

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20181026001

超支化聚缩水甘油的合成及性能参数表征

王宗胜^{1,3}, 李少路^{2,3}, 张克明^{1,3}, 胡云霞^{1,2,3*}

(天津工业大学 1. 环境与化学工程学院, 2. 材料科学与工程学院, 3. 分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300389)

摘要: 以1,1,1-三(羟甲基)丙烷为引发剂、缩水甘油(2,3-环氧-1-丙醇)为单体、无水N-甲基吡咯烷酮为溶剂, 采用阴离子开环聚合、一步法制备了超支化聚缩水甘油(hPG)。通过调控单体与引发剂的投料摩尔比, 成功合成了三种不同分子量的hPG; 通过核磁共振波谱仪、凝胶色谱仪、傅里叶红外光谱仪等手段表征了hPG的支化结构、分子量及分布、化学官能团; 采用差示扫描量热仪、热重分析仪、粒径-电位分析仪等分析了hPG的玻璃化转变温度(T_g)、热降解温度(T_d)及热稳定性和溶液性质等参数。结果表明, 溶剂N-甲基吡咯烷酮的引入有利于hPG分子量的快速增加和单分散性的提升; hPG的 T_g 和 T_d 随着分子量的增加略有增加。

关键词: 超支化; 聚缩水甘油; 阴离子开环聚合; 分散指数; 玻璃化转变温度

中图分类号: TQ 35

文献标志码: A

Synthesis and Properties of Hyperbranched Polyglycidol

WANG Zonghseng^{1,2}, LI Shaolu^{2,3}, ZHANG Keming^{1,3}, HU Yunxia^{1,2,3*}

(Tianjin Polytechnic University 1. School of Environmental and Chemical Engineering, 2. School of Material Science and Engineering, 3. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tianjin 300389, china)

Abstract: Hyperbranched polyglycerol (hPG) with controlled molecular weight and narrow polydispersity has been synthesized by a one-step anionic ring-opening polymerization (ROP) reaction, in which monomer glycidol (2,3-epoxy-1-propanol) was added dropwise to the mixture solution of 1,1,1-tris(hydroxymethyl)propane (TMP) initiator, potassium tert-butoxide (K-t-OBu) base, and anhydrous N-methylpyrrolidone solvent, for the prevention of cyclized byproduct. Three different molecular weight hPGs were synthesized through tailoring the initiator/monomer ratio. Various techniques including ¹H-NMR, inverse gated (IG) NMR spectroscopy, gel permeation chromatography (GPC) and fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), were employed to

收稿日期: 2018-10-26

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(21476249); 天津市科技发展计划(17PTSYJC00060)

作者简介: 王宗胜(1990-), 男, 河南兰考人, 硕士生, 主要研究方向为复合纳滤膜表面修饰工程及纳滤膜抗污染性能研究。E-mail: wzs1630151200@163.com

通信联系人: 胡云霞, E-mail: yunxiah@yic.ac.cn

characterize the chemical structure, degree of branching (DB), molecular weight and polydispersity of the synthesized hPG; differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analyzer (TGA), particle size and zeta analyzer were used to analyze their glass transition temperature (T_g), thermal stability and solution properties, respectively. Results demonstrate that three hPGs were synthesized with targeted molecular mass (1509 g/mol, 4566 g/mol, 11235 g/mol) and polydispersities in the range of 1.82 to 2.05. Importantly, the solvent N-methylpyrrolidone could help to rapidly increase the molecular weight of hPG during the reaction and to improve its mono-dispersity compared to the non-solvent system. Moreover, the glass transition temperature (T_g) and thermal degradation temperature (T_d) of hPG was increased slightly with their increasing molecular weight from 1,500 g/mol to 11,200 g/mol.

