

· 研究论文 ·

巯基-黄原酸酯和巯基-苯磺酰基串联反应合成可断裂超支化聚合物

刘宇鹏 赵汉英*

(南开大学化学学院 功能高分子材料教育部重点实验室 天津 300071)

摘要 超支化聚合物是一类具有高度支化结构的三维高分子. 由于其特殊的分子结构, 超支化聚合物呈现出独特的物理化学性质. 可断裂超支化聚合物能在特定条件下使聚合物链发生断裂, 因此合成此类聚合物在生物医学和材料科学等领域具有重要意义和潜在应用价值. 本实验设计并合成了一种新型黄原酸酯链转移剂, 可用于调控醋酸乙烯酯的RAFT聚合反应, 通过聚合反应得到了AB₂型扩链前体聚合物. 通过巯基-黄原酸酯和巯基-苯磺酰基串联反应, 一锅法合成了超支化聚合物. 在碱催化下加入巯基化合物, 聚合物链中的芳基硫醚键断裂, 致聚合物结构破坏. 利用核磁共振氢谱和凝胶渗透色谱对扩链反应过程进行了研究; 并探讨了反应条件(包括扩链前体聚合度、投料比、温度和扩链引发剂等)对超支化聚合物合成的影响. 结果表明, RAFT聚合技术结合巯基化学反应, 为构建可断裂超支化聚合物提供了一种有效方法.

关键词 超支化聚合物; 可断裂聚合物; RAFT聚合; 巯基-黄原酸酯反应; 巯基-苯磺酰基反应

引用: 刘宇鹏, 赵汉英. 巯基-黄原酸酯和巯基-苯磺酰基串联反应合成可断裂超支化聚合物. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26121.

Citation: Liu, Y. P.; Zhao, H. Y. Synthesis of cleavable hyperbranched polymers by thiol-xanthate and thiol-phenylsulfone sequential reactions. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26121.

超支化聚合物是一类具有高度支化, 三维结构的高分子, 因其分子链高度支化, 缠结点较少, 故超支化聚合物具有低黏度^[1]和端基易功能化^[2,3]等特点. 长期以来超支化聚合物的研究受到了人们广泛的关注. 超支化聚合物广泛应用于多个领域, 例如, 生物医学材料、纳米复合材料、基因载体、黏度调节剂、光电材料以及催化剂载体等^[4-14]. 超支化聚合物的合成方法主要包括AB_x型单体的逐步聚合、AB型单体的自缩合乙烯基聚合(SCVP)以及AB_x型单体的开环聚合等^[15-18]. 通过选择结构合适的单体, SCVP可成功应用于包括可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合^[19-21]等多种可控聚合体系.

可断裂聚合物, 尤其是环境响应型可断裂聚

合物, 因其能够在特定条件下发生聚合物链的断裂, 同时对外部刺激或内部环境变化作出响应, 故在材料科学和生物医学等领域呈现出广阔的应用前景^[22-25]. 可断裂聚合物合成的关键是新型化学反应在聚合物合成及断裂中的应用.

本课题组在前期研究中发现巯基与苯磺酰基之间的亲核芳香取代反应可用于合成嵌段共聚物和星形聚合物^[26,27]. 结合巯基-苯磺酰基反应和硫醚氧化反应我们开发了一种“Click-DeClick”方法并用于可断裂聚合物的合成^[26]. 该方法实现了聚苯乙烯和聚乙二醇嵌段聚合物的高效合成与断裂.

为探索新的巯基化学反应在合成可断裂聚合物中的应用, 我们在前期工作中报道了一种硫

黄葆同先生和冯之榴先生诞辰105周年纪念专辑; 2026-04-15收稿, 2026-05-13录用,
基金项目: 国家自然科学基金(基金号 22471135).

* 通信联系人, E-mail: hyzhao@nankai.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26121; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7625

网络出版.

基-黄原酸酯反应^[28], 即使用巯基小分子化合物可以将聚合物末端的黄原酸酯基团高效还原为巯基. 若同时结合巯基-苯磺酰基反应则可实现聚合物的“点击”聚合反应以及链的断裂.

为合成可断裂超支化聚合物, 我们设计合成了一种三臂结构的新型黄原酸酯链转移剂(xanthate)₂-SO₂Ph, 并在其调控下利用RAFT聚合制备了AB₂型扩链前体聚合物, 随后通过巯基-黄原酸酯和巯基-苯磺酰基串联点击反应合成了可断裂超支化聚合物.

1 实验部分

1.1 实验原料与试剂

醋酸乙烯酯(VAc, 99%)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 使用前采用碱性氧化铝柱层析法进行纯化. 偶氮二异丁腈(AIBN, 97%)购于国药集团化学试剂有限公司, 使用前采用乙醇重结晶法进行纯化. 乙基黄原酸钾(98%)、2-溴丙酸甲酯(98%)、溴乙酸(99%)、乙硫醇(99%)、2,2,5-三甲基-1,3-二氧六环-5-羧酸(97%)和三氟乙酸(TFA, 99%)购于安徽泽升科技股份有限公司. 2-巯基乙醇(99%)购于北京伊诺凯科技有限公司. 苄硫醇(98%)购于麦克林生化科技有限公司. 2,2'-二硫二吡啶(99%)、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU, 97%)和4-二甲氨基吡啶(DMAP)购于天津希恩思生化科技有限公司. 1-乙基-(3-二甲氨基丙基)碳酰二亚胺盐酸盐(EDCI, 99%)购于上海毕得医药科技股份有限公司. 硫化钠(70%)购于阿达玛斯精细化学品上海有限公司. 三乙胺(TEA, AR)购于天津市化学试剂六厂, 使用前采用氯化铝锂干燥后重蒸的方法进行纯化. 二氯甲烷(DCM, AR)和*N,N'*-二甲基甲酰胺(DMF, AR)购于天津市化学试剂六厂, 使用前采用氯化钙干燥后重蒸的方法进行纯化.

1.2 实验仪器和测试条件

所有核磁测试均在Bruker Avance III核磁共振波谱仪(400 MHz)上进行, 溶剂均为氘代氯仿(英文标识为CDCl₃或chloroform-d). 聚合物的绝对数均分子量($M_{n,GPC-LS}$)和相对数均分子量($M_{n,GPC-RI}$)以及分子量分布(PDI)通过DMF相凝胶渗透色谱仪(GPC)测得. GPC系统包括: 日立L-2130 HPLC泵; L-2350柱温箱(柱温为恒定的50 °C); 3根Shodex色谱柱(KD-805, 804, 802), 有效分子

量范围: 5000-5 K, 400-0.5 K, 5-0.15 K; 日立L-2490示差折光检测器(RI)、直角光散射检测器(RALS)、小角光散射检测器(LALS)和Viscotek 270检测器. 使用含1.00 mg/mL溴化锂的DMF作为洗脱剂, 流速为1.00 mL/min. 分子量标准曲线以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为标样校准得出. 高分辨质谱(HRMS)在Agilent 6520 Q-TOF LC/MS谱仪上测量.

1.3 6-(((2,2,5-三甲基-1,3-二氧六环-5-羧基)氧基)甲基)-4-苯磺酰基烟酸甲酯(M1)的合成

6-羟甲基-4-苯磺酰基烟酸甲酯(4.61 g, 15.0 mmol)和2,2,5-三甲基-1,3-二氧六环-5-羧酸(3.83 g, 22.0 mmol)溶于80.0 mL二氯甲烷(DCM), 搅拌下依次加入EDCI(4.60 g, 24.0 mmol)和DMAP(290 mg, 2.38 mmol). 其中6-羟甲基-4-苯磺酰基烟酸甲酯参照组内先前报道工作合成^[23]. 室温下12 h反应后加入100.0 mL DCM, 用饱和食盐水洗涤3次(80.0 mL × 3), 收集有机相并用无水硫酸镁干燥, 过滤溶液并使用旋转蒸发器浓缩得到粗产物. 以正己烷/乙酸乙酯(体积比为4/1)为洗脱剂, 通过柱层析法进一步纯化粗产物, 最终得到黄色固体产物(产量4.73 g, 产率68%). 通过核磁共振氢谱(¹H-NMR)、核磁共振碳谱(¹³C-NMR)对产物进行表征.

核磁数据如下: ¹H-NMR (400 MHz, chloroform-d, δ) 8.82 (s, 1H), 8.01~7.95 (m, 3H), 7.64 (t, 1H), 7.55 (t, 2H), 5.39 (s, 2H), 4.25 (d, 2H), 3.95 (s, 3H), 3.71 (d, 2H), 1.47 (s, 3H), 1.43 (s, 3H), 1.23 (s, 3H); ¹³C-NMR (101 MHz, chloroform-d, δ) 173.72 (C=O), 165.37 (C=O), 160.45 (C), 150.13 (CH), 148.52 (C), 139.66 (C), 134.18 (CH), 129.24 (2CH), 128.53 (2CH), 125.54 (C), 119.87 (CH), 98.35 (C), 66.08 (2CH₂), 65.86 (CH₂), 53.40 (CH₃), 42.21 (C), 25.58 (CH₃), 21.88 (CH₃), 18.58 (CH₃).

