

超支化聚合物的合成及应用研究进展

秦笑梅 陈亚培

(郑州轻工业大学材料与化学工程学院, 郑州 450002)

摘 要 超支化聚合物是一类高度支化的三维大分子,因其独特的物理性质、化学特性及潜在的应用价值受到广泛关注。综述了超支化聚合物的主要合成方法如单-单体法(SMM)、双单体法(DMM)和其他合成方法,并阐述了超支化聚合物在金属纳米粒子稳定剂、涂料、药物载体、环境修复和石油开采等领域的应用,最后对超支化聚合物在今后的研究方向进行了分析和展望。

关键词 超支化聚合物,合成,应用

中图分类号 O632

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2020)07-0006-05

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.002

Research progress on synthesis and application of hyperbranched polymer

Qin Xiaomei Chen Yapei

(Department of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry,
Zhengzhou 450002)

Abstract Hyperbranched polymers are highly branched three-dimensional macromolecules which have been attracting extensive attention due to their unique physical and chemical properties. The main methods for synthesis of hyperbranched polymers including single-monomer methodology (SMM), double-monomer methodology (DMM), and some other methodologies were summarized. Hyperbranched polymers have been widely applied on various fields such as stabilizer of metal nanoparticles, coatings, drug delivery, environmental remediation, and oil exploration. Finally, the research direction of hyperbranched polymers in the future was also analyzed and prospected.

Key words hyperbranched polymer, synthesis, application

超支化聚合物的概念自 1952 年由 Flory^[1]提出后,在分子领域得到迅速发展。与传统的线性聚合物相比,超支化聚合物支化点多,分子链不易缠结,黏度不随着分子量的增加而改变,且具有丰富的末端官能团,易对其进行修饰改性,有利于合成多样的功能性材料^[2-3]。与树状聚合物相比,超支化聚合物合成简单,通常采用一步法合成,不需进行多步反应,且没有纯度要求,在工业生产中具有更好的应用前景^[4]。

超支化聚合物具有独特的分子支化结构,是由一个中心核和逐渐伸展的支化单体(AB_x)组成的,呈三维球状立体结构^[5],含有丰富的末端官能团^[6]。因其良好的溶解性、低黏度、易修饰等独特的物理和化学特性^[7],使得超支化聚合物在金属纳米粒子稳定剂、涂料、药物载体、环境修复和石油开采等领域展现出广阔的应用前景。

1 超支化聚合物的合成

1.1 单-单体方法(SMM)

根据反应机理的不同,SMM 又可分为 AB_x 型单体缩聚、自缩合乙烯基聚合(SCVP)、开环聚合和质子转移聚合 4 种工艺。

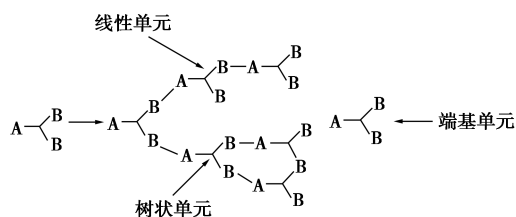
1.1.1 AB_x 型单体缩聚

Flory 在 20 世纪 50 年代最先提出 AB_x 型单体可通过自缩聚合制备可溶性和高度支化的物质之后, Kim 等^[8]在 1987 年采用 AB₂ 单体缩聚法成功制备出聚苯醚。

AB_x 型单体缩聚的特点是:(1)官能团 A 和 B 可活化;(2)A 和 B 活化以后自身之间不反应,但相互之间反应;(3)A 和 B 的活性并不会随着反应的进行而有所变化;(4)环化反应不会在分子内部发生,其反应机理如图 1 所示。

基金项目:国家自然科学基金(21603193);河南省科技攻关计划项目(172102210546);郑州轻工业学院博士启动基金项目(2015BSJJ045)