Key words: hyperbranch; polyglycerol; anionic ring-opening polymerization; dispersity index; glass transition temperature

超支化聚缩水甘油 (hPG) 是介于树枝状大分子和线性聚合物之间, 具有高度支化结构的亲水高分子材料。与线性聚合物相比, 它的流体力学回转半径小以及分子链间缠结少, 并带有大量的末端官能团, 具有较低的熔体或溶液黏度, 在水中具有很高的溶解度, 并呈球形或接近球形的三维纳米结构^[1-2]。近年来, hPG 因具有良好的生物相容性、抗污染等特性, 被广泛应用于生物医药^[2-9]、涂料^[10-12]、染料^[13-14]、生物黏合剂^[15-16]、复合光电材料^[17]、分离膜^[18-21]等诸多领域, 而合成与制备不同数均分子量的 hPG 将有利于拓宽 hPG 在更多领域的应用。

hPG 通常可通过开环多支化聚合 (ROMBP) 制得。ROMBP 根据聚合机理可分为阴离子开环多支化聚合^[21-24]、阳离子开环多支化聚合^[25]和催化开环多支化聚合^[26-28]等。其中, 通过阳离子开环多支化聚合制得的 hPG 分子量较低, 难于制备出高数均分子量 hPG。而阴离子开环多支化聚合具有工艺较为简便, 产率较高, 并可实现 hPG 数均分子量的可控制备等优势被广泛研究和采用^[29]。在合成路线上, 阴离子开环多支化聚合合成 hPG 又可通过一步法^[21]和多步法^[30]制备。其中, 多步合成法易制备出高数均分子量和低分散性的 hPG, 但它首先需要合成低数均分子量的 hPG, 制备工艺复杂^[31]; 一步法合成 hPG, 该反应过程分离纯化简单, 产率较高, 成本较低, 易于大规模工业化放大制备^[32]。在先前的文献报道中, 采用阴离子开环多支化聚合制备 hPG 的方法大多数是在无溶剂或极微量溶剂下进行的, 而这样的反应体系不利于目标 hPG 分子量的快速增加。为此, 本文的创新点是通过将适量无水溶剂 NMP 引入到反应体系中, 可实现目标 hPG 分子量的快速增加, 大大缩短了目标分子量 hPG 的制备时间, 与此同时, 实现大分子量 hPG 的可控制备。

本文采用阴离子开环多支化聚合一步合成制备 hPG, 通过调控引发剂/单体的投料比、溶剂用量等参数合成了三种不同分子量的 hPGs, 通过酸性阳离子交换树脂中和, 除去 hPG 中的 K^+ 。此外, 我们通过核磁共振波谱仪氢谱 (1H -NMR)、定量碳谱核磁共振波谱仪 (^{13}C -NMR)、凝胶色谱仪 (GPC)、傅里叶红外光谱仪 (FT-IR) 等表征了 hPG 的支化结构、分子量及其分布, 通过差示扫描量热法 (DSC)、热重分析法 (TGA)

等表征了hPG的热稳定性, 通过纳米粒度Zeta电位分析仪(DLS)表征了hPG水溶液的粒径及表面电位。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

缩水甘油(2, 3-环氧-1-丙醇): 96% (wt. %), Aldrich 公司; 三羟甲基丙烷(TMP): 99% (wt. %), ACROS 公司; 叔丁醇钾(K-t-OBu)的四氢呋喃溶液: $n(\text{K-t-OBu})$ 1 mol/L, 东京化成工业株式会社; 无水 N-甲基吡咯烷酮(NMP)、氢化钙(CaH_2): 分析纯, 萨恩化学技术(上海)有限公司; 丙酮: 分析纯, 天津市风船化学试剂科技有限公司; 甲醇、无水氯化钙(CaCl_2)、阳离子交换树脂(弱酸型-IR120): 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 测试与表征

核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$): 德国布鲁克公司 AVANCE AV 400 MHz 型核磁共振谱仪, 氯仿- d (CD_3OD) 为溶剂, 四甲基硅烷(TMS)为内标; 反转门去偶核磁共振碳谱($^{13}\text{C-NMR}$): 德国布鲁克公司 Bruker AVANCE III 600 型核磁共振谱仪, 氯仿- d (CD_3OD), 四甲基硅烷(TMS); 凝胶渗透色谱(GPC): 美国马尔文 Shimadzu- LC20/ RID-20 型凝胶渗透色谱, 水为溶剂, 聚乙二醇为标样; 红外光谱(FT-IR): 美国赛默飞世尔科技公司 Nicolet iS50 型傅里叶红外转换光谱仪, 采用 KBr 涂膜制样, 测试范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$; 差示扫描量热(DSC): 德国耐驰公司 DSC200F3 型差示扫描量热仪, 氮气保护, 升温速率为 $3\text{ }^\circ\text{C/min}$, 测试范围为 $-80\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$; 热重分析(TGA): 德国耐驰公司 STA449F3 型热重分析, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$, 测试范围为 $25\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$; 纳米粒度-Zeta (DLS): 奥地利 Anton Paar 公司 LitesizerTM 500 型纳米粒度-Zeta 电位分析仪。

