

· 综述 ·

柱状侧链高分子体系的结构、黏弹性及功能应用*

范祎宁 杨子凡 吴佳慧 赵凌 夏玮 张龙龙 王婕 陈季俞 孙铭鹤
栗佳骅 杨爽** 陈尔强**

(北京分子科学国家研究中心 高分子化学与物理教育部重点实验室 软物质科学与工程中心
北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

摘要 近年来,具有柱状结构的侧链高分子体系,如瓶刷状聚合物等,因其特殊的超软、超弹性、快速应变硬化等有趣的黏弹性而受到学术界高度重视.本综述对相关研究进展做了一些梳理和总结.主要介绍了瓶刷链、树枝化聚合物、甲壳型液晶高分子等几类经典的以“单链超分子柱”为特征的侧链高分子的结构和线性黏弹性,并以楔形侧链高分子为例介绍了“多链超分子柱”的性质.在简述柱状侧链高分子体系功能应用方面的探索之后,也扼要讨论了研究中存在的问题与挑战.虽然目前柱状侧链高分子的缠结及微相分离带来的复杂松弛行为的物理机制还不十分明晰,但对于这类高分子的深入研究无疑将为新型黏弹材料的设计和制造提供新的思路和坚实的理论基础.

关键词 侧链高分子,柱状结构,黏弹性,缠结,逐次松弛

合成高分子是现代文明进步的物质基础之一.与其他材料相比,含长链结构的高分子表现出最为丰富的黏弹性,使得高分子材料可以应用于极为广泛的领域.当今,在高新技术前沿的众多发展方向上,如人体修复、组织工程、柔性电子器件、软体机器人、人机接口等,新颖黏弹性高分子材料的需求十分迫切^[1,2].精确控制高分子的黏弹性是高分子科学中的持久挑战.黏弹性作为高分子的一个核心物理属性,对高分子的化学结构具有很强的依赖性^[3].同时,单体连接的不同方式,如分支、环化、交联等可以产生丰富多样高分子拓扑结构,对黏弹性也有着显著影响.这些结构不仅丰富了合成高分子的实际应用价值,而且可以实现一些原本仅属于生物大分子的独特功能.在很大程度上,高分子合成方法学的发展已使人们有能力定制具有特殊化学结构和拓扑结构的高分子,如何理解这些新的高分子所蕴含的复杂多重松弛行为及其对材料性能的影响,

是一个重大的科学问题.

将侧链(或侧基)与线型高分子主链结合在一起可以得到侧链高分子.改变侧链的化学结构与拓扑结构是调控聚合物力学性能和松弛行为的重要方法.以聚(α -烯烃)为例^[4,5],如聚(1-己烯)(PH)的橡胶平台模量(G_N^0)为 1.4×10^5 Pa,较聚乙烯(PE)的 G_N^0 (2.6×10^6 Pa)低1个数量级;聚(1-辛烯)(PO)的 G_N^0 更低,约为PH的一半(7.3×10^4 Pa).与之相对应,缠结分子量(M_e)则随侧基的变大而变大,PH和PO的 M_e 分别13.9、27.1 kg/mol,明显大于PE的 M_e (0.8 kg/mol).直观上看,侧链的引入使得高分子加粗了,“粗”高分子链不易缠结,故而具有更大的 M_e 和更小的 G_N^0 .对柔性链缠结体系,Fetters等引入了一个“排列长度”(packing length, p^*)来将上述这些变化关联起来^[4,6].他们定义 p^* 为高分子链的占有体积与无扰状态的均方末端距的比值:

* 庆祝北京大学高分子学科建立70周年专辑;2023-04-24收稿,2023-06-06录用,2023-08-16网络出版;国家自然科学基金(基金号51921002,21634001)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail:shuangyang@pku.edu.cn; eqchen@pku.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2023.23106

$$p^* \equiv \frac{M}{\rho N_{\text{av}}} \frac{1}{\langle h^2 \rangle_0} = \frac{m_0}{\rho N_{\text{av}} C_{\infty} l_0^2} \quad (1)$$

其中 M 为聚合物的分子量, ρ 为熔体密度, N_{av} 为 Avogadro 常数, $\langle h^2 \rangle_0$ 为均方末端距, l_0 为主链上一根化学键的平均长度, m_0 则为每根主链键所对应的平均分子量, C_{∞} 为极限特征比. 键长、 C_{∞} 、单体大小及链长等与化学性质直接相关的物理量被约化在 p^* 中, 因此用 p^* 来描述长链高分子熔体黏弹性可得到普适关系. 缠结体系的 G_N^0 和蛇形管道直径 d_t 与 p^* 的关系分别为: $G_N^0 = (4/5) B^2 kT (p^*)^{-3}$, $d_t = p^*/B$, 其中 B 为一常数. 这些关系得到了大量实验数据的支持^[1,7,8].

从 p^* 的定义看, 其物理意义可以这样近似理解, 即 p^* 是将一根高分子链压缩成面积为末端距平方大小时所得磁盘的厚度, 是一个高分子链粗细程度的度量^[8,9]. 正如上述 PE 及 PH、PO 等聚(α -烯烃)所示, 主链上的平均键长 l_0 是一致的, m_0 和 p^* 则随侧基变大而增加, 聚合物链直径加粗后, 模量相应减低. 进一步可以想象, 若将体积非常庞大的侧链接到高分子主链上, 侧链的体积排斥效应会迫使主链采取伸展构象, 分子链持久长度(l_p)、 M_e 会显著增加, 粗大的线型高分子链可在整体上呈柱状(cylindrical)或微纤状(filament). 我们将这种具有柱状结构的侧链高分子简称为柱状侧链高分子. 由于存在不同尺度的主、侧链运动以及主/侧链间的相互作用, 柱状侧链高分子体系具有复杂而丰富的逐次松弛(sequential relaxation)行为, 展现出十分有趣的黏弹性, 在超软弹性体、刺激响应材料、药物载体、介电材料等领域有重要的应用前景.

本文将柱状侧链高分子体系的结构和黏弹特性做一些梳理和总结. 我们首先介绍瓶刷状高分子(瓶刷链)、树枝化聚合物和甲壳型液晶高分子. 这些侧链分子的一个共同特征是其柱状结构即为“单链超分子柱”. 随后, 将进一步讨论楔形侧链液晶高分子. 这里的楔形侧链指侧链是由棒状及扇形基元串联而成的结构, 在整体上呈楔形. 楔形侧链较普通侧链液晶高分子中所经常用到的棒状液晶基元要大很多, 具有很强的组装能力. 虽然同为侧链高分子, 但与瓶刷链等的单链柱状结构不同, 楔形侧链高分子中的柱状结构是由多根链协同组装而成的, 我们称之为“多

链超分子柱”. 从柱子的整体结构考虑, 多链超分子柱与单链超分子柱是相同的, 但在柱内的尺度上, 两者的松弛行为会有明显的不同. 在对上述几种高分子的结构和黏弹性做出讨论之后, 将简要介绍一些材料应用方面的探索, 并基于目前的研究现状来对具有柱状结构的侧链高分子体系未来的发展做一些分析和探讨.

1 柱状侧链高分子体系的结构与黏弹性

1.1 瓶刷状高分子

通过“grafting-through”、“grafting-from”等方法^[10-13], 可以将柔性线型高分子链作为侧链接枝到高分子主链上, 从而得到梳状(comb)或瓶刷状(bottlebrush)高分子. 传统上, 一般认为当侧链的线团尺寸小于主链上2个相邻接枝点之间的尺寸, 聚合物为梳状, 反之则为瓶刷状. 近期, Dobrynin、Sheiko 等用标度讨论进一步详细分析了梳状/瓶刷状聚合物的构象随组成的变化^[14-16]. 他们认为, 线型接枝聚合物中有3个关键构造参数, 即主链聚合度 n_{bb} 、侧链聚合度 n_{sc} 以及主链上相邻接枝点之间的间隔链段(spacer)的聚合度 n_g . 假设侧链和主链上的单体具有相同的占有体积 v , 则接枝聚合物的组成可用主链的体积分数 ϕ 表示, $\phi = n_g / (n_g + n_{\text{sc}})$. 侧链的引入稀释了体系中主链的含量, 因此 ϕ^{-1} 与高分子凝胶中的溶胀比有相同的含义. Dobrynin 进一步引入一个拥挤参数(crowding parameter) Φ , 将之定义为 Φ 等于接枝聚合物的占有体积与其遍及体积(pervaded volume)的比值. 假设主链、侧链均为柔性链, 单体投影长度为 l , Kuhn 长度为 b , 则通过标度讨论可得, 当 $n_{\text{sc}} \geq b/l$ 时:

$$\Phi \cong \frac{v}{(bl)^{3/2}} \phi^{-1} n_{\text{sc}}^{-1/2} \quad (2)$$

如图1(a)和1(b)所示, 若 $\Phi < 1$, 则在一根侧链的遍及体积中会包含有来自其他聚合物分子的主链及侧链, 且侧链和主链均为高斯链, 此时接枝聚合物为梳状. 当 $\Phi > 1$, 一根侧链的遍及体积中不存在其它分子链, 故呈瓶刷状. 图1(c)给出了用 ϕ^{-1} 和 n_{sc} 表示的接枝聚合物的状态图, 其中的粗黑线对应于 $\Phi = \Phi^* \cong 1$, 为梳状和瓶刷状结构的分界.

按 Dobrynin 等的观点, 梳状到瓶刷状的转

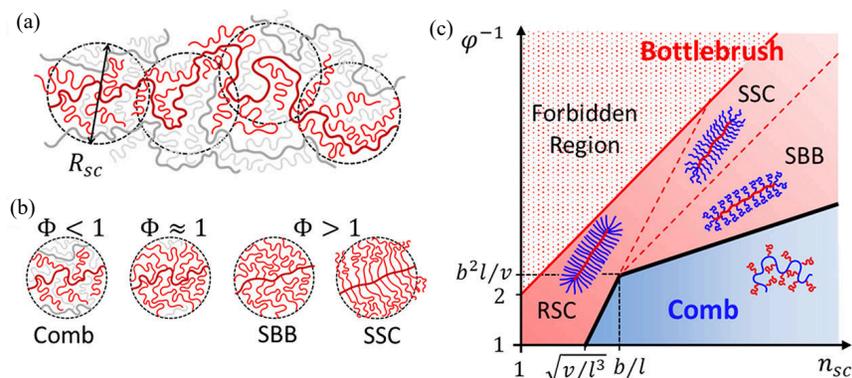


Fig. 1 (a) Conformation of comb polymers with low grafting density; (b) Conformations of comb and bottlebrush polymers with different crowding parameters Φ ; (c) Diagram of states of grafting polymers in a melt with monomer projection length l , Kuhn length of side chains b , and monomer excluded volume v (logarithmic scales). SBB: stretched backbone subregime, SSC: stretched side-chain subregime, and RSC: rodlike sidechain subregime. The boundary between the accessible regimes and the so-called forbidden region is defined by $\varphi^{-1} \leq n_{sc}/n_g^{\max} + 1$ for $n_g^{\max} = 1$ ^[16] (Reprinted with permission from Ref.[16]; Copyright (2022) American Chemical Society).

