类低支链密度梳形聚苯乙烯体系的 η^0 和 M_w 存在指数关系, $\eta^0 \sim M_w^\alpha, \alpha \approx 2.9$,见图 4(a);而中等支链密度梳形聚苯乙烯的 η^0 和 M_w 存在指数关系, $\eta^0 \sim M_w^\alpha, \alpha \approx 2.2 \sim 2.6$,见图 4(b)。通常,对于线性聚合物而言,当分子量低于 M_c 时,零切黏度和分子量关系满足 Rouse 松弛模型,及 $\alpha=1$;然而,当分子量高于 M_c 时,由于缠结的发生,上面幂律指数 α 发生明显的增加。当线性聚合物的分子量达到很好的缠结时,幂律指数 α 为 3.4 左右。

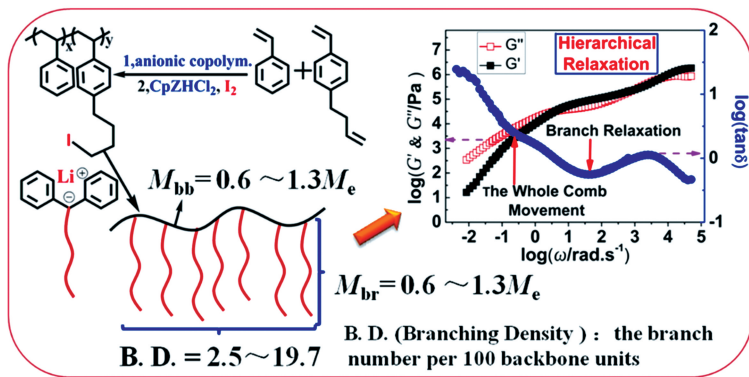


图 3 梳形聚合物 PSVS-g-PS 的合成及流变表征^[20]

Figure 3 Synthesis and rheological characterization of comb-like PSVS-g-PS^[20]

2.2 基于聚苯乙烯和聚乙烯的梳形共聚物的熔体相行为和流变行为研究

将组成不同的单体或聚合物组合在一起,由于能够形成不同的相形态或相结构,所得到的材料物理性能及其最终应用将发生很大变化。将两种以上的单体或分子链融入到一种材料中,共合金化和共聚是最常用的手段。例如:由两种单体组成的具有微相分离结构的嵌段共聚物 SBS 是一类重要的商业化材料,已经应用在黏合剂、乳化剂和热塑性弹性体等领域。目前,对于线形和星形嵌段共聚物的微相分离结构和其流变行为已经得到广泛的研究,并且在一定程度上指导工业化生产。梳形共聚物的微相分离结

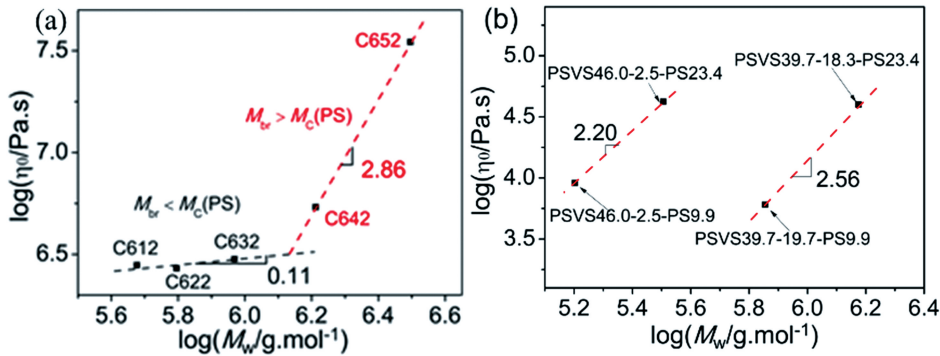


图 4 低支链密度^[42] (a)和中等支链密度^[20] (b)梳形聚合物 PSVS-g-PS 的 η^0 和 M_w 的关系图

Figure 4 The η_0 versus M_w for PSVS-g-PS with low graft density(a)^[42] and middle graft density (b)^[20]