作者简介:秦笑梅(1991-),女,博士,讲师,硕士研究生导师,主要从事纳米流体研究。

图1 AB_x型单体缩聚聚合机理

Testud 等^[9]以向日葵、蓖麻油和菜籽油作为原料,利用环氧化,开环合成具有甲酯和醇官能团的 AB₂ 和 AB₃ 型单体;通过单体缩聚和酯交换反应制备的超支化聚酯,在 300℃ 以上仍具有较好的稳定性。钱凯等^[10]在甲醇溶液中,以二乙烯三胺和丙烯酸甲酯进行 AB_x 型单体缩聚,并利用丙烯酸钠对产物进行端氨基改性,合成具有阻垢性能的超支化聚合物 HBP-COOH。Wang 等^[5]以苯-1,2,4-三羧酸-1,2-酐(BTAA)中高活性的酸酐基团和乙醇胺(EMA)氨基反应生成含有 2 个羧基和 1 个羟基的 AB₂ 中间体,再通过缩聚反应得到超支化聚酯酰胺,其性质与聚碳酸酯(PC)相似,可以在 PC 塑料的加工中作为加工助剂。

AB_x 型单体缩聚法制备的聚合物具有分散性,不能严格控制分子质量,且用于反应的 AB_x 型单体制备复杂。但由于缩聚法合成简单,合成的聚合物能够保持树形分子的物理和化学特性,其仍然是合成超支化聚合物的重要方法。

1.1.2 SCVP 法

SCVP 法由 Fréchet 等^[11]在 1995 年首次提出,这种方法引入了同时含有引发点和双键的单体 AB*。反应过程中,B 作为引发基团被活化后变为 B*,与含有聚合基团(乙烯基)的 A 进行反应,形成一个新的反应中心。聚合过程随着反应中心的不断增加而进行,最终形成超支化聚合物。单体 B 基团活化类型和结构的改变,可将 SCVP 分为光诱导自由基聚合、阴离子聚合、原子转移自由基聚合等。

Liang 等^[12]以丙烯酸(2-溴代丙酰氧基)乙酯(BPEA)为原料,经原子转移自由基聚合(ATRP)和 SCVP 合成了超支化聚合物-二氧化钛杂化纳米材料。Bektas 等^[13]在十羰基二锰(Mn₂(CO)₁₀)存在下,以 2-溴甲基丙烯酸乙酯(2-BEMA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)为单体,研究可见光诱导的 SCVP,制备了具有不同支化度的超支化聚合物和交联聚合物。夏丽等^[14]以对氯甲基苯乙烯和甲基丙烯酸羟乙酯为反应单体,通过原子转移自由基聚合法制备了一种多臂星型超支化嵌段共聚物复合材料。

SCVP 与 AB_x 型单体缩聚法相比,其反应单体制备简单,在超支化聚合物中引入的 C—C 骨架使聚合物具有更好的稳定性,且聚合途径众多,可以通过其他共聚单体的加入制备功能性多样的超支化聚合物^[15]。

1.1.3 开环聚合

与传统的缩聚法相比,开环聚合过程中只发生环的破裂,没有新基团和化学键生成。因其单体具有亲水性,对末端基团进行改性可获得两亲性且相对分子质量较大的产物。早在 1992 年, Suzuki 等^[16]利用苄胺作为引发剂,在室温下通过 Pd 催化环状氨基甲酸酯的开环聚合制备了超支化聚合物。

Parzuchowski 等^[17]通过邻苯二甲酰亚胺-环氧单体与缩水甘油的阴离子开环共聚和对邻苯二甲酰亚胺基团的胍解反应,制备了含有伯胺基团的超支化聚缩水甘油(A-HBPG)。Aynali 等^[18]在 2-乙基己酸锡存在条件下,以十二烷醇作为引发剂,通过 L-丙交酯和 2,2-双(叠氮基甲基)三亚甲基碳酸酯的开环共聚,合成了具有叠氮基的可生物降解聚丙交酯共聚物(PLA),并通过 Huisgen 1,3-偶极环加成反应,将炔烃官能化的季铵盐连接到共聚物的叠氮基上,赋予 PLA 的抗微生物活性。