1.4 6-(((3-羟基-2-羟甲基-2-甲基丙酰基)氧基)甲基)-4-苯磺酰基烟酸甲酯(M2)的合成

称取M1(4.61 g, 15.0 mmol)溶于100 mL DCM中, 将烧瓶置于冰浴中并向溶液中加入2.80 mL三氟乙酸. 反应在室温下搅拌3 h后使用旋转蒸发器浓缩溶液, 以正己烷/乙酸乙酯(体积比为1/1)为洗脱剂, 通过柱层析法进一步纯化粗产物, 得到黄色油状产物(产量3.25 g, 产率79%).

核磁数据如下: ¹H-NMR (400 MHz,

Chloroform-d, δ) 8.79 (s, 1H), 8.10 (s, 1H), 7.98 (d, 2H), 7.63 (t, 1H), 7.54 (t, 2H), 5.47 (s, 2H), 3.94 (s, 3H), 3.87 (ABq, 4H), 3.30 (br, 2H), 1.18 (s, 3H); ^{13}C -NMR (101 MHz, chloroform-d, δ) 175.11 (C=O), 165.10 (C=O), 160.19 (C), 150.04 (CH), 148.79 (C), 139.49 (C), 134.26 (CH), 129.26 (2CH), 128.58 (2CH), 125.67 (C), 120.05 (CH), 67.62 (2CH₂), 64.97 (CH₂), 53.41 (CH₃), 50.15 (C), 17.13 (CH₃).

1.5 2-(((5-(甲氧羰基)-4-(苯磺酰基)吡啶-2-基)甲氧基)羰基)-2-甲基丙烷-1,3-二基双(2-((乙氧基硫代羰基)巯基)乙酸酯)((xanthate)₂-SO₂Ph)的合成

称取 **M2** (3.20 g, 7.56 mmol) 溶于 80.0 mL DCM 中, 搅拌下依次向该溶液中加入 2-((乙氧基硫代羰基)巯基)乙酸 (3.97 g, 22.0 mmol)、EDCI (4.22 g, 22.0 mmol) 和 DMAP (0.270 g, 2.20 mmol). 其中 2-((乙氧基硫代羰基)巯基)乙酸参照组内先前报道合成^[25]. 室温下反应 12 h 后加入 100.0 mL DCM, 用饱和食盐水洗涤 3 次 (80.0 mL \times 3), 有机相用无水硫酸镁干燥, 过滤溶液并使用旋转蒸发仪浓缩得到粗产物. 以正己烷/乙酸乙酯 (3/1) 为洗脱剂, 通过柱层析法进一步纯化粗产物, 最终得到黄色固体产物 (产量 4.24 g, 产率 75%).

核磁及高分辨质谱 (HRMS) 数据如下: ^1H -NMR (400 MHz, chloroform-d, δ) 8.83 (s, 1H), 7.99~7.94 (m, 3H), 7.64 (t, 1H), 7.56 (t, 2H), 5.36 (s, 2H), 4.59 (q, 4H), 4.36 (ABq, 4H), 3.94~3.90 (m, 7H), 1.38 (t, 6H), 1.34 (s, 3H); ^{13}C -NMR (101 MHz, chloroform-d, δ) 212.62 (2C=S), 171.83 (C=O), 167.47 (2C=O), 165.20 (C=O), 159.77 (C), 150.30 (CH), 148.53 (C), 139.59 (C), 134.22 (CH), 129.33 (2CH), 128.51 (2CH), 125.68 (C), 120.10 (CH), 70.90 (2CH₂), 66.42 (CH₂), 66.36 (2CH₂), 53.39 (CH₃), 46.53 (C), 37.74 (2CH₂), 17.97 (CH₃), 13.75 (2CH₃). HRMS (ESI⁺) m/z (C₂₉H₃₃NO₁₂S₅ [M+H]⁺): calcd, 748.06791; found, 748.06717.

1.6 以 (xanthate)₂-SO₂Ph 为链转移剂通过可逆加成-断裂链转移 (RAFT) 聚合反应合成聚醋酸乙烯酯 ((PVAc)₂-SO₂Ph)

以 (PVAc₃₉)₂-SO₂Ph 的合成作为例, 具体实验过程描述如下: 称取 VAc (2.58 g, 30.0 mmol)、(xanthate)₂-SO₂Ph (224 mg, 0.300 mmol) 和 AIBN (8.20 mg, 0.0500 mmol) 加入 10.0 mL 茄形瓶中,

经过三轮冷冻—抽真空—解冻循环对溶液进行脱气处理后聚合反应在 70 °C 下进行 12 h. RAFT 聚合完成后将体系冷却并通大气淬灭反应, 粗产物在冰乙醚中沉淀—离心 3 次, 真空烘箱干燥 12 h, 得到目标产物 (PVAc₃₉)₂-SO₂Ph (1.75 g). 通过 ^1H -NMR 测定聚合物的重复单元数.

核磁数据如下: ^1H -NMR (400 MHz, chloroform-d, δ) 8.82 (s, 1H), 7.99~7.93 (m, 3H), 7.65 (t, 1H), 7.57 (t, 2H), 6.60 (m, 1H), 5.34 (s, 2H), 5.03~4.75 (m, 77H), 4.63 (m, 4H), 4.26 (s, 4H), 3.93 (s, 3H), 2.32 (t, 4H), 2.11~1.93 (m, 234H), 1.92~1.55 (m, 156H), 1.40 (s, 4H), 1.30 (s, 4H).

1.7 通过扩链反应合成超支化聚合物

以苄硫醇引发 (PVAc₃₉)₂-SO₂Ph 扩链合成超支化聚合物为例. 称取 (PVAc₃₉)₂-SO₂Ph (200 mg, 26.8 μmol) 溶于 2.00 mL *N,N'*-二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 经过 3 轮冷冻—抽真空—解冻循环对溶液进行脱气处理后在氩气氛围下向溶液中加入三乙胺 (22.4 μL , 161 μmol) 和苄硫醇 (18.9 μL , 161 μmol). 扩链反应在 50 °C 下进行 12 h 通过油泵抽真空在 40 °C 下除去 DMF, 并将残留物溶于 DCM 后在冰乙醚中沉淀—离心 3 次, 真空烘箱干燥 12 h 后, 得到超支化聚醋酸乙烯酯 (150 mg). 通过 ^1H -NMR 和凝胶渗透色谱 (GPC) 对产物进行表征.

为了研究巯基小分子对超支化聚合物合成反应的影响, 同时使用 2-巯基乙醇和乙硫醇作为 (PVAc₃₉)₂-SO₂Ph 扩链反应的引发剂. 通过 ^1H -NMR 和 GPC 对产物进行表征.

为了研究扩链反应前体 (PVAc)₂-SO₂Ph 的重复单元数对超支化聚合物合成反应的影响, 同时合成 (PVAc₈)₂-SO₂Ph、(PVAc₁₉)₂-SO₂Ph 和 (PVAc₃₀)₂-SO₂Ph 并使用苄硫醇引发扩链, 反应条件和苄硫醇引发 (PVAc₃₉)₂-SO₂Ph 扩链合成超支化聚合物相同, 通过 GPC 对产物进行表征.

为了研究温度对超支化聚合物合成反应的影响, 在 30、50 和 80 °C 下使用苄硫醇引发 (PVAc₃₉)₂-SO₂Ph 扩链, 通过 GPC 对产物进行表征.

1.8 超支化聚合物的断裂反应

以苄硫醇引发 (PVAc₃₉)₂-SO₂Ph 扩链合成的超支化聚合物的断裂反应为例. 称取超支化聚合物 (120 mg) 溶于 1.00 mL DMF 中, 3 轮冷冻—抽真空—解冻循环后, 在氩气氛围下向溶液中加入 2-巯基乙醇 (4.51 μL , 64.1 μmol) 和 DBU (4.90 mg,

32.2 μmol). 断裂反应在 50 $^{\circ}\text{C}$ 下进行 12 h. 反应后通过油泵抽真空在 40 $^{\circ}\text{C}$ 下除去 DMF, 将残留物溶于 DCM 后在冰乙醚中沉淀—离心 3 次, 真空烘箱干燥 12 h, 得到 90.1 mg 断裂产物.

1.9 超支化聚合物与 2,2'-二硫二吡啶的反应

以苯硫醇引发 $(\text{PVAc}_{30})_2\text{-SO}_2\text{Ph}$ 扩链合成的超支化聚合物与 2,2'-二硫二吡啶反应为例. 称取超支化聚合物(200 mg)和 2,2'-二硫二吡啶(119 mg, 0.540 mmol)溶于 1.50 mL DMF, 经过三轮冷冻—抽真空—解冻循环对溶液进行脱气处理后, 在氩气氛围下向溶液中加入三乙胺(75.0 μL , 0.540 mmol). 反应在 50 $^{\circ}\text{C}$ 下进行 12 h. 反应结束后通过油泵抽真空在 40 $^{\circ}\text{C}$ 下除去 DMF, 将残留物溶于 DCM

后在冰乙醚中沉淀—离心 3 次, 真空烘箱干燥 12 h, 得到 140 mg 产物.

2 结果与讨论

2.1 超支化聚合物的合成与表征

超支化聚合物的合成及断裂路线见图 1. 首先合成了含有单苯磺酰基和双黄原酸酯基团的链转移剂 $(\text{xanthate})_2\text{-SO}_2\text{Ph}$, 随后通过 $(\text{xanthate})_2\text{-SO}_2\text{Ph}$ 调控的 RAFT 聚合反应合成 AB_2 型扩链前体聚合物. 由于该聚合物在 A 端含有苯磺酰基, 在 2 个 B 端含有黄原酸酯基团, 通过巯基—黄原酸酯和巯基—苯磺酰基串联反应, 将 AB_2 型前体聚合物扩链, 合成超支化聚合物.