1.3 实验过程

1.3.1 缩水甘油的预处理 使用 CaH_2 对缩水甘油进行过夜干燥处理, 在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行减压蒸馏纯化, 收集 $40\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 下的馏分并密封保存于 0.4 nm 分子筛中, 储存于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱。

1.3.2 超支化聚缩水甘油(hPG)的制备 将缩水甘油(2, 3-环氧-1-丙醇), 三羟甲基丙烷(TMP)和无水 N-甲基吡咯烷酮(NMP)按表 1 所示的配比添加至经干燥的反应容器中, 温度设定 $65\text{ }^\circ\text{C}$, 并确保反应体系内干燥无氧氛围。随后注入定量无水 NMP、K-t-OBu 的 THF 溶液, 磁力搅拌 1 h 后, 排除反应体系内副产物叔丁醇和 THF。升高温度至 $120\text{ }^\circ\text{C}$, 使用微量注射泵以 0.75 mL/min 的速率滴加缩水甘油。滴加完毕后, 继续搅拌 3 h。使用无水甲醇溶解反应产物, 随后经阳离子交换树脂中和, 并将溶液转移至 10 倍体积的丙酮中沉析, 再用甲醇溶解粗产物, $45\text{ }^\circ\text{C}$ 下使用旋转蒸发仪除去甲醇, 得到黄色透明的黏稠液体, 经透析袋(截留分子量为 1×10^3)透析处理, 冷冻干燥, 收集 hPG 样品, 其合成图线如图 1 所示。

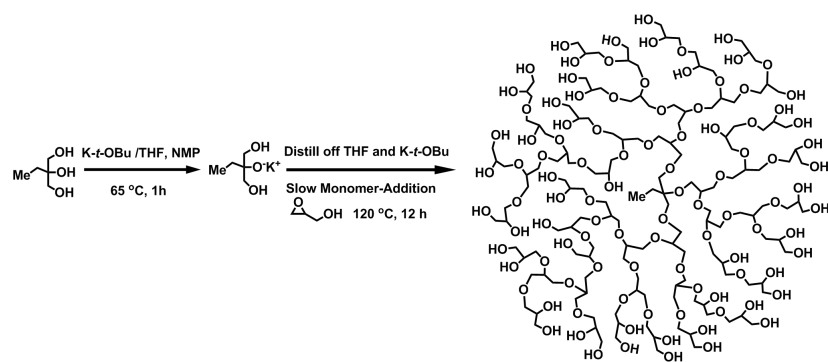


图 1 hPG 的合成线路图

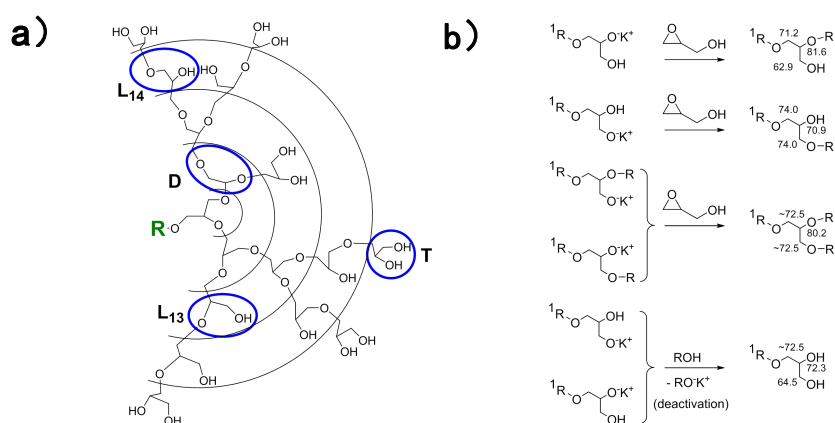
Fig. 1 Synthesis scheme of hPG

表 1. 合成三种不同分子量 hPGs 所需的单体、溶剂及投料量

Table. 1 Monomers and solvent for the synthesis of three different molecule weight hPGs