变首先是由于侧链倾向于维持自身的高斯链性质，从而迫使主链发生伸展所导致，此时出现的瓶刷链被称为SBB (stretched backbone)。增大 n_{sc} 或缩短 n_g ，瓶刷链的侧链也将因拥挤效应而伸展 (stretched side chain, SSC)，最终变为完全伸展的刚性链 (rigid side chain, RSC)。从瓶刷状聚合物的化学合成角度看，接枝密度存在一个最大值，当固定接枝密度为最大时， φ^{-1} 随 n_{sc} 线性增加，这一关系由图 1(c) 中的红实线表示；红实线上方的限制区域对应于化学合成难以实现的情况。

可以看到，与普通线型高分子相比，接枝高分子具有更多的结构调控因素，包括 n_{bb} 、 n_{sc} 和 n_g 。理论分析表明^[17]，对梳状结构，可以通过改变侧链长度 n_{sc} 来精确调控平台模量 G_N^0 。当 n_{sc} 小于相应线型链的缠结分子量时， $G_N^0 \propto \varphi^3$ ；若侧链很长，可以发生缠结，则 $G_N^0 \propto \varphi^2$ 。对瓶刷结构，在不考虑来自不同瓶刷链之间的侧链缠结的情况下，Dobrynin 等指出 SBB 型、SSC 型、RSC 型瓶刷高分子的平台模量分别有如下关系： $G_N^0 \propto (\varphi\Phi)^3$ (SBB 型)、 $G_N^0 \propto \varphi^{3/2}$ (SSC 型)、 $G_N^0 \propto (\varphi n_{sc})^3$ (RSC 型)。调控 n_{bb} 、 n_{sc} 、 n_g 可以系统调控接枝聚合物的缠结、黏度、模量和断裂伸长率等关键流变和力学性能，由此人们有更多机会来实现高分子黏弹材料的结构定制^[14,18]。

将侧链引入到线型高分子链上会产生 2 种效应。一是稀释了高分子主链，减少了单位体积中的高分子链数目，这自然导致体系的平台模量变

低。典型的瓶刷状高分子是“超软” (supersoft) 材料，其 G_N^0 较 PE 或经典的橡胶体系的 G_N^0 小 2~3 个数量级，约为 1×10^3 Pa，和高分子凝胶体系相接近。另一方面，侧链之间的立体排斥会导致主链及侧链的伸展，使高分子链变硬，表现为持久长度 l_p 增加。有趣的是，虽然瓶刷状高分子采取柱状构象，但其 l_p 与柱直径 D 的关系与典型的刚性柱状结构完全不同。对刚性柱状结构， $l_p \sim D^4$ ；而对瓶刷链， $l_p \sim D$ 。因此，粗大的瓶刷链仍然具有很大的柔性^[1]。这种柔性源自于熵的贡献。在伸展的主链周围，侧链可以快速运动，因此瓶刷状高分子可视为一维液体。这使得足够长的瓶刷链能够像普通线型柔性高分子那样发生缠结。与此同时，由于 M_e 很大，故相对于普通线型高分子链而言，瓶刷链能给出更大的理论拉伸比 λ_{\max} (λ_{\max} 为缠结链段的轮廓长度与其无扰尺寸的比值)。再者，主链处于伸展状态，这又使得瓶刷链在拉伸时会很快就进入应变硬化阶段^[2]。瓶刷状高分子的这些特殊性质近期引起了广泛兴趣，已有多个实验体系从不同性能的角度初步验证了理论上的一些推测^[19~21]。

瓶刷状高分子的多重松弛行为与普通线型高分子相比要复杂很多，也是人们考察的一个重点^[22]。用 van Gorp-Palmen 分析 ($\delta \sim \lg |G^*|$ 作图， δ 为损耗角， G^* 为复模量) 等方法可以发现，对大部分瓶刷状高分子而言，时温叠加 (time-temperature superposition, TTS) 可以用来获得完整的动态主曲线 (dynamic master curve)^[23]。这意

味着瓶刷链体系在热流变性质上仍是简单的. 与支化高分子等相似, 瓶刷状高分子也具有多层级的逐次松弛. 考虑到瓶刷状高分子的侧链很长(即 φ^{-1} 很大), 其玻璃态性质是由侧链主导的, 玻璃化转变对应的松弛频率 ω 与普通聚合物并无明显区别. 在末端流动区, 体系的储能模量(G')、损耗模量(G'')与 ω 呈标度关系: $G' \sim \omega^2$ 、 $G'' \sim \omega$, 也与普通聚合物相同. 对于玻璃化转变与末端流动之间出现的动态响应, 不同的学者有不同的看法, 争论的焦点主要在于侧链运动与瓶刷链整体运动的关系以及瓶刷链的缠结.

图2给出了Bates等在2种瓶刷状高分子上获得的实验结果^[24], 很具有代表性. 他们首先合成

了含降冰片烯端基的2类大分子单体: 一为无规聚丙烯(aPP), 分子量为 aPP 的 M_c 的一半; 另一为乙丙交替共聚物(PEP), 分子量为PEP的 M_c 的3.5倍. 进一步用开环易位聚合(ROMP)可制备得到不同 n_{bb} 、分子量窄分布的 aPP 及PEP瓶刷链. 图2a所示是 aPP 瓶刷链的动态主曲线, 可见当频率低于玻璃态区域之后, 样品的动态响应都是黏性的, G' 始终小于 G'' , 观察不同任何橡胶平台, 表明不存在瓶刷链的缠结. Bates等基于Fetters等提出的 p^* 大致估算出这类 aPP 瓶刷链的 M_c 为 1.5×10^7 g/mol, 比实验所用到的最大分子量(对应于 $n_{bb}=732$)还要大1个数量级. 因此, 该瓶刷链不会缠结.

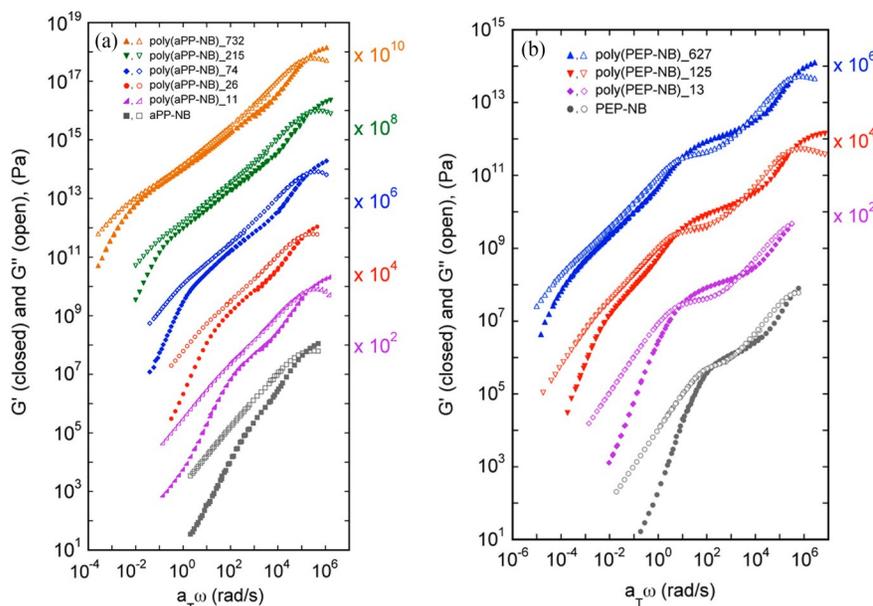


Fig. 2 Dynamic master curves of G' (closed symbols) and G'' (open symbols) for (a) aPP bottlebrushes and (b) PEP bottlebrushes (Reprinted with permission from Ref.[24]; Copyright (2015) American Chemical Society).

Bates等所用PEP瓶刷链的最大 n_{bb} 为627, 也不会出现瓶刷链的缠结. 但因为PEP侧链的分子量大于PEP的缠结分子量, 故在链段松弛(segment relaxation)之后可观察到侧链自身缠结带来的橡胶平台(图2(b)), G' 约为1 MPa. 该平台的宽度不随 n_{bb} 的增加而变化. Dobrynin等提出的瓶刷链模型中并未讨论侧链缠结问题^[14]. 而事实上, 当侧链很长时, 远离主链的外围侧链链段是可缠结的. 有趣的是, 在侧链橡胶平台与瓶刷链末端流动之间存在中间态(intermediate regime), 有标度关系 $G'(\omega) \cong G''(\omega) \sim \omega^{2/3}$ 或 $\eta^*(\omega) \sim \omega^{-1/3}$ (η^* 为复黏度), 表明这个频段的分子运动接近Zimm动力学. Bates等认为, 出现在侧链橡胶平台之后

的松弛来源于瓶刷链内部侧链之间的协同运动, 其Zimm动力学特征是因为靠近主链处侧链链段有较高的自浓度(self-concentration), 屏蔽了来自周围其他侧链的接触^[24]. 若在更大一点的空间尺度上观察(或更低一点的频率), 则会发现分子松弛会更接近于Rouse动力学. $G'(\omega) \cong G''(\omega) \sim \omega^{2/3}$ 的标度关系在其他瓶刷状高分子中也时有发现. Vlassopoulos等认为其本质上还是Rouse动力学, 接近 $\omega^{2/3}$ 的标度关系可能是高频Rouse模式与链段松弛耦合导致的^[25]. 在较早的瓶刷链线性黏弹性的系统研究中, McKenna和Kornfield等也提出中间状态的分子运动属于Rouse动力学类型^[22].

在瓶刷链末端流动的开始阶段, 也常常出现

一个类似平台的现象. 有些学者将之归因于聚合物的静态可回复柔量, 与瓶刷链的取向有关, 而非来源于瓶刷链的缠结^[26]. Sheiko 等的观点则与之相反^[1]. 他们合成了一系列以聚丙烯酸丁酯 (PBA) 为侧链的瓶刷状高分子^[1]. 图 3(a) 给出了一个 PBA 瓶刷链的主曲线, 其 n_{sc} 为 34, n_{bb} 约为 2040, 总分子量为 5.8×10^6 g/mol. 用双蛇形模型 (double-reptation model) 可以很好地拟合该主曲线. 图中区域 1 和 X (zone 1、X) 与 PBA 侧链有关, 前者包含玻璃态及其转变, 后者对应于若干 PBA 侧链的协同运动. 区域 2 (zone 2) 则和 PBA 瓶刷链的整链相联系, Seiko 等认为其中有很短的缠结导致的平台. 该聚合物的总分子量约为其瓶刷链 M_c

的 2 倍, 因此若真有缠结, 缠结也必定非常微弱. Bates 近期的一个工作给出了瓶刷链缠结的可靠实验结果^[27]. 他们考察了一系列以聚乳酸 (PLA) 为侧链 (分子量为 3500 g/mol)、聚降冰片烯 (PNb) 为主链的无规共聚物, 图 3(b) 给出了一个接枝度为 0.25 的 PLA 瓶刷状高分子 ($n_{bb}=1800$) 的主曲线, 可见在 Rouse 动力学主导的高频区与黏性流动主导的低频区之间, 有一清晰的橡胶平台, G' 为 1.0×10^4 Pa. 系统实验还表明, 对这一 PLA 瓶刷链, 只有当 n_{bb} 大于 640 之后, 平台才能出现. 从合成的角度考虑, 要真正获得“超软”的瓶刷链缠结结构需要非常大的分子量 ($10^6 \sim 10^7$ g/mol), 这在实际材料制备中是十分困难的.

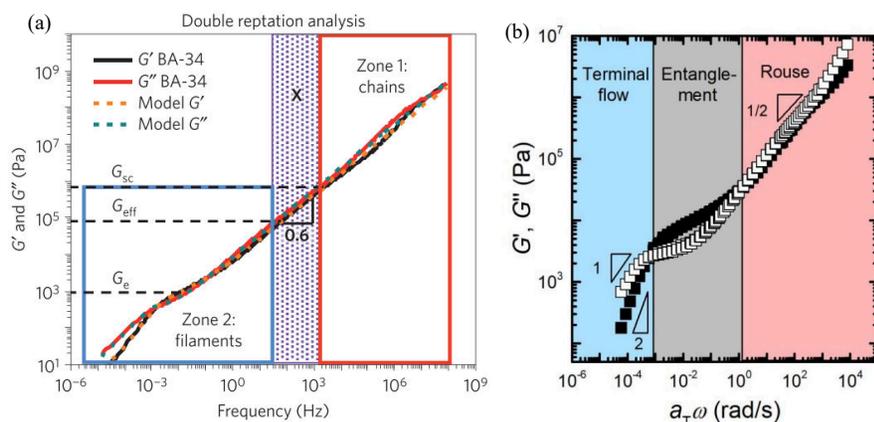


Fig. 3 (a) Overlay of experimental dynamic master curves of PBA bottlebrush with the double-reptation fit. Two distinct zones (1, 2) and a crossover (X) region are observed: (1) relaxation of grafted chains; (2) relaxation of bottlebrush filaments; (X) internal relaxation modes of the effective monomer exhibiting power-law dependence $G' \cong G'' \sim \omega^{0.6}$ (Reprinted with permission from Ref.[1]; Copyright (2015) Nature Publishing Group). (b) Dynamic master curve for a PLA bottlebrush polymer, with the entanglement region highlighted in gray where G' plateaus (Reprinted with permission from Ref.[27]; Copyright (2018) American Chemical Society).