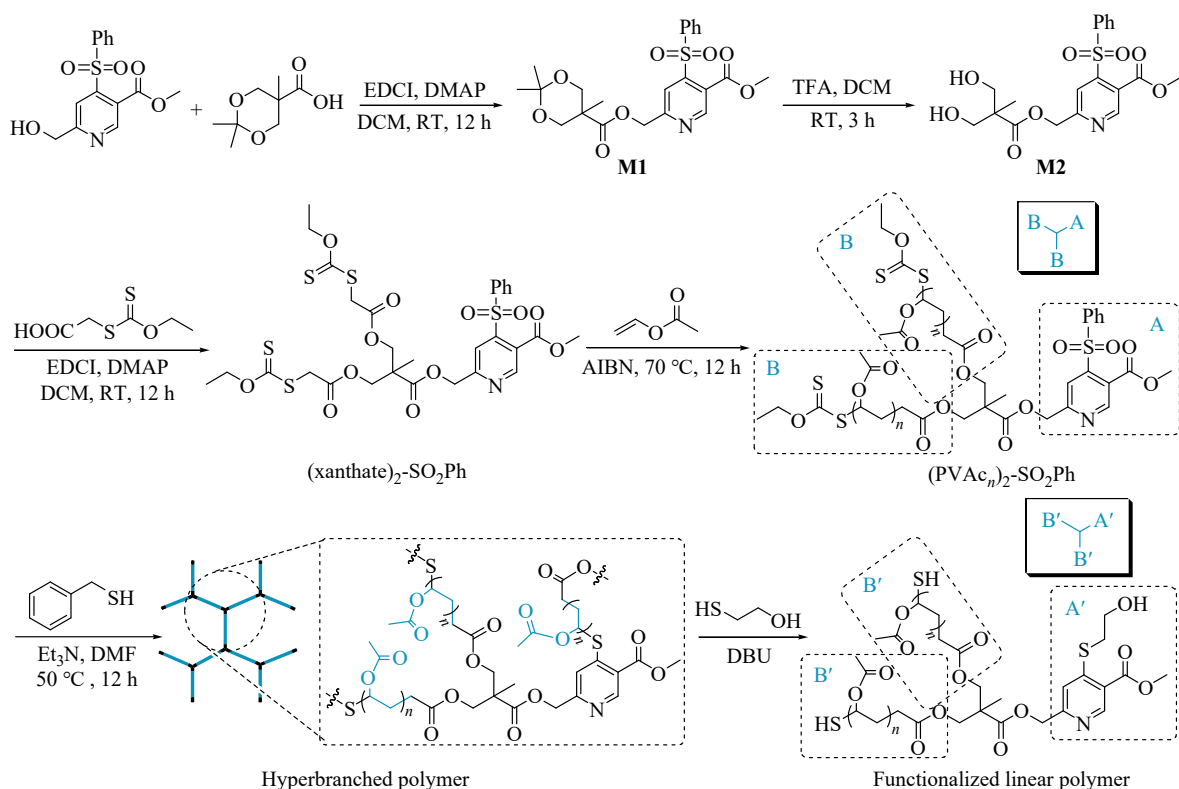


Fig. 1 Scheme for the synthesis and cleavage of the hyperbranched polymer.

2.1.1 链转移剂 $(\text{xanthate})_2\text{-SO}_2\text{Ph}$ 的表征

化合物 **M1** 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图 2(a) 所示, 其中化学位移位于 $\delta=9.00\sim 7.5$ 范围内的 a~d 峰归属于苯磺酰基和吡啶上的芳环氢; 位于 $\delta=1.43$ 和 1.47 (h 峰) 处的 2 个单峰归属于缩醛保护基上的甲基氢. $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图如图 2(b) 所示, 各峰均归属明确. 化合物 **M2** 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图 2(c) 所示, 可以观察到归属于 **M1** 中缩醛保护基上甲基氢的峰消失, 化学位移位于 $\delta=3.30$ (i 峰) 处出现了归

属于羟基氢原子的宽峰. $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图如图 2(d) 所示, 各峰均归属明确.

$(\text{Xanthate})_2\text{-SO}_2\text{Ph}$ 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图 3(a) 所示, 可以观察到化学位移位于 $\delta=9.00\sim 7.50$ 范围内归属于苯磺酰基和吡啶上芳环氢的 a~d 峰; 酯化反应后谱图上出现了归属于黄原酸酯 R 基团和 Z 基团亚甲基氢的 h 和 f 峰. $^{13}\text{C-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ DEPT-135 $^{\circ}$ 谱图如图 3(b) 和 3(c) 所示, 各峰均归属明确. 高分辨质谱结果显示 $(\text{xanthate})_2\text{-}$

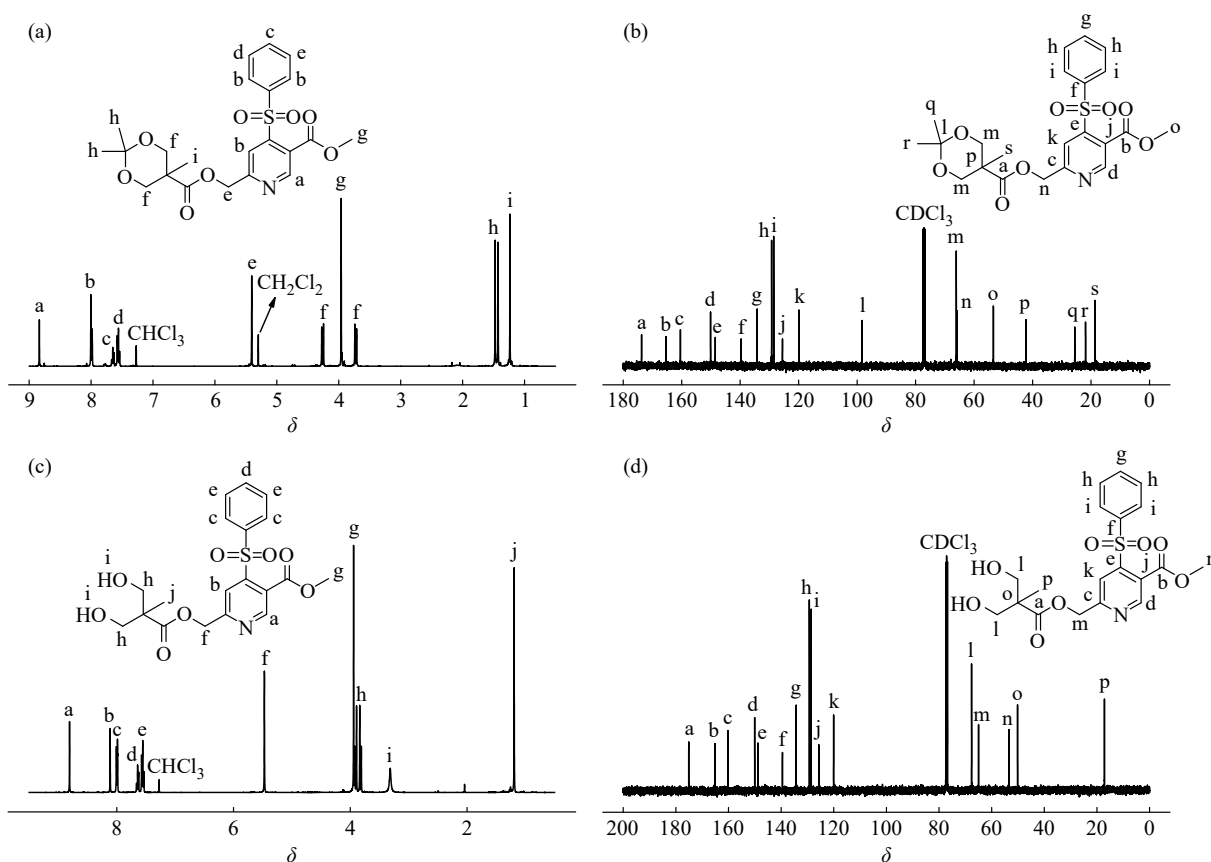


Fig. 2 (a) $^1\text{H-NMR}$ and (b) $^{13}\text{C-NMR}$ spectra of **M1**; (c) $^1\text{H-NMR}$ and (d) $^{13}\text{C-NMR}$ spectra of **M2**.

$\text{SO}_2\text{Ph} [\text{M}+\text{H}]^+$ 的质荷比为 748.06717, 与理论计算值 748.06791 吻合.

2.1.2 可断裂超支化聚合物的合成和裂解

通过 $(\text{xanthate})_2\text{-SO}_2\text{Ph}$ 调控的RAFT聚合反应制备 AB_2 型前体聚合物, 其 $^1\text{H-NMR}$ 谱图见图4. 其中化学位移位于 $\delta=9.00\sim 7.5$ 范围内的a~d峰归属于A端苯磺酰基和吡啶上的芳环氢; 3.93 (j峰)处的单峰归属于A端吡啶上甲氧基羰基取代基的甲基氢; $\delta=4.63$ 处的h峰归属于B端黄原酸酯氧原子邻位的亚甲基氢; 核磁积分面积较大的g、l和m峰则归属于PVAc上的氢. 通过 $^1\text{H-NMR}$ 测定聚合物的重复单元数为78, 并将其命名为 $(\text{PVAc}_{39})_2\text{-SO}_2\text{Ph}$.

