

骨架可水解的具核超支化聚缩醛的合成与表征*

卢毅¹ 金玉存¹ 曹墨源¹ 於麟¹ 熊哈¹ 王利群^{2**} 蒋宏亮²

(浙江大学¹ 高分子系² 教育部高分子合成与功能构造重点实验室 杭州 310027)

摘要 通过 AB₂型聚合单体 4-(2-羟基乙氧基)苯甲醛二甲缩醛与 B₂型核分子苯甲醛二甲缩醛的缩醛转移聚合反应,反应过程中不断排出低沸点的醇,合成了具核、骨架可水解的超支化聚缩醛(HBPAs)。实验表明,HBPAs的分子量,多分散性和聚合度随着核比例的改变发生明显的变化。增加核比例,聚合物的分子量,多分散性和聚合度均降低。HBPAs在弱酸性条件下,骨架发生水解,生成4-(2-羟基乙氧基)-苯甲醛。研究发现,核比例对于聚合物降解速率有明显的影响,增加核比例,聚合物的降解速率加快。这表明,通过加入核分子,可以在一定程度上调控超支化聚缩醛的结构与性能。

关键词 缩醛转移聚合,超支化聚缩醛,骨架可水解

近些年来,pH敏感性超支化聚合物受到了越来越多的关注。将超支化聚合物独特的结构特性和pH敏感性结合在一起,能极大地拓展这类大分子在诸如药物传输、分离过程和纳米尺度催化剂载体等方面的应用^[1-7]。有两种方式可赋予超支化聚合物pH敏感性:一是引入可离子化的基团,如羧基、氨基、吡啶基等,当介质pH改变时,上述基团质子化或去质子化,导致聚合物的亲疏水性发生变化,从而表现出对环境pH改变的响应性^[8-13];另一种是引入不稳定的化学键,如缩醛(酮)键、脲键、原酸酯键等等,在一定pH下,化学键发生断裂,脱除特定的片段,从而改变聚合物的亲疏水性,同样也可获得pH响应性^[14-17]。在第二类pH响应超支化聚合物中,基于缩醛键的超支化聚合物具有如下优点^[18]:合成条件温和,结构较明确;可在弱酸性条件下水解,是一种潜在的肿瘤微酸环境响应型抗肿瘤药物输送载体。然而,通过传统的缩醛反应,构建基于缩醛键的超支化聚合物,目前仍存在以下问题:由于大部分这类反应都在溶液中进行,且反应程度受到体系中水的影响,因此需要严格控制反应体系的含水量;此外,起始物结构显著影响反应速度,如酚羟基发生缩合反应的效率很高,而醇羟基效率很低等^[19]。相比于传统的溶液缩醛反应,缩醛转移反应是本体反应,在熔融状态进行,通过不断地移除体系中

低沸点醇,可使反应趋向完全。

目前,基于缩醛键的超支化聚合物主要是将缩醛基团用于超支化聚合物的末端改性或者骨架交联^[16,20],很少有研究者将缩醛基团用于超支化聚合物骨架的构建。Lemcoff等利用缩醛转移反应成功地合成了超支化聚缩醛^[18],但在其工作中,缩醛键并未用于构建分支点。缩醛反应本身就是一个分支化反应,可以用于构建超支化分子的分支点,缩醛分支点的水解可以导致整个超支化聚合物的崩解,由于超支化分子具有数目庞大的分支点,从而使超支化聚合物比线性聚合物对于pH刺激更加敏感。Chatterjee等以缩醛键作为分支点构建了一类超支化聚缩醛分子,并研究了单体结构对于超支化聚合物性质的影响^[21]。

超支化聚合物的黏度、溶解性、对刺激响应等性质,不仅受到单体结构的影响,更受到聚合物分子量,多分散性和支化度的影响。相比于树形分子,超支化聚合物的分子量和分子量分布难以控制。Roy等通过加入可参与反应的核,在一定程度上实现了超支化聚合物分子量和多分散性的调控^[22]。本文研究了一种具核、骨架可水解的超支化聚缩醛,以樟脑吡啶磺酸盐(PCS)为弱酸性催化剂^[23],通过AB₂型聚合单体4-(2-羟基乙氧基)苯甲醛二甲缩醛和B₂型核分子苯甲醛二甲缩醛间的缩醛转移反应,得到了目标超支化聚缩醛。通

* 2012-09-25 收稿,2012-11-01 修稿;国家自然科学基金(基金号 21074112)资助项目。

** 通讯联系人,E-mail:lqwang@zju.edu.cn

过改变核分子的投料比,得到了不同分子量和多分散性的聚合物,表征了合成的超支化聚合物的分子结构,并研究了聚合物的水解性质.

1 实验部分

1.1 试剂

4-(2-羟基乙氧基)苯甲醛,东京化成工业株式会社,直接使用. 三甲酸原甲酯、(±)-樟脑-10-磺酸、蒙脱土 K10 和苯甲醛二甲缩醛,阿尔法爱莎. 聚合催化剂 PCS 按照 Behera 等^[23]提出的方法自制. 其它有机溶剂和试剂,阿尔法爱莎,使用前按照标准程序进行预处理.

1.2 仪器

核磁共振氢谱(¹H-NMR)为 Bruker 500 型核磁仪(CDCl₃为溶剂,TMS 为内标). 聚合物的分子量和多分散性采用 Waters 1515 型 GPC 测量(流动相为 THF,流速 1.0 mL/min,单分散 PS 为标样). HPLC 为 FL2200P 高效液相色谱仪(浙江福立分析仪器公司制造,流动相为甲醇-水,采用紫外-可见光检测器).

1.3 聚合单体的合成

取 5.0 g 4-(2-羟基乙氧基)苯甲醛,30 mL 三甲酸原甲酯,催化剂量的蒙脱土 K10 溶于 100 mL 无水甲醇中,100℃ 下回流反应 24 h. 然后,加入少量的 NaHCO₃ 终止反应,室温下快速搅拌 30 min,过滤除去不溶物,滤液用旋转蒸发仪去除溶剂,得到粗产物. 粗产物为亮棕色黏稠状液体,使用硅胶层析柱进一步纯化产物(淋洗剂为乙酸乙酯/正己烷,比例为 3:7). 得到 3.3 g 终产物,产率为 78%. 核磁峰归属(500 MHz, CDCl₃, TMS, δ): 7.37 (d, 2H, Ar-H' s), 6.91 (d, 2 H, Ar-H' s), 5.35 (s, 1 H, ArCH(OCH₃)₂)

1.4 具核、超支化聚缩醛的合成

取 2.0 g 单体、0.08 g PCS(摩尔分数为 2%) 和 0.045 g 苯甲醛二甲缩醛置于 10 mL 反应管中,在干燥 Ar 气氛中,室温搅拌 15 min,升温至 70℃,继续搅拌 15 min,使反应物充分混合,升温至 110℃,预聚合 1 h. 然后,在 Ar 气氛下,将反应管冷却至室温. 在减压(真空度为 0.01 MPa)条件下,升温至 110℃,聚合反应 1 h. 此后,将反应管冷却至室温,用 THF 溶解反应管中的聚合物,加入少量 NaHCO₃ 粉末终止聚合反应,继续搅拌 30 min. 过滤除去不溶物,浓缩滤液,在含有少量三乙胺的无水甲醇中沉淀得到聚合物. 重复上述溶解-

沉淀操作提纯聚合物. 得到亮黄色、橡胶状的固体,产量 1.35 g,产率 66%. 其它不同核比例的超支化聚缩醛均按照同样的方法制备.

1.5 聚合物的降解

取 10 mg 聚合物溶解于 2 mL DMF 中,倒入截断分子量为 3500 的透析袋中透析,透析液为醋酸缓冲溶液(pH = 5.0, 0.1 mol/L)和 PBS 缓冲溶液(pH = 7.4, 0.1 mol/L). 透析体系放置于 37℃ 恒温振荡箱中,固定间隔吸取 1 mL 透析外液,加入 0.15 mL NaOH 溶液(0.1 mol/L)以终止水解反应. 每次吸取外液后,补加 1 mL 新鲜缓冲液以维持透析外液的总体积. 用微量进样器吸取 20 μL 中和后的溶液,用 HPLC 检测水解产物 4-(2-羟基乙氧基)苯甲醛对应峰的面积,利用标准曲线法计算水解程度. 检测条件为:紫外-可见检测器,流动相为甲醇和水的混合溶剂,体积比甲醇:水 = 3:7.

研究聚合物在氯仿中的降解性质时,取 10 mg 聚合物置于核磁管中,加入 600 μL 氘代氯仿溶解聚合物,测定起始状态的核磁共振氢谱(¹H-NMR),然后加入 5 μL 氘代三氟乙酸引发降解,固定间隔测定反应体系的核磁共振氢谱(¹H-NMR). 通过醛基对应核磁峰(δ = 9.87)的相对强度,计算聚合物的降解程度.

2 结果与讨论

2.1 聚合物合成与结构的表征

图 1 是具核、超支化聚缩醛的合成路线. 首先,在弱酸性催化剂蒙脱土 K10 的催化下,4-(2-羟基乙氧基)苯甲醛与原甲酸三甲酯反应,生成单体 4-(2-羟基乙氧基)苯甲醛二甲缩醛,然后,单体与不同比例的核分子(苯甲醛二甲缩醛)通过缩醛转移聚合反应,得到一系列具核、超支化聚缩醛. 缩醛转移聚合反应的原理是羟基与缩醛中的醚键进行交换,交换后会生成 2 种反应程度的产物,一种是缩醛的 2 个醚键均被羟基替换,即图 1 中所示的分支部分(dendritic);另一种是缩醛的 2 个醚键只有羟基替换,即图 1 中所示的线性部分(linear). 此外,由于单体有 1 个羟基和 2 个醚键,在转移过程中,羟基的消耗速度会远远高于醚键,结果显示在反应趋于平衡后,体系中存在大量的未参与反应的缩醛,即图 1 中显示的末端部分(terminal).

如图 2 所示,在单体的核磁共振氢谱中,缩醛

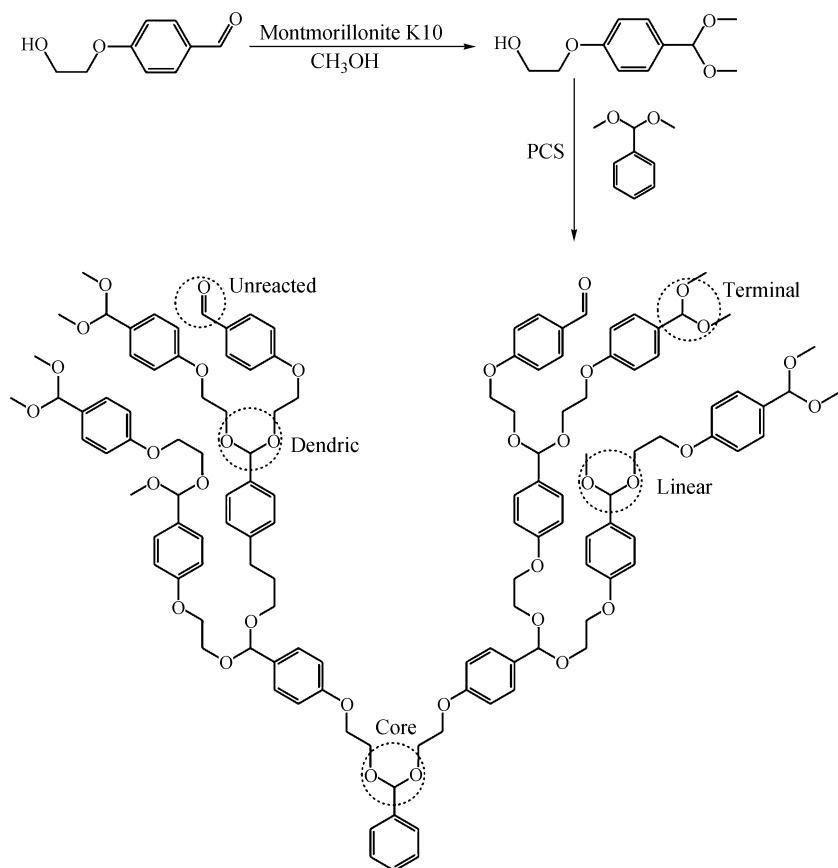
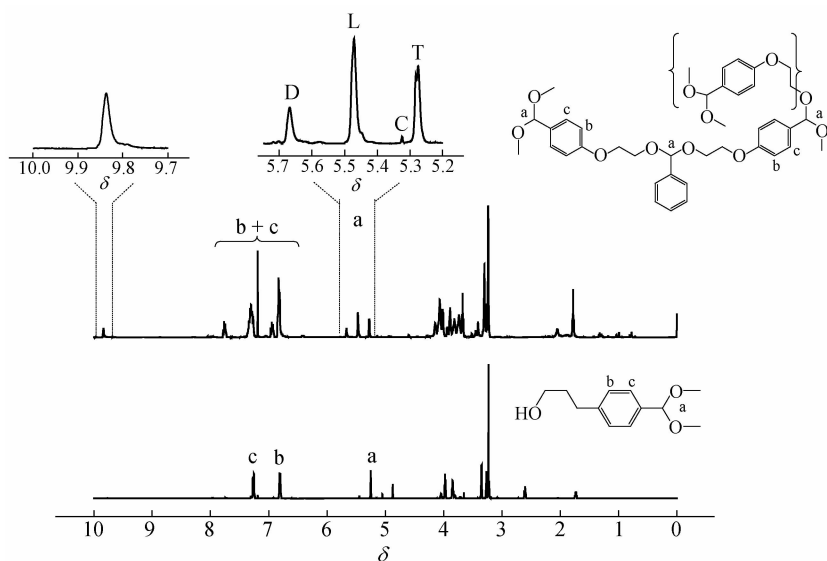


Fig. 1 Synthetic route of HBPA with core

Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of monomer and HBPA with core feed ratio of 1:45

对应的核磁峰 ($\delta = 5.26$) 是一个单峰, 说明单体中只存在一种化学环境的缩醛; 然而聚合反应后, 在 $\delta = 5.1$ 到 $\delta = 5.7$ 的范围内, 出现了 4 个单峰. 按照之前的分析, 这 4 个单峰分别代表了 4 种不同化学环境的缩醛: 分支部分的缩醛键 ($\delta = 5.67$,

D 峰), 线性部分的缩醛键 ($\delta = 5.47$, L 峰), 末端部分的缩醛键 ($\delta = 5.26$, T 峰), 核部分的缩醛键 ($\delta = 5.33$, C 峰). 可以观察到, $\delta = 5.26$ 的单峰在聚合前后, 相对强度发生了明显的变化 (均以峰 b 的强度为参考), 这证明了聚合过程中, 末端部分

的缩醛键通过缩醛转移反应,生成了另外 2 种部分的缩醛.此外,聚合反应后,在化学位移 $\delta = 9.8$ 处出现了一个单峰,这是残余的醛基,表明在聚合过程中,部分缩醛键发生了水解.这种现象可能是痕量水蒸气进入了体系,由于缩醛转移反应和水解反应均可在弱酸性条件下进行,导致聚合过程中,部分缩醛键发生了水解.

在图 3 中,从 3 条谱线中均能观察到所有的缩醛峰,在 HBPA-1 和 HBPA-2 的谱线中,还能观察到化学位移 $\delta = 5.33$ 的弱峰,而在 HBPA-0 的谱线中观察不到这个峰,表明在该次反应体系中,核分子也参与了缩醛转移反应.此外,化学位移 $\delta = 5.67$ 的峰,相对强度自下而上发生了明显的降低,这表明,聚合物中分支部分缩醛的比例在降低.

Table 1 The percentage of core part, dendritic part, linear part and terminal part in the hyperbranched polymers

Polymer ^a	Core (%)	Dendritic (%)	Linear (%)	Terminal (%)
HBPA-0		17.8	47.7	34.5
HBPA-1	1.3	15.8	48.9	34.0
HBPA-2	3.3	8.9	52.8	35.0

^aHBPA-0: without a core; HBPA-1: core feed ratio of 1:45; HBPA-2: core feed ratio of 1:20

通过计算 4 种单峰的相对强度,可以得到表 1 中数据.从表 1 中可见核部分、分支部分、线性部分和末端部分比例的详细变化情况.核投料比影响着分支部分、线性部分的比例随着核投料比的升高,分支部分比例降低,线性部分比例升高.

超支化聚缩醛结构的表征结果总结在表 2,实测比例由核磁共振氢谱得到,核投料比和实测比例间的差异可能来源于提纯操作中,低聚物溶解在沉淀剂中而损失.随着聚合物分子量的降低,

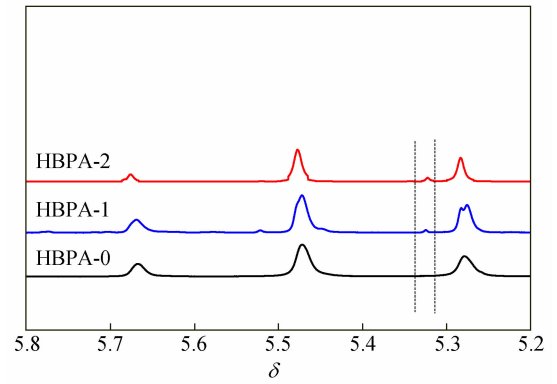


Fig. 3 Comparing of ¹H-NMR spectra ($\delta = 5.2 \sim 5.8$) for samples of different core ratios

HBPA-0: without a core, HBPA-1: core feed ratio of 1:45, HBPA-2: core feed ratio of 1:20

这种差异越来越明显,因为低分子量的聚合物更易溶解于沉淀剂中.值得指出的是,GPC 得到的分子量低于通过核磁共振氢谱计算得到的分子量.这是由于超支化聚合物独特性质所致:超支化聚合物有大量的分支点,这使超支化聚合物的链段运动比线性聚合物受到更多的限制,导致聚合物的排阻体积变小,GPC 测试方法会低估超支化聚合物的分子量.随着核比例的增加,分子量降低,意味着分支点数量的减少,超支化聚合物的性质越来越趋向于线性聚合物.因此,通过 GPC 得到的分子量越来越与通过核磁共振氢谱计算得到的分子量接近,甚至低于核磁共振氢谱计算得到的分子量.对于超支化聚合物,支化度用于宏观上反映超支化聚合物的结构,支化度 = (分支部分比例 + 末端部分比例 + 核部分比例) / (分支部分比例 + 末端部分比例 + 线性部分比例 + 核部分比例).分支点数目降低,分支部分比例也会降低,相应的线性部分比例上升,导致聚合物的支化度也降低.

Table 2 Characterization of the structure for three different hyperbranched polyacetals

Polymer ^a	Feed ratio	Real ratio	M_n (NMR)	M_n (GPC)	PDI	DB (%)	Yield (%)
HBPA-0	0	0	—	6746	2.77	52.6	70
HBPA-1	1:45	1:53	11929	6334	2.43	50.4	66
HBPA-2	1:20	1:31	4838	4576	2.12	43.7	54

^aHBPA-0: without a core; HBPA-1: core feed ratio of 1:45; HBPA-2: core feed ratio of 1:20

如前所述,加入核分子可以在一定程度上控制聚合物的分子量和多分散性,因为如果没有加入核分子,体系中仅存在单体自身的缩醛转移反应,当反应达到平衡时,体系中肯定存在未反应的

羟基,这些羟基会随机与结构中的缩醛进行缩醛转移反应,这种随机的转移会导致聚合物结构的混乱,即增加了聚合物的多分散性.加入核分子后,相比于低聚物,核分子的反应位阻更小,更易

于和未反应的羟基进行缩醛转移,此时,核分子扮演了捕捉剂的角色,捕捉体系内未反应的羟基,降低了随机缩醛转移的可能性,使得聚合物的结构更加规整,即降低了多分散性.但是,引入核分子也有双重作用,核分子和低聚物都能与单体进行缩醛转移反应,但是,只有低聚物和单体间的缩醛转移反应才是链增长反应,核分子与单体的反应使链增长位点减少,此时,核分子扮演了终止剂的角色,抑制了链增长反应,使得聚合物中线性部分比例增高.

上述两种影响是同时存在的,其共同作用的结果如表 1 和表 2 所示,随着核比例的增加,线性部分的比例在升高,而支化度、分子量、多分散性均在降低,这与之前的预计是完全吻合的,说明通过引入核分子,可以在一定程度上调节聚合物的分子量,多分散性.

2.2 超支化聚合物 pH 敏感性的研究

超支化聚合物的水解性能如图 4 至图 6 所示(插图中显示的 HPLC 实时监测的结果),由于聚合物疏水性较强,在水溶液中以沉淀形式存在,不易发生水解.故先聚合物溶解于 DMF 溶剂中,再通过透析的方法研究其水解性质.聚合物在缓冲液中很难溶解,而水解产物可完全溶于缓冲溶液,加上透析袋的截留作用,未水解的聚合物主要存在于透析袋中,而水解产物大量存在于透析外液.从 HPLC 谱线上也可以看出,整个水解过程中,透析外液所含物质较为单一,主要为水解产物,即保留时间为 8 min 的不断增大的峰.利用事先绘制的标准曲线,将峰面积换算成相应浓度,可计算得到每一时刻,透析外液中水解产物的含量,进而绘制水解曲线.对于这 3 种不同核投料比的超支化聚合物,均能观察到水解的诱导期,在此期间,水解速度很缓慢,此后,水解速率加快并最终达到平台.诱导期的出现是因为聚合物的亲水性较差,溶液中的氢离子需要一段时间才能进入聚合物内部的反应位点.当诱导期结束后,超支化聚合物骨架中大量的分支点使得水解反应在多个位点同时进行,因此,水解速率明显加快.

如图 7 所示,随着核比例的增加,水解的诱导期明显缩短,更快地进入加速期.这是因为核比例的增加导致多分散性降低,即聚合物的结构规整度增加,氢离子更容易到达聚合物内部的反应位点.表明,通过引入核分子,可以在一定程度上

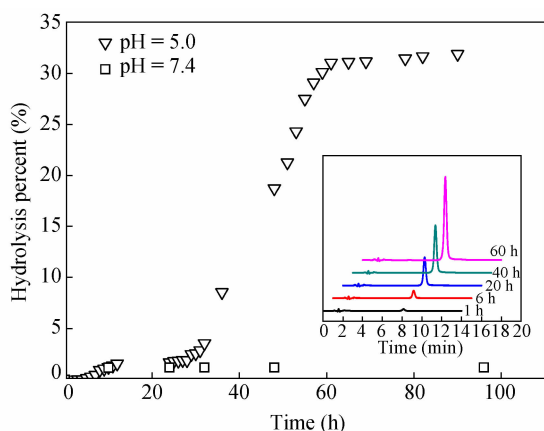


Fig. 4 The hydrolysis curves of HBPA-0 (no core) under pH = 5.0 and pH = 7.4

The inset image shows the variation of peak areas in HPLC measurements during the hydrolysis process.

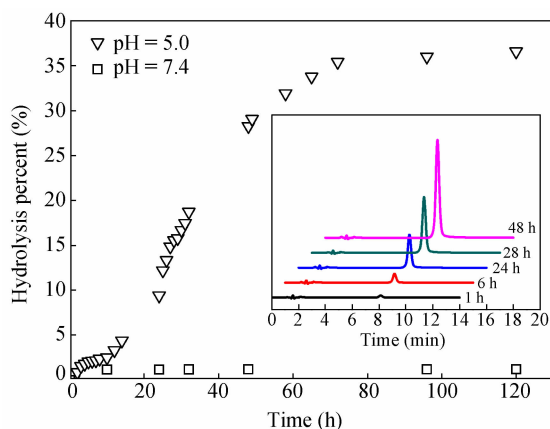


Fig. 5 The hydrolysis curves of HBPA-1 (core feed ratio 1:45) under pH = 5.0 and pH = 7.4

The inset image shows the variation of peak areas in HPLC measurements during the hydrolysis process.

调节水解速率.此外,在 pH = 5.0 的条件下,水解程度低于 50%,部分源于聚合物强烈的疏水性,而在透析过程中产生沉淀,这种不易水解的特性也可以用作聚合物降解过程的调控.

若在有机溶剂中进行超支化聚合物的降解,可以观察到不同的现象.如图 8 所示,此时,超支化聚合物降解的诱导期几乎消失.这是由于聚合物可以很好地溶解在有机溶剂中,酸性物质可快速进入聚合物内部的反应位点.同时,由于聚合物在有机溶剂中良好的溶解性,降解进行的程度也明显提高,几乎趋于完全. HBPA-2 的分支点比 HBPA-0 和 HBPA-1 少,因此,其达到降解平台的速度更快.

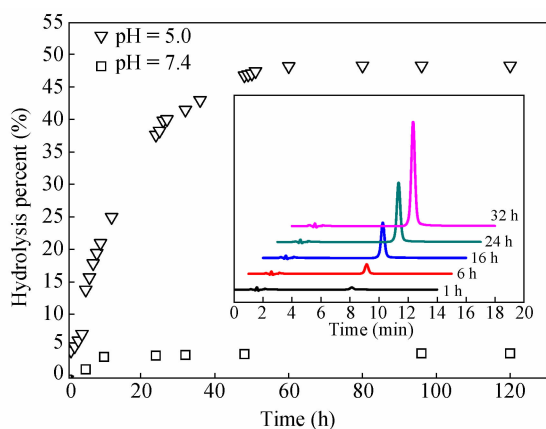


Fig. 6 The hydrolysis curves of HBPA-2 (core feed ratio 1:20) under pH = 5.0 and pH = 7.4

The inset image shows the variation of peak areas in HPLC measurements during the hydrolysis process.

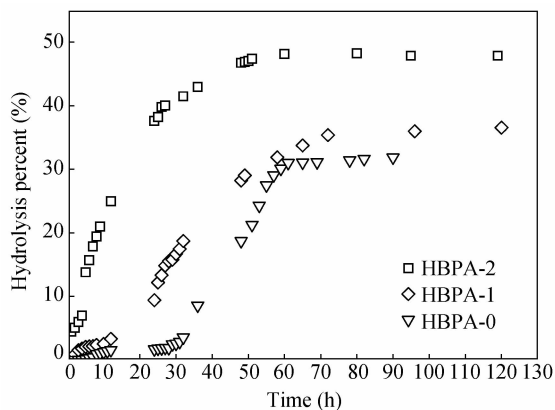


Fig. 7 The hydrolysis curves of the three HBPA's under pH = 5.0
HBPA-0: without a core, HBPA-1: core feed ratio of 1:45, HBPA-2: core feed ratio of 1:20

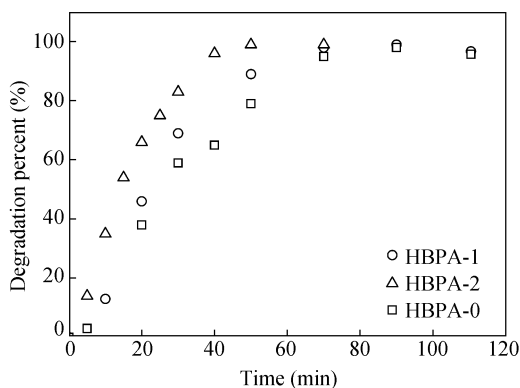


Fig. 8 The degradation curves of the three HBPA's in $CDCl_3$ with a trace amount of Trifluoroacetic acid-d

HBPA-0: without a core, HBPA-1: core feed ratio of 1:45, HBPA-2: core feed ratio of 1:20

3 结论

通过 AB_2 型聚合单体与 B_2 型核分子间的缩醛转移聚合反应,合成了具核、骨架可水解的超支化聚缩醛.核投料比影响着聚缩醛的分子量、多分散性和降解特性,核比例越高,分子量、多分散性和支化度越低.在弱酸性条件下,这类聚缩醛的骨架能够断裂,生成降解产物 4-(2-羟基乙氧基)苯甲醛,引入核分子,有利于调节聚缩醛的降解速率.本文研究的超支化聚缩醛合成路线简单,超支化聚合物的降解速率可控性强,表现典型的弱酸性环境下的降解响应性,是一种潜在的肿瘤微酸环境响应型抗肿瘤药物输送载体.

REFERENCES

- Feng X, Taton D, Borsali R, Chaikof E L, Gnanou Y. *J Amer Chem Soc*, 2006, 128 (35) : 11551 ~ 11562
- Chen W, Meng F, Li F, Ji S, Zhong Z. *Biomacromolecules*, 2009, 10 (7) : 1727 ~ 1735
- Jones M, Ranger M, Leroux J. *Bioconj Chem*, 2003, 14 (4) : 774 ~ 781
- Kojima C, Yoshimura K, Harada A, Sakanishi Y, Kono K. *Bioconj Chem*, 2009, 20 (5) : 1054 ~ 1057
- Zhang Jie (张杰), Hu Chunpu (胡春圃). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2009, (9) : 867 ~ 873
- Chen Wenqiu (陈文求), Chen Chuan (陈川), Yan Shanyin (颜善银), Yang Xiaojin (杨小进), Yi Changfeng (易昌凤). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2010, (11) : 1313 ~ 1319
- Du Juan (杜娟), Zhou Yongfeng (周永丰), Yan Deyue (颜德岳). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2010, (3) : 255 ~ 267
- Gillies E R, Jonsson T B, Fréchet J M J. *J American Chem Soc*, 2004, 126 (38) : 11936 ~ 11943
- Guo Z, Zhang Y, Huang W, Zhou Y, Yan D. *Macromole Rapid Comm*, 2008, 29 (21) : 1746 ~ 1751
- Lee S, Saito K, Lee H, Lee M J, Shibasaki Y, Oishi Y, Kim B. *Biomacromolecules*, 2012, 13 (4) : 1190 ~ 1196
- Böhm I, Ritter H. *Macromole Chem and Phys*, 2011, 212 (10) : 1080 ~ 1085
- Liu Y, Liu X, Liu H, Cheng F, Chen Y. *Macromole Res*, 2012, 20 (6) : 578 ~ 584
- Zhou Y, Yan D. *Chem Comm*, 2009, (10) : 1172 ~ 1188
- Konkolewicz D, Monteiro M J, Perrier S B. *Macromolecules*, 2011, 44 (18) : 7067 ~ 7087

- 15 Wang Q, Zhu L, Li G, Tu C, Pang Y, Jin C, Zhu B, Zhu X, Liu Y. *Macromol Biosci*, 2011, 11(11): 1553 ~ 1562
- 16 Haag R. *Angew Chem Intern Ed*, 2004, 43(3): 278 ~ 282
- 17 Wu D, Liu Y, He C. *Macromolecules*, 2007, 41(1): 18 ~ 20
- 18 Lemcoff N G, Fuchs B. *Organic Lett*, 2002, 4(5): 731 ~ 734
- 19 Jayakannan M, Ramakrishnan S. *Macromole Chem Phys*, 2000, 201(7): 759 ~ 767
- 20 Zhu B, Wei X, Xiao L, Xu Y, Geckeler K E. *Polym Inter*, 2006, 55(1): 63 ~ 70
- 21 Chatterjee S, Ramakrishnan S. *Macromolecules*, 2011, 44(12): 4658 ~ 4664
- 22 Roy R K, Ramakrishnan S. *Macromolecules*, 2011, 44(21): 8398 ~ 8406
- 23 Behera G Ch, Ramakrishnan S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2004, 42(1): 102 ~ 111

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CORE-CONTAINING HYPERBRANCHED POLYACETALS WITH HYDROLYSABLE BACKBONE

Yi Lu¹, Yu-cun Jin¹, Mo-yuan Cao¹, Lin Yu¹, Han Xiong¹, Li-qun Wang², Hong-liang Jiang²

(¹Department of Polymer Science and Engineering,

²MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Core-containing backbone hydrolysable hyperbranched polyacetals (HBPA)s were synthesized *via* the transacetalization polymerization process between a AB₂ type monomer (2-(4-(dimethoxymethyl)-phenoxy)ethanol) and a B₂ type core (benzaldehyde dimethyl acetal). By continuously removing the alcohol with lower boiling point, the reaction moves toward the direction of polymerization. The molecular weight and polydispersity could be modulated by varying the core feed ratio. Higher core feed ratio led to lower molecular weight and polydispersity. Under weak acidic conditions, the backbone of the polymer broke down and yielded 4-(2-hydroxyethoxy)-benzaldehyde as the final degradation product. The experiments showed that their hydrolysis rates were also obviously affected by the core content in the hyperbranched polyacetals. Increasing core feed ratio can accelerate the hydrolysis rate. By introducing core molecules, the structure and properties of hyperbranched polyacetals can be controlled to a certain extent.

Keywords Transacetalization polymerization, Hyperbranched polyacetals, Hydrolysable backbone