1.2 树枝化高分子及甲壳型液晶高分子

将树枝基元(dendron)作为侧链引入线型高分子, 可得到树枝化高分子(dendronized polymer). 树枝基元中规整分叉的拓扑结构带来了与线型链完全不同的几何形状. 当分叉代数(g)低时, 树枝单元呈扇形(或楔形); 当 g 高时, 则为锥形甚至半球形. 在绝大部分树枝化高分子中, 树枝基元的顶点(apex)与主链相连. 当侧链分子量相同时, 相较于梳状及瓶刷状高分子中用到的线型侧链, 树枝化侧链无疑更容易产生大的空间位阻效应, 从而导致主链的伸展和 l_p 的增加. 通过改变 g 和聚合度 (P_n) 即能有效调控树枝化高分子的整体构象. 如图 4(a) 所示, 当 g 较高时, 若 P_n 较小, 分子链的长度与其直径相当, 则聚合物近似球形

(globular); 增大 P_n 可得到柱状链. 树枝基元的化学结构明确, 不存在分子量分布问题, 因此调整 g 可精确调控柱状链的直径. 图 4(b) 和 4(c) 给出了一类用“grafting-from”方法制备的树枝化高分子的化学结构及其单链的原子力显微镜(AFM)结果^[28], 可见分子链随 g 的增加而明显加粗, 当代数 g 为 5, 分子链柱的直径可达约 10 nm, 与烟草花叶病毒相当.

对树枝化高分子的有序自组装结构的系统分析也给出了这类高分子具有柱状构象的确凿证据. 柱状高分子链可相互平行排列形成柱状液晶相^[29]. Percec 发展了一类基于聚芳醚骨架的树枝状分子及树枝基元(Percec 型树枝基元), 其特点是在树枝基元最外围的苯环上修饰有烷基尾链.

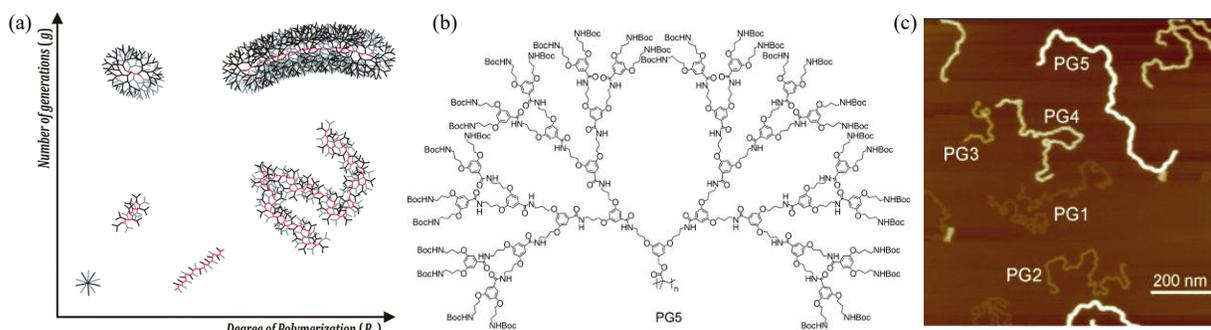


Fig. 4 (a) Schematic illustration of possible structures of dendronized polymers that depend on the key structural parameters of degree of polymerization of the backbone (P_n) and the generation number of the dendrons (g) (Reprinted with permission from Ref.[25]; Copyright (2016) American Chemical Society). (b) Chemical structure of a dendronized polymer with the side-chain of the fifth generation dendron (PG5). (c) AFM results of single chains of the first to the fifth generation dendronized polymer (PG1–PG5), where the molecular chain diameter of PG5 is about 10 nm (Reprinted with permission from Ref.[28]; Copyright (2011) Wiley-VCH).

烷基尾链部分和芳香部分之间存在显著的“微相分离”作用，这就极大增强了 Percec 型树枝基元的自组装能力^[30]。如图 5 所示，由扇形 Percec 型树枝基元自身的组装行为所主导，相应的树枝化聚合物链可以形成类似烟草花叶病毒的柱状体，并进而排成柱状相^[30,31]。这种柱状体具有“核-壳-冠”结构，其中“核”为高分子主链占据，“壳”是含苯环的芳香部分，“冠”则为柔软的烷基链^[32,33]。这 3 个区域的密度明显不同，故 X 射线衍射(XRD)可以清晰探测到这类柱状体平行排列而成柱状液晶相。XRD 实验通常可观察到在 ~ 0.45 nm 处与无序排列对应的散射包，表明沿着柱轴方向分子排列是无序的。而在垂直于柱轴的方向，低角区会出现一系列衍射峰，由此可定出柱状相的对称性和晶胞大小。

为了解析这类树枝化高分子柱状液晶相的分子排列，需计算一个柱状相单胞体积 V_{col} 中所能容纳的重复单元数目： $Z_{\text{rep}} = (\rho V_{\text{col}}) / M_{\text{rep}} =$

$(\rho A_{\text{col}} c) / M_{\text{rep}}$ ，其中 A_{col} 为柱子的截面积， c 为所取柱状体单元 c 轴的长度， ρ 为密度， M_{rep} 为重复单元的质量。具体计算时， c 常取为 ~ 0.45 nm (即广角 XRD 散射峰位对应的面间距)。对单取代乙烯类聚合物而言，该 c 轴大小约为 2 个重复单元在链轴方向上的投影长度。在此情况下， Z_{rep} 可被认为是柱状体横截面上所含的高分子链数目 (组装数，association number) 的 2 倍。Percec 等研究了大量树枝化聚合物的结构，所采用的主链包含聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸酯(PMA)等。从他们报道的数据中可以看到，当 c 为 ~ 0.45 nm，则有不少聚合物的 Z_{rep} 约为 2^[30]，表明排列在柱状液晶相中的柱子即为单根树枝状高分子链。对 Z_{rep} 大于 2 的情形，Percec 认为柱子仍为单分子链，为适应树枝基元形成柱状组装体的要求，分子主链可以采取某些特殊的螺旋构象^[31,34]。

经典的 Percec 型树枝化高分子的各向同性温度(T_i)较高，流变行为少有研究。人们在考察树枝

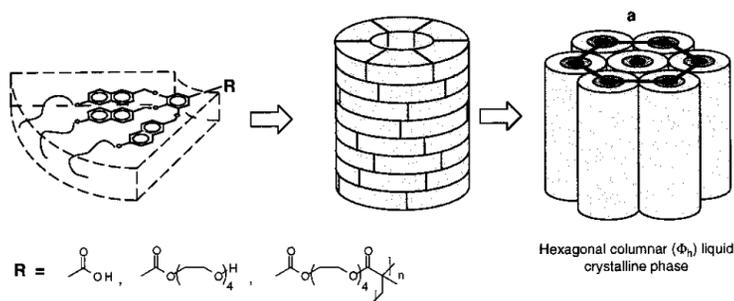


Fig. 5 Schematic diagram of the self-assembly of Percec-type dendrons and their polymers. The dendrons and the dendronized polymers can form supramolecular column and further pack into columnar liquid crystal phases (Reprinted with permission from Ref.[30]; Copyright (1998) Nature Publishing Group).

化高分子的黏弹性时, 多选择树枝单元较为柔软、聚合物玻璃化温度较低的体系^[25]. 和瓶刷状高分子类似, 树枝化高分子的松弛行为也相当复杂, 对 g 和 P_n 有依赖性. 树枝单元的化学结构具有很强的可设计性, 类型多样, 对黏弹性的影响也极为显著, 这就使得不同的树枝化聚合物各有特点.

如图4(a)所示, 调控 g 和 P_n 可以有效调控树枝化高分子的构象和形状. 以高代数树枝单元为侧链的聚合物分子直径粗大, 在整体上和瓶刷链相同, 因此链间缠结也只有在树枝化高分子链很长的情况下才会发生. McKenna等研究了一种以二代Percec型树枝单元为侧链、PNb为主链的聚合物^[35], 其树枝单元的外围含9个脂肪性短叉链, 玻璃化温度约为33 °C, 分子柱直径约3 nm. 他们发现, 即使 P_n 高达400 (相应分子量约 7.2×10^5 g/mol), 体系中也不会出现缠结. 随分子量上升, 在链段松弛和末端流动之间的中间频段会出现一个“平台”, G' 接近、但始终低于 G'' , “平台”随聚合度增大而变宽, 这和聚合度较低的瓶刷链中观察到的现象类似, McKenna等认为其原因也是源自聚合物的静态可回复柔量^[35].

Vlassopoulos等近期发现^[36], 以代数 g 为5的脂肪性聚酯树枝单元为侧链的PNb, 与具有类似侧链分子量的无规聚丙烯(*a*PP)瓶刷链^[24]有十分相似的松弛行为(图6(a)). 玻璃化转变之后, G' 始终小于 G'' , 并随频率降低不断减小, 不存在柱状链间的缠结. Vlassopoulos等认为, 为了达到主链周围密度的均一化, 高代数树枝单元的外围叉链会向柱内“回折”(backfolding), 因此不同分子链的侧链之间很少交叠. 就此而言, 柱状

体完全由单链构成. 对 g 为3的同类型树枝化聚合物, 则可观察到与瓶刷链完全不同的松弛现象^[36]. 在玻璃态和Rouse松弛之间, 体系会出现“类网络”(network-like)松弛模式, 呈 $G' \sim \omega^{0.3}$ (图6(b)). 对这一现象的解释是, 当 g 为3时, 树枝单元中分叉并不致密, 相邻高分子链的侧链可以相互“交叉”(interdigitated), 产生“互锁”(interlock)效应, 带来了类似缠结的效果^[36], 从而推迟了Rouse松弛. Vlassopoulos认为低代数的树枝化高分子处于柔性线团区(图4(a)), 因此整链缠结比较容易形成, 可以在低频看到橡胶平台.

在树枝化高分子的侧链中, 可以引入各种不同性质的化学单元, 这在材料性能的调控上具有优势. Schlüter等设计合成了基于聚酰胺结构的树枝化高分子. 考察其流变性质发现, 酰胺键的氢键作用会产生显著的“尼龙搭扣”效应(Velcro effect), 使体系出现非常宽的橡胶平台^[25]. 对代数 g 为1和2的树枝化高分子, 侧链间的相互交叉相当充分, Velcro效应很容易产生类似缠结的效果. 当 g 增加到3, 虽然聚合物整链具有柱状特征, 但侧链交叉仍部分存在, 同时柱状结构的外侧有大量酰胺键, 同样可以增强聚合物链间的有效相互作用.

从树枝化高分子的化学结构可以看到, 靠近主链部分的侧链基团密度较低. 侧链外围部分的回折, 或者相邻分子链间的侧链交叉, 能够促进体系的密度达到均匀^[36], 但也可能存在其它密度均匀化的途径. 结合Percec等的研究结果, 可以想到, 在树枝化高分子的黏弹性研究中, 还应考虑微相分离的影响. McKenna和Kornfield在一代

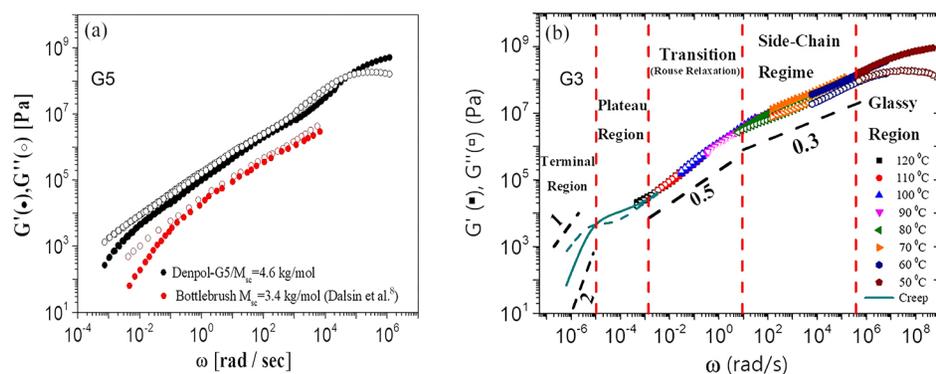


Fig. 6 Dynamic master covers of dendronized polymers with the grafted dendrons of (a) the fifth (G5) and (b) the third (G3) generation^[36]. In (a), a master curve of bottlebrush polymer with a similar backbone and side-chain molar mass is included for comparison (Reprinted with permission from Ref.[36]; Copyright (2021) American Chemical Society).

