

链中功能性高枝化聚合物的合成方法

李 杨*, 王艳色, 申凯华, 马红卫, 王玉荣

(大连理工大学化工与环境生命学部高分子材料系, 精细化工国家重点实验室,
高分子科学与工程辽宁省重点实验室, 大连 116024)

摘要:功能化已成为实现高分子材料高性能化的重要途径, 高分子材料的功能化已从端基官能化向链中官能化发展。本文评述了基于活性阴离子聚合方法高枝化聚合物及链中功能性聚合物的合成方法。以实现链中功能性聚合物“定性、定位、定量”为目标, 通过硅氧键(DPE-SiO)、硅氢键(DPE-SiH)与功能性试剂之间的转换反应将目标官能团键入到聚合物链中。系统评述了复杂拓扑结构链中功能性高枝化聚合物的合成方法以及结构与性能之间的构效关系。

关键词:活性阴离子聚合; 高枝化聚合物; 链中功能性聚合物

引言

自从1956年Szwarc发现活性聚合(Living Polymerization), 半个世纪以来这一技术不断得到提升, 以锂系聚合物为代表的诸如溶聚丁苯橡胶S-SBR、热塑性弹性体SBS和SIS等多种新型高分子材料先后实现了工业化生产, 极大地丰富了高分子科学的理论与实践。每一次基础理论的创新都有力地推动了相关行业的技术进步。中国合成橡胶工业自1958年投产已步过50余年光辉的历程, 2012年中国合成橡胶的产能已达到400万吨/年、产量已达到282.6万吨/年; 而2012年中国合成橡胶的进口量达到143.7万吨/年、天然橡胶的进口量达到217.7万吨/年。目前, 我国基于活性阴离子聚合方法所制备的锂系聚合物(以烷基锂为引发剂、基于阴离子活性聚合机理制备的一系列聚合物的统称, 主要包括锂系合成橡胶和锂系热塑性弹性体), 其年生产能力已达到80余万吨, 成为合成树脂、合成纤维、合成橡胶三大合成材料中产能最大的合成橡胶品种。

要实现从橡胶产销大国向橡胶研发强国的跨越, 就合成橡胶及弹性体领域而言, 许多基础科学问题尚待解决, 合成橡胶及弹性体合成方法学的研究力度亟待加强、新品种的创制步伐亟待加快。聚合物功能化已成为实现高分子材料高性能化的重要途径, 基于活性阴离子聚合方法实现高分子材料的功能化已从端基官能化(chain-end functionalized polymer, 单端或双端)向链中官能化(in-chain functionalized polymer)发展。链中功能化合成橡胶已成为新一代功能性合成橡胶, 功能性聚合物已从链端功能化的实现发展到链中功能化的调控, 功能性共聚单体以及官能团的保护与解保护方法的研究已成为创制链中功能性合成橡胶的瓶颈, 功能性共聚单体与通用单体丁二烯、异戊二烯、苯乙烯的共聚反应活性以及如何精确调控功能性基团在聚合物链中的数量、位置、分布已成为活性阴离子聚合所面临的严峻挑战。

活性阴离子聚合方法始终是实现聚合物分子结构设计最为精确、有效的方法, 已从传统的控制高分子材料的近程结构(一级结构)和远程结构(二级结构)(如: 分子量、分子量分布、微观结构、序列结构、共聚组成等)发展到实现对高分子材料的聚集态结构(三级结构)(如形态结构、晶态结构、取向态结构等)进行精确有效的设计, 多种具有复杂拓扑结构的新型枝化聚合物如雨后春笋相继问世。从均聚到共聚、从无规到嵌段、从线形到星形, 其中涵盖了合成橡胶、热塑性弹性体、合成树脂等多个品种, 涉猎了从间歇到

收稿: 2013-09-02; 修回: 2013-10-15;

基金项目: 国家自然科学基金(21034001、21174021);

作者简介: 李杨(1964—), 男, 教授, 博士生导师, 目前主要从事活性阴离子聚合及高性能功能性聚合物合成方法学研究;

* 通讯联系人, E-mail: liyang@dlut.edu.cn.