1.1.4 质子转移

Chang 等^[19]在 1999 年提出质子转移聚合法(见图 2),即 H-AB₂ 单体加入有催化性质的引发剂如氢氧根离子,该引发剂提取一个质子,形成亲核基;亲核基与另一个单体耦合形成活性二聚体,活性二聚体通过热力学驱动与 H-AB₂ 单体进行质子交换,产生亲核基和中性二聚体;最后通过亲核加成和质子转移生成聚合产物。

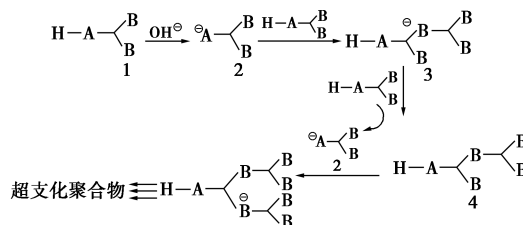


图2 质子转移聚合机理

靳奇峰等^[20]以质子转移法合成超支化环氧树脂,并利用丙烯酸对树脂的端基进行改性,制备了同时含有碳碳不饱和双键和环氧基团的超支化聚合物。Kadokawa 等^[21]以三苯基膦引发剂,将含有两个羟基的丙烯酸酯单体进行质子转移聚合制备超支化聚合物。

1.2 双单体法(DMM)

1999 年, Emrick 等^[22]提出双单体法($A_2 + B_3$)制备超支化聚合物。早期 $A_2 + B_3$ 体系在反应过程中需严格控制反应条件, 如单体投料比、反应温度和时间、溶剂和反应试剂纯度等, 以避免凝胶现象^[23]。近年来的研究表明, 在聚合过程中为避免凝胶出现, 一般可采用添加封端剂, 单体缓慢添加至反应体系, 临近凝胶点时结束反应等方法^[24]。

Sundararajan 等^[25]通过三羟甲基丙烷(TMP)与聚乙二醇(PEG)封端的异佛尔酮二异氰酸酯(IPDD)以 $A_2 + B_3$ 方法, 制备了可用作相变材料的超支化聚氨酯。Wei 等^[26]通过自由基诱导的“ $A_2 + B_3$ ”硫-醇聚合反应制备了 3 种配比不同的超支化聚乙烯硫醚, 其展现出优异透明度和折射率, 是有机发光二极管的理想材料。叶新明等^[27]通过一步法 $A_2 + B_3$ 合成了一种新型超支化聚磷酰胺/成炭剂, 可提高复合材料的阻燃性能。

1.3 其他合成方法

除以上合成方法之外, 点击化学法、偶合单体法等合成技术在超支化聚合物的制备中也有所研究。Jiang 等^[28]通过点击化学合成含有可还原二硫化物的超支化 PEI-SS-HP。PEI-SS-HP 能够将质粒 DNA 与带正电的纳米颗粒结合, 具有较低的细胞毒性及较高的转染活性, 可以作为一种优异的基因载体。孙宁等^[29]通过偶合单体法制备出了不同代数的脂肪族超支化水性聚氨酯(HWPU), 其玻璃化转变温度随着产物代数的增加而升高。

2 超支化聚合物的应用

黏度低、溶解性好和易改性等一系列优异的特性, 使超支化聚合物在金属纳米粒子稳定剂、涂料、药物载体、环境修复和石油开采等不同领域具有广泛应用。

2.1 金属纳米粒子稳定剂

金属纳米粒子性质非常活泼, 具有较高的表面活性, 在实际应用中易团聚。超支化聚合物典型的核壳结构, 能够使金属纳米粒子分散到多孔的三维结构中, 避免颗粒之间的相互碰撞而发生聚集, 从而提高了金属纳米粒子的稳定性。