和二代 Percec 型树枝化高分子观察到了“软玻璃”(soft glass)现象^[35,37],即在室温附近链段运动被冻结后,体系的模量仅约为 10^8 Pa,较正常的高分子玻璃态的模量低1个数量级.进一步分析表明,这类聚合物存在双玻璃化转变. McKenna 等认为聚合物中很可能存在主、侧链的微相分离^[35],其中一部分畴区的玻璃化转变出现在 -80 °C,在此温度以下,体系的模量才能达到玻璃态的正常模量($\sim 10^9$ Pa).

甲壳型液晶高分子(mesogen jacketed liquid crystalline polymer, MJLCP)是一类和树枝化高分子一样易于形成柱状液晶相的侧链液晶聚合物.其化学结构的特点是,刚性侧链从其腰部经一个碳-碳键或很短的间隔基与主链相连,也就是说,侧链可紧密包裹在主链周围而形成“甲壳”.一般情况下, MJLCP 所用到的侧链在体积上较树枝化聚合物的侧链小很多.但“甲壳”结构可导致侧链产生很大的空间位阻,迫使主链尽可能伸展开来,从而使分子链采取柱状构象.从现已积累的大量数据看^[38,39],当取 c 为 ~ 0.45 nm,几乎所有 MJLCP 柱状相结构所对应的 Z_{rep} 均为 2,表明单链超分子柱是其柱状相的基本结构单元(图7(a)).

聚(乙烯基对苯二甲酸二烷基酯) (PDAVT)是一类特殊的 MJLCP,如图7(b)所示,其侧链并非典型的棒状液晶基元,但“甲壳”结构仍能使之形成柱状液晶相^[40]. PDAVT 具有“非寻常”液晶相转变.在升温过程中,烷基基团为丁基、己基和辛基的 PDAVT (P4、P6和P8)可从无定形态发育出柱状液晶相.液晶相的出现直接导致在高温区体系的模量升高(图7(b));降温时P6和P8可完全回到无定形态,表现出“重入”(reentry)各向同性相的行为,模量则相应有所下降.这一“非寻常”相转变是熵驱动的.随温度升高,侧链运动加剧,导致更强的体积排斥效应.此时单根高分子链会呈现更完整的柱状结构,并平行排列为柱状液晶相.处于柱状相的 PDAVT 具有固体性质,在 $0.1\sim 100$ rad/s 频率范围内, G' 几乎不发生变化,且 G' 随烷基的变大而下降,侧链上的烷基长度增加2个亚甲基,可致使 G' 从 P4 的 $\sim 10^6$ Pa 下降到 P6 的 $\sim 10^5$ Pa.对无定形态的 PDAVT,则可观察到橡胶平台区和末端流动.实验表明, PDAVT 柱状链的直径约为 2 nm,无定形态的缠结分子量大于 10^5 g/mol.其特殊的黏弹性,如液晶转变与缠结的关系、TTS 是否适用于液晶相、柱状分子链的多重松弛等,尚未得以深入考察.

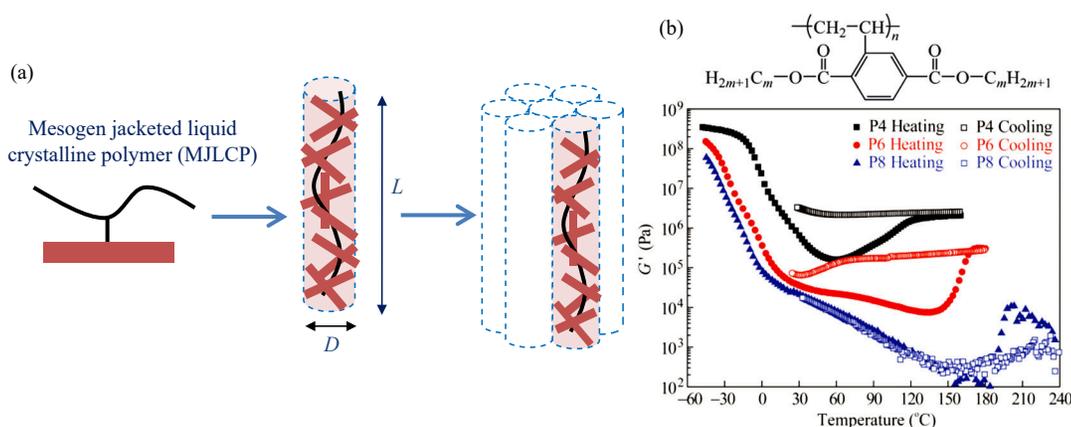


Fig. 7 (a) Schematic diagram of single chain supramolecular column and columnar liquid crystal phase of MJLCP; (b) Chemical structure and rheology temperature sweep curves of PDAVT samples with different alkyl groups of butyl (P4), hexyl (P6) and octyl (P8) (Reprinted with permission from Ref.[40]; Copyright (2017) Chinese Chemical Society).

1.3 多链超分子柱体系

对上面提及的3类侧链高分子,人们讨论其柱状结构时,主要着眼于单链超分子柱.其中存在的一些问题需要指出.如图1(a)所示, Dobrynin 等提出可以用拥挤参数 Φ 的大小来区分梳状、瓶刷状高分子.同时,他们也指出其模型主要适用

于主、侧链具有相同的化学结构的体系,若是两者不同,则需要进一步考虑链刚性的差别及微相分离带来的影响^[4].事实上,微相分离极其关键, Dobrynin 和 Sheiko 的近期工作中也开始直接关注这一问题^[6]. Vlassopoulos 等对不同代数的树枝化聚合物的讨论强调了侧链的回折与交叉,

但其实验所得衍射结果并不能排除主、侧链微相分离的可能性^[25,36,41]。Percec等从树枝单元的自组装行为出发，同时考虑了树枝基元的几何形状的影响以及不同化学组成之间的微相分离作用。他们对柱状液晶相的结构解析是精确的，并指认液晶相中的柱子即为单根高分子链^[33]。需要注意的是，有相当不少的Percec型树枝化高分子的 Z_{rep} 显著大于2。例如：在早期研究树枝化聚甲基丙烯酸酯(PMA)柱状相分子排列的工作中(图8)^[34]，Percec和Blackwell等发现，若以0.50 nm为六方

相的 c 轴长度，则1个六方晶胞中内有8个重复单元(即 $Z_{\text{rep}}=8$)。他们假设这8个重复单元同属于一条PMA链，分子链具有 8_1 或 8_4 螺旋构象(图8(c)和8(d))。但是，实验和理论计算表明，单取代烯类聚合物中含2根C—C单键的每个重复单元在链轴上的平均投影长度是0.20~0.23 nm^[42]。不难发现，要将8个相连的重复单元沿链轴方向压缩至0.5 nm厚的狭窄空间中，无论从能量还是熵的角度考虑，都是难以实现的。

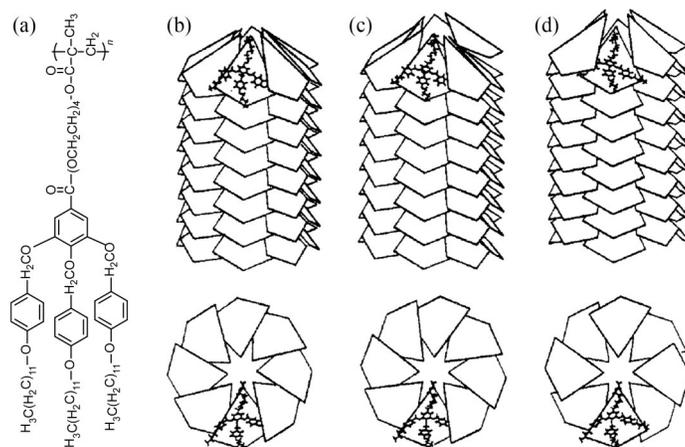


Fig. 8 (a) Chemical structure of a dendronized polymethacrylate; (b) Monomer stacking method with 8-fold spiral axis; (c) and (d) 8 repeating units from the same polymer chain, forming 8_1 helix (c) or 8_4 helix (d) (Reprinted with permission from Ref.[34]; Copyright (1994) American Chemical Society).

我们认为，当侧链高分子形成柱状相时，若 c 取~0.45 nm时 Z_{rep} 远大于2，一个合理的分子排列模型是柱状相中的柱子是由若干根高分子链协同组装而成的。我们将这样的组装结构称为“多链超分子柱”(multi-chain supramolecular column, MCSMC)。沿柱子的径向，其微相分离形式与Percec等提出的单链超分子柱基本一致。ten Brinke等曾对hairy-rod型侧链高分子的自组装行为进行了理论分析^[43]。假设棒状主链(rod)与柔性侧链(hairy)存在强相分离，他们指出存在3种状态：(1)当侧链足够长时，hairy-rod单链平行排列形成柱状相；(2)当侧链较短时，体系为层状相(近晶相)；(3)当侧链长度处于上述两者之间时，多根高分子链聚集在一起形成柱状胶束结构，并由此组装成柱状相。状态(1)可以对应于上述的瓶刷链、树枝化高分子以及MJLCP的单链超分子柱，而状态(3)则是在这里要讨论的MCSMC。虽然MCSMC是一种可以预测的侧链高分子微相分离模式^[44]，但迄今为止，人们对其的认识并不

充分。

过去几年中，我们系统研究了楔形侧链高分子的相结构，发现MCSMC是其自组装行为最为合理的解释^[45-47]。楔形侧链含有棒状基元和扇形基元串联而成的液晶结构，状若楔形。通常采用微树枝基元(mini-dendron，带有3根柔性尾链的苯环)作为扇形基元，因此所得楔形侧链为phasmid型液晶分子的一半，亦可称为hemiphasmid型结构。和Percec型扇形树枝基元一样，楔形基元也具有很强的组装能力，会倾向于相互镶嵌成类似碟盘的结构，进而堆叠成柱状体。理论和实验结果表明，改变楔形侧链聚合物中侧链刚性部分的体积分数可精确改变柱状体中的高分子链组装数^[46]。棒状基元越长，楔形结构的顶角越小，镶嵌成碟盘所需的侧链数目就越大。我们曾合成了一种由2个联苯和1个微树枝基元组成的楔形降冰片烯单体，并用ROMP制备了分子量窄分布的聚合物(P-2B12，图9(a))^[48]。P-2B12可以形成长程有序的六方柱状相，其柱

直径约8 nm. 分析可知, 在0.44 nm厚的单位柱体中含有16个重复单元($Z_{\text{rep}}=16$). 如此巨大的 Z_{rep} 只能通过多根P-2B12分子链的协同组装才能达到. AFM实验表明, 经退火处理后, 高分子量P-2B12(聚合度为420)的柱长可达1 μm 以上(图9(b)), 低分子量P-2B12(聚合度为30)的柱子则比较短(图9(c)), 意味着MCSMC的组装具有分子量依赖性. 但无论柱子或长或短, 其长度均远大于P-2B12的链轮廓长度, 也意味着柱子需由多链组装而成.