连续、从溶液到本体不同的聚合反应工艺,努力实现从微观结构到序列结构乃至聚集态结构、复杂拓扑结构的精确有效的设计与调控是活性阴离子聚合所面临的又一个新的挑战。将功能性聚合物的合成方法与超支化星形梳状聚合物的合成方法有机结合,构建功能性超支化星形梳状聚合物合成方法学平台,实现一系列功能性超支化星形梳状聚合物的创制,深入系统地研究具有复杂拓扑结构的功能性超支化聚合物的构效关系,具有非常重要的理论和实际意义。

1 高枝化聚合物合成方法学研究

支化聚合物根据它们的主链结构通常分为树枝形聚合物(Dendrimers)、超支化聚合物(Hyperbranched Polymers)和高枝化聚合物(Dendrigrraft Polymers)^[1],如图1所示。尽管树枝形聚合物结构完美,但因其合成路线长、产率低、分子量增长缓慢,极大地限制了树枝形大分子的应用发展。尽管超支化聚合物合成方法简单,但与树枝形大分子相比,超支化聚合物缺陷率较高、分子量分布较宽。高枝化聚合物作为支化聚合物家族中新的成员,既具有树枝形聚合物诸多的特点(如:结构对称可控、叠代重复增长、几何级数递增),又具有超支化聚合物支链无规分布的特征,同时因其分子量分布较窄,因而越来越受到人们的重视。

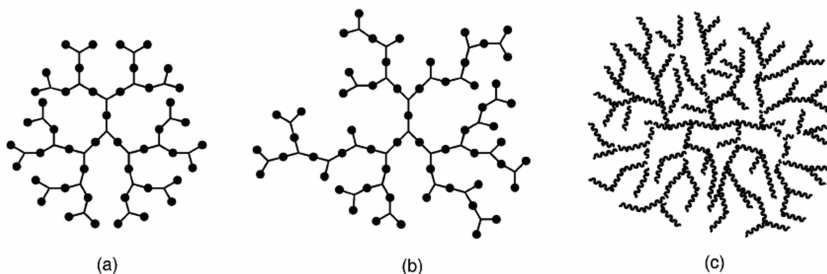


图1 支化聚合物的分类示意图

(a)树枝形聚合物, (b)超支化聚合物, (c)高枝化聚合物

Figure 1 Structures of branched polymers

(a)Dendrimers, (b)Hyperbranched Polymers, (c)Dendrigrraft Polymers

高枝化聚合物的合成方法通常分为三类:偶联法、引发法和大单体法。前两种都是从中心出发,由内向外的逐步增长方式,即发散法;大单体法则是从外围出发,由外向内逐步收缩的方式,即收敛法。

1.1 偶联法(Graft-onto)

偶联法制备高枝化聚合物通常是基于活性阴离子聚合方法,合成方法如图2所示。偶联反应点首先通过官能化反应随机引入在线形聚合物基质上,而后与活性阴离子聚合物偶联反应得到梳形支化聚合物,即G0代高枝化聚合物。重复官能化反应和偶联反应就可得到G1,G2甚至更高代的高枝化聚合物。这类高枝化聚合物的分子量和枝化度随着代数的增加而呈几何级数增长。

Gauthier^[2]通过氯甲基化反应在聚苯乙烯链上引入偶联点制备了高枝化聚苯乙烯,合成方法如图3所示。首先将线形聚苯乙烯在稀溶液中进行一定程度的氯甲基化反应,再与活性聚苯乙烯链进行偶联反应得到了梳形聚苯乙烯,即G0代聚苯乙烯,经过多次氯甲基化-偶联反应循环可得到高代数的高枝化聚苯乙烯。另外,Gauthier^[3]又采用以乙酰基为偶联点的方法制备了高枝化聚苯乙烯,通过傅-克酰基化反应将乙酰化官能团引入到聚苯乙烯基质上。Gauthier^[4]又以环氧化线形聚异戊二烯为偶联点合成了高枝化聚异戊二烯,通过对高1,4-结构含量的线形聚异戊二烯进行环氧化反应,在主链上随机引入环氧基团偶联点,然后通过环氧化的线形聚异戊二烯与活性聚异戊二烯基锂偶联反应,合成了G0代的高枝化聚异戊二烯,经过多次环氧化反应和偶联反应循环制备了G1和G2代高枝化聚异戊二烯。

Hempenius等^[5]采用在聚丁二烯链中植入氯代硅烷、通过聚丁二烯基锂与氯代硅烷反应的方法合成了一系列的高枝化聚丁二烯,合成方法如图4所示。首先利用聚丁二烯中6%的乙烯基团与二甲基-氯硅烷反应,在线形聚丁二烯链中植入Si-Cl键作为偶联点,通过活性聚丁二烯基锂与Si-Cl偶联点的偶

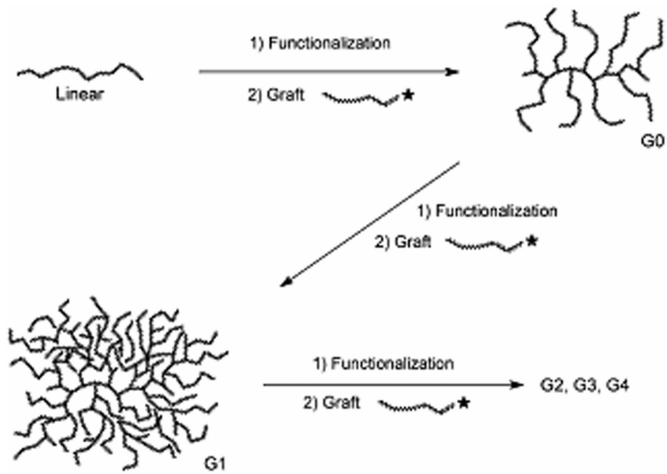


图 2 偶联法制备高枝化聚合物

Figure 2 Scheme for the synthesis of dendrigraft polymers by "graft-onto" approach