向 AB_2 型前体聚合物溶液中加入苯硫醇和三乙胺, 利用巯基-黄原酸酯和巯基-苯磺酰基串联反应制备超支化聚合物. 控制聚合物为 $26.8\ \mu\text{mol}$, 苯硫醇为 $161\ \mu\text{mol}$, 三乙胺为 $161\ \mu\text{mol}$. 扩链反应在氩气保护下于 $50\ ^\circ\text{C}$ 油浴中进行12 h, 随后在冰乙醚中沉淀出产物并进行 $^1\text{H-NMR}$ 和GPC分析.

经扩链反应而制得的聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

如图5所示, 除了归属于PVAc的峰(d、h和i峰)外, 还可以观察到图4中化学位移为 $\delta=8.82$ 处的单峰在扩链反应后消失, 取而代之的是图5中 $\delta=9.0$ 处的多重峰a. 该峰的出现是由于吡啶环上的苯磺酰基被硫醚取代后, 吡啶氮原子邻位芳环氢原子的电子云密度降低. 同时由于扩链后聚合物链中存在多个吡啶环, 导致多个单峰相互重叠而形成多重峰. 同样地, 图4中化学位移为 $\delta=7.99$ 归属于吡啶氮原子间位芳环氢上的单峰在扩链反应后移动到 $\delta=7.50\sim 7.20$, 表明失去苯磺酰基的吸电子效应后, 吡啶氮原子间位芳环氢原子的电子云密度升高, 对氢核的屏蔽效应增强, 导致核磁氢谱吸收峰向高场移动. 化学位移位于 $\delta=7.50\sim 7.20$ 的多重峰同时也归属于苯硫醇的芳环氢, 表明合成超支化聚合物的扩链反应是以苯硫醇的封端而终止.

$(\text{PVAc}_{39})_2\text{-SO}_2\text{Ph}$ 扩链前后的凝胶渗透色谱(GPC)流出曲线如图6所示, 反应后的聚合物流出曲线向高分子量区域移动. 通过光散射检测器(LS)测量的扩链前后聚合物的绝对数均分子量 $M_{n,\text{GPC-LS}}$ 分别为7.5和58.7 kDa, 表明通过扩链反

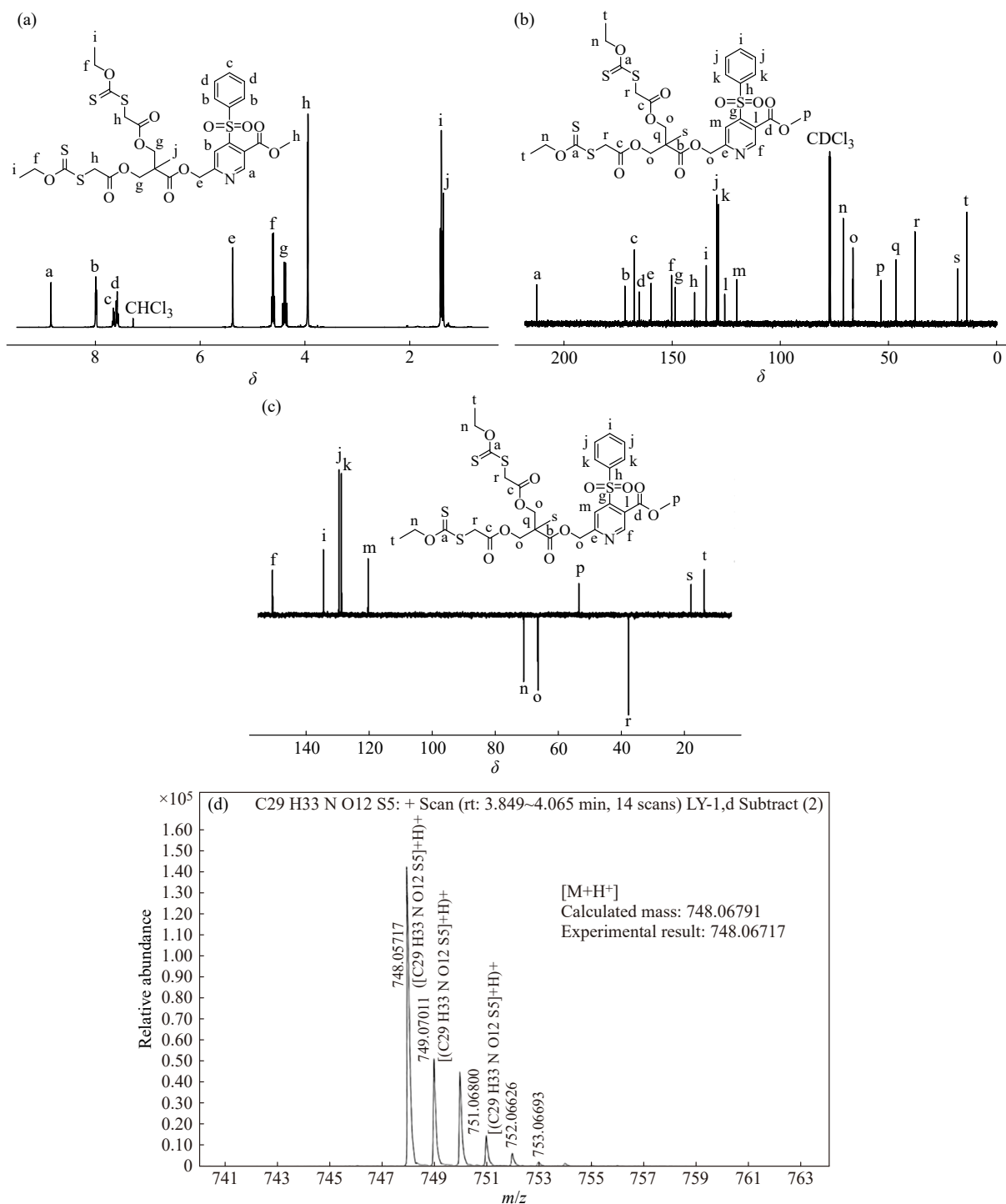


Fig. 3 (a) ¹H-NMR, (b) ¹³C-NMR, (c) ¹³C-NMR DEPT-135° and (d) HRMS spectra of (xanthate)₂-SO₂Ph.

应平均约有 8 个 (PVAc₃₉)₂-SO₂Ph 前体聚合物参与形成 1 个超支化聚合物. 与前体聚合物相比, 超支化聚合物具有较宽的分子量分布.

由于超支化聚合物的流体力学半径通常比相同分子量的线形聚合物小, 而 GPC 的分子量标准曲线以线形聚合物标样校准得出, 因此对于超支化聚合物, 通过 RI 检测器测得的相对分子量

会小于通过 LS 检测器测得的绝对分子量. 通过 RI 检测器测量的超支化聚合物的相对数均分子量 $M_{n,GPC-RI}$ 为 38.7 kDa, 而 $M_{n,GPC-RI}$ 与 $M_{n,GPC-LS}$ 的比值为 0.66.

通过扩链反应合成的超支化聚合物中存在杂芳基硫醚结构, 在 DBU 催化下, 加入过量巯基乙醇会导致超支化聚合物断裂(图 1). 断裂产物的

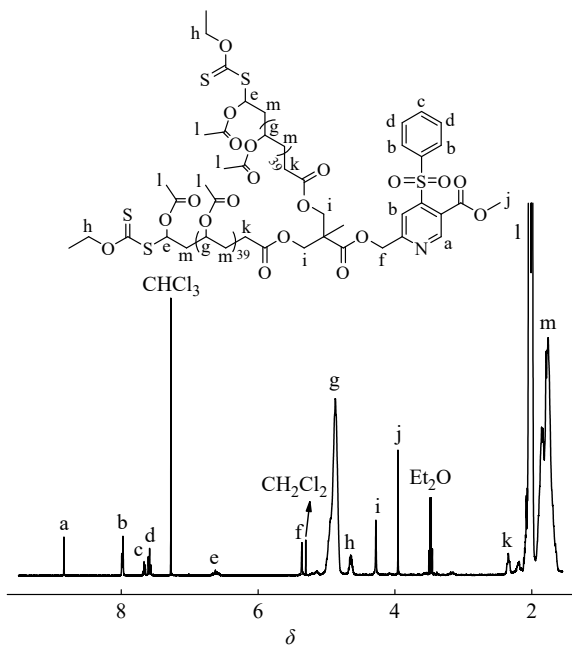


Fig. 4 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of $(\text{PVAc}_{39})_2\text{-SO}_2\text{Ph}$.

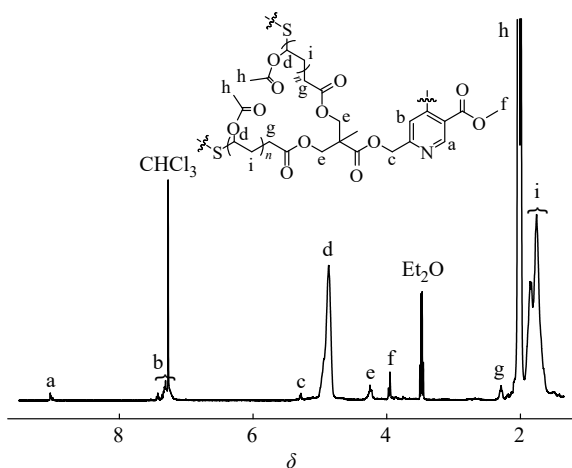


Fig. 5 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of hyperbranched polymer formed by chain extension of $(\text{PVAc}_{39})_2\text{-SO}_2\text{Ph}$ initiated by benzyl mercaptan.