Sample	n(Glycerol)/ mmol	n(TMP)/ mmol	n(NMP)/ mmol	n(Glycerol): n(TMP): n(NMP)
hPG-1	540	6.75	20	80: 1.00: 2.96
hPG-2	540	5.4	50	100: 1.00: 9.26
hPG-3	540	3.6	100	150: 1.00: 27.78

图 2 为 hPG 的化学结构和支化结构示意图。hPG 的支化结构可通过检测化学位移 60~85 的碳谱信号峰来推断^[32], hPG 的线性 1,3 (L₁₃)、线性 1,4 (L₁₄)、树枝状 (D)、端基(T)在碳谱中的分布如图 2 (b) 所示, 通过计算公式 (1) 和 (2) 准确计算出 hPG 的聚合度 (DB) 和支化度 (DP_n), 进而计算出 hPG 的数均分子量 (M_n)。



L₁₃-Linear1,3; L₁₄-Linear1,4; D-Dendritic; T-Terminal; Concentric Linear-Pseudogenerations; R-Core unit

图 2 hPG 的化学结构 (a) 和支化结构 (b) 示意图

Fig. 2 Schematic diagram of chemical structure (a) and branched structure (b) of hPG

$$DB = \frac{2D}{2D + L_{13} + L_{14}} \quad \text{公式 (1)}$$

$$DP_n = \frac{T + L_{13} + L_{14} + D}{T - D} f_c \quad \text{公式 (2)}$$

公式中, f_c —核心分子的官能度。

2 结果与讨论

2.1 核磁共振分析

hPG-1 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图 3 所示, 其中 4.9 处的峰归属于 hPG 链段中的末端羟基特征峰, 3.4~3.9 处的宽峰归属于 hPG 链段中亚甲基和甲基的特征峰, 1.5 处的峰归属于 hPG 链段中的核心位置 TMP 的亚甲基特征峰, 0.9 处的峰归属于 hPG 链段中的核心位置 TMP 的甲基特征峰。这些结果表明 hPG 是以 TMP 为核心的支化高分子。

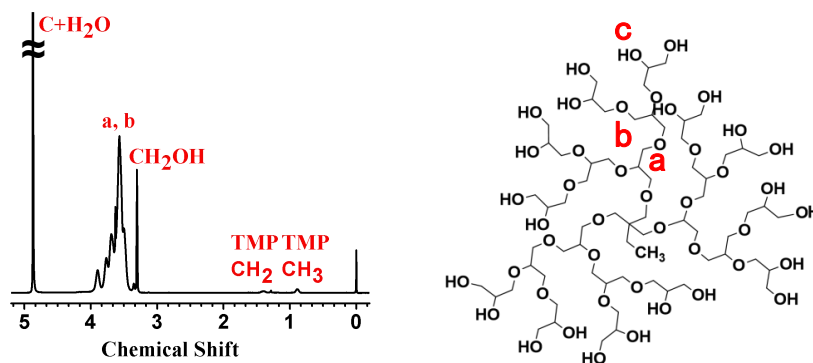


图 3 hPG-1 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of hPG-1

图4为三种不同分子量hPGs的核磁共振反转门去偶碳谱图, 由 $^{13}\text{C-NMR}$ 测试结果计算得出的DB、 DP_n 和 M_n 数据如表2所示, DB、 DP_n 和 M_n 随缩水甘油和TMP的增加而增加, 表明三种不同数均分子量hPG的成功合成。结果表明, hPG的 M_n 随着缩水甘油单体与TMP引发剂的投料摩尔比的增加而增加。在反应体系中, 缩水甘油含量越高, 越多的单体可以参与开环反应, 分子量增加越多; 此外, 在添加无水NMP合成hPG的过程中, NMP可以使引发剂更好地溶解与分散, 起到溶剂钝化效应, 有利于控制阴离子开环聚合反应的速率, 使更多缩水甘油单体快速参与到链增长阶段的反应, 有利于目标产物的 M_n 的快速增加, 这与先前文献报道结果一致^[29]。