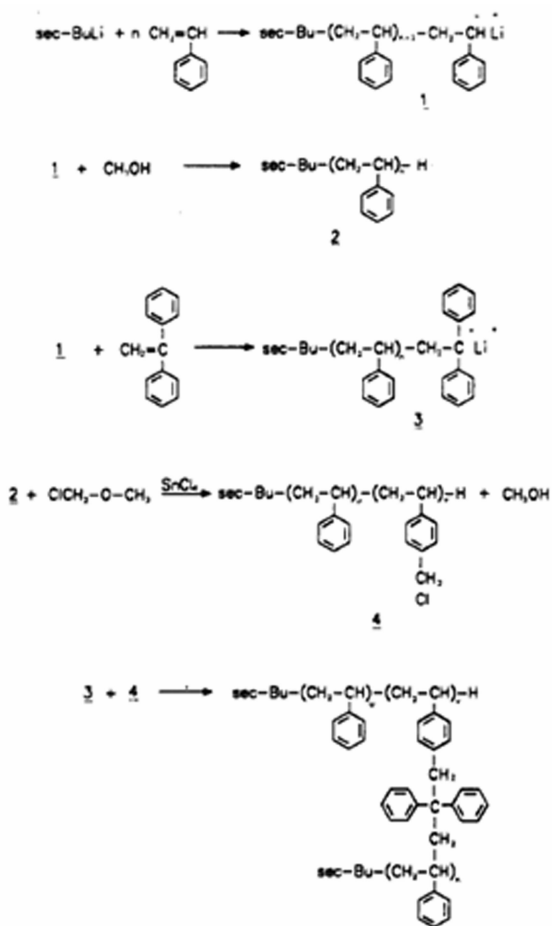


图 3 偶联氯甲基化聚苯乙烯法制备高枝化聚苯乙烯

Figure 3 Synthesis of dendrigraft polystyrene by grafting-onto chloromethylated polystyrene

联反应得到 G0 代高枝化聚丁二烯。通过植入 Si—Cl 键作为偶联点和偶联反应循环可得到 G1 和 G2 代高枝化聚丁二烯。枝化度可由调节 1,2-结构含量进行控制。

高枝化聚苯乙烯共聚物也可由聚异戊二烯^[6,7]、聚乙烯吡啶^[8,9]和聚甲基丙烯酸叔丁基酯^[10]阴离子链与高枝化聚苯乙烯基质偶联反应得到。这类聚合物具有精确对称的球形结构,分子量随着代数增加而

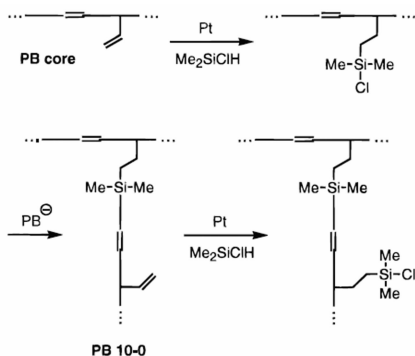


图 4 接枝技术法制备高枝化聚丁二烯

Figure 4 Synthesis of dendrigraft polybutadiene by "graft-onto" approach

呈几何级数增长, G2 和 G3 代共聚物的分子量可高达 $10^7 \sim 10^8$ g/mol, 且分子量分布较窄 ($M_{WD} < 1.2$)。

1.2 引发法 (Graft-from)

引发法是在其合成过程中随机引入枝化点, 枝化点可以通过对聚合物主链化学改性或者与有反应活性的单体共聚引入。枝化点是随机分布在每一代的聚合物链上, 最终产物结构上与超支化聚合物类似。Gauthier^[11] 通过引发法合成了高枝化聚苯乙烯, 合成方法如图 5 所示。首先用采用阴离子聚合方法制备苯乙烯与 1,3-二异丙烯基苯 (DIB) 的共聚物, 再用仲丁基锂与 DIB 单元中的异丙烯基团反应得到多官能团阴离子大分子引发剂, 加入苯乙烯聚合得到 G0 代高枝化聚苯乙烯; 而后再加入仲丁基锂激活 DIB 单元中的双键, 再加入苯乙烯单体即可获得 G1 代的高枝化聚苯乙烯。G1 代聚合物侧链的分子量可以通过改变 G0 代大分子引发剂与苯乙烯单体比例来控制。