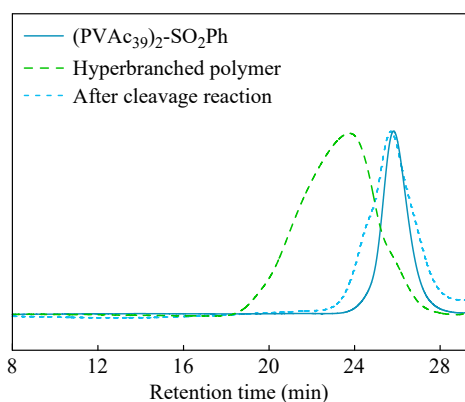


Fig. 6 GPC traces of $(\text{PVAc}_{39})_2\text{-SO}_2\text{Ph}$, hyperbranched polymers and hyperbranched polymers after cleavage reaction.

GPC 流出曲线(图6)向低分子量区域移动并将前体聚合物 $(\text{PVAc}_{39})_2\text{-SO}_2\text{Ph}$ 的流出曲线覆盖. 同时二者的峰值非常接近, 但断裂产物的分子量分布更宽. 这可能是由于可逆的巯基交换反应无法将全部超支化聚合物中的硫醚键断裂, 因此相对于扩链前体聚合物, 断裂产物中仍残有分子量较高的部分. 超支化聚合物中被降解为巯基乙醇封端的 AB_2 型断裂产物, 其分子量将小于含有双黄原酸酯和单苯磺酰基的扩链前体聚合物. 同时端基含有巯基的断裂产物也可能发生巯基偶联反应, 导致断裂产物的分子量高于扩链前体聚合物. 从断裂产物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图(图7)中可以看到归属于巯基乙醇上亚甲基上的质子峰(j和k), 表明超支化聚合物被巯基乙醇通过亲核芳香取代反应而断裂.

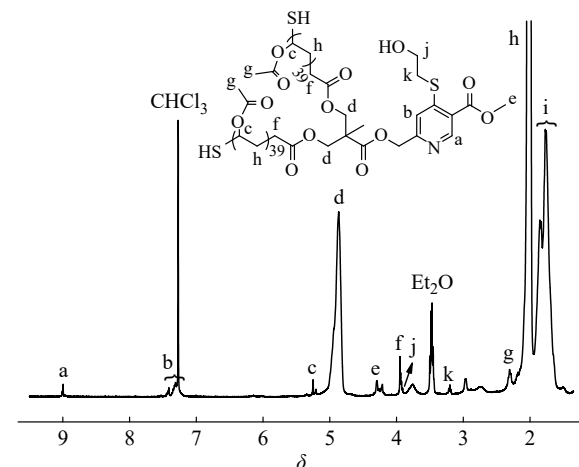


Fig. 7 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of hyperbranched polymer after cleavage reaction.

2.2 AB_2 型前体聚合物扩链反应机理的研究及超支化聚合物的后修饰

2.2.1 AB_2 型前体聚合物 $(\text{PVAc}_{39})_2\text{-SO}_2\text{Ph}$ 扩链反应机理的研究

使用 $^1\text{H-NMR}$ 和GPC对 $(\text{PVAc}_{39})_2\text{-SO}_2\text{Ph}$ 的链增长过程进行跟踪. 取不同时间下苯硫醇引发后的扩链产物, 将反应体系中小分子除去后, 把在0、10、20、30和60 min获得的超支化聚合物进行 $^1\text{H-NMR}$ 和GPC测试.

$^1\text{H-NMR}$ 谱图如图8所示. 在第10 min时原归属于黄原酸酯氧原子邻位亚甲基氢的g峰已经基本消失, 证明 $(\text{PVAc}_{39})_2\text{-SO}_2\text{Ph}$ 上的黄原酸酯端基已被还原为巯基, 同时表明巯基-黄原酸酯反应速率较快. 反应10 min后归属于超支化聚合

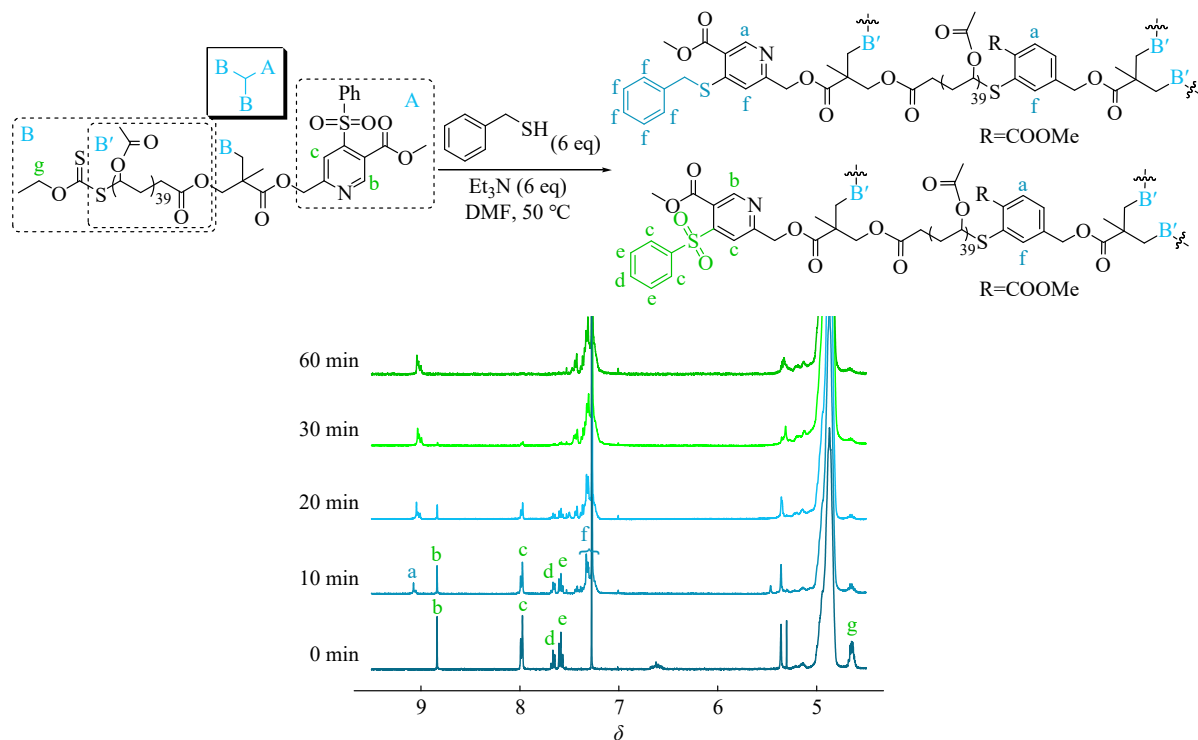


Fig. 8 $^1\text{H-NMR}$ spectra of polymers formed by $(\text{PVAc}_{39})_2\text{-SO}_2\text{Ph}$ chain extension at different reaction time. Benzyl mercaptan was used in the chain extension.

物的a峰和f峰的出现,证明扩链反应的进行.但此时仍能观察到归属于前体聚合物上苯磺酰基及吡啶环上芳环氢的b~e峰.随着反应的进行,在巯基-苯磺酰基反应和苄硫醇与苯磺酰基封端反应的双重影响下,b~e峰的强度开始降低,当扩链反应进行到60 min时,b~e峰基本消失,只观察到扩链产物上的a峰和f峰,推测此时扩链反应已经在苄硫醇的封端下终止.

GPC流出曲线如图9所示.10 min时扩链产物的流出曲线呈现明显的双峰分布,左侧的主峰代表扩链后的超支化聚合物,而在主峰右侧的肩峰则代表未反应的前体聚合物.结合 $^1\text{H-NMR}$ 谱图可知此时反应体系中的黄原酸酯基团已全部被还原为巯基,因此在后续的反应过程中,不断进行的巯基-苯磺酰基扩链反应导致扩链产物的GPC流出曲线逐渐向高分子量区域移动,同时肩峰逐渐消失,峰形由双峰变为单峰分布.

$^1\text{H-NMR}$ 和GPC的结果表明, AB_2 型前体聚合物的扩链反应由相对较快的巯基-黄原酸酯反应和相对较慢的巯基-苯磺酰基扩链反应组成.在反应过程中,反应体系里的黄原酸酯基团在短时间内被全部还原为巯基负离子,随后聚合物链间的巯基-苯磺酰基反应导致扩链并形成超支化聚

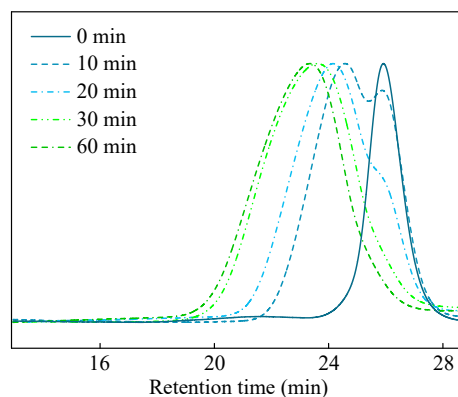


Fig. 9 GPC traces of $(\text{PVAc}_{39})_2\text{-SO}_2\text{Ph}$ chain extension induced by benzyl mercaptan at different reaction time.