构和其流变行为的研究还比较少,随着化学合成和可控聚合技术的发展,具有微相分离结构的梳形共聚物的研究越来越受欢迎。例如,Gido 等^[51]研究了主链是 PB、侧链是 PS 的梳形共聚物的相形态,发现由于这些梳形共聚物特殊的分子结构导致长程有序的缺失,所以它们特别倾向于形成一种类似球形、柱状相或层状相的微区;在无序的柱状相形态中,这些柱状结构倾向于形成三种不同的支化点,并且它们中的一些更倾向于无规的双连续相结构。de la Fuente 等^[52]研究了双亲性梳形共聚物 PAA-g-PS 的相形态,研究发现,此类梳形共聚物表现出微相分离结构,并且随着支化点的减少,相分离结构的微区尺寸增加。Rzayev 等^[27]合成了具有几乎对称体积分数的 PS-PMMA-PLA 三嵌段瓶刷状共聚物,并研究了这些瓶刷状聚合物的熔体相形态。发现此类聚合物熔体可自组装成具有 79nm 尺寸的层状相结构,并且 PMMA 优先与 PS 混合形成相分离结构从 PLA 微区中分离出来。Chremos 等^[53]利用串珠-弹簧模型的分子动力学模拟研究了结构明确的瓶刷状嵌段共聚物自组装形成的相分离结构。不同侧链的化学不相容性驱使微相分离结构形成两维的层状相和三维的六方堆积的柱状相。

共聚物中,由于组成不同的分子链段不相容导致本体中形成不同微相分离结构,进而影响聚合物的性质,如:流变行为、结晶行为等。从基本科学问题方面看,链拓扑结构和相形态之间的相互作用对非线性聚合物体系熔体流变性质的影响是非常有趣的研究课题。对于具有微相分离结构的梳形聚合物,作者课题组初步探索了这类聚合物体系的流变行为。基于“Graft onto”策略的优势,结合钨氢加成反应、活性阴离子聚合和大分子亲核取代反应,我们建立了一种可控合成多样化梳形共聚物简便高效的方法^[54~56]。通过此方法,合成了基于聚苯乙烯(PS)和聚乙烯(PE)的不同组成与支化结构参数的梳形共聚物,系统研究了这些梳形共聚物支化结构参数对相形态和熔体线性流变行为的影响,以及相形态与线性流变行为的关系。

首先,我们采用“Grafting onto”策略合成了一系列中等接枝密度的模型梳形聚合物,详细见图 5^[54]。通过调控 VSt(4-丁烯基苯乙烯)在 PSVS(苯乙烯与 4-丁烯基苯乙烯共聚物)中的含量可控制梳形聚合物的侧链密度,而利用阴离子聚合合成不同分子量的 1,4-PBLi 可以调控梳形聚合物的侧链长度。PSVS-g-1,4-PB 样品通过侧链 1,4-PB 的氢化反应成功地合成了主侧链不相容的梳形共聚物 PSVS-g-PE。其中,较低侧链密度的梳形共聚物中接枝密度为 2.3%~3.5%(100 个主链重复单元含有的侧链数,相当于 10000 个主链碳原子上侧链数为 115~175),而较高侧链密度的梳形共聚物中接枝密度为 16.6%~24.5%(相当于 10000 个主链碳原子上侧链数为 830~1225)。相形态研究表明,较低接枝密度的 PSVS-g-PE 熔体表现出微相分离的相结构(见图 6,左图),随着侧链长度的增加,PSVS-g-PE 分别表现出弱有序的层状结构、长管状结构或双连续相结构、弱有序的柱状结构和无序的球状结构等微相分离结构;而较高接枝密度的梳形共聚物 PSVS-g-PE 熔体表现出均一的相结构(见图 6,右图)。对比研究梳形共聚物 PSVS-g-PE 熔体的相形态和线性流变行为发现,具有微相分离结构的低接枝密度 PSVS-g-PE 表现出类

似交联网络的流变行为:在测试角频率范围内,储能模量一直高于损耗模量,且低频区模量表现出明显的平台区,见图 6(左图)。相反,没有相分离结构的高接枝密度梳形共聚物表现出类似线性或者低支链密度梳形聚合物的流变行为(见图 6,右图)。此外,还发现具有双连续相结构的低支链密度梳形共聚物的线性流变行为不符合时温叠加(TTS)原理,其原因可能是主侧链 PS 和 PE 的玻璃化转变温度(T_g)相差较大,这与已报道的线性嵌段共聚物类似^[57]。