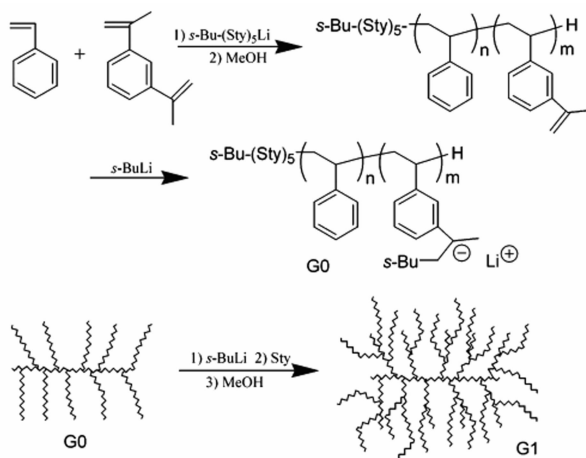


图 5 引发法合成 G1 代高枝化聚苯乙烯

Figure 5 Synthesis of G1 dendrigraft polystyrene by "graft-from" approach

Dworak^[12] 采用阴离子聚合方法制备了高枝化聚醚, 第一步以叔丁氧基钾引发甘油缩醛, 通过阴离子聚合制备线形聚 2,3-环氧丙烷-1-醇, 然后经过甲酸和氢氧化钾/甲醇/1,4-二氧环己烷混合物的脱保护并形成含羟基的聚合物, 经过叔丁氧基钾处理引发甘油缩醛单体聚合, 制备出 G0 代高枝化聚醚, 重复脱保护和阴离子聚合即可制备 G1 和 G2 代的高枝化聚醚。

1.3 大单体法 (Graft-through)

Hawker^[13] 首次提出了大单体法, 为树枝形聚合物的合成开辟了新的途径。大单体法中的反应首先从第 n 代, 即外围的树枝状“枝”开始, 该“枝”拥有一个反应点, 然后用带有树枝状结构的“枝”单元与含有多个反应点的“内核”反应, 即得到了第 $n-1$ 代分子。将第 $n-1$ 代分子的内核末端的官能团转化为可继续进行反应的官能团, 然后重复与多个反应点的“内核”进行反应, 则可得到第 n 代分子。

Mezzenga 和 Knauss 等^[14,15]采用两种不同的偶联剂以阴离子法合成了树枝形聚苯乙烯。这两种偶联剂分别含有氯硅基和氯甲基官能团,当偶联剂大量加入到聚苯乙烯基锂体系中时,由于在 THF 存在下偶联反应的进程要远远快于乙烯基团的链增长过程,会导致大单体被终止,最终链末端会只带有一个乙烯基团,若实验中严格控制偶联剂加入的计量,那么大单体中的乙烯基团会与其他活性聚合物链形成二聚体,并最终会形成只含有一个反应中心的枝化聚苯乙烯大分子,以这种方法获得树枝形聚合物的分子量分布较窄($M_{wD} < 1.1$)。

高枝化聚合物具有相对一致的结构,枝化度可控,其完美性介于树枝形聚合物和超支化聚合物之间。高枝化聚合物,由于其独特的“串级式”多层枝化结构,分子之间无缠结,并且含有大量的端基官能团,因此表现出高溶解性、低粘度、高的化学反应活性等许多线形聚合物所不具有的特殊性能。高枝化聚合物的接枝单元为聚合物链,易于合成得到超高分子量聚合物,高于普通的超支化聚合物和树枝形聚合物。高枝化聚合物是一类具有独特结构和性能的高分子材料,在很多领域具有潜在的应用价值,已成为当今高分子合成化学领域的一个研究热点。

2 链中(In-Chain)功能性聚合物合成方法学研究

功能性聚合物通常分为链端功能性聚合物(chain-end functionalized polymer)和链中功能性聚合物(in-chain functionalized polymer),链端功能性聚合物包括单端功能性聚合物(mono-end functionalized polymer)和双端功能性聚合物(di-end functionalized polymer),双端功能性聚合物又包括双端同性功能性聚合物(symmetric di-end functionalized polymer)和双端异性功能性聚合物(asymmetric di-end functionalized polymer)。单端功能性聚合物通常采用功能性终止剂(functionalized terminator)或功能性引发剂(functionalized initiator)来合成,而双端功能性聚合物通常采用功能性引发剂引发、功能性终止剂终止来合成。目前,端基功能性聚合物合成方法的研究已趋于成熟,但由于聚合物端基数目有限,功能性聚合物的构效难以令人满意,端基功能性聚合物的应用局限性较大。鉴于上述原因,近年来人们已把研究工作的重心汇聚到链中功能性聚合物上来,并取得了诸多可喜的成果^[16~18]。

