

超支化聚氨酯丙烯酸酯的合成及其 紫外光固化膜性能研究

黎汉生¹, 杨望¹, 孙浩斌¹, 吴芹^{1*}, 史大昕¹, 赵芸¹, 矫庆泽^{1,2}

(1. 北京理工大学化学与化工学院, 北京 100081;

2. 北京理工大学珠海学院材料与环境学院, 广东 珠海 519085)

摘要:以季戊四醇为核、2,2-二羟甲基丙酸为臂,采用一步熔融法合成了含 16 个端羟基的超支化聚酯(HBPE)。利用异佛尔酮二异氰酸酯和丙烯酸-2-羟乙酯的半加成产物改性 HBPE,制备了一系列末端含有不同数量 C=C 的超支化聚氨酯丙烯酸酯(HBPUA),并对 HBPUA 涂料固化过程和固化膜性能进行研究。结果表明,HBPUA 改性度越大、用量越多,涂料固化时间越短,C=C 转化率增大,固化膜的硬度增强,柔韧性和抗冲击性能减弱;当 HBPUA 质量分数超过 60%时,涂料固化速度快,C=C 转化率大于 90%,固化膜综合性能优异。

关键词:超支化;聚氨酯丙烯酸酯;紫外光固化;固化过程;机械性能

中图分类号:O631,TQ323.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)06-0181-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.06.037

Synthesis of hyperbranched polyurethane acrylate and properties of its UV-cured films

LI Han-sheng¹, YANG Wang¹, SUN Hao-bin¹, WU Qin^{1*}, SHI Da-xin¹,
ZHAO Yun¹, JIAO Qing-ze^{1,2}

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2.School of Materials and Environment, Beijing Institute of Technology Zhuhai Campus, Zhuhai 519085, China)

Abstract:By using one-step molten polycondensation,hyperbranched polyester (HBPE) with 16 terminal hydroxyl groups is synthesized with pentaerythritol as core and 2,2-bis(hydroxymethyl) propionic acid as arm. A series of hyperbranched polyurethane acrylates (HBPUA) that contains different numbers of C=C at chain end are successfully prepared through further modifying the synthesized HBPE with the semi-addition product of isophorone diisocyanate and hydroxy-ethyl acrylate.The conversion of NCO group reaches 97.8%,and the synthesized HBPUA exhibits low viscosity and good thermal stability.UV-curing behaviors of HBPUA coatings and the mechanical properties of cured films are investigated.It is indicated that higher dosage and modification degree of HBPUA can shorten the curing time of HBPUA coatings,improve the conversion of C=C and the hardness of cured films,while the flexibility and impact strength decrease.If the content of HBPUA exceeds 60wt.%,the coatings cure rapidly,C=C conversion surpasses 90% and the cured films show excellent overall properties.

Key words:hyperbranched; polyurethane acrylate; UV curing; curing behavior; mechanical property

紫外光固化涂料是指在紫外光(UV)照射下能够快速固化的一种涂料,因其具有低能耗、VOCs 排放低、涂膜质量高、适合连续化生产等优点而备受关注^[1]。紫外光固化涂料的主要成分包括光引发剂、活性稀释剂和官能化低聚物,低聚物的结构决定了固化膜的性能^[2]。聚氨酯丙烯酸酯(PUA)具有优异的柔韧性、附着力、耐腐蚀等性能,是应用最为广泛的紫外光固化树脂^[3-5]。传统的线性 PUA 黏度大、流动性差,使用时需要加入大量的活性稀释剂,

这会带来涂料固化收缩率高、膜性能降低、高毒性和环境污染等问题^[6-8]。

超支化聚氨酯丙烯酸酯(HBPUA)兼具超支化聚合物链缠结度低、黏度小、溶解性高、末端官能团丰富的特点以及 PUA 优异的物理化学性能^[9-12]。超支化结构可以降低 PUA 黏度,加速固化,改善膜机械性能^[13-14]。但是,HBPUA 上 C=C 数量和堆积密度较大,当其用量较多时,固化膜柔韧性较差^[15]。HBPUA 分子结构对其黏度、反应活性等性质均有影

收稿日期:2020-07-15;修回日期:2021-04-05

作者简介:黎汉生(1972-),男,博士,副教授,研究方向为新型催化材料设计、绿色合成过程与工艺、能源化工,hanshengli@bit.edu.cn;吴芹(1976-),女,博士,副教授,研究方向为绿色催化工艺与工程、清洁能源化工,通讯联系人,wuqin_bit@126.com。

响,涂料的 UV 固化过程和固化膜性能也将产生差异^[16-17]。因此通过调整 HBPUA 分子结构有望获得综合性能优异的 UV 固化膜。

笔者以季戊四醇为核、2,2-二羟甲基丙酸为臂,采用一步熔融法合成了含 16 个端羟基的超支化聚酯(HBPE)。随后利用异佛尔酮二异氰酸酯和丙烯酸-2-羟乙酯的半加成产物对 HBPE 进行端基改性,合成了一系列具有不同 C=C 含量的 HBPUA。系统地探究了具有不同 C=C 含量的 HBPUA 对涂料 UV 固化过程和固化膜性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