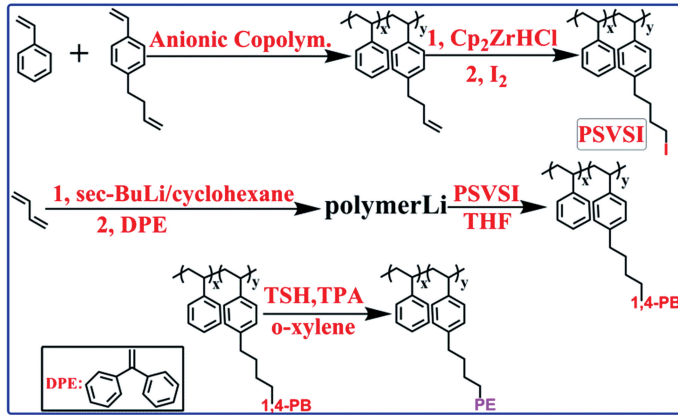


图 5 梳形共聚物 PSVS-*g*-PE 的合成路线图^[54]

Figure 5 Synthesis route of comb-like copolymer PSVS-*g*-PE^[54]

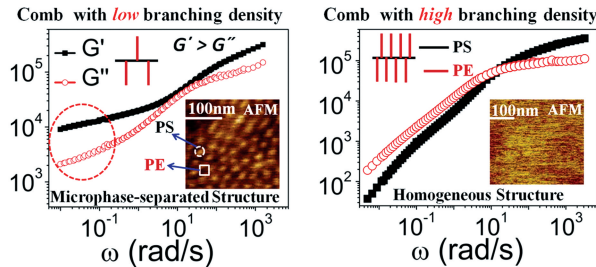


图 6 梳形共聚物 PSVS-*g*-PE 的熔体行为^[54]

Figure 6 Melt behaviors of comb-like copolymer PSVS-*g*-PE^[54]

从上述结果可见,高支链密度(24.5%)的梳形共聚物 PSVS-*g*-PE 表现出均相的结构,与瓶刷状聚合物相似^[47, 58]。对于瓶刷状聚合物或高支链密度的梳形共聚物,侧链和主链不相容时,微相分离结构也没有表现出来,主要因为主链的体积分数极低,使得主链之间不能相互靠近形成单独的相区。对于这类共聚物而言,如果在主链与支链之间引入与主链相同的分子链段,增加主链体积分数,能否使梳形共聚物表现出微相分离结构? 对于此类梳形嵌段共聚物,由于结构的复杂性,一直没有阐明支链结构和主链体积分数对相形态行为的影响,以及相形态对流变行为的影响。所以,作者课题组合成了一系列不同侧链长度的高支链密度梳形嵌段共聚物 PVSt-*g*-(PS-*b*-PE),详细合成过程见图 7(a)。通过调节侧链 PS-*b*-PE 中 PS 的链长, PVSt-*g*-(PS-*b*-PE) 中 PS 的体积分数从 10.9%~54.5% 变化。此类梳形嵌段共聚物的侧链密度为 35.5%~39%(相当于 10000 个主链碳原子上侧链数为 1775~1950)。对于此类梳形嵌段共聚物,当 PS 体积分数从 10.9% 到 54.5% 变化时,微相分离结构分别为弱有序的球状相、弱有序六方堆积的柱状相、长管状或弱有序穿孔的层状相和弱有序的层状相,见图 7(b)。此时,由于微相分离结构的存在,梳形嵌段共聚物的熔体线性流变行为类似于交联网络体系。当梳形嵌段共聚物从球状相过渡到层状相时,中间频率区的储能模量与损耗模量之间的差距随着频率的降低而越来越大,见图 7(b)。针对这一变化,可能的解释是从球状相到层状相,相界面区域越来越大,两相的相互作用就越强;表现在链松弛上,就

是两相各自微区内聚合物链松弛越来越难。

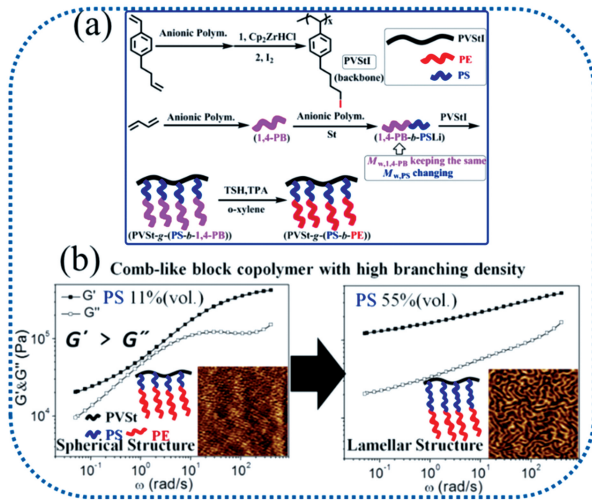


图 7 梳形嵌段共聚物 PVSt-*g*-(PS-*b*-PE)的合成(a)与熔体行为(b)^[55]