合成链中功能性聚合物的关键就是要最大程度地满足“定性、定量、定位”的要求,即实现聚合物链所需功能性官能团的明确“定性”(function)、准确“定量”(quantity)、精确“定位”(position)。明确“定性”的意义就在于所建立的合成方法平台能够实现对聚合物所需功能进行明确调控(设计),准确“定量”的意义就在于所建立的合成方法平台能够实现对所需功能性官能团含量进行准确调控,精确“定位”的意义就在于所建立的合成方法平台能够实现对所需功能性官能团在聚合物链上的位置进行精确调控。近年来可控聚合技术飞速发展,继活性阴离子聚合技术之后,可控自由基聚合、可控阳离子聚合、可控配位聚合、可控缩合聚合技术均得到了较大的发展,但比较而言,活性阴离子聚合技术因其突出的特点、显著的优势仍为实现聚合物分子结构精确调控设计的最为有效的手段。

采用活性阴离子聚合技术合成功能性聚合物方面的研究工作已取得诸多实质性的进展,以美国的 Quirk 教授^[17]、日本的 Hirao 教授^[19~22]、希腊的 Nikos 教授^[23~34]为代表的科研团队均取得了突出的研究成果。基于活性阴离子聚合方法合成链中功能性聚合物的方法通常有以下几种。

2.1 通用单体与功能性单体共聚方法

比较经典的实例如采用非极性单体苯乙烯、丁二烯与极性单体甲基丙烯酸甲酯进行共聚反应合成具有极性的苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯共聚物、丁二烯/甲基丙烯酸甲酯共聚物;采用亲油性单体丁二烯与亲水性单体环氧乙烷共聚合成两亲性聚丁二烯/聚乙二醇共聚物^[35],如图 6 所示;采用苯乙烯与含有液晶性基团的单体共聚合成具有液晶特征的功能性聚合物^[36],如图 7 所示。

2.2 通用单体与功能性苯乙烯衍生物共聚方法

由于苯乙烯衍生物具有较好的聚合活性、官能团种类丰富、价廉易得,因此被广泛用做共聚单体来合成链中功能性聚合物^[19,21]。由于羟基、胺基等官能团中所含有的活泼氢是活性阴离子聚合的杂质,因此这一类苯乙烯衍生物不能直接用于活性阴离子共聚反应,聚合前必须对官能团进行保护以消除活泼氢

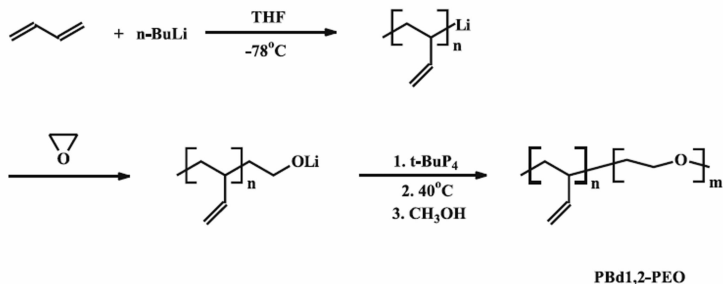


图 6 两亲性聚合物的合成
Figure 6 Synthesis of amphiphilic polymers

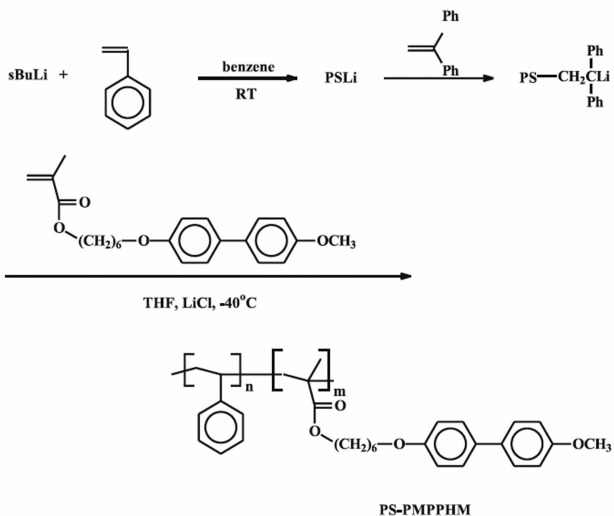


图 7 液晶性聚合物的合成
Figure 7 Synthesis of liquid crystal polymers

对活性中心的影响,以羟基为例,如图 8 所示,聚合反应结束后需要通过解保护反应还原成所需的官能团,如图 9 所示。

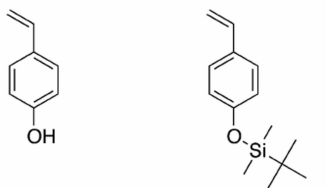


图 8 苯乙烯衍生物羟基官能团的保护
Figure 8 Protecting group of functionalized styrene derivative