合物.同时过量的苄硫醇也会与聚合物的苯磺酰基端基进行反应(封端反应),当溶液中的苯磺酰基耗尽时扩链反应终止.

2.2.2 超支化聚合物的后修饰

通过巯基-黄原酸酯反应和巯基-苯磺酰基串联反应合成的超支化聚合物理论上在分子外围具有多个巯基结构,这使得借助巯基化学对超支化聚合物进行端基改性和后修饰成为可能.

利用聚合物外围上的巯基与2,2'-二硫二吡啶间的偶联反应,可对超支化聚合物进行后修饰(图10(a)).产物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图10(b)所示,

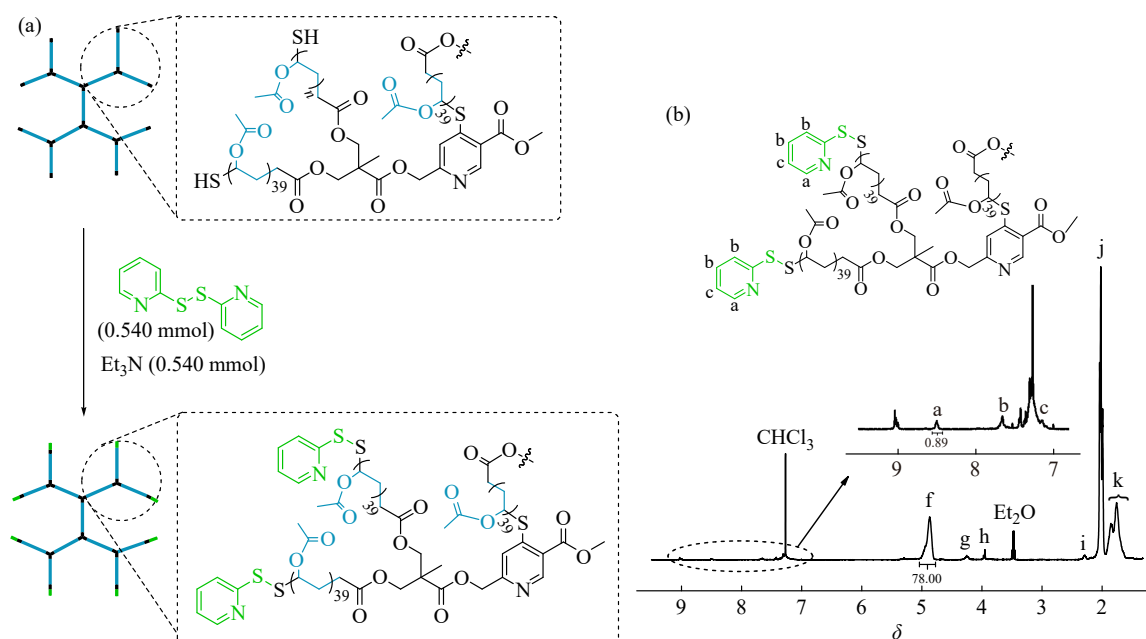


Fig. 10 (a) Reaction between thiols on hyperbranched polymers and 2,2'-dithiopyridine, and (b) $^1\text{H-NMR}$ spectrum of the product.

可以观察到归属于吡啶环上芳环氢的 a~c 峰。将归属于 PVAc 氧原子邻位次甲基氢 ($\delta=5.03\sim 4.75$) 的峰面积定为 78, 吡啶氮原子邻位氢的峰面积为 0.89, 与理论值 1~1.125 (平均 1 个超支化聚合物含有 8 个前体聚合物, 分子外围存在 8~9 个巯基结构) 相近。

2.3 反应条件对可断裂超支化聚合物合成的影响

2.3.1 扩链前体聚合物重复单元数的影响

首先通过(xanthate) $_2$ -SO $_2$ Ph 调控的 RAFT 聚合反应合成不同聚合度的 (PVAc $_n$) $_2$ -SO $_2$ Ph ($n=8, 19, 30$ 和 39), 并研究了扩链前体聚合物的重复单元数对超支化聚合物合成的影响。(PVAc $_8$) $_2$ -SO $_2$ Ph、(PVAc $_{19}$) $_2$ -SO $_2$ Ph 和 (PVAc $_{30}$) $_2$ -SO $_2$ Ph 的 $M_{n,\text{GPC-LS}}$ 分别为 2.1、3.9 和 5.8 kDa, (PVAc $_{39}$) $_2$ -SO $_2$ Ph 通过扩链合成的超支化聚合物的 GPC 流出曲线见图 6。(PVAc $_8$) $_2$ -SO $_2$ Ph、(PVAc $_{19}$) $_2$ -SO $_2$ Ph 和 (PVAc $_{30}$) $_2$ -SO $_2$ Ph 的扩链产物的 GPC 流出曲线见图 11, 它们的流出曲线均向高分子量区域移动, 且分子量分布变宽。

相关聚合物的绝对和相对分子量及分子量分布等数据汇总于表 1。对表中数据进行分析可知所有扩链产物的 $M_{n,\text{GPC-LS}}$ 明显高于 $M_{n,\text{GPC-RI}}$, 表明扩链产物均具有超支化结构。通过聚合物在扩链反应前后的 $M_{n,\text{GPC-LS}}$ 可以计算出超支化聚合物中前体 (PVAc $_n$) $_2$ -SO $_2$ Ph 的数量 m , 且 m 值随 n 值

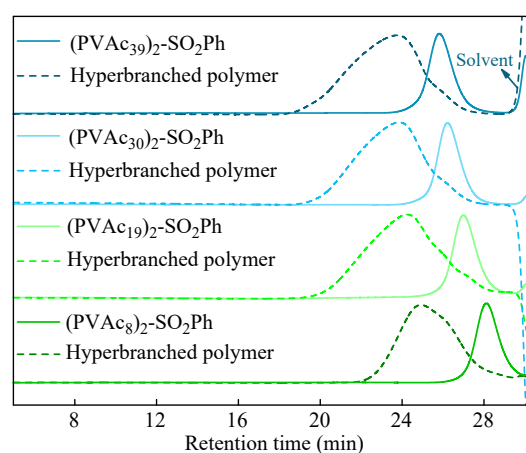


Fig. 11 GPC traces of (PVAc $_8$) $_2$ -SO $_2$ Ph, (PVAc $_{19}$) $_2$ -SO $_2$ Ph, (PVAc $_{30}$) $_2$ -SO $_2$ Ph and (PVAc $_{39}$) $_2$ -SO $_2$ Ph before and after chain extension.

的减小而增大, 这表明短链前体生成的超支化聚合物中含有更多的 (PVAc $_n$) $_2$ -SO $_2$ Ph 前体单元, 同时也意味着聚合物的结构变得更复杂, 支化程度也变得更大, $R_{M_n}(M_{n,\text{GPC-RI}}/M_{n,\text{GPC-LS}})$ 值随前体聚合物 n 值的减小而降低也证明低聚合度的扩链前体利于合成较高支化度的超支化聚合物。

2.3.2 扩链反应温度的影响

以 (PVAc $_{39}$) $_2$ -SO $_2$ Ph 为前体聚合物, 对反应温度的影响进行了研究。图 12 为不同温度下扩链产物的 GPC 流出曲线, 相关聚合物的绝对和相对分子量及分子量分布等数据汇总于表 2。从 GPC

Table 1 The $M_{n,GPC-RI}$, $M_{n,GPC-LS}$, R_{M_n} and PDI (\mathcal{D}) of hyperbranched polymers synthesized by chain extension of $(PVAc_n)_2-SO_2Ph$, and the average number of $(PVAc_n)_2-SO_2Ph$ in a hyperbranched polymer (m value).

n^a	$M_{n,GPC-RI}^b$ (kDa)	$M_{n,GPC-LS}^c$ (kDa)	$R_{M_n}^d$	m^e	\mathcal{D}^c
8	13.1	25.6	0.51	14	1.61
19	22.7	36.3	0.62	10	2.29
30	31.1	49.6	0.63	9	2.32
39	38.7	58.7	0.66	8	2.47

^a The repeating unit numbers of $PVAc_n-SO_2Ph$ were determined by ^1H-NMR ; ^b The relative number-average molecular weights of the polymers were determined by GPC equipped with a differential refractive detector (GPC-RI); ^c The absolute number-average molecular weights and the dispersities of the polymers were determined by GPC equipped with light scattering detector (GPC-LS); ^d R_{M_n} is the ratio of $M_{n,GPC-RI}$ to $M_{n,GPC-LS}$; ^e The average number of precursor polymer chains involved in the chain extension was calculated based on the measurements of the absolute number-average molecular weights.

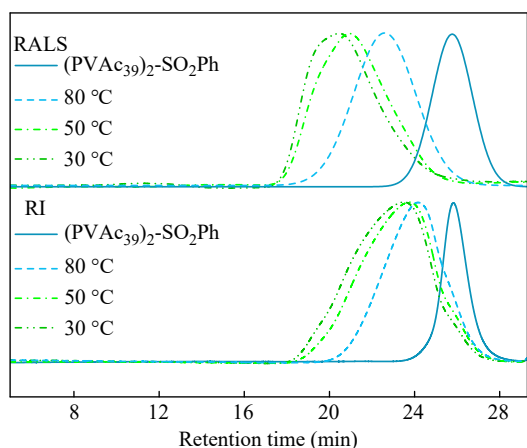


Fig. 12 GPC-RALS and GPC-RI traces of hyperbranched polymers synthesized by chain extension of $(PVAc_{39})_2-SO_2Ph$ at 30, 50, and 80 °C.