季戊四醇(PE, 98%)、2,2-二羟甲基丙酸(DMPA, 98%)、对甲苯磺酸(p-TSA)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、丙烯酸-2-羟乙酯(HEA)和二月桂酸二丁基锡(DBTDL),北京化学试剂公司生产;1,6-己二醇双丙烯酸酯(HDDA)、二苯甲酮(BP)、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(DI173)、三乙醇胺(TEA),阿拉丁试剂公司生产;其余试剂均为国药集团化学试剂公司生产。

1.2 HBPUA 及其固化膜的制备

HBPUA 的合成过程如图 1 所示。

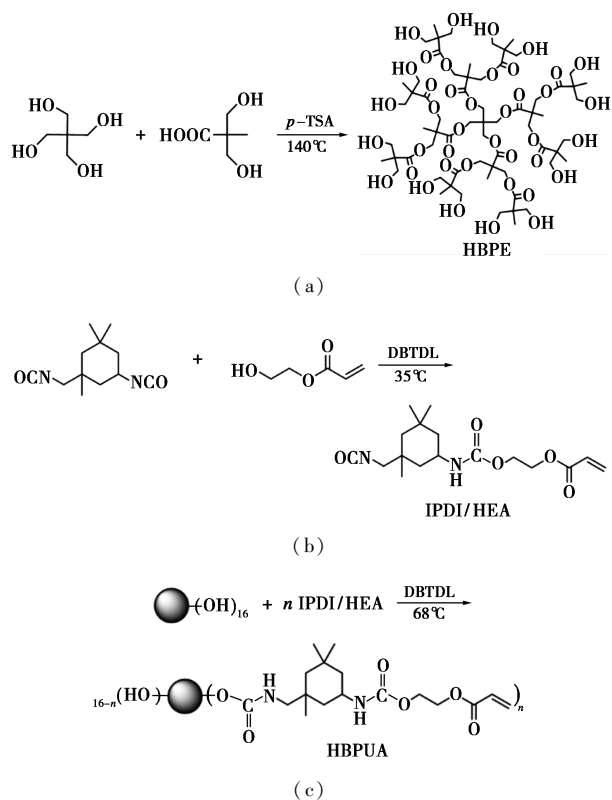


图 1 HBPUA 合成过程示意图

1.2.1 HBPE 的合成

称取 10 g PE、120 g DMPA 和 0.73 g p-TSA 并加入反应釜中,在常压、机械搅拌和 N_2 保护下 140℃ 熔融反应 2 h。随后密闭反应器,减压至 0.6 kPa 反应 2 h。结束后加入 DMF 溶解产物,降温至 50℃ 后加入丙酮稀释,利用正己烷重结晶,过滤、干燥后得白色粉末状 HBPE。

1.2.2 HBPUA 的合成

首先,通过 IPDI 中活性较高的仲 NCO 基与 HEA 在低温下反应合成 IPDI/HEA 改性剂。将 50 g IPDI、0.8 g 对苯二酚、0.42 g DBTDL 和 100 mL 丙酮加入带搅拌桨、温度计和冷凝管的烧瓶中,随后缓慢滴加 34 g HEA,35℃ 下反应至 NCO 值不变为止。

随后,利用 IPDI/HEA 中剩余的活性较低的伯 NCO 基与 HBPE 中的端羟基反应,对 HBPE 改性。调整 IPDI/HEA 中伯 NCO 基与 HBPE 中羟基的摩尔比为 1:4、2:4 和 3:4,制备 3 种不同改性度的 HBPUA,记为 HBPUA-25、HBPUA-50 和 HBPUA-75。以 HBPUA-25 为例,将 86 g HBPE、0.43 g DBTDL 和 100 mL THF 加入带搅拌桨、温度计和冷凝管的烧瓶中,加热搅拌至固体溶解后缓慢滴加 IPDI/HEA 改性剂溶液,68℃ 下反应至 NCO 值不变为止,加入丙酮稀释,利用正己烷重结晶,过滤、干燥后得白色粉末状 HBPUA-25。

1.2.3 HBPUA 固化膜的制备

将一定量的 HBPUA 和活性稀释剂加入带搅拌桨和温度计的烧瓶中,50℃ 下搅拌 1 h。冷却至室温后加入光引发剂(4% DI173、1% BP 和 0.3% TEA)。搅拌均匀后,将涂料涂在马口铁上,放入 1 kW 的 WYN-1500 型 UV 固化机中固化。

1.3 表征方法

通过 Thermo Nicolet Nexus 670 型红外光谱仪进行 FT-IR 表征。利用 Ascend 400M 型核磁共振仪进行 1H NMR 和 ^{13}C NMR 分析,DMSO- d_6 为溶剂。通过 WCT-1D 型热重分析仪进行热重分析(TG), N_2 气氛下由室温以 10℃/min 升温至 600℃。通过 DSC-60 型差示扫描量热仪确定玻璃化转变温度(T_g),温度为 -80~100℃,升温速率为 10℃/min, N_2 气氛。