近期我们还设计了另一种以聚环辛烯为主链、侧链含双氰基二苯乙烯(DCS)棒状基元的楔形侧链高分子(P-DSC12, 图10(a))^[49]. P-DSC12的柱直径接近10 nm, Z_{rep} 为16, 同样表明存在MCSMC. P-DSC12可以形成六方柱状相, 其各向同性温度 T_i 较高(188 $^{\circ}\text{C}$). 图10(b)给出了P-DSC12的原位变温XRD的实验结果, 可见在 T_i 以下, P-DSC12的六方柱状相结构不变. 升温过程中, 六方相的衍射峰向高角移动, 柱直径变

小; 降温时柱子可以完全恢复到原来大小. 这表明MCSMC具有很大的径向负热膨胀性, 变温可以导致柱子径向产生“扩张/缩小”的“呼吸”运动. 产生呼吸运动的原因是侧链在升温过程中摆动加剧, 动态自由体积增加, 从而挤压了柱核心区域的主链, 致使柱子沿柱轴方向伸长. 利用这种性质, 可以制备具有双向伸长/收缩形变能力的“人工肌肉”.

虽然P-DCS12的六方柱状相结构保持不变, 但其模量会随温度变化而剧烈变化. 温度扫描发现(图10(c)), 在室温附近 G' 约为 2×10^7 Pa(温区I, 冻结态); 在90 $^{\circ}\text{C}$ 以上, G' 约为 4×10^4 Pa(温区III, 柔软态); 在这两者之间有一个与玻璃化相关的转变过程(温区II, 转变区). 值得注意的是, 温区I的模量较已报道的树枝化聚合物“软玻璃”的模量还要低约1个数量级^[35], 可称为“超软玻璃”, 意味着体系中仍然存有大量液态成分. 在温区III, 从模量看, P-DCS12已进入“超软高弹态”, 但与粗细相当的瓶刷链分子(直

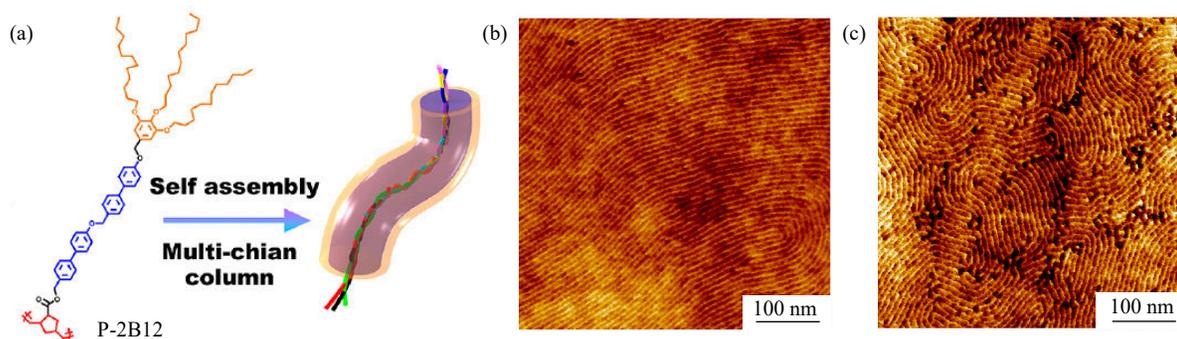


Fig. 9 (a) Chemical structure of a wedge-shaped side chain polymer containing two biphenyls (P-2B12) and schematic diagram of MCSMC; AFM results for (b) high molecular weight and (c) low molecular weight P-2B12 (Reprinted with permission from Ref.[48]; Copyright (2019) American Chemical Society).

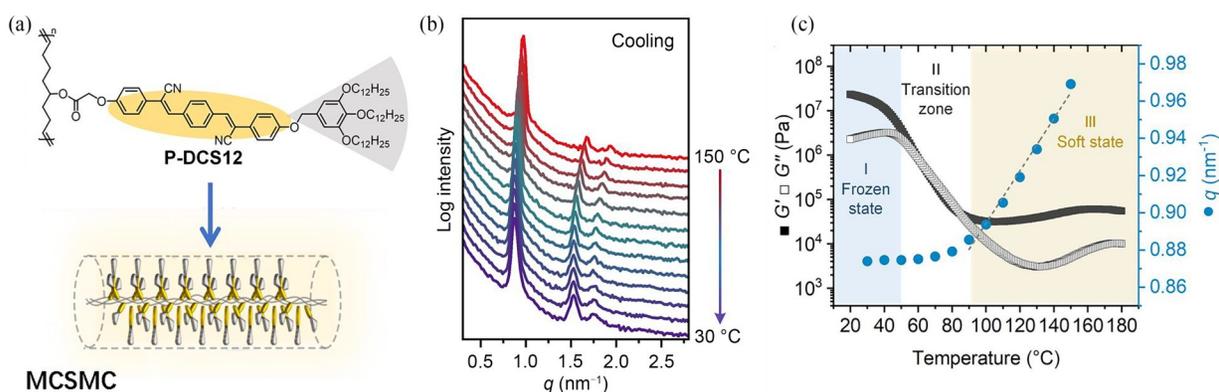


Fig. 10 (a) Chemical structure and MCSMC schematic of a wedge-shaped side chain polymer containing dicyanostilbene (P-DCS12); (b) *In situ* cooling XRD results of P-DCS12; (c) Rheology temperature sweep curve of P-DCS12 (Reprinted with permission from Ref.[49]; Copyright (2023) Wiley-VCH).

径5~10 nm)的平台模量相比,却要高出约1个数量级^[22].这些现象显然与MCSMC柱内的多层次、复杂松弛过程有关,也与楔形侧链高分子的缠结有关.

实验还发现,改变楔形侧链高分子中棒状基元的长度能显著改变柱状液晶相的 T_i .上述P-2B12、P-DCS12等含长棒状基元的楔形侧链高分子的 T_i 接近200 °C^[48,49];若以单个联苯、偶氮苯为棒状基元,则这类(短)楔形侧链高分子的 T_i 可低于100 °C.图11(a)给出了一种含单个联苯的(短)楔形侧链高分子的化学结构(P-1B12),其温

度扫描谱如图11(b)所示^[50].与P-DCS12相同,P-1B12在室温也为“超软玻璃”($G' \sim 10^6$ Pa),具有六方柱状相.随温度上升,这类(短)楔形聚合物会出现一个很宽的松弛过程,模量下降2个数量级($G' \sim 10^4$ Pa).这一松弛直接伴随着六方柱状相的瓦解,至80 °C,液晶相完全消失.有趣的是,在进入各向同性态之后,P-2B12为“超软高弹态”,具有一个强韧的网络结构.利用这个网络结构及很宽的松弛转变,可以制备热塑性、高应变的多重形状记忆材料(应变可高达600%)^[50].

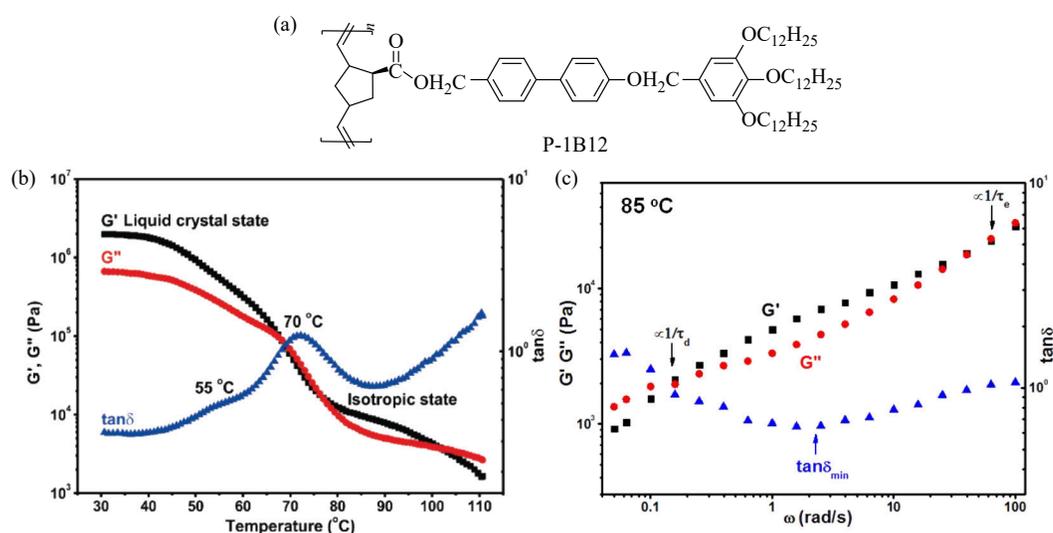


Fig. 11 (a) Chemical structure of P-1B12; (b) Rheology temperature sweep curves of P-1B12 (frequency: 1 rad/s, amplitude: 1%); (c) Rheology frequency sweeps curve of P-1B12 at 85 °C (Reprinted with permission from Ref.[50]; Copyright (2017) Wiley-VCH).

在楔形侧链高分子的各向同性态中观察到强韧的网络结构是十分意外的.图11(c)给出了在85 °C所得到的P-1B12的频率扫描谱.以损耗角正切最小值位置所对应的 G' 作为平台模量,则可求出P-1B12的 M_e 为 4.2×10^5 g/mol.进一步取 G' 与 G'' 在高频区、低频区的两个交点所对应的频率的倒数作为缠结链段的Rouse松弛时间(τ_e)及末端松弛时间(τ_d).若假设P-1B12分子链的缠结形式与普通线型高分子链一样,那么从 τ_d 与 τ_e 的比值可得到P-1B12的分子链缠结数目约5,与之相应,其分子量为 2.1×10^6 g/mol.值得注意的是,该分子量比合成所得P-1B12的实际分子量大了1个数量级.这意味着在进入各向同性态之后,P-1B12仍然具有MCSMC的组装形式,图11(c)中的橡胶平台可能是源自MCSMC的缠结.再者,当P-1B12分子链依然受限于MCSMC中,

主链之间的缠绕以及楔形侧链的错杂排列对物理交联的贡献可能十分重要,将有利于强化网络结构,使得P-1B12在各向同性态表现出热塑性弹性体的性质.

2 柱状侧链高分子的功能和应用

如上所述,具有柱状结构的侧链高分子体系具有特殊的缠结和逐次松弛行为.如何利用这些性质来制备具有奇异黏弹性的先进材料,也非常值得探索.但因为合成和材料制备的难度不少,目前这方面的工作还比较初步.

瓶刷状高分子庞大的侧基显著抑制了主链的缠结,作为弹性体材料具有更低的平台模量、更高的断裂伸长率及拉伸强度. Sheiko和Dobrynin等^[18]系统研究了主、侧链聚合度、接枝密度等结构因素与瓶刷状高分子力学性能的关系.例如:

实验证实, 以 PBA 为侧链的瓶刷状高分子弹性体的模量可低至 $\sim 10^2$ Pa, 相较传统线型高分子弹性体软 1000 倍, 与聚合物水凝胶相当, 而需强调的是, 这一超软弹性体中完全没有溶剂. 如图 12(a)所示, 与同样模量的聚丙烯酰胺(PAM)水凝胶对比, 无溶剂超软弹性体表现出更高的断裂压缩比. 另一方面, 主链构象伸展的瓶刷链很容易出现应变硬化^[1]. 实验中发现^[51,52], 即便当侧链密度较低时, 侧链很长的梳状聚合物也可具有很大的应变硬化, 并表现出最小的零切黏度^[53]. 其电纺和发泡性质优异, 低零剪切黏度有助于气泡的生长, 而高应变硬化性能有助于发泡结束时稳定气泡孔洞(图 12(b)).