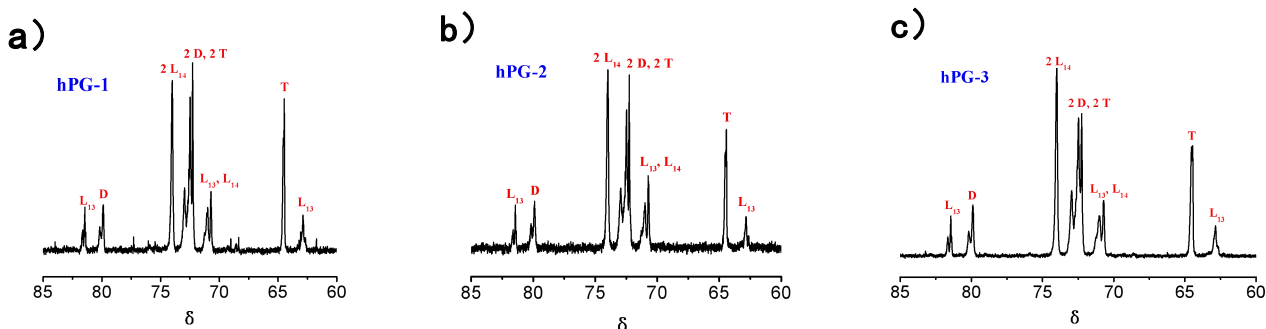


图 4 三种不同分子量 hPGs 的 ^{13}C -NMR 谱图Fig.4 ^{13}C -NMR spectra of three different molecule weight hPGs

2.2 GPC 分析

图 5 为三种不同分子量 hPGs 的 GPC 图谱。表 2 为 GPC 测试数据, 由表 2 可知, GPC 测试结果与核磁计算得出的结果有一些差别, 其主要原因可能是 GPC 测试使用线性聚乙二醇作为标样, 其结构与 hPG 相差较大, 导致测试出的 hPG 分子量存在较大误差。 ^{13}C -NMR 测试的 M_n 相对较为准确, 此文以 ^{13}C -NMR 测试结果为准进行讨论。此外, 由于每个活性阴离子上的单体增长速率几乎相等, 在 hPG 的合成过程中连续缓慢滴加缩水甘油单体, 有利于提升 hPG 的单分散性, 进而降低其分散度。

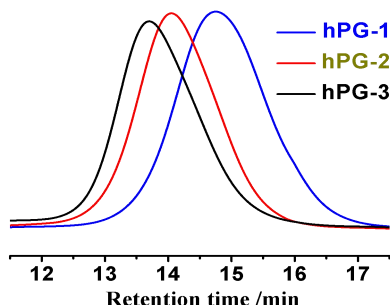


图 5 三种不同分子量 hPGs 的 GPC 谱图

Fig. 5 GPC spectra of three different molecule weight hPGs

表 2 三种不同分子量 hPGs 的结构参数

Table. 2 Structure parameters of three different molecule weight hPGs

Sample	GPC			^{13}C -NMR		
	M_n	M_w	PDI	DB	DP_n	M_n
hPG-1	2000	4200	2.05	0.51	18.75	1509
hPG-2	4800	8700	1.82	0.55	60.00	4566
hPG-3	7400	13600	1.83	0.59	150.00	11235

2.3 FT-IR 分析

图 6 为三种不同分子量 hPGs 的 FT-IR 光谱图。如图所示, 3400 cm^{-1} 处为 hPG 的羟基峰, 1120 cm^{-1} 处为 C-O-C 的不对称伸缩振动峰, 2840 cm^{-1} 处-CH₂为伸缩振动峰, 表明了 hPG 上含有醚键与羟基结构。进一步研究发现, hPG 随着数均分子量的增加, 3400 cm^{-1} 处的羟基峰逐渐增加, 2840 cm^{-1} 处-CH₂的伸缩振动峰逐渐增加, 1120 cm^{-1} 处的 C-O-C 的不对称伸缩振动峰逐渐增加, 表明 hPG 有更高的支化度, 而这样的结果