2.3 通用单体与功能性 1,1-二苯基乙烯(DPE)衍生物共聚方法

由于功能性 1,1-二苯基乙烯(DPE)衍生物具有更加可控的聚合活性,从单官能团、双官能团到多官能团种类也更加丰富(如图 10 所示),因此越来越多地被用做功能性共聚单体来合成链中功能性聚合物^[17,21,22],如图 11 所示。与具有活泼氢的功能性苯乙烯衍生物一样,对具有活泼氢的功能性 1,1-二苯基乙烯衍生物的官能团同样需要进行保护和解保护反应。由于硅氧基官能团取代的 1,1-二苯基乙烯衍生物稳定、反应活性强、易于准确计量,同时能够方便地转换成诸如羟基、卤代基目标官能团,因此硅氧键取代型 1,1-二苯基乙烯衍生物近年来被广泛用于制备功能性聚合物^[21],基于硅氧键取代型 1,1-二苯基乙烯合成卤代功能性聚合物方法如图 12 所示。

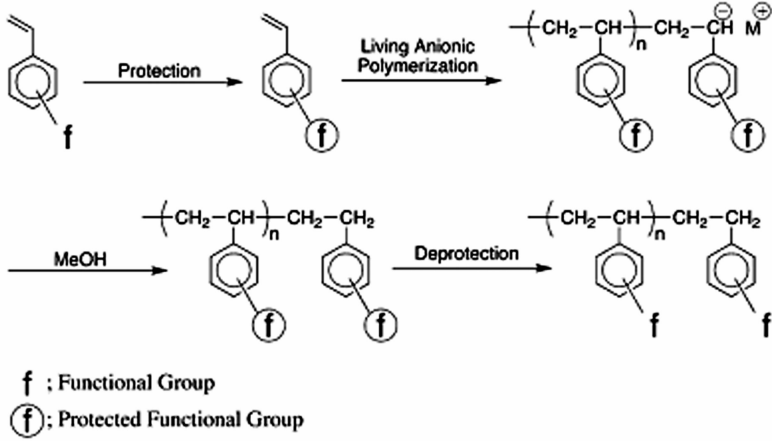


图 9 苯乙烯衍生物官能团的保护和解保护

Figure 9 Protection and deprotection of functionalized styrene derivative

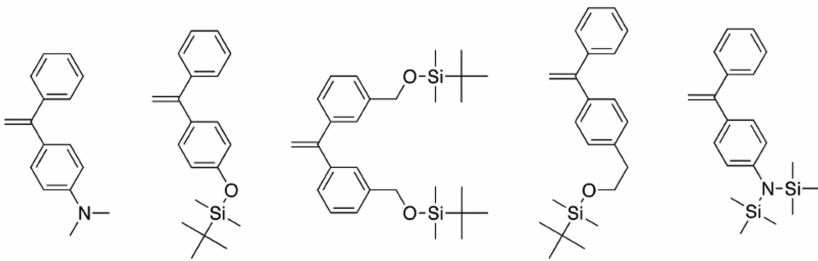


图 10 功能性 1,1-二苯基乙烯衍生物

Figure 10 Examples of diphenylethylene derivatives with functional groups

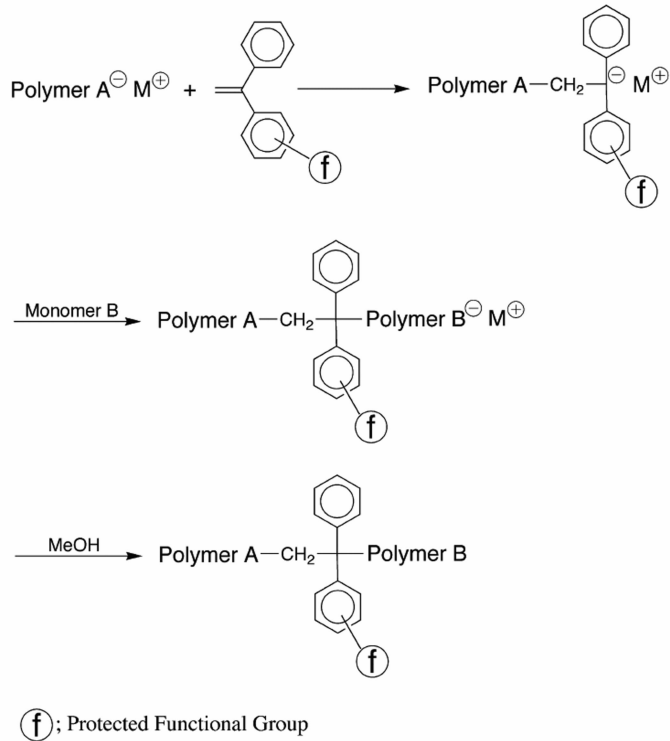


图 11 功能性 1,1-二苯基乙烯衍生物的共聚合反应

Figure 11 Copolymerization of functional diphenylethylene derivatives

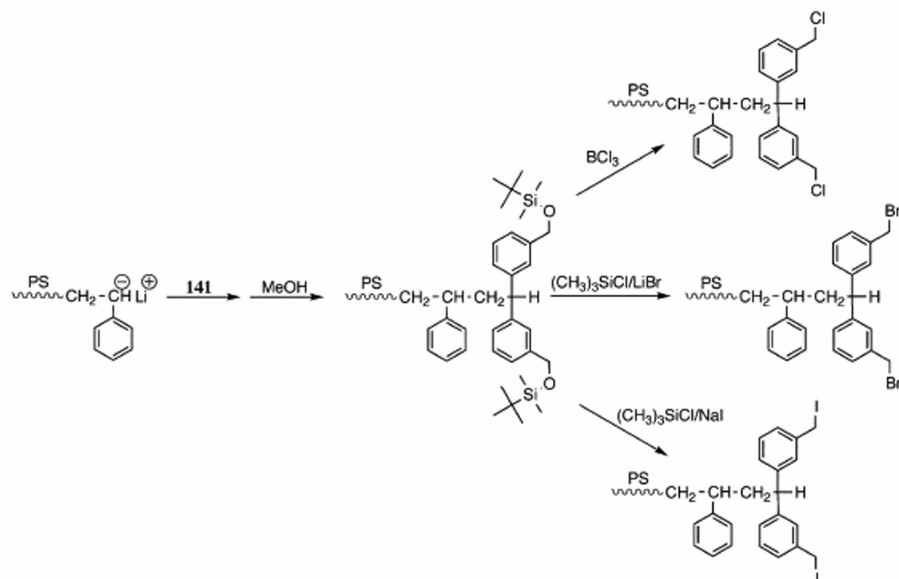