介电弹性体具有能量密度高、电致响应快等优良特点, 在驱动器、软体机器人、电子皮肤、人工肌肉等领域的应用前景巨大. 然而在使用过程中, 介电弹性体也存在易破裂、机械性能不稳定等问题. 目前主流的解决方案是采用一个外加的物理支撑来加固介电弹性体, 但这毫无疑问会增加器件的体积, 会导致效率与实用性显著降低. Vatankhah-Varnoosfaderani 等^[54]设计合成了一系列具有瓶刷状结构的聚合物网络作为介电弹性

体, 在无额外支撑的条件下获得了良好的机械稳定性. 在温和电场条件下 (< 10 V/ μm), 其应变大于 300%, 有效功密度可达约 10 kJ/ m^3 , 机电效率约 50%, 致动特性与商用致动器相当, 同时这类介电弹性体的重量更轻、操作电压更低且易于制造. 此外, 人们也尝试用瓶刷状聚合物来制作固态电解质. 瓶刷链结构有效降低了分子间缠结, 利用该分子结构设计聚合物离子导体可以提高离子导电率. Wang 等^[55]设计并合成了系列以聚乙二醇 PEG 为侧链, 聚硫辛酸为主链的瓶刷状聚合物, 所得网络结构的热和机械性质稳定, 掺杂双三氟甲磺酰亚胺锂后, 可测到较高的锂离子迁移率.

在光电材料领域, 瓶刷状嵌段共聚物可被用来制备有机光子晶体^[19,56]. 与普通柔性线型嵌段共聚物的无规线团构象不同, 由于体积庞大的侧基存在, 链直径粗大的瓶刷状嵌段共聚物呈现高度伸展的状态. 因此, 当形成层状相微相分离时, 其层状相周期长度远大于具有相同聚合度及组成体积分数的柔性线型嵌段共聚物, 很容易制备成工作波长在 $400\sim 800$ nm 可见光范围的一维光子晶体. 由于其层状相周期长度与主链聚合度

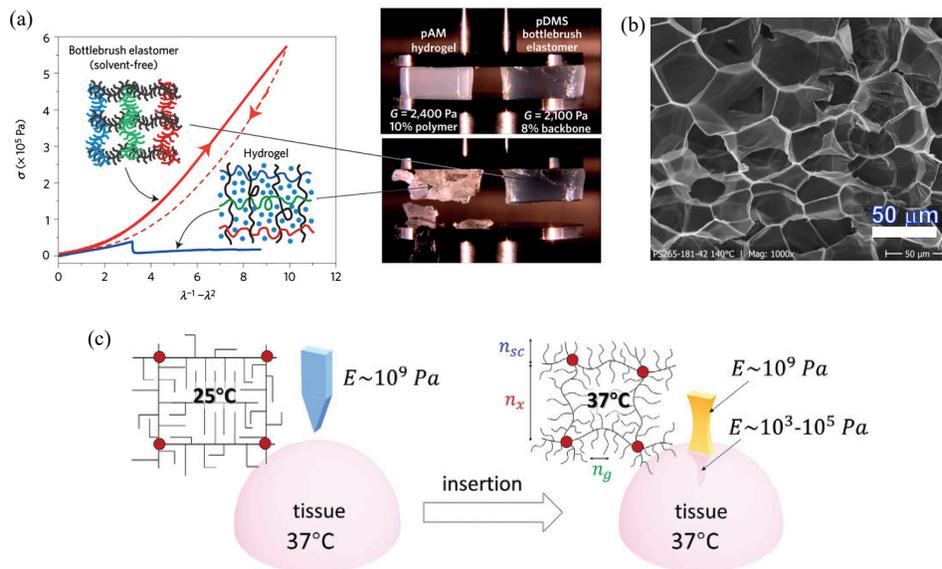


Fig. 12 (a) Comparison of PDMS bottlebrush elastomer and poly(acrylamide) (PAM) hydrogel, which possessed similar volume fractions of backbones and polymer chains. left, true stresses (σ) as functions of draw ratio (λ); right, photographs of bottlebrush elastomer and hydrogel under compression (Reprinted with permission from Ref. [1]; Copyright (2015) Nature Publishing Group). (b) SEM image of different bubble pores of comb polystyrene (Reprinted with permission from Ref. [52]; Copyright (2020) Elsevier); (c) Schematic representation of a tissue-adaptive implant of bottlebrush elastomer. At a room temperature of 25 °C, the implant is rigid, easily penetrating tissue followed by softening at a body temperature of 37 °C to match the mechanics of the surrounding tissue ($\sim 10^2\sim 10^5$ Pa) (Reprinted with permission from Ref. [60]; Copyright (2020) Wiley-VCH).

成正比, 所以调控聚合度大小即可精确调控反射光的波长. Grubbs等利用含大体积楔形侧链的嵌段高分子制备得到了一维光子晶体材料^[57], 通过控制分子量大小, 其结构色甚至可以覆盖从紫外可见到近红外的波段. 因为瓶刷链的缠结分子量很大, 已报道的瓶刷状嵌段共聚物中大多鲜有链间缠结, 故在微相分离时可快速形成大尺寸的有序结构畴区, 而对大分子量的柔性嵌段共聚物而言, 这通常需要漫长的退火才能实现.

柱状侧链高分子体系在生物医用材料领域的应用也得到了人们的关注. 医疗材料如导管、微电极、微针贴片等植入人体内时, 可能会出现各种类型的临床并发症. 当前的许多研究多集中在如何提高材料的生物相容性上, 而植入材料与人体内组织间机械性质的不匹配通常会被忽略, 但这也正是导致炎症等不良反应的主要因素之一^[58,59]. 理想的植入材料应具有与人体内组织相匹配的杨氏模量($E' = 10^2 \sim 10^5$ Pa), 同时在植入过程中能抵抗机械外力带来的形变并保持形态, 这就要求植入材料有智能自适应性. Zhang等^[60]合成了一类具有可结晶的聚戊内酯(PVL)侧链的瓶刷状弹性体, 在室温条件下材料坚硬, 模量为 $10^8 \sim 10^9$ Pa, 易储存运输; 而在人体温度附近, 则与人体组织一样柔软, 模量为 $10^3 \sim 10^5$ Pa (图 12(c)). 在不改变化学结构的条件下, 模量具有精确温度响应性的生物相容性材料作为医用植入材料具有极大的应用潜力.

从死亡或受损细胞中释放的无细胞脱氧核糖核酸(cfDNA)作为关键抗原, 会被铎受体(toll-like receptor)等核酸传感器识别, 从而导致先天免疫系统疾病与慢性炎症. Liu等设计合成了一系列以聚己内酯(PCL)为主链的阳离子树枝化高分子(PCL-g-PAMAM, cDenpols), 用于清除cfDNA, 并抑制相应的先天性免疫系统疾病^[61]. 对cDenpols而言, 树枝化侧链PAMAM上的电荷密度易于调节, 柱状分子链的长度也可通过改变聚合度来做出调整, 精确控制cDenpols的分子结构能有效消除cfDNA. 动物实验也证明cDenpols优先聚集在大鼠炎症部位, 抑制了炎症导致的关节肿胀、滑膜增生与骨质破坏.

3 结语

柱状侧链高分子具有独特的结构和黏弹性.

当侧链高分子呈柱状或微纤状, 意味着侧链的尺寸非常大, 或者侧链可以带来显著的空间位阻效应, 从而迫使主链采取伸展的构象. 若此时侧链保持足够大的运动自由度, 则柱状侧链高分子链仍然是柔软的. 在无溶剂、无增塑剂的条件下, 这种柔顺而粗大的侧链高分子可以兼具超软、超弹等特性, 表现出复杂的多重松弛行为. 虽然侧链与主链之间协同运动的物理机制及其与Rouse或Zimm动力学模式的关系目前并不明确, 体系的类凝胶行为及高阻尼性也还没有得到充分解释, 但已有不少研究表明, 柱状侧链高分子可以作为功能性高分子先进材料理性设计和制备的平台.

柱状侧链高分子的一些物理性质可以在经典的高分子黏弹性理论框架下予以解释. 例如, 从Fetters等提出的排列长度 p^* 角度, 就很容易理解链直径不断加粗会带来体系橡胶平台模量的持续下降; 利用 p^* 也可估算出瓶刷链等柱状侧链高分子的缠结分子量^[7,8]. 现有的理论模型均以梳状/瓶刷状高分子为对象, 主、侧链均为线型链, 并以理想链作为出发点, 进而考虑侧链接枝密度提高或侧链增长带来的主、侧链伸展对侧链高分子整链构象的影响. 与实际的柱状侧链高分子相比较, 这种粗粒化模型显得有些过于简单化. 虽然其基本思路以及对柱状侧链高分子整链的黏弹性描述对认识其他柱状侧链高分子有所启发, 但现有的瓶刷链理论不能直接移植到树枝化聚合物或楔形侧链聚合物这些侧链带有更为复杂的拓扑结构或刚性结构的体系上.

正如Dobrynin和Sheiko等指出的^[18], 一个需要在理论和实验上认真处理的基本问题是, 当主、侧链化学结构或形状上存在明显的异质性时, 必须考虑主、侧链之间的微相分离. 对接枝密度相对较低的梳状高分子或是侧链分叉代数较小的树枝化高分子, 目前的研究假设体系是均匀的. 这种观点有点类似于将侧链高分子的熔体看作是由线型主链和侧链溶剂分子组成的溶液或共混物. 事实上, 侧链作为一种“束缚溶剂”(bound solvent)并不能保证溶液不发生相分离. 我们在研究楔形侧链液晶高分子的柱状液晶相时发现, 主、侧链的微相分离会导致多根链协同组装成超分子柱. 这种MCSMC结构在整体上与瓶刷链及高代数树枝化高分子的单链超分子柱是相似

的，而主、侧链的微相分离所带来新的结构会导致新的松弛行为，甚至新的物理缠结形式，这是一个需要深入研究的问题。

在实验上，以化学和拓扑结构精确的柱状侧链高分子为模型体系，设计细致的线性及非线性流变实验来揭示其黏弹性特征仍然是一个关键。而不同类型的散射(激光光散射、X射线散射、中子散射)及谱学实验(如固体核磁共振)则有望探明异质结构的本质，并将之与黏弹性关联起来。在理论上，发展基于强相分离的理论模型可能是解析柱状侧链高分子体系微相分离组装结构的有效途径。另一方面，针对主、侧链具有相同化学结构的瓶刷链，已有一些的分子动力学模拟工作。将分子动力学模拟研究延伸到主、侧链结构不同的柱状侧链高分子体系将会十分有助于揭示这类体系的超分子自组装和松弛行为。

从功能材料的角度考虑，柱状侧链高分子体系的价值首先体现在其超软特性。然而，只有当分子量非常大($10^6\sim 10^7$ g/mol)时，这类柔软的柱状链才能产生缠结。因此，为了获得超软弹性体，人们还常常需要在瓶刷链体系中引入化学交联。树枝化高分子的一些研究表明，利用侧链上酰胺键的“尼龙搭扣”效应可产生显著的链间相互作用。在楔形侧链高分子中，因微相分离而聚集在一起的主链也可能经由链间的相互缠绕来实现强韧的物理交联网络。这些工作表明，改变侧链的化学和拓扑结构，亦即通过侧链的分子工

程，可以调控柱状侧链高分子体系的物理交联，进而有望获得热塑性超软弹性体。在整体柱状体的缠结之外构筑其他物理交联点将会使体系的模量有所提高。超低模量和弹性网络之间的矛盾需根据实际的应用需求来做出合理的平衡。

侧链的分子工程将拓展柱状侧链高分子的类型。近年来，含不同侧链的共聚瓶刷状高分子开始得到研究者的重视。其中，除了主、侧链的微相分离外，侧链之间的微相分离也变得格外重要。例如：先合成带2种不相容高分子链的双取代大分子降冰片烯单体，用Graft-through方法可制备得到双面性瓶刷链(Janus bottlebrush)^[62-64]，其主链的两侧分别为2种不相容的接枝链，在本体中可形成与嵌段共聚物相似的各种微相分离结构。更为有趣的是，将2种不同的大分子单体共聚得到的无规共聚物，不同侧链间的微相分离也能发生^[65-67]，主链会分布在2种侧链畴区的界面上，体系的有序自组装就不再依赖于瓶刷链固有的柱状结构。与此同时，由于化学不相容侧链是接枝在线型高分子主链上的，这就使得其微相分离结构与传统嵌段共聚物不同，丰富了高分子自组装行为。这些工作提示我们，要调控柱状侧链高分子的结构和性能，不仅可以通过调控主链的聚合度、侧链的大小、侧链接枝密度，而且可以通过调控侧链的化学结构和物理性质来实现。从侧链的分子工程出发，新颖的柱状侧链高分子无疑将带来新的应用前景。