与 ^{13}C -NMR 的测试结果相佐证。

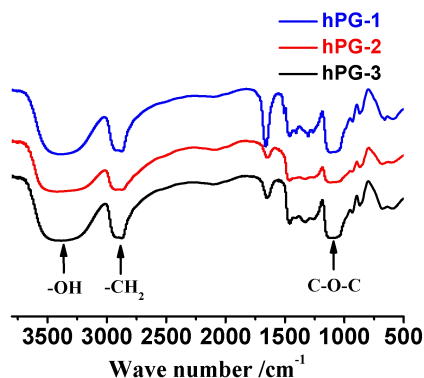


图 6 三种不同分子量 hPGs 的红外光谱图

Fig. 6 FT-IR spectra of three different molecule weight hPGs

2.4 DLS 分析

表 3 为三种不同分子量 hPGs 的 DLS 分析数据。由表 3 可知, hPG 在水中溶解后呈现纳米颗粒的三维结构, 其粒径随着 hPG 的 M_n 增加而增大, 并具有良好的单分散性, 分散指数 (PDI) 均在 0.8 以上, 此外, hPG 的平均 ζ 电位均在 0 mv 左右, 表明 hPG 通过阳离子交换树脂交换后, hPG 水溶液呈现电中性, hPG 不会因为高度支化结构而出现电荷聚集效应。

表 3 三种不同分子量 hPGs 的粒径和 Zeta 电位

Table. 3 Size and Zeta Potential of three different molecule weight hPGs

Sample	Size/ nm	PDI	ζ / mv
hPG-1	3.65	5.97	7.56
hPG-2	0.914	0.932	0.832
hPG-3	0	-1.8	1.9

2.5 热稳定性分析

图 7 (a) 为三种不同分子量 hPGs 的 DSC 图谱。如图 7 (a) 所示, hPG 的 T_g 随着 M_n 的增加而升高。这是因为 hPG 分子链的逐渐增长, 空间位阻效应更加明显, 进而其运动的阻力增加, 其分子链运动所需的能量提升, 故其 T_g 升高。

图 7 (b) 为三种不同分子量 hPGs 的 TGA 图谱。如图 7 (b) 所示, hPG 的 T_g 随着 M_n 的增加而升高, 这也说明随着分子量的增加, hPG 的热稳定性增加。这是因为随着 hPG 分子链的逐渐增长, hPG 的支化度也逐渐增大, 其热稳定性也随之增加; 此外由于 hPG 分子链上存在大量的末端羟基, 分子内除了存在共价