图 12 基于硅氧键取代型 1,1-二苯基乙烯合成卤代功能性聚合物

Figure 12 Synthesis of halogenated functional polymers by diphenylethylene siloxane derivatives

2.4 通过甲基氯(卤)代硅烷与功能性丙烯衍生物反应方法

如前所述,不论是功能性苯乙烯衍生物,还是功能性 1,1-二苯基乙烯衍生物,含有活泼氢的羟基、胺基等官能团进行活性阴离子聚合时均需要繁琐的保护和解保护反应,而想要达到较高程度的解保护效率往往是非常困难的。同时,为了提高聚合反应活性、避免副反应发生,多种功能性苯乙烯衍生物、功能性 1,1-二苯基乙烯衍生物的聚合反应需要在较低温度下进行,上述原因极大地限制了功能性聚合物的批量合成,阻碍了功能性聚合物的应用。近期科学家以功能性丙烯衍生物为官能团载体,采用 Karstedt 催化剂(Pt 系催化剂),通过聚合物氢化硅烷端基与功能性丙烯衍生物之间的反应,成功地将一系列官能团植入到聚合物链中^[37],如图 13 所示,采用甲基二氯硅烷合成了链中功能性聚合物。同时,采用二甲基一氯硅烷合成了链端功能性聚合物^[37],如图 14 所示。Quirk 教授采用同样的方法将 POSS 成功地植入到聚苯乙烯(PS)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)嵌段共聚物链中,合成了 PS-(POSS)-PDMS 嵌段共聚物^[38],如图 15 所示。

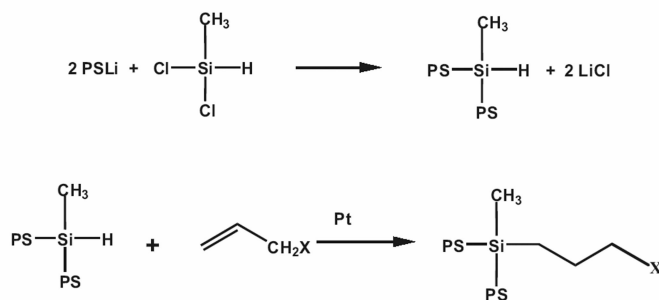


图 13 甲基氯代硅烷与功能性丙烯衍生物的反应(I)

Figure 13 Reaction of chlorotrimethylsilane with functional allyl derivatives (I)