作者简介：杨爽，男，1978年生。2001年本科毕业于南京航空航天大学；2006年于中国科学院化学研究所获博士学位。2007~2010年分别在美国北达科它州立大学和罗格斯大学从事博士后研究，2010年10月加入北京大学化学与分子工程学院，2013年任副教授，2014年任博士生导师。主要从事高分子物理理论与计算方面的研究工作，在国际主流专业期刊发表研究论文50多篇，论文被他人引用1000余次。



作者简介：陈尔强，男，1966年生。1988年、1991年于复旦大学分别获得学士、硕士学位；1998年于美国Akron大学获博士学位。1991~1994年于复旦大学材料科学系任教；1998~2000年于美国Akron大学及美国标准与技术研究院(NIST)从事博士后研究。2000年加入北京大学，2001年起任教授、博士生导师。2000年获国家杰出青年科学基金资助；曾获2000年度ICTAC-Perkin Elmer青年科学家奖(国际热分析与量热学联合会)、2007年度首届Polymer冯新德奖、2016年度北京大学教学优秀奖。主要从事高分子结晶、液晶、自组装行为及高分子结构与性能关系的研究工作。

REFERENCES

- 1 Daniel, W. F. M.; Burdyńska, J.; Vatankhah-Varnosfaderani, M.; Matyjaszewski, K.; Paturej, J.; Rubinstein, M.; Dobrynin, A. V.; Sheiko, S. S. Solvent-free, supersoft and superelastic bottlebrush melts and networks. *Nat. Mater.*, **2016**, 15(2), 183–189.
- 2 Vatankhah-Varnosfaderani, M.; Daniel, W. F. M.; Everhart, M. H.; Pandya, A. A.; Liang, H. Y.; Matyjaszewski, K.; Dobrynin, A. V.; Sheiko, S. S. Mimicking biological stress-strain behaviour with synthetic elastomers. *Nature*, **2017**, 549(7673), 497–501.
- 3 卢宇源, 安立佳, 王健. 高分子黏弹性的经典唯象模型. *高分子学报*, **2016**, (6), 688–697.
- 4 Fetters, L. J.; Lohse, D. J.; Richter, D.; Witten, T. A.; Zirkel, A. Connection between polymer molecular weight, density, chain dimensions, and melt viscoelastic properties. *Macromolecules*, **1994**, 27(17), 4639–4647.
- 5 López-Barrón, C. R.; Tsou, A. H.; Hagadorn, J. R.; Throckmorton, J. A. Highly entangled α -olefin molecular bottlebrushes: Melt structure, linear rheology, and interchain friction mechanism. *Macromolecules*, **2018**, 51(17), 6958–6966.
- 6 Hiemenz, P. C.; Lodge, T. *Polymer Chemistry*. Florida: CRC Press, **2007**.
- 7 Fetters, L. J.; Lohse, D. J.; Milner, S. T.; Graessley, W. W. Packing length influence in linear polymer melts on the entanglement, critical, and reptation molecular weights. *Macromolecules*, **1999**, 32(20), 6847–6851.
- 8 Fetters, L. J.; Lohse, D. J.; Graessley, W. W. Chain dimensions and entanglement spacings in dense macromolecular systems. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **1999**, 37(10), 1023–1033.
- 9 Fetters, L. J.; Lohse, D. J.; García-Franco, C. A.; Brant, P.; Richter, D. Prediction of melt state poly(α -olefin) rheological properties: the unsuspected role of the average molecular weight per backbone bond. *Macromolecules*, **2002**, 35(27), 10096–10101.
- 10 Tsukahara, Y.; Mizuno, K.; Segawa, A.; Yamashita, Y. Study on the radical polymerization behavior of macromonomers. *Macromolecules*, **1989**, 22(4), 1546–1552.
- 11 Beers, K. L.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K.; Sheiko, S. S.; Möller, M. The synthesis of densely grafted copolymers by atom transfer radical polymerization. *Macromolecules*, **1998**, 31(26), 9413–9415.
- 12 Xia, Y.; Kornfield, J. A.; Grubbs, R. H. Efficient synthesis of narrowly dispersed brush polymers *via* living ring-opening metathesis polymerization of macromonomers. *Macromolecules*, **2009**, 42(11), 3761–3766.
- 13 王志琴, 冯纯, 马晨, 黄晓宇. 聚合物分子刷的高效合成与应用. *高分子学报*, **2018**, (12), 1467–1481.
- 14 Liang, H. Y.; Cao, Z.; Wang, Z. L.; Sheiko, S. S.; Dobrynin, A. V. Combs and bottlebrushes in a melt. *Macromolecules*, **2017**, 50(8), 3430–3437.
- 15 Liang, H. Y.; Morgan, B. J.; Xie, G. J.; Martinez, M. R.; Zhulina, E. B.; Matyjaszewski, K.; Sheiko, S. S.; Dobrynin, A. V. Universality of the entanglement plateau modulus of comb and bottlebrush polymer melts. *Macromolecules*, **2018**, 51(23), 10028–10039.
- 16 Maw, M.; Morgan, B. J.; Dashtimoghdam, E.; Tian, Y. A.; Bersenev, E. A.; Maryasevskaya, A. V.; Ivanov, D. A.; Matyjaszewski, K.; Dobrynin, A. V.; Sheiko, S. S. Brush architecture and network elasticity: path to the design of mechanically diverse elastomers. *Macromolecules*, **2022**, 55(7), 2940–2951.
- 17 Paturej, J.; Sheiko, S. S.; Panyukov, S.; Rubinstein, M. Molecular structure of bottlebrush polymers in melts. *Sci. Adv.*, **2016**, 2(11), e1601478.
- 18 Sheiko, S. S.; Dobrynin, A. V. Architectural code for rubber elasticity: from supersoft to superfirm materials. *Macromolecules*, **2019**, 52(20), 7531–7546.
- 19 Vatankhah-Varnosfaderani, M.; Keith, A. N.; Cong, Y. D.; Liang, H. Y.; Rosenthal, M.; Sztucki, M.; Clair, C.; Magonov, S.; Ivanov, D. A.; Dobrynin, A. V.; Sheiko, S. S. Chameleon-like elastomers with molecularly encoded strain-adaptive stiffening and coloration. *Science*, **2018**, 359(6383), 1509–1513.
- 20 Sheiko, S. S.; Vashahi, F.; Morgan, B. J.; Maw, M.; Dashtimoghdam, E.; Fahimipour, F.; Jacobs, M.; Keith, A. N.; Vatankhah-Varnosfaderani, M.; Dobrynin, A. V. Mechanically diverse gels with equal solvent content. *ACS Cent. Sci.*, **2022**, 8(6), 845–852.
- 21 Li, Z. L.; Tang, M.; Liang, S.; Zhang, M. Y.; Biesold, G. M.; He, Y. J.; Hao, S. M.; Choi, W.; Liu, Y. J.; Peng, J.; Lin, Z. Q. Bottlebrush polymers: From controlled synthesis, self-assembly, properties to applications. *Prog. Polym. Sci.*, **2021**, 116, 101387.
- 22 Hu, M. A.; Xia, Y.; McKenna, G. B.; Kornfield, J. A.; Grubbs, R. H. Linear rheological response of a series of densely branched brush polymers. *Macromolecules*, **2011**, 44(17), 6935–6943.

- 23 Gulp, M. V.; Palmen, J. Time-temperature superposition for polymeric blends. *Rheol. Bull.*, **1998**, 67(1), 5–8.
- 24 Dalsin, S. J.; Hillmyer, M. A.; Bates, F. S. Linear rheology of polyolefin-based bottlebrush polymers. *Macromolecules*, **2015**, 48(13), 4680–4691.
- 25 Costanzo, S.; Scherz, L. F.; Schweizer, T.; Kröger, M.; Floudas, G.; Schlüter, A. D.; Vlassopoulos, D. Rheology and packing of dendronized polymers. *Macromolecules*, **2016**, 49(18), 7054–7068.
- 26 Pakula, T.; Zhang, Y.; Matyjaszewski, K.; Lee, H. I.; Boerner, H.; Qin, S. H.; Berry, G. C. Molecular brushes as super-soft elastomers. *Polymer*, **2006**, 47(20), 7198–7206.
- 27 Haugan, I.; Maher, M. J.; Chang, A. B.; Lin, T. P.; Grubbs, R. H.; Hillmyer, M. A.; Bates, F. S. Consequences of grafting density on the linear viscoelastic behavior of graft polymers. *ACS Macro Lett.*, **2018**, 7(5), 525–530.
- 28 Zhang, B. Z.; Wepf, R.; Fischer, K.; Schmidt, M.; Besse, S.; Lindner, P.; King, B. T.; Sigel, R.; Schurtenberger, P.; Talmon, Y.; Ding, Y.; Kröger, M.; Halperin, A.; Schlüter, A. D. The largest synthetic structure with molecular precision: Towards a molecular object. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50(3), 737–740.
- 29 Rosen, B. M.; Wilson, C. J.; Wilson, D. A.; Peterca, M.; Imam, M. R.; Percec, V. Dendron-mediated self-assembly, disassembly, and self-organization of complex systems. *Chem. Rev.*, **2009**, 109(11), 6275–6540.
- 30 Percec, V.; Ahn, C. H.; Ungar, G.; Yeardley, D. J. P.; Möller, M.; Sheiko, S. S. Controlling polymer shape through the self-assembly of dendritic side-groups. *Nature*, **1998**, 391(6663), 161–164.
- 31 Percec, V.; Schlueter, D.; Ungar, G.; Cheng, S. Z. D.; Zhang, A. Hierarchical control of internal superstructure, diameter, and stability of supramolecular and macromolecular columns generated from tapered monodendritic building blocks. *Macromolecules*, **1998**, 31(6), 1745–1762.
- 32 Percec, V.; Imam, M. R.; Peterca, M.; Leowanawat, P. Self-organizable vesicular columns assembled from polymers dendronized with semifluorinated Janus dendrimers act as reverse thermal actuators. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134(9), 4408–4420.
- 33 Rosen, B. M.; Wilson, D. A.; Wilson, C. J.; Peterca, M.; Won, B. C.; Huang, C. H.; Lipski, L. R.; Zeng, X. B.; Ungar, G.; Heiney, P. A.; Percec, V. Predicting the structure of supramolecular dendrimers via the analysis of libraries of AB3 and constitutional isomeric AB2 biphenylpropyl ether self-assembling dendrons. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131(47), 17500–17521.
- 34 Kwon, Y. K.; Chvalun, S.; Schneider, A. I.; Blackwell, J.; Percec, V.; Heck, J. A. Supramolecular tubular structures of a polymethacrylate with tapered side groups in aligned hexagonal phases. *Macromolecules*, **1994**, 27(21), 6129–6132.
- 35 Qian, Z. Y.; Koh, Y. P.; Pallaka, M. R.; Chang, A. B.; Lin, T. P.; Guzmán, P. E.; Grubbs, R. H.; Simon, S. L.; McKenna, G. B. Linear rheology of a series of second-generation dendronized wedge polymers. *Macromolecules*, **2019**, 52(5), 2063–2074.
- 36 Vereroudakis, E.; Bang, K. T.; Karouzou, M.; Ananiadou, A.; Noh, J.; Choi, T. L.; Loppinet, B.; Floudas, G.; Vlassopoulos, D. Multi-scale structure and dynamics of dendronized polymers with varying generations. *Macromolecules*, **2021**, 54(1), 235–248.
- 37 Hu, M.; Xia, Y.; Daeffler, C. S.; Wang, J. H.; McKenna, G. B.; Kornfield, J. A.; Grubbs, R. H. The linear rheological responses of wedge-type polymers. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **2015**, 53(13), 899–906.
- 38 Ye, C.; Zhang, H. L.; Huang, Y.; Chen, E. Q.; Lu, Y. L.; Shen, D. Y.; Wan, X. H.; Shen, Z. H.; Cheng, S. Z. D.; Zhou, Q. F. Molecular weight dependence of phase structures and transitions of mesogen-jacketed liquid crystalline polymers based on 2-vinylterephthalic acids. *Macromolecules*, **2004**, 37(19), 7188–7196.
- 39 Zhou, Q. F.; Chen, X. F.; Fan, X. H.; Wan, X. H.; Chen, E. Q.; Shen, Z. H. Side-chain jacketing effect and mesogen-jacketed liquid crystalline polymers. *Sci. Sin. Chim.*, **2012**, 42(5), 606–621.
- 40 刘鑫, 郑晓慧, 刘小青, 赵瑞颖, 赵体鹏, 刘琛阳, 孙平川, 陈尔强. 聚(乙烯基对苯二甲酸二烷基酯)的非寻常相转变. *高分子学报*, **2017**, (9), 1506–1516.
- 41 Pasquino, R.; Zhang, B.; Sigel, R.; Yu, H.; Ottiger, M.; Bertran, O.; Aleman, C.; Schlüter, A. D.; Vlassopoulos, D. Linear viscoelastic response of dendronized polymers. *Macromolecules*, **2012**, 45(21), 8813–8823.
- 42 Wunderlich, B. *Macromolecular Physics: Crystal Structure, Morphology, Defects*. Beijing: Academic Press, **1973**.
- 43 Stepanyan, R.; Subbotin, A.; Knaapila, M.; Ikkala, O.; ten Brinke, G. Self-organization of hairy-rod polymers. *Macromolecules*, **2003**, 36(10), 3758–3763.
- 44 Ungar, G. Thermotropic hexagonal phases in polymers: common features and classification. *Polymer*, **1993**, 34(10), 2050–2059.
- 45 赵瑞颖, 蒋旭强, 郑军峰, 刘小青, 徐艳双, 杨爽, 陈尔强. 基于“多链超分子柱”的侧链液晶高分子柱状相. *高分子学报*, **2018**, (8), 973–986.