Figure 7 Synthesis route (a) and melt behaviors (b) of comb-like block copolymer PVSt-*g*-(PS-*b*-PE)^[55]

为了进一步研究结构复杂的梳形共聚物的相结构和流变行为,合成了侧链由 PE 和 PS 混合组成的杂臂型梳形共聚物,合成示意图见图 8(a)。PVSt-*g*-(PSPE)的侧链密度达到 72% (10000 个主链碳原子上侧链数为 3600)。调节两种侧链 PS 和 PE 的比例,可调节此类梳形共聚物中 PS 的总体积分数(主链 PVSt+侧链 PS)。研究此类梳形共聚物的相形态和熔体流变行为发现,正如所预期的,具有混合侧链的梳形共聚物 PVSt-*g*-(PSPE)表现出微相分离结构,同时这些样品均表现出类似交联网络结构的熔体流变行为。进一步发现,改变 PS 体积分数可以调节微相分离结构类型,当 PS 体积分数从 42.7%到 76.2%变化时,微相分离结构从层状相到柱状相变化,不同相分离结构类型的线性流变行为存在一定的差异,见图 8(b)。当温度从室温到高温变化时,聚合物微相分离结构的有序度增大,但是没有出现有序-无序转变和有序-有序转变。

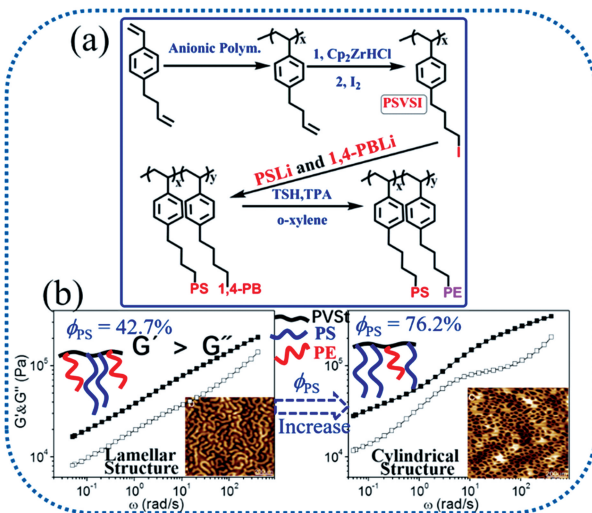


图 8 具有混合杂臂的梳形共聚物 PVSt-*g*-(PSPE)的合成(a)与熔体行为(b)^[56]

Figure 8 Synthesis route (a) and melt behaviors (b) of comb-like copolymer PVSt-*g*-(PSPE) with mixed side chains PE and PS^[56]

2.3 聚丙烯为主链的梳形共聚物的结构与性能

等规聚丙烯(*i*PP)因其具有优良的物理和化学性能,已成为目前增长速度最快的热塑性树脂之一。目前,商业化 PP 分子链均为线形结构,其熔体强度低且熔体在拉伸时没有应变硬化现象,这一缺点极大地限制了 PP 在热成型加工、发泡、挤出涂覆、吹塑等方面的应用。另一方面,由于 PP 分子链上缺少官能团,限制了其应用范围,特别是那些需要黏附性、染色性、可涂饰、或与其它功能聚合物相容等方面的应用。通过在 PP 主链上引入长链支化结构是提高 PP 熔体强度最为有效的方法。因此,通过在 PP 主链上接枝其它聚合物,制备各种基于 PP 的梳形共聚物的研究受到了越来越多的关注。基于 PP 的梳形共聚物除了可表现出上述特性以外,还可能具有高熔体强度等优异的流变学性能。