- [12] Walach W, Kowalczyk A, Trzebicka B, Dworak A. *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22(15): 1272~1277.
- [13] Hawker C J, Frechet J M J. *J Am Chem Soc*, 1990, 112(21): 7638~7647.
- [14] Mezzenga R, Manson J A E. *J Mater Sci*, 2001, 36(20): 4883~4891.
- [15] Knauss D M, Almuallen H A. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2000, 38(23): 4289~4298.
- [16] Baskarana D, Muller A H E. *Prog Polym Sci*, 2007, 32(2): 173~219.
- [17] Quirk R P, Yoo T, Lee Y, Kim J, Lee B. *Adv Polym Sci*, 2000, 153: 67~162.
- [18] Grodzinski J J. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2002, 40(13): 2116~2133.
- [19] Hirao A, Nakahama S. *Acta Polym*, 1998, 49(4): 133~144.
- [20] Hirao A, Hayashi M. *Acta Polym*, 1999, 50(7): 219~231.
- [21] Hirao A, Loykulnant S, Ishizone T. *Prog Polym Sci*, 2002, 27(8): 1399~1471.
- [22] Hirao A, Hayashi M, Loykulnant S, Sugiyama K, Ryu S W, Haraguchi N, Matsuo A, Higashihara T. *Prog Polym Sci*, 2005, 30(2): 111~182.
- [23] Pitsikalis M, Pispas S, Mays J W, Hadjichristidis N. *Adv Polym Sci*, 1998, 135: 1~137.
- [24] Hadjichristidis N, Pispas S, Pitsikalis M, Iatrou H, Vlahos C. *Adv Polym Sci*, 1999, 142: 71~127.
- [25] Hadjichristidis N, Pitsikalis M, Iatrou H. *Adv Polym Sci*, 2005, 189: 1~124.
- [26] Hadjichristidis N, Pispas S. *Adv Polym Sci*, 2006, 200: 37~55.
- [27] Hadjichristidis N, Pispas S, Pitsikalis M. *Prog Polym Sci*, 1999, 24(6): 875~915.
- [28] Hadjichristidis N, Iatrou H, Pitsikalis M, Pispas S, Avgeropoulos A. *Prog Polym Sci*, 2005, 30(7): 725~782.
- [29] Hadjichristidis N, Iatrou H, Pitsikalis M, Mays J. *Prog Polym Sci*, 2006, 31(12): 1068~1132.
- [30] Hadjichristidis N, Pitsikalis M, Pispas S, Iatrou H. *Chem Rev*, 2001, 101(12): 3747~3792.
- [31] Hadjichristidis N, Iatrou H, Pitsikalis M, Sakellariou G. *Chem Rev*, 2009, 109(11): 5528~5578.
- [32] Hadjichristidis N, Pitsikalis M, Iatrou H, Pispas S. *Macromol Rapid Commun*, 2003, 24(17): 979~1013.
- [33] Hadjichristidis N. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1999, 37(7): 857~871.
- [34] Hadjichristidis N, Iatrou H, Pispas S, Pitsikalis M. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2000, 38(18): 3211~3234.
- [35] Pispas S, Hadjichristidis N. *Langmuir*, 2003, 19(1): 48~54.
- [36] Yamada M, Hirao A, Nakahama S, Iguchi T, Watanabe J. *Macromol*, 1995, 28(1): 50~58.
- [37] Quirk R P, Janoski J, Olechnowicz M, Kim H, Dabney D E, Wesdemiotis C. *Macromol Symp*, 2009, 283~284(1): 78~87.
- [38] Zhang W, Sun B, Li H, Ren X, Janoski J, Sahoo S, Dabney D E, Wesdemiotis C, Quirk R P, Cheng S Z D. *Macromol*, 2009, 42(19): 7258~7262.

Methodology of Synthesis of Dendrigraft and In-Chain Functionalized Polymers

LI Yang*, WANG Yan-shai, SHEN Kai-hua, MA Hong-wei, WANG Yu-rong

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Key Laboratory of Polymer Science and Engineering of Liaoning Province, Department of Polymer Science and Engineering, Faculty of Chemical, Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Functionalization has become an important way to obtain high performance polymer materials. Polymer functionalization has been developed from chain-end functionalization to in-chain functionalization. By living anionic polymerization the methodology of precise synthesis of dendrigraft polymers was studied. In-chain functionalized polymers with functional groups of definite function, accurate quantity and precise position were synthesized by the living anionic copolymerization of general monomers such as butadiene/isoprene/styrene and 1,1-diphenylethylene (DPE) derivatives with functional groups such as DPE-OSi and DPE-SiH. Then many kinds of functional groups were able to get by the transition reaction from DPE-OSi and DPE-SiH to other functional groups. The precise synthesis methodology of in-chain functionalized polymers with the complex topology structure was studied and the relationship between the structure and property of above polymers was understood.

Key words: Living anionic polymerization; Dendrigraft polymer; In-chain functionalized polymer