流出曲线可以观察到2种检测器下扩链产物的流出曲线均随温度降低向高分子量区域移动, 基于扩链前后聚合物的 $M_{n,GPC-LS}$ 值可以计算出30、50和80 °C下扩链产物中 $(PVAc_{39})_2-SO_2Ph$ 的数量约为10、8和5, 表明温度越低越有利于链增长. 同时相较于RI检测器, 不同温度下LS检测器的流出曲线均向更高分子量区域移动, 从表中可看出在30、50和80 °C下得到的扩链产物的 $M_{n,GPC-LS}$ 明显高于 $M_{n,GPC-RI}$, 表明扩链后的聚合物均具有超支化结构. R_{M_n} 值在30和50 °C下分别为0.69和

Table 2 The $M_{n,GPC-RI}$, $M_{n,GPC-LS}$, R_{M_n} and PDI (\mathcal{D}) of hyperbranched polymers synthesized by chain extension of $(PVAc_{39})_2-SO_2Ph$ at different temperatures, and the average number of $(PVAc_{39})_2-SO_2Ph$ in a hyperbranched polymer (m value).

T (°C)	$M_{n,GPC-RI}^a$ (kDa)	$M_{n,GPC-LS}^b$ (kDa)	$R_{M_n}^c$	m^d	\mathcal{D}^b
30	48.2	70.3	0.69	10	2.57
50	38.7	58.7	0.66	8	2.47
80	28.7	36.3	0.79	5	1.80

^a The relative number-average molecular weights of the polymers were determined by GPC-RI; ^b The absolute number-average molecular weights and the dispersities of the polymers were determined by GPC-LS; ^c R_{M_n} is the ratio of $M_{n,GPC-RI}$ to $M_{n,GPC-LS}$; ^d The average number of precursor polymer chains involved in the chain extension was calculated based on the measurements of the absolute number-average molecular weights.

0.66, 而在80 °C则升高到0.79, 同时80 °C下扩链产物的分子量分布(PDI)较30和50 °C更小, 表明低温范围内反应温度对超支化聚合物的支化程度影响不大, 但高温可能使扩链产物的支化程度降低.

2.3.3 扩链反应引发剂的影响

除了苯硫醇, 我们还使用乙硫醇和巯基乙醇通过扩链反应合成超支化聚合物. 以 $(PVAc_{39})_2-SO_2Ph$ 为前体聚合物, 分别加入3种不同巯基化合物得到的扩链产物的GPC流出曲线如图13所示, 相关聚合物的绝对和相对分子量及分子量分布等数据汇总于表3中. 由图13可以看出扩链产

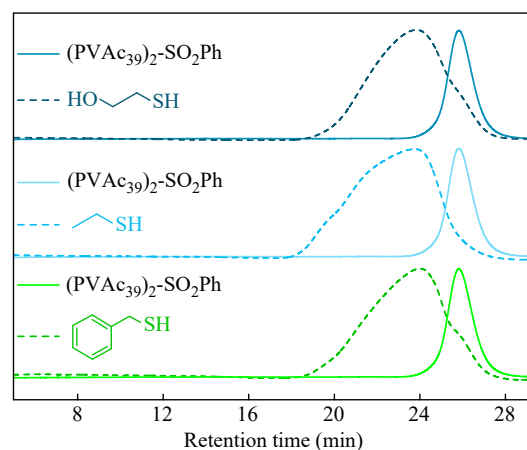


Fig. 13 GPC traces of hyperbranched polymers synthesized by chain extension of $(PVAc_{39})_2-SO_2Ph$ initiated by mercaptoethanol, ethanethiol, and benzyl mercaptan.

Table 3 The $M_{n,GPC-RI}$, $M_{n,GPC-LS}$, R_{M_n} and PDI (D) of hyperbranched polymers synthesized by chain extension of $(PVAc_{39})_2-SO_2Ph$ initiated by mercaptoethanol, ethanethiol, and benzyl mercaptan, and the average number of $(PVAc_{39})_2-SO_2Ph$ in a hyperbranched polymer (m value).

Thiol	$M_{n,GPC-RI}^a$ (kDa)	$M_{n,GPC-LS}^b$ (kDa)	$R_{M_n}^c$	m^d	D^b
Mercapto-ethanol	34.7	55.3	0.63	8	2.41
Ethanethiol	57.9	93.7	0.62	13	2.91
Benzyl Mercaptan	38.7	58.7	0.66	8	2.47

^a The relative number-average molecular weights of the polymers were determined by GPC-RI; ^b The absolute number-average molecular weights and the dispersities of the polymers were determined by GPC-LS; ^c R_{M_n} is the ratio of $M_{n,GPC-RI}$ to $M_{n,GPC-LS}$; ^d The average number of precursor polymer chains involved in the chain extension was calculated based on the measurements of the absolute number-average molecular weights.

物的流出曲线均向高分子量区域移动且分子量分布变宽. 同时表中数据显示 $M_{n,GPC-LS}$ 明显高于 $M_{n,GPC-RI}$, 表明扩链后的聚合物均具有超支化结构. 巯基乙醇和苄硫醇作为引发剂合成的超支化聚合物的绝对和相对分子量以及 PDI 等数据均相近, 乙硫醇作为引发剂则合成了较高分子量的超支化聚合物. 由表 3 可知加入巯基乙醇和苄硫醇得到的超支化聚合物的 $M_{n,GPC-LS}$ 为 55.3 和 58.7 kDa, 而乙硫醇达到了 93.7 kDa, 基于扩链反应前后聚合物的 $M_{n,GPC-LS}$ 值计算出巯基乙醇、乙硫醇和苄硫醇作为引发剂时, 合成的超支化聚合物中前体 $(PVAc_{39})_2-SO_2Ph$ 的平均数量约为 8、13 和 8. 值得注意的是, 使用 3 种巯基化合物合成的超支化聚合物的 R_{M_n} 值相似, 表明虽然使用不同巯基化合物会导致产物分子量存在差异但合成的超支化聚合物的支化程度相近.

2.3.4 苄硫醇和黄原酸酯端基摩尔比对可断裂超支化聚合物合成的影响

在扩链反应中, 巯基化合物与黄原酸酯端基的摩尔比至关重要, 过量的巯基化合物和聚合物末端苯磺酰基直接反应将导致扩链反应终止. 图 14 为 $(PVAc_{39})_2-SO_2Ph$ 在 3:1 和 2:1 的苄硫醇和黄原酸酯端基摩尔比下通过扩链反应合成的超支化聚合物的 GPC 流出曲线, 可以看出两者在 RI 检测器的流出曲线具有相近的保留时间; 但相对于摩尔比为 3:1, 摩尔比为 2:1 时 LS 检测器的流出曲

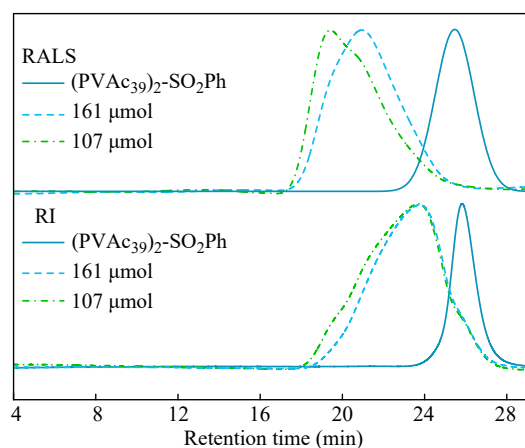


Fig. 14 GPC-RALS and GPC-RI traces of hyperbranched polymer synthesized by chain extension of $(PVAc_{39})_2-SO_2Ph$ at different molar ratios of benzyl mercaptan to xanthate end groups.

线明显向更高分子量区域移动. 相关聚合物的绝对和相对分子量及分子量分布等数据汇总于表 4 中. 从表中数据可知当苄硫醇和黄原酸酯端基摩尔比为 3:1 和 2:1 时产物的 $M_{n,GPC-RI}$ 相近, 分别为 38.7 和 39.4 kDa; 但 $M_{n,GPC-LS}$ 差别较大, 分别为 58.7 和 101.5 kDa, 通过计算可得摩尔比为 3:1 时产物的 R_{M_n} 值为 0.66, 而 2:1 时则低至 0.39, 这是由于流体动力学体积相同时, 相对于支化程度低的聚合物, 高度支化的聚合物具有更高的分子量, 表明较低的苄硫醇和黄原酸酯端基摩尔比将合成分子量更高, 同时支化程度也更高的超支化聚合物.

Table 4 The $M_{n,GPC-RI}$, $M_{n,GPC-LS}$, R_{M_n} and PDI (D) of hyperbranched polymers synthesized by chain extension of $(PVAc_{39})_2-SO_2Ph$ at different molar ratios of benzyl mercaptan to xanthate end groups, and the average number of $(PVAc_{39})_2-SO_2Ph$ in a hyperbranched molecule (m value).

x	$M_{n,GPC-RI}^a$ (kDa)	$M_{n,GPC-LS}^b$ (kDa)	$R_{M_n}^c$	m^d	D^b
2	39.4	101.5	0.39	14	2.89
3	38.7	58.7	0.66	8	2.47

^a The relative number-average molecular weights of the polymers were determined by GPC-RI; ^b The absolute number-average molecular weights and the dispersities of the polymers were determined by GPC-LS; ^c R_{M_n} is the ratio of $M_{n,GPC-RI}$ to $M_{n,GPC-LS}$; ^d The average number of precursor polymer chains involved in chain extension was calculated based on the measurements of the absolute number-average molecular weights.