Shen 等^[30]通过“巯基-烯基”点击反应, 用十二硫醇(DS)改性超支化聚甘油(HPG)以获得两亲产物 DSHPG, 再以 DSHPG 为稳定剂和表面改性剂制备金纳米粒子(Au NPs)。实验发现, Au NPs 的大小可以通过改变 HPG 的分子量来调控, DSHPG

上的长烷基链赋予其在非极性溶剂中优异分散能力。Dalvand 等^[31]以聚乙烯亚胺(PEI)为原料制备超支化聚乙烯亚胺(HPEI), 负载 Fe_3O_4 纳米粒子制备 $Fe@HPEI$, 发现所制备的纳米材料对染料的吸附率可达 99.27%。Liu 等^[32]利用具有不同酰胺端基的 HPEI10K 超支化产物作为保护剂, 制备纳米金复合材料, 发现其在 $NaBH_4$ 存在的条件下对 4-硝基苯酚具有催化还原作用。

2.2 涂料

超支化聚合物具有高度支化的分子结构, 分子间不易缠结, 黏度低, 且具有优异的流动性能及成膜性能。其极易修饰的末端官能团, 能满足人们对不同功能性涂料的需求, 因而超支化聚合物可用于高固体分涂料、UV 光固化涂料和粉末涂料等多种涂料体系。

Wang 等^[33]通过 2-(2-氨基-乙基氨基)-4,6-二乙基氨基-1,3,5-三嗪与三(丙烯酰氧基乙基)磷酸酯加成聚合制备新型三聚氰胺基超支化聚磷酸酯丙烯酸酯(MHPA), 再与环氧丙烯酸酯(EA)混合制备紫外光固化的阻燃涂料。研究各涂层的可燃性表明, MHPA 的加入降低了峰值放热率和总热释放。Naik 等^[34]使用二季戊四醇(DPE)和 2,2-双(羟甲基)丙酸(BMPA)合成第二代超支化多元醇(HBP), 通过缩合反应成功合成了具有不同羟基的超支化氨基甲酸酯醇酸树脂(HBA)。实验发现, 通过混合超支化醇酸树脂和异氰酸酯三聚体, 可配制一系列的超支化氨基甲酸酯醇酸树脂高固体涂料(HBUA)。对 HBUA 树脂涂层的机械性能、耐腐蚀性、耐候性进行考察, 发现 HBUA-50 与 HBUA-40 组合物相比显示出优异的性能, 可用于开发无污染涂料。Mirshahi 等^[35]利用丙烯酸官能团对含有羟基端基的聚酯-酰胺超支化聚合物进行改性, 实验发现, 超支化聚合物的加入使紫外光固化涂层交联密度提高 25%, 单体体系和低聚物体系的固化水平分别提高 15% 和 10%。

2.3 药物载体

两亲性超支化聚合物的成功制备, 在药物和基因传递的各种生物医学领域中引起了极大的关注。一方面, 超支化聚合物可以改善药物在水性介质中的溶解性; 另一方面, 可以稳定和保护对周围环境敏感的药物, 延长血液循环时间, 成功实现药物的靶向递送。

Follmann 等^[36]以聚乙烯醇(PVA)和聚丙烯酸(PAA)合成超支化聚合物, 通过捕获介孔二氧化硅

纳米粒子,制备了新型混合有机-无机气凝胶材料。并以疏水性抗炎剂地塞米松(DEX)为模型药物,论证了混合气凝胶作为药物载体的潜在应用。实验发现,混合气凝胶由于其疏水孔的存在,对 DEX 具有良好的载药性能,其包封率超过 75%。Cao 等^[37]以 PEG2000-Br 作为大分子引发剂,引发由缩醛基连接的酸裂解二乙烯(ACD)单体,制备了一种新的超支化两亲嵌段共聚物。将该聚合物自组装成胶束并测试其对阿霉素(DOX)的释放。结果表明,DOX 载药胶束(~90nm)具有高达 8.2%(wt,质量分数)的载药量,可以作为有效的药物传递系统,并释放出对癌症治疗具有 pH 依赖性的 DOX。