键以外, 又形成了较多氢键, 致使 hPG 的 T_g 升高, hPG 的热分解更困难, hPG 的热稳定性增加。

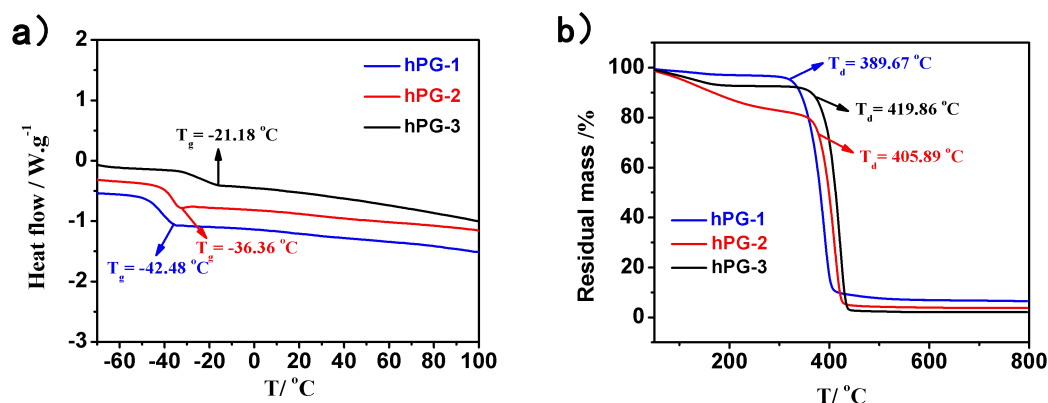


图 7 三种不同分子量 hPGs 的 DSC 和 TGA 谱图

Fig. 7 DSC and TGA spectra of three different molecule weight hPGs

3 结 论

(1) 通过调控反应过程中缩水甘油单体、TMP 引发剂及无水 NMP 的摩尔比例, 成功合成了三种不同分子量的 hPGs (1509 g/mol, 4566 g/mol, 11235 g/mol), hPG 的分子质量随着缩水甘油单体与 TMP 引发剂的投料摩尔比的增加而增加, 其分子量分布 PDI 随着无水 NMP 量的增加略有降低。

(2) hPG 的 DP_n 和 DB 随着缩水甘油单体与 TMP 引发剂的投料摩尔比的增加而增加。此外, 通过 ^{13}C -NMR 测试计算得出的 hPG 数均分子量相比于 GPC 测试结果更为准确。

(3) hPG 水合粒径随着分子质量的增加而增加, 且 hPG 水溶液均呈电中性。

(4) hPG 的玻璃化转变温度 (T_g) 和热降解温度 (T_d) 随着分子量的增加略有增加。

参考文献:

- [1] ZHENG Y, LI S, WENG Z, et al. Advances from synthesis to applications[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(12): 4091-4130.
- [2] WILMS D, STIRIBA S-E, FREY H. From the controlled synthesis of biocompatible polyether polyols to multipurpose applications[J]. Accounts of Chemical Research, 2010, 43(1): 129-141.
- [3] HUANG H, LIU M, JIANG R, et al. Fabrication and characterization of hyperbranched polyglycerol modified carbon nanotubes through the host-guest interactions[J]. Materials for Biological Applications, 2018, 91: 458-465.
- [4] SHENOI RA, CHAFEEVA I, LAI BFL, et al. Bioreducible hyperbranched polyglycerols with disulfide linkages: synthesis and biocompatibility evaluation[J]. Journal of Polymer Science, 2015, 53(18): 2104-2115.
- [5] SHENOI R A, LAI B F L. Synthesis, characterization, and biocompatibility of biodegradable hyperbranched polyglycerols from acid-cleavable ketal group functionalized initiators[J]. Biomacromolecules, 2012, 13(10): 1291-1299.

3018-3030.

- [6] SHENOI R A, NARAYANANNAIR J K, HAMILTON J L, et al. Variation of ketal group structure enables unprecedented control over polymer degradation in solution and within cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(36): 14945-14957.
- [7] SON S, SHIN E, KIM B S. Light-responsive micelles of spiropyran initiated hyperbranched polyglycerol for smart drug delivery[J]. *Biomacromolecules*, 2014, 15(2): 628-634.
- [8] WEN J, WEINHART M, LAI B, et al. Reversible hemostatic properties of sulfobetaine/quaternary ammonium modified hyperbranched polyglycerol[J]. *Biomaterials*, 2016, 86:42-55.
- [9] RADES N, LICHA K, HAAG R. Dendritic polyglycerol sulfate for therapy and diagnostics[J]. *Polymers*, 2018, 10(6): 594-605.
- [10] WEI Q, BECHERER T, MUTIHAC R C, et al. Multivalent anchoring and cross-linking of mussel-inspired antifouling surface coatings[J]. *Biomacromolecules*, 2014, 15(8): 3061-3071.
- [11] WEI Q, ACHAZI K, LIEBE H, et al. Mussel-inspired dendritic polymers as universal multifunctional coatings[J]. *Angewandte Chemie*, 2014, 53(43): 11650-11655.
- [12] WEI Q, BECHERER T, NOESKE P L M, et al. A universal approach to cross linked hierarchical polymer multi layers as stable and highly effective antifouling coatings[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(17): 2688-2693.
- [13] SONG Y, DUAN Y, ZHOU L. Multi-carboxylic magnetic gel from hyperbranched polyglycerol for efficient and selective adsorption of methylene blue and methyl violet dyes[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 529: 139-149.
- [14] YANG X, LI A, WANG W, et al. Synthesis of polyglycerol mediated covalent construction of a core-satellite superparamagnetic mesoporous carbon nanocomposite[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2018, 93(9): 2635-2643.
- [15] SMITH C E, LEE J, SEO Y, et al. Worm-like superparamagnetic nanoparticle clusters for enhanced adhesion and magnetic resonance relaxivity[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(2): 1219-1225.
- [16] MAMINSKI M L, SZYMANSKI R, PARZUCHOWSKI P, et al. Hyperbranched polyglycerols with bisphenol a core as glycerol-derived components of polyurethane wood adhesives[J]. *Bioresources*, 2012, 7(2): 1440-1451.
- [17] WAGENER K, WORM M, PEKTOR S, et al. Comparison of linear and hyperbranched polyether lipids for liposome shielding by F-18-radiolabeling and positron emission tomography[J]. *Biomacromolecules*, 2018, 19(7): 2506-2516.
- [18] LIU Z, AN X, DONG C, et al. Modification of thin film composite polyamide membranes with 3D hyperbranched polyglycerol for simultaneous improvement in their antifouling properties[J]. *Journal of Materials*