本课题组^[28, 31, 59~61]结合茂金属催化配位聚合与阴离子活性聚合、原子转移自由基活性聚合(ATRP)相结合的方法,制备了结构明确、组成各异的 PP 基梳形共聚物,并系统研究了这类共聚物分子结构与热学、流变学及发泡加工性能等的关系。具体合成示意图如图 9 所示。首先研究了梳形共聚物 PP-*g*-EBR、PP-*g*-PS 和 PP-*g*-PnBA 的结晶行为。研究发现,PP-*g*-EBR 梳形共聚物的非晶 EBR 支链与 PP 主链是相容的。系统研究其等温和非等温结晶动力学发现,PP-*g*-EBR 样品的长链支化结构对其 PP 主链的结晶过程有两个相反的作用:一方面,长链支化结构可起到异相成核的作用,从而促进了 PP 主链的结晶;另一方面,长链支化结构的存在抑制了 PP 主链的运动及迁移能力,从而阻碍了其结晶过程。另外,PP-*g*-EBR 样品的主侧链微相分离引起的涨落辅助成核过程也可起到异相成核作用。与此同时,研究 PP-*g*-PS 和 PP-*g*-PnBA 样品的等温及非等温结晶动力学发现,PP-*g*-PS 及 PP-*g*-PnBA 样品的支链对其 PP 主链的结晶过程有两个相反的作用:一方面,支链之间的相互作用(PS 支链间的 π - π 相互作用,或 PnBA 支链间的极性相互作用)抑制了 PP 主链的运动及迁移能力,从而对其结晶起到限制作用;另一方面,随着支链长度的增大,支化结构及涨落辅助成核过程(由样品的主侧链微相分离引起)起到的异相成核作用增强,从而对 PP 主链的结晶起到促进作用。

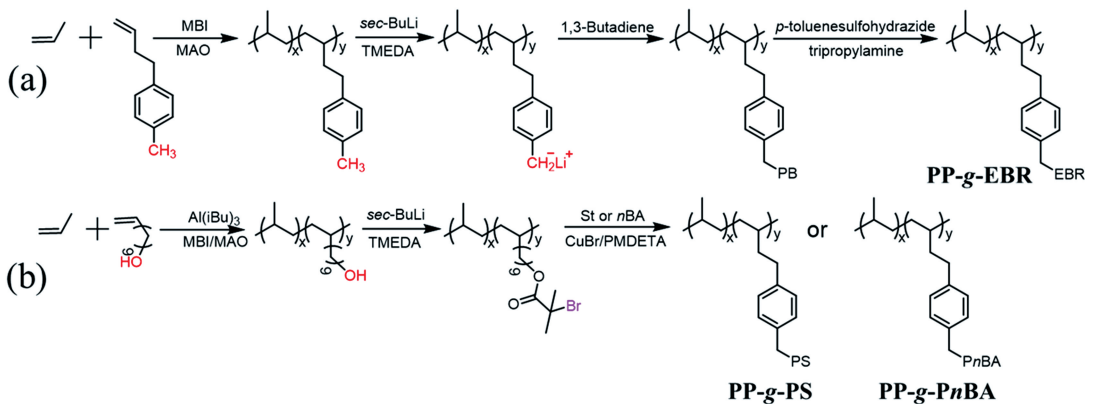


图 9 梳形共聚物 PP-*g*-EBR、PP-*g*-PS 和 PP-*g*-PnBA 的合成示意图

Figure 9 Synthesis route of comb-like copolymers PP-*g*-EBR, PP-*g*-PS and PP-*g*-PnBA

研究梳形共聚物 PP-*g*-EBR、PP-*g*-PS 和 PP-*g*-PnBA 的熔体线性流变行为发现,PP-*g*-EBR 样品的支链长度及支链密度的增大均使得其熔体的零切黏度(η^0)增大,剪切变稀行为更显著,低频区储能模量(G')更大,Han 曲线低频区的向上偏移更明显,以及损耗角(δ)末端值更小。但相比于支链密度,支链长度对 PP-*g*-EBR 样品的流变学性能的影响更大;PP-*g*-PS 及 PP-*g*-PnBA 接枝共聚物的结晶温度随着其支链长度的增大先降低而后升高;与线性聚丙烯相比,PP-*g*-PS 及 PP-*g*-PnBA 接枝共聚物具有更高的 η^0 ,更显著的剪切变稀行为,更高的低频区 G' ,以及更小的 δ 末端值。

此外,聚合物泡沫材料具有密度低、冲击强度高、介电常数低、热传导率低、能量吸收性能优良等特点。目前,典型的发泡材料包括聚氨酯(PU)泡沫、聚苯乙烯(PS)泡沫、聚烯烃泡沫、聚乳酸(PLA)泡沫、