特性黏度($[\eta]$)按照国标 GB/T 1632.1—2008 标准测定。黏均分子量根据 Mark-Houwink 方程计算。羟值采用酸酐-硫酸法测定。NCO 值采用二

正丁胺测定。涂料固化过程中 C=C 转化率用膜的凝胶率表示。

1.4 固化膜性能测试

固化膜的硬度、附着力、柔韧性、冲击强度和耐溶剂性分别按照 GB/T 6739—1996、GB/T 1720—79、GB/T 1731—1993、GB/T 1732—1993 和 GB/T 1763—89 标准测定。膜的耐高低温性能测试过程如下:将固化膜置于-30℃和 80℃下 100 h,以膜脱落、起泡和破碎程度来表征。

2 结果与讨论

2.1 HBPUA 的合成

合成 IPDI/HEA 和改性 HBPE 时 NCO 转化率如表 1 所示。在 IPDI/HEA 合成过程中,为使 IPDI 中活性较高的仲 NCO 基反应完全,HEA 的物质的量为 IPDI 的 1.3 倍,此时,NCO 基团转化率接近理论值 50%。在最佳反应条件下,HBPE 改性反应转化率高达 97.8%,有利于 HBPUA 达到特定改性度。

表 1 合成 IPDI/HEA 和改性 HBPE 时 NCO 转化率

| 样品 | 温度/℃ | 反应时间/min | NCO 转化率/% |
|-----------------------|------|----------|-----------|
| IPDI/HEA ^① | 35 | 150 | 49.7 |
| HBPUA | 68 | 210 | 97.8 |

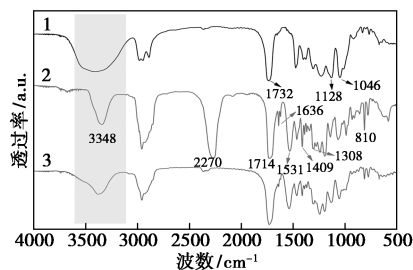
注:①原料中 $n(\text{HEA}) : n(\text{IPDI}) = 1.3 : 1.0$ 。

2.2 HBPUA 表征

2.2.1 FT-IR 表征

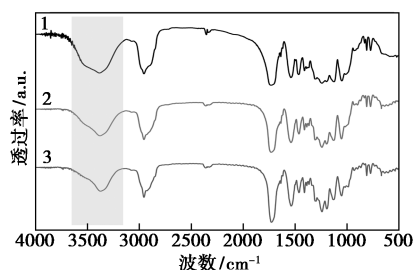
HBPE、IPDI/HEA 和不同改性度 HBPUA 的红外光谱图如图 2 所示。由图 2(a)中可以看出,HBPE 的红外图谱中,3 300 cm^{-1} 处为羟基特征峰;1 732、1 128 cm^{-1} 和 1 046 cm^{-1} 分别为酯基中羰基的伸缩振动以及 C—O—C 的对称和不对称伸缩振动峰。在改性剂 IPDI/HEA 的红外图谱中,2 270 cm^{-1} 为 NCO 基特征峰;3 348 cm^{-1} 和 1 531 cm^{-1} 对应 N—H 的伸缩振动、弯曲振动峰;C—N 伸缩振动峰出现在 1 308 cm^{-1} 处;C=O 受 N 原子电子诱导效应的影响,特征峰红移至 1 714 cm^{-1} ;1 636、1 409 cm^{-1} 和 810 cm^{-1} 分别为 C=C 和 =C—H 特征峰,结果表明,改性剂中同时存在异氰酸酯基、氨基甲酸酯基和 C=C。在 HBPUA-75 的红外图谱中可以观察到氨基甲酸酯基团和 C=C 的特征峰,而异氰酸酯基特征峰完全消失,说明改性反应完全;与 HBPE 相比,

HBPUA-75 羟基特征峰强度变弱,说明羟基数量变少。由图 2(b)中可以看出,HBPUA 改性度越高,羟基特征峰强度越弱,分子中羟基数量越少。



1—HBPE;2—IPDI/HEA;3—HBPUA-75

(a) HBPUA、IPDI、HBPUA-75



1—HBPUA-25;2—HBPUA-50;3—HBPUA-75

(b) HBPUA-25、HBPUA-50、HBPUA-75

图 2 HBPE、IPDI/HEA 和不同改性度 HBPUA 的红外光谱图

2.2.2 ¹HNMR 及 ¹³CNMR 表征

HBPE 的 ¹³CNMR 谱图如图 3 所示。

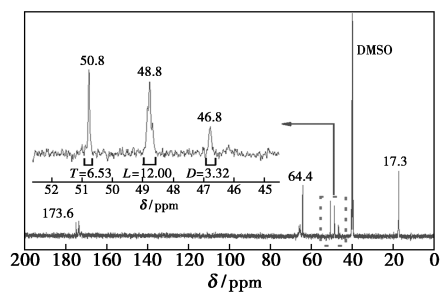