Chemistry A, 2017, 5(44): 23190-23197.

[19] ZHAO Y H, ZHU B K, MA X T, et al. Porous membranes modified by hyperbranched polymers-preparation and characterization of PVDF membrane using hyperbranched polyglycerol as additive[J]. Journal of Membrane Science, 2007, 290(1-2): 222-229.

[20] LI X, CAI T, CHEN C, et al. Negatively charged hyperbranched polyglycerol grafted membranes for osmotic power generation from municipal wastewater[J]. Water research, 2016, 89: 50-58.

[21] UTRATA WESOLEK A, WALACH W, BOCHENEK M, et al. Branched polyglycidol and its derivatives grafted-from poly(ethylene terephthalate) and silica as surfaces that reduce protein fouling[J]. European Polymer Journal, 2018, 105: 313-322.

[22] ALEXANDER SUNDER, RALF HANSELMANN, HOLGER FREY, et al. Controlled synthesis of hyperbranched polyglycerols by ring-opening multibranching polymerization[J]. Macromolecules, 1999, 32: 4240-4246.

[23] PAULUS F, WEISS MER, STEINHILBER D, et al. Anionic ring-opening polymerization simulations for hyperbranched polyglycerols with defined molecular weights[J]. Macromolecules, 2013, 46(21):8458-8466.

[24] SEIWERT J, HERZBERGER J, LEIBIG D, et al. Thioether-bearing hyperbranched polyether polyols with methionine-like side-chains[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2017, 38(1):740-752.

[25] MOHAMMADIFAR E, BODAGHI A, DADKHAHTEHRANI A, et al. Green synthesis of hyperbranched polyglycerol at room temperature[J]. Acs Macro Letters, 2017, 6(1): 35-40.

[26] WU P, FDLDMAN A K, NUGENT A K, et al. Efficiency and fidelity in a click-chemistry route to triazole dendrimers by the copper(i)-catalyzed ligation of azides and alkynes[J]. Angewandte Chemie, 2004, 43(30): 3928-3932.

[27] MA X, TANG J, SHEN Y, et al. Facile synthesis of polyester dendrimers from sequential click coupling of asymmetrical monomers[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(41): 14795-14803.

[28] ROSSOW T, HEYMAN J A, EHRLICHER A J, et al. Controlled synthesis of cell-laden microgels by radical-free gelation in droplet microfluidics[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(10): 4983-4989.

[29] SCHÜLL C, WILMS D, FREY H. Nonlinear macromolecules by ring-opening polymerization[M]. Amsterdam, 2012, 571-596.

[30] WILMS D, WURM F, NIEBERLE J, et al. Hyperbranched polyglycerols with elevated molecular weights[J]. Macromolecules, 2009, 42(9):3230-3236.

[31] YAN D, GAO C, FREY. Promising dendritic materials: an introduction to hyperbranched polymers[M]. John

Wiley & Sons, 2011, 8: 847-861.

[32] RAJESH K K, EDWARD B M, SAWAS G H, et al. Synthesis, characterization and viscoelastic properties of high molecular weight hyperbranched polyglycerols[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(22): 7708-7717.