2.4 环境修复

工业生产中会产生大量的含油废水,造成环境污染,危害公共卫生,因此油水分离是一个全球性的挑战。Zhao 等^[38]采用硫代超支化两性离子聚甲基丙烯酸甲酯(HPS)作为纳米级表面改性剂,制备了一种具有水下超疏油性的亲水性聚偏氟乙烯(PVDF)微滤膜。与纯膜相比,所获得的 HPS 改性膜可以选择性地分离不同的水包油乳液,流量大且分离效率高(大于 99.9%)。同时,HPS 改性膜的防污性能和可回收性使其可以长期使用。

聚丙烯酰胺(PAM)作为一种有机絮凝剂,在水净化中具有广泛应用。但 PAM 单独使用时,其絮凝潜力有限,且 PAM 的不可生物降解性阻碍了其应用。因此,开发新型、环保和可生物降解的天然高分子絮凝剂势在必行。Zhang 等^[39]以 2,3-二醛纤维素(DAC)和聚乙烯亚胺(PEI)为原料,通过接枝反应合成一种基于超支化聚乙烯亚胺接枝纤维素的绿色高效絮凝剂(hPEI-CE)。实验发现,加入 hPEI-CE 后,可使印染废水的总悬浮物(TSS)、化学需氧量(COD)和浊度降低率分别达到 73.4%、95.7%和 87.4%,加工废水的 TSS 和 COD 分别达到 96.2%、79.9%和 93.5%。同时,对氨氮、总铁和总磷的去除效果也较好,使废水的酸碱度接近中性。

2.5 石油开采

作为流动性控制剂,聚合物被广泛地应用于石油采收中。Pu 等^[40]以纳米 SiO₂ 为核心,超支化聚酰胺胺(PAMAM)为壳,线性亲水链为最外层,制备了 PAMAM 杂化纳米 SiO₂。实验发现,所制备的材料具有良好的耐盐性和耐温性,在提高采收率(EOR)方面具有较好的应用前景。Du 等^[41]制备了 3 种不同分子量核壳超支化聚丙烯酰胺(HD-PAMS)修饰的纳米 SiO₂,其具有较高的表观黏度

和良好的粘弹性,在石油开采中可提高采收率。

3 结语

自 20 世纪以来,对超支化聚合物的合成及应用领域的探索从未停止。超支化聚合物的合成方法从最初的 SMM、DMM,发展到点击化学法、偶合单体法等一系列方法,在一定程度上弥补了各自合成方式的不足。尽管超支化聚合物在合成方面已经取得很大进步,但仍然面临着诸多挑战:(1)新型聚合单体和合成路线的开发;(2)支化度和分子量的控制;(3)超支化聚合物的改性,以及具有特定功能性超支化聚合物的制备。由于特殊的物理性质和化学特性,超支化聚合物不仅在金属纳米粒子稳定剂、涂料和药物载体等领域有广泛的应用,在环境修复和石油开采等领域亦有非常广阔的应用前景,扩展其在其他生产领域的应用并将其市场化仍将是今后的研究重点。