3 结论

通过三步反应合成了带有双黄原酸酯和单苯磺酰基的三臂链转移剂(xanthate)₂-SO₂Ph, 通过(xanthate)₂-SO₂Ph调控的VAc的RAFT聚合反应合成了AB₂型扩链前体聚合物(PVAc)₂-SO₂Ph, 利用巯基-黄原酸酯和巯基-苯磺酰基串联反应一锅法合成了可断裂超支化聚合物. 在DBU催化下添加巯基乙醇可以高效地将聚合物中的芳基硫醚

键断裂. 通过¹H-NMR和GPC对反应机理进行研究, 证明超支化聚合物的合成过程是在较快的巯基-黄原酸酯反应和较慢的巯基-苯磺酰基反应协同下完成. 对合成超支化聚合物的反应条件(扩链前体聚合度、投料比、温度和扩链引发剂)进行了研究, 巯基化合物与黄原酸酯端基的投料比在扩链形成超支化聚合物的过程中起关键作用, 较低的巯基化合物和黄原酸酯端基摩尔比将合成分子量和支化程度更高的超支化聚合物.

REFERENCES

- 1 Stiriba, S. E.; Kautz, H.; Frey, H. Hyperbranched molecular nanocapsules: comparison of the hyperbranched architecture with the perfect linear analogue. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124(33), 9698–9699.
- 2 Sunder, A.; Mülhaupt, R.; Haag, R.; Frey, H. Hyperbranched polyether polyols: a modular approach to complex polymer architectures. *Adv. Mater.*, **2000**, 12(3), 235–239.
- 3 Sunder, A.; Heinemann, J.; Frey, H. Controlling the growth of polymer trees: concepts and perspectives for hyperbranched polymers. *Chem.*, **2000**, 6(14), 2499–2506.
- 4 Gao, C.; Yan, D. Hyperbranched polymers: from synthesis to applications. *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, 29(3), 183–275.
- 5 Voit, B. I.; Lederer, A. Hyperbranched and highly branched polymer architectures: synthetic strategies and major characterization aspects. *Chem. Rev.*, **2009**, 109(11), 5924–5973.
- 6 Caminade, A. M.; Yan, D. Y.; Smith, D. K. Dendrimers and hyperbranched polymers. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44(12), 3870–3873.
- 7 Wu, W. B.; Tang, R. L.; Li, Q. Q.; Li, Z. Functional hyperbranched polymers with advanced optical, electrical and magnetic properties. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44(12), 3997–4022.
- 8 Zheng, Y. C.; Li, S. P.; Weng, Z. L.; Gao, C. Hyperbranched polymers: advances from synthesis to applications. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44(12), 4091–4130.
- 9 Sendjarevic, I.; McHugh, A. J. Effects of molecular variables and architecture on the rheological behavior of dendritic polymers. *Macromolecules*, **2000**, 33(2), 590–596.
- 10 Romagnoli, B.; Hayes, W. Chiral dendrimers: from architecturally interesting hyperbranched macromolecules to functional materials. *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12(4), 767–799.
- 11 Stiriba, S. E.; Frey, H.; Haag, R. Dendritic polymers in biomedical applications: from potential to clinical use in diagnostics and therapy. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41(8), 1329–1334.
- 12 Wilms, D.; Stiriba, S. E.; Frey, H. Hyperbranched polyglycerols: from the controlled synthesis of biocompatible polyether polyols to multipurpose applications. *Acc. Chem. Res.*, **2010**, 43(1), 129–141.
- 13 戚美微, 黄卫, 肖谷雨, 朱新远, 高超, 周永丰. 超支化聚合物的合成和自组装研究. *高分子学报*, **2017**, (2), 214–228.
- 14 黄玉, 王斯滕, 朱新远. 生物可降解超支化聚合物的研究进展. *高分子学报*, **2017**, (2), 245–258.
- 15 Inoue, K. Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers. *Prog. Polym. Sci.*, **2000**, 25(4), 453–571.
- 16 Jikei, M.; Kakimoto, M. A. Hyperbranched polymers: a promising new class of materials. *Prog. Polym. Sci.*, **2001**, 26(8), 1233–1285.
- 17 Sunder, A.; Hanselmann, R.; Frey, H.; Mülhaupt, R. Controlled synthesis of hyperbranched polyglycerols by ring-opening multibranching polymerization. *Macromolecules*, **1999**, 32(13), 4240–4246.
- 18 黄蝶, 秦安军, 唐本忠. 基于炔类单体的点击聚合制备超支化聚合物. *高分子学报*, **2017**, (2), 178–199.
- 19 Wang, Z. M.; He, J. P.; Tao, Y. F.; Yang, L.; Jiang, H. J.; Yang, Y. L. Controlled chain branching by RAFT-based radical polymerization. *Macromolecules*, **2003**, 36(20), 7446–7452.
- 20 Luzon, M.; Boyer, C.; Peinado, C.; Corrales, T.; Whittaker, M.; Tao, L.; Davis, T. P. Water-soluble, thermoresponsive, hyperbranched copolymers based on PEG-methacrylates: synthesis, characterization, and LCST behavior. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2010**, 48(13), 2783–2792.
- 21 Boyer, C.; Stenzel, M. H.; Davis, T. P. Building nanostructures using RAFT polymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2011**, 49(3), 551–595.
- 22 Wei, H.; Zhuo, R. X.; Zhang, X. Z. Design and development of polymeric micelles with cleavable links for intracellular drug delivery. *Prog. Polym. Sci.*, **2013**, 38(3-4), 503–535.

- 23 Rikkou, M. D.; Patrickios, C. S. Polymers prepared using cleavable initiators: synthesis, characterization and degradation. *Prog. Polym. Sci.*, **2011**, 36(8), 1079–1097.
- 24 Li, L.; Lv, A.; Deng, X. X.; Du, F. S.; Li, Z. C. Facile synthesis of photo-cleavable polymers *via* Passerini reaction. *Chem. Commun.*, **2013**, 49(76), 8549.
- 25 Jiang, J. Q.; Tong, X.; Zhao, Y. A new design for light-breakable polymer micelles. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127(23), 8290–8291.
- 26 Wang, L.; Yu, Q. Y.; Liu, L.; Zhao, H. Y. Synthesis and modification of polymers by thiol-phenylsulfone substitution reaction. *Chem. Commun.*, **2022**, 58(13), 2148–2151.
- 27 Wang, L.; Liu, L.; Zhao, H. Y. Synthesis of cleavable polymers *via* oxidation of thioether moieties and thiol click reactions: a click-declick strategy. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(24), e202304073.
- 28 Liu, Y. P.; Zhao, H. Y. Chain extension of homopolymer and block copolymer chains triggered by thiol-xanthate and thiol-phenylsulfone sequential reactions. *Eur. Polym. J.*, **2025**, 236, 114139.

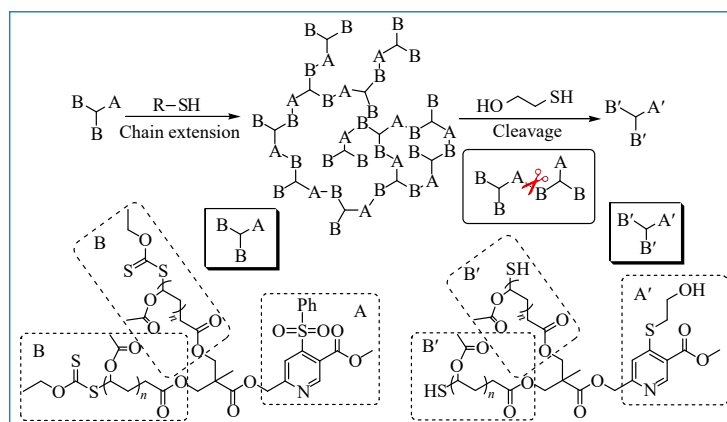
Research Article

Synthesis of Cleavable Hyperbranched Polymers by Thiol-xanthate and Thiol-phenylsulfone Sequential Reactions

Yu-peng Liu, Han-ying Zhao*

(Key Laboratory of Functional Polymer Materials of the Ministry of Education, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract Hyperbranched polymers are a class of important polymers with unique physicochemical properties. The synthesis of cleavable hyperbranched polymers is of great significance in the fields of biomedical and materials science. In this study, a novel xanthate chain transfer agent was designed and used to mediate the RAFT polymerization of vinyl acetate and AB₂-type precursor polymers were synthesized. The precursors were subsequently used in one-pot synthesis of cleavable hyperbranched polymers *via* sequential thiol-xanthate and thiol-phenylsulfone reactions. The thioether bonds in the polymer structures can be cleaved by small molecular thiol compounds under alkaline catalysis. The chain extension process was monitored by ¹H-NMR and GPC. The influences of the factors, including the degree of polymerization of the precursor, feed ratio, temperature, and chain extension initiator, were investigated. The strategy based on a combination of RAFT polymerization and thiol chemistries, offers a new and effective approach to the synthesis of cleavable hyperbranched polymers.



Keywords Hyperbranched polymer; Cleavable polymer; RAFT polymerization; Thiol-xanthate reaction; Thiol-phenylsulfone reaction

* Corresponding author: Han-ying Zhao, E-mail: hyzhao@nankai.edu.cn