- 46 Liu, X. Q.; Wang, J.; Yang, S.; Chen, E. Q. Self-organized columnar phase of side-chain liquid crystalline polymers: to precisely control the number of chains bundled in a supramolecular column. *ACS Macro Lett.*, **2014**, 3(9), 834–838.
- 47 Zheng, J. F.; Liu, X.; Chen, X. F.; Ren, X. K.; Yang, S. A.; Chen, E. Q. Hemiphasmidic side-chain liquid crystalline polymer: from smectic C phase to columnar phase with a bundle of chains as its building block. *ACS Macro Lett.*, **2012**, 1(5), 641–645.
- 48 Jiang, X. Q.; Zhao, R. Y.; Chang, W. Y.; Yin, D. X.; Guo, Y. C.; Wang, W.; Liang, D. H.; Yang, S. A.; Shi, A. C.; Chen, E. Q. Highly ordered sub-10 nm patterns based on multichain columns of side-chain liquid crystalline polymers. *Macromolecules*, **2019**, 52(13), 5033–5041.
- 49 Yang, Z. F.; Li, J. H.; Chen, X.; Fan, Y. N.; Huang, J.; Yu, H. F.; Yang, S.; Chen, E. Q. Precisely controllable artificial muscle with continuous morphing based on “breathing” of supramolecular columns. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(14), 2211648.
- 50 Zhao, R. Y.; Zhao, T. P.; Jiang, X. Q.; Liu, X.; Shi, D.; Liu, C. Y.; Yang, S.; Chen, E. Q. Thermoplastic high strain multishape memory polymer: side-chain polynorborene with columnar liquid crystalline phase. *Adv. Mater.*, **2017**, 29(12), 1605908.
- 51 Riazi, K.; Kübel, J.; Abbasi, M.; Bachtin, K.; Indris, S.; Ehrenberg, H.; Kádár, R.; Wilhelm, M. Polystyrene comb architectures as model systems for the optimized solution electrospinning of branched polymers. *Polymer*, **2016**, 104, 240–250.
- 52 Abbasi, M.; Faust, L.; Wilhelm, M. Molecular origin of the foam structure in model linear and comb polystyrenes: II. Volume expansion ratio. *Polymer*, **2020**, 193, 122354.
- 53 Chen, J.; Huang, Z. Y. Elastic behavior of comb-like polymer chains. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2010**, 28(3), 311–322.
- 54 Vatankhah-Varnoosfaderani, M.; Daniel, W. F. M.; Zhushma, A. P.; Li, Q. X.; Morgan, B. J.; Matyjaszewski, K.; Armstrong, D. P.; Spontak, R. J.; Dobrynin, A. V.; Sheiko, S. S. Bottlebrush elastomers: a new platform for freestanding electroactuation. *Adv. Mater.*, **2017**, 29(2), 1604209.
- 55 Tan, Y.; Chen, H. A.; Kang, W. B.; Wang, X. Versatile light-mediated synthesis of dry ion-conducting dynamic bottlebrush networks with high elasticity, interfacial adhesiveness, and flame retardancy. *Macromolecules*, **2022**, 55(21), 9715–9725.
- 56 Xie, G. J.; Martinez, M. R.; Olszewski, M.; Sheiko, S. S.; Matyjaszewski, K. Molecular bottlebrushes as novel materials. *Biomacromolecules*, **2019**, 20(1), 27–54.
- 57 Piunova, V. A.; Miyake, G. M.; Daeflter, C. S.; Weitekamp, R. A.; Grubbs, R. H. Highly ordered dielectric mirrors via the self-assembly of dendronized block copolymers. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135(41), 15609–15616.
- 58 Lu, Y.; Wang, D. F.; Li, T.; Zhao, X. Q.; Cao, Y. L.; Yang, H. X.; Duan, Y. Y. Poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) hydrogel coatings for improving electrode-neural tissue interface. *Biomaterials*, **2009**, 30(25), 4143–4151.
- 59 Minev, I. R.; Musienko, P.; Hirsch, A.; Barraud, Q.; Wenger, N.; Moraud, E. M.; Gandar, J.; Capogrosso, M.; Milekovic, T.; Asboth, L.; Torres, R. F.; Vachicouras, N.; Liu, Q. H.; Pavlova, N.; Duis, S.; Larmagnac, A.; Vörös, J.; Micera, S.; Suo, Z. G.; Courtine, G.; Lacour, S. P. Biomaterials. Electronic dura mater for long-term multimodal neural interfaces. *Science*, **2015**, 347(6218), 159–163.
- 60 Zhang, D. X.; Dashtimoghadam, E.; Fahimipour, F.; Hu, X. B.; Li, Q. X.; Bersenev, E. A.; Ivanov, D. A.; Vatankhah-Varnoosfaderani, M.; Sheiko, S. S. Tissue-adaptive materials with independently regulated modulus and transition temperature. *Adv. Mater.*, **2020**, 32(50), 2005314.
- 61 Peng, B.; Liang, H. Y.; Li, Y. Y.; Dong, C.; Shen, J.; Mao, H. Q.; Leong, K. W.; Chen, Y. M.; Liu, L. X. Tuned cationic dendronized polymer: molecular scavenger for rheumatoid arthritis treatment. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58(13), 4254–4258.
- 62 Kawamoto, K.; Zhong, M. J.; Gadelrab, K. R.; Cheng, L. C.; Ross, C. A.; Alexander-Katz, A.; Johnson, J. A. Graft-through synthesis and assembly of Janus bottlebrush polymers from A-branch-B diblock macromonomers. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(36), 11501–11504.
- 63 Guo, Z. H.; Le, A. N.; Feng, X. D.; Choo, Y.; Liu, B. Q.; Wang, D. Y.; Wan, Z. Y.; Gu, Y. W.; Zhao, J. L.; Li, V.; Osuji, C. O.; Johnson, J. A.; Zhong, M. J. Janus graft block copolymers: design of a polymer architecture for independently tuned nanostructures and polymer properties. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(28), 8493–8497.
- 64 Liang, R. Q.; Xue, Y. Z.; Fu, X. W.; Le, A. N.; Song, Q. L.; Qiang, Y. C.; Xie, Q.; Dong, R. Q.; Sun, Z. H.; Osuji, C. O.; Johnson, J. A.; Li, W. H.; Zhong, M. J. Hierarchically engineered nanostructures from compositionally anisotropic molecular building blocks. *Nat. Mater.*, **2022**, 21(12), 1434–1440.
- 65 Xia, Y.; Olsen, B. D.; Kornfield, J. A.; Grubbs, R. H. Efficient synthesis of narrowly dispersed brush copolymers and study of their assemblies: The importance of side chain arrangement. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131(51), 18525–18532.

- 66 Xie, R. X.; Mukherjee, S.; Levi, A. E.; Reynolds, V. G.; Wang, H. B.; Chabinyo, M. L.; Bates, C. M. Room temperature 3D printing of super-soft and solvent-free elastomers. *Sci. Adv.*, **2020**, 6(46), eabc6900.
- 67 Xie, R. X.; Mukherjee, S.; Levi, A. E.; Self, J. L.; Wang, H. B.; Chabinyo, M. L.; Bates, C. M. Yielding behavior of bottlebrush and linear block copolymers. *Macromolecules*, **2021**, 54(12), 5636–5647.

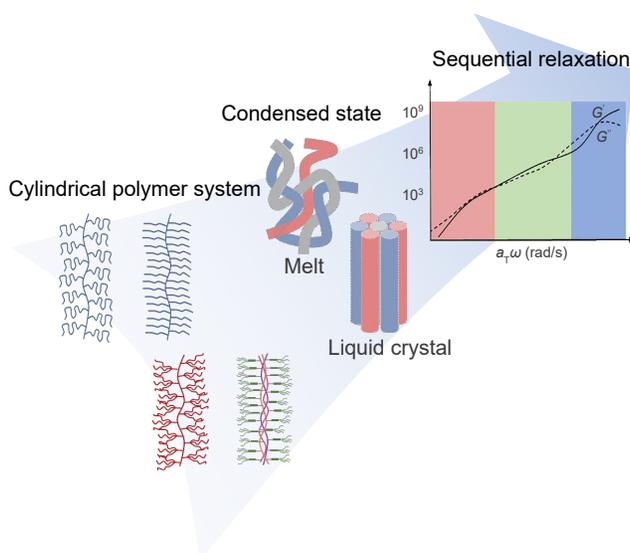
Review

Cylindrical Side-chain Polymers: Structure, Viscoelasticity and Functional Applications

Yi-ning Fan, Zi-fan Yang, Jia-hui Wu, Ling Zhao, Wei Xia, Long-long Zhang, Jie Wang, Ji-yu Chen, Ming-he Sun, Jia-hua Li, Shuang Yang*, Er-qiang Chen*

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education, Center for Soft Mater Science and Engineering, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract Due to their unique supersoft, superelastic, quick strain hardening, and other fascinating viscoelastic features, cylindrical side-chain polymer systems, such as bottlebrush polymers, have gained significant interest recently. In this mini-review, we intend to summarize the relevant research progresses. Several typical side-chain polymers that demonstrate the structure of the single-chain supramolecular columns, including bottlebrushes, dendronized polymers and mesogen-jacketed liquid crystalline polymers, are introduced along with their linear viscoelasticity. Furthermore, the features of multi-chain supramolecular columns are illustrated by using the self-assembly of wedge-shaped side-chain polymers as the example. After a brief overview of the functional applications of cylindrical side-chain polymer systems, we give some comments on the obstacles and challenges in this research field. Even though the physical mechanisms underlying the complex relaxation behavior of cylindrical side-chain polymers caused by entanglement and microphase separation are still not fully understood, research on these polymers will offer fresh perspectives and a theoretical foundation for creating brand-new viscoelastic materials.



Keywords Side-chain polymers, Cylindrical structure, Viscoelasticity, Entanglement, Functional applications

* Corresponding authors: Shuang Yang, E-mail: shuangyang@pku.edu.cn

Er-qiang Chen, E-mail: eqchen@pku.edu.cn