参考文献

- [1] Flory P J. Molecular size distribution in three dimensional polymers VI. branched polymers containing A-R-B_{f-1} type units [J]. Journal of the American Chemical Society, 1952, 74(11): 2718-2723.
- [2] Zheng Y, Li S, Weng Z, et al. Hyperbranched polymers: advances from synthesis to applications [J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(12): 4091-4130.
- [3] Chen S, Xu Z, Zhang D. Synthesis and application of epoxy-ended hyperbranched polymers [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 343: 283-302.
- [4] Wu W, Tang R, Li Q, et al. Functional hyperbranched polymers with advanced optical, electrical and magnetic properties [J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(12): 3997-4022.
- [5] Wang Y, Li W, Liu C, et al. Synthesis of hyperbranched poly (ester amide)s and their application in polycarbonate as rheological modification agent [J]. Acta Polymerica Sinica, 2017, (8): 1304-1311.
- [6] 沈燕宇, 何桂金, 郭永胜, 等. 超支化聚合物作为金属纳米粒子稳定剂的研究进展 [J]. 石油学报(石油加工), 2017, 33(4): 605-618.
- [7] Wang D, Jin Y, Zhu X, et al. Synthesis and applications of stimuli-responsive hyperbranched polymers [J]. Progress In Polymer Science, 2017, 64: 114-153.
- [8] Kim Y H, Webster O W. Hyperbranched polyphenylenes [J]. Macromolecules, 1992, 25(21): 5561-5572.
- [9] Testud B, Pintori D, Grau E, et al. Hyperbranched polyesters by polycondensation of fatty acid-based AB(n)-type monomers [J]. Green Chemistry, 2017, 19(1): 259-269.
- [10] 钱凯, 秦冬玲, 徐异峰, 等. 端羧基超支化聚酰胺阻垢剂的合成研究 [J]. 现代化工, 2018, 38(2): 127-131.
- [11] Fréchet J M J, Henmi M, Gitsov I, et al. Self-condensing vinyl