聚酯(PET)泡沫、环氧树脂泡沫等热塑性以及热固性泡沫材料。它们在日用消费品、汽车部件、运动器材、建筑、绝缘及包装等领域中有广泛应用。与其它泡沫材料相比,聚丙烯泡沫具有熔点高、密度小、物理机械性能高、化学稳定性好、价格低、易于回收利用等优点,因此是近年来的研究热点。所以,作者课题组对以上基于PP的梳形共聚物进行了超临界CO₂发泡行为研究,其中超临界CO₂为发泡剂。采用超临界CO₂制备的泡沫塑料,没有化学残留物,绿色环保,能满足对发泡材料日益提高的性能要求。首先,与线性PP泡沫相比,PP-g-EBR泡沫几乎全为闭孔结构且泡孔密度较大,这是由于PP-g-EBR具有较高的熔体强度;PP-g-EBR泡沫的泡孔密度随着样品支化程度的增大先增大而后减小,随着PP-g-EBR样品支化程度的增大,其泡沫的平均泡孔尺寸减小且泡孔尺寸分布变窄。与此同时,与线性PP泡沫相比,PP-g-PS及PP-g-PnBA泡沫几乎全为闭孔结构,泡孔密度较大且泡孔尺寸更均一;PP-g-PS泡沫的泡孔密度随着样品支链长度的增大先增大而后减小,而PP-g-PS泡沫的平均泡孔尺寸随着其支链长度的增大而增大;然而,PP-g-PnBA泡沫的泡孔密度几乎不随着其支链长度的增大而改变,其平均泡孔尺寸随着其支链长度的增大先减小而后增大。

3 结语

梳形(共)聚合物是一类具有非线性拓扑结构的高分子材料,其链结构参数对于聚合物的性能影响显著,特别是熔体流变行为、结晶行为,进而影响材料的熔体加工行为(如发泡行为)。长支链结构的存在能够显著提高聚合物熔体强度、强化拉伸应变硬化行为,有利于聚合物材料在拉伸为主的流场中加工成型。对于梳形共聚物体系,当支链密度较低时,梳形共聚物的组成强烈影响其相结构、流变行为、发泡行为和结晶行为等。同样,在支链密度较高时,梳形共聚物的组成强烈影响其相结构、流变性能甚至黏弹性能,例如:Sheiko等^[35]基于梳形聚合物结构的调控,制备出了无溶剂、超软和超弹性凝胶材料。因此,深入理解聚合物分子链拓扑结构和组成与材料性能的关系,对于高分子科学的发展与新材料开发至关重要。

当前,聚烯烃(包括聚乙烯、聚丙烯)占全球塑料使用量的一半左右,苯乙烯基聚合物也有千万吨的消费。已有聚合技术成就了现有聚烯烃产品、苯乙烯基聚合物产品的类别和应用领域。从分子链拓扑结构角度来看,目前的工业化聚合物产品,除了LDPE含有复杂的长链支化结构之外,其它产品基本是线性分子链或主链上带有少量的短支链。从前面文献分析总结可以看到,若将乙烯、丙烯、苯乙烯等单体聚合变成具有中等支链密度、高支链密度的梳形(共)聚合物,必将展现出多样化的性能,进而具有不同的应用领域。这对于在满足消费者需求的前提下减少塑料使用品种,提高废旧塑料的回收再利用效率,解决当前面临的塑料白色污染,促进循环经济的发展,具有重要的意义。

参考文献:

- [1] Matyjaszewski K. *Science*, 2011, 333 (6046): 1104~1105.
- [2] Higashihara T, Hayashi M, Hirao A. *Prog Polym Sci*, 2011, 36 (3): 323~375.
- [3] Voit B I, Lederer A. *Chem Rev*, 2009, 109 (11): 5924~5973.
- [4] Iha R K, Wooley K L, Nyström A M, Burke D J, Kade M J, Hawker C J. *Chem Rev*, 2009, 109 (11): 5620~5686.
- [5] Hirao A, Hayashi M, Loykulnant S, Sugiyama K. *Prog Polym Sci*, 2005, 30 (2): 111~182.
- [6] Lee H, Pietrasik J, Sheiko S S, Matyjaszewski K. *Prog Polym Sci*, 2010, 35 (1/2): 24~44.
- [7] Sheiko S S, Sumerlin B S, Matyjaszewski K. *Prog Polym Sci*, 2008, 33 (7): 759~785.
- [8] Yagci Y, Atilla Tasdelen M. *Prog Polym Sci*, 2006, 31 (12): 1133~1170.
- [9] Hoogenboom R, Schubert U S. *Chem Soc Rev*, 2006, 35 (7): 622~629.
- [10] WEBSTER O W. *Science*, 1991, 251 (4996): 887~893.
- [11] Grubbs R B, Hawker C J, Dao J, Fréchet J M J. *Angew Chem Int Ed*, 1997, 36 (3): 270~272.
- [12] Feng C, Li Y, Yang D, Hu J, Zhang X, Huang X. *Chem Soc Rev*, 2011, 40 (3): 1282~1295.
- [13] Moses J E, Moorhouse A D. *Chem Soc Rev*, 2007, 36 (8): 1249~1262.
- [14] Gao H, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 2007, 129 (20): 6633~6639.

- [15] Hadjichristidis N, Pitsikalis M, Pispas S, Iatrou H. *Chem Rev*, 2001, 101 (12): 3747~3792.
- [16] Liu F, Wang L, Zhang G, Zheng J, Tang T. *Chem Res Chin Univ*, 2013, 29 (3): 589~595.
- [17] Liu F, Tan H Y, Tang T. *Chinese J Polym Sci*, 2013, 31 (12): 1647~1659.
- [18] Zheng J, Liu F, Lin Y, Zhang Z, Zhang G, Wang L, Liu Y, Tang T. *Macromolecules*, 2012, 45 (3): 1190~1197.
- [19] Lin Y, Zheng J, Liu F, Tang T. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2013, 51 (7): 1664~1671.
- [20] Lin Y, Zheng J, Yao K, Tan H, Zhang G, Gong J, Tang T, Xu D. *Polymer*, 2015, 59: 252~259.
- [21] Koutalas G, Lohse D J, Hadjichristidis N. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2005, 43 (18): 4040~4049.
- [22] Driva P, Iatrou H, Lohse D J, Hadjichristidis N. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2005, 43 (18): 4070~4078.
- [23] Christodoulou S, Iatrou H, Lohse D J, Hadjichristidis N. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2005, 43 (18): 4030~4039.
- [24] Xia Y, Kornfield J A, Grubbs R H. *Macromolecules*, 2009, 42 (11): 3761~3766.
- [25] Fónagy T, Schulze U, Komber H, Voigt D, Pionteck J, Iván B. *Macromolecules*, 2007, 40 (5): 1401~1407.
- [26] Leroux F, Montembault V, Piogé S, Pascual S, Brotons G, Fontaine L. *Macromolecules*, 2016, 49 (13): 4739~4745.
- [27] Bolton J, Rzayev J. *Macromolecules*, 2014, 47 (9): 2864~2874.
- [28] Wang L, Wan D, Zhang Z, Liu F, Xing H, Wang Y, Tang T. *Macromolecules*, 2011, 44 (11): 4167~4179.
- [29] Chung T C, Janvikul W, Bernard R, Jiang G J. *Macromolecules*, 1994, 27 (1): 26~31.
- [30] Chung T C, Rhubright D, Jiang G J. *Macromolecules*, 1993, 26 (14): 3467~3471.
- [31] Wang L, Yang H, Tan H, Yao K, Gong J, Wan D, Qiu J, Tang T. *Polymer*, 2013, 54 (14): 3641~3653.
- [32] 张光春, 邱键, 邢海平, 唐涛. *应用化学*, 2016, 33(7): 756~765.
- [33] Zhang G, Wang Y, Xing H, Qiu J, Gong J, Yao K, Tan H, Jiang Z, Tang T. *RSC Adv*, 2015, 5 (34): 27181~27189.
- [34] Wang Y, Lin Y, Zheng J, Ye L, Chen Z, Tang T. *Polymer*, 2017, 112 (Supplement C): 201~207.
- [35] Daniel W F M, Burdyńska J, Vatankhah-Varnoosfaderani M, Matyjaszewski K, Paturej J, Rubinstein M, Dobrynin A V, Sheiko S S. *Nat Mater*, 2016, 15 (2): 183~189.
- [36] Abbasi M, Faust L, Wilhelm M. *Adv Mater*, 2019, 31 (26): 1806484~1809494.
- [37] Gahleitner M. *Prog Polym Sci*, 2001, 26 (6): 895~944.
- [38] Das C, Inkson N J, Read D J, Kelmanson M A, McLeish T C B. *J Rheol*, 2006, 50 (2): 207~234.
- [39] de Gennes P G, Edwards S F. *Theory of polymer dynamics*, the United States: Oxford University Press Inc. New York, 1986, 188~234.
- [40] de Gennes P G. *J Chem Phys*, 1971, 55 (2): 572~579.
- [41] Liu J, Yu W, Zhou C. *J Rheol*, 2011, 55 (3): 545~570.
- [42] Roovers J, Graessley W. *Macromolecules*, 1981, 14 (3): 766~773.
- [43] Daniels D R, McLeish T C B, Crosby B J, Young R N, Fernyhough C M. *Macromolecules*, 2001, 34 (20): 7025~7033.
- [44] Lohse D J, Milner S T, Fetters L J, Xenidou M, Hadjichristidis N, Mendelson R A, García-Franco C A, Lyon M K. *Macromolecules*, 2002, 35 (8): 3066~3075.
- [45] Inkson N J, Graham R S, McLeish T C B, Groves D J, Fernyhough C M. *Macromolecules*, 2006, 39 (12): 4217~4227.
- [46] Tsukahara Y, Namba S, Iwasa J, Nakano Y, Kaeriyama K, Takahashi M. *Macromolecules*, 2001, 34 (8): 2624~2629.
- [47] Iwawaki H, Urakawa O, Inoue T, Nakamura Y. *Macromolecules*, 2012, 45 (11): 4801~4808.
- [48] Iwawaki H, Inoue T, Nakamura Y. *Macromolecules*, 2011, 44 (13): 5414~5419.
- [49] Inoue T, Matsuno K, Watanabe H, Nakamura Y. *Macromolecules*, 2006, 39 (22): 7601~7606.
- [50] Dalsin S J, Hillmyer M A, Bates F S. *ACS Macro Lett*, 2014, 3 (5): 423~427.
- [51] Xenidou M, Beyer F L, Hadjichristidis N, Gido S P, Tan N B. *Macromolecules*, 1998, 31 (22): 7659~7667.
- [52] de la Fuente J L, Wilhelm M, Spiess H W, Madruga E L, Fernández-García M, Cerrada M L. *Polymer*, 2005, 46 (13): 4544~4553.
- [53] Chremos A, Theodorakis P E. *ACS Macro Lett*, 2014, 3 (10): 1096~1100.
- [54] Lin Y, Wang Y, Zheng J, Yao K, Tan H, Wang Y T, Tang T, Xu D H. *Macromolecules*, 2015, 48 (20): 7640~7648.
- [55] Lin Y, Gu Y, Chen Z, Zhang S, Zhang G, Wang Y, Xing H, Tang T. *Polymer*, 2017, 122 (Supplement C): 87~95.
- [56] Lin Y, Zhang S, Ye L, Gu Y, Wang Y, Ma L, Tang T. *Polymer*, 2018, 137: 222~230.
- [57] Chakkalakal G L, Abetz C, Vainio U, Handge U A, Abetz V. *Polymer*, 2013, 54 (15): 3860~3873.
- [58] Hu M, Xia Y, McKenna G B, Kornfield J A, Grubbs R H. *Macromolecules*, 2011, 44 (17): 6935~6943.
- [59] Wang L, Wan D, Qiu J, Tang T. *Polymer*, 2012, 53 (21): 4737~4757.
- [60] Wang L, Tan H, Gong J, Tang T. *J Appl Polym Sci*, 2014, 131 (7): 40126~40134.

[61] Wang L, Jiang Z, Liu F, Zhang Z, Tang T. *Chin J Polym Sci*, 2014, 32 (3): 333~349.

Advance in Polyolefin and Polystyrene-Based Comb-like (Co)polymers

LIN Yi-chao¹, TANG Tao^{2*}

(1. *Key Laboratory of Coal Methane and Fire Control, Ministry of Education, School of Safety Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China*; 2. *State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China*)

Abstract: As the topological structure of macromolecular chains is very important to the properties of the materials, the relationship between the topological structure of polymer chains and the properties of materials has always been an important topic in the field of polymer materials. Living/controlled polymerization provides a variety of methods for the controlled synthesis of comb-like polymers, through which the topological structure of comb-like polymers can be easily regulated. Currently, there are three main synthesis strategies adopted, namely “Graft onto” strategy, “Graft through” strategy and “Graft from” strategy. Combined with author’s research work, this paper summarizes the progress in the polyolefin and polystyrene based comb-like (co)polymers, including the synthesis of comb-like polymers with well-defined structure, and the relationship between chain topological structure and performance of the controllable synthesis of comb-like (co)polymers, which focus on the effect of long chain branched structure parameters (branched chain length, density and chemical composition of branch chain) on melt behavior, foaming behavior and crystallization behavior of comb-like (co)polymers.

Key words: Comb-like (co)polymer; Living/controlled polymerization; Rheological behavior; Microphase separation