- polymerization; an approach to dendritic materials [J]. *Science*, 1995, 269: 1080-1083.
- [12] Liang H, Li X, Xiong L, et al. Synthesis and characterization of titania nanoparticles functionalized with hyperbranched polymer via self-condensing vinyl polymerization [J]. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 2013, 43(8): 1034-1039.
- [13] Bektas S, Ciftci M, Yagci Y. Hyperbranched polymers by visible light induced self-condensing vinyl polymerization and their modifications [J]. *Macromolecules*, 2013, 46(17): 6751-6757.
- [14] 夏丽, 周志平. SiO₂ 多臂星型超支化嵌段共聚物复合材料的制备与表征 [J]. *功能材料*, 2014, 45(2): 90-94.
- [15] 王碧云. 自缩合乙烯基聚合合法合成超支化聚合物 [J]. *科技创新与应用*, 2017(9): 56.
- [16] Suzuki M, Ii A, Saegusa T. Multibranching polymerization; palladium-catalyzed ring-opening polymerization of cyclic carbamate to produce hyperbranched dendritic polyamine [J]. *Macromolecules*, 1992, 25(25): 7071-7072.
- [17] Parzuchowski P G, Stefańska M, Świdarska A, et al. Hyperbranched polyglycerols containing amine groups-synthesis, characterization and carbon dioxide capture [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2018, 27: 145-160.
- [18] Aynali F, Doganci E, Doruk T, et al. Synthesis and characterization of antimicrobial polylactide via ring-opening polymerization and click chemistry methods [J]. *Polymer International*, 2019, 68(3): 385-393.
- [19] Chang H T, Fréchet J M J. Proton-transfer polymerization: a new approach to hyperbranched polymers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1999, 121(10): 2313-2314.
- [20] 靳奇峰, 陈欣, 薛蕾, 等. 新型超支化环氧丙烯酸酯的合成及表征 [J]. *山东化工*, 2015, 44(5): 861-864.
- [21] Kadokawa J, Kaneko Y, Yamada S, et al. Synthesis of hyperbranched polymers via proton-transfer polymerization of acrylate monomer containing two hydroxy groups [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2000, 21(7): 362-368.
- [22] Emrick T, Chang H T, Frechet J M J. An A₂ + B₃ approach to hyperbranched aliphatic polyethers containing chain end epoxy substituents [J]. *Macromolecules*, 1999, 32(19): 6380-6382.
- [23] 孙凤霞, 彭夏雨, 康立超, 等. 超支化聚合物合成方法概述 [J]. *热固性树脂*, 2015, (3): 49-54.
- [24] 田军, 张博晓, 肖利吉, 等. 超支化聚合物合成的研究进展 [J]. *粘接*, 2016(10): 61-67.
- [25] Sundararajan S, Samui A B, Kulkarni P S. Synthesis and characterization of poly(ethylene glycol) (PEG) based hyperbranched polyurethanes as thermal energy storage materials [J]. *Thermochimica Acta*, 2017, 650: 114-122.
- [26] Wei Q, Pötzsch R, Liu X, et al. Hyperbranched polymers with high transparency and inherent high refractive index for application in organic light-emitting diodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(15): 2545-2553.
- [27] 叶新明, 王远航, 靳晴, 等. 新型超支化聚磷酸胺/聚磷酸铵协效阻燃聚丙烯的机理研究 [J]. *化工新型材料*, 2018, 46(5): 170-172, 176.
- [28] Jiang X, Liu J, Xu L, et al. Disulfide-containing hyperbranched polyethylenimine derivatives via click chemistry for nonviral gene delivery [J]. *Macromolecular Chemistry & Physics*, 2011, 212(1): 64-71.
- [29] 孙宁, 李远, 徐朝华, 等. 脂肪族多代超支化水性聚氨酯的制备与表征 [J]. *化工新型材料*, 2013, 41(6): 81-83.
- [30] Shen Y, He G, Guo Y, et al. Modified hyperbranched polyglycerol as dispersant for size control and stabilization of gold nanoparticles in hydrocarbons [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2017, 12(1): 1-9.
- [31] Dalvand A, Khoobi M, Nabizadeh R, et al. Reactive dye adsorption from aqueous solution on HPEI-modified Fe₃O₄ nanoparticle as a superadsorbent: characterization, modeling, and optimization [J]. *Journal of Polymers & the Environment*, 2018, 26(8): 3470-3483.
- [32] Liu Y, Xu L, Liu X, et al. Hybrids of gold nanoparticles with core-shell hyperbranched polymers: synthesis, characterization, and their high catalytic activity for reduction of 4-nitrophenol [J]. *Catalysts*, 2016, 6(1): 3.
- [33] Wang X, Wang B, Xing W, et al. Flame retardancy and thermal property of novel UV-curable epoxy acrylate coatings modified by melamine-based hyperbranched polyphosphonate acrylate [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2014, 77(1): 94-100.
- [34] Naik R B, Ratna D, Singh S K. Synthesis and characterization of novel hyperbranched alkyd and isocyanate trimer based high solid polyurethane coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2014, 77(2): 369-379.
- [35] Mirshahi F, Bastani S, Sari M G. Studying the effect of hyperbranched polymer modification on the kinetics of curing reactions and physical/mechanical properties of UV-curable coatings [J]. *Progress In Organic Coatings*, 2016, 90: 187-199.
- [36] Follmann H D M, Oliveira O N, Lazarin-Bidã³ia D, et al. Multifunctional hybrid aerogels: hyperbranched polymer-trapped mesoporous silica nanoparticles for sustained and prolonged drug release [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(4): 1704-1715.
- [37] Cao H, Chen C, Xie D, et al. A hyperbranched amphiphilic acetal polymer for pH-sensitive drug delivery [J]. *Polymer Chemistry*, 2018, 9(2): 169-177.
- [38] Zhao J, Li D, Han H, et al. Hyperbranched zwitterionic polymer-functionalized underwater superoleophobic microfiltration membranes for oil-in-water emulsion separation [J]. *Langmuir*, 2019, 35(7): 2630-2638.
- [39] Zhang L W, Hua J R, Zhu W J, et al. Flocculation performance of hyperbranched polyethyleneimine-grafted-cellulose in wastewater treatment [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(2): 1592-1601.
- [40] Pu W F, Liu R, Wang K Y, et al. Water-soluble core-shell hyperbranched polymers for enhanced oil recovery [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(3): 798-807.
- [41] Du D, Pu W, Tang Z J, et al. Solution properties and displacement characteristics of core-shell hyperbranched associative polyacrylamide for enhanced oil recovery [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(8): 8154-8166.

收稿日期: 2019-03-21

修回日期: 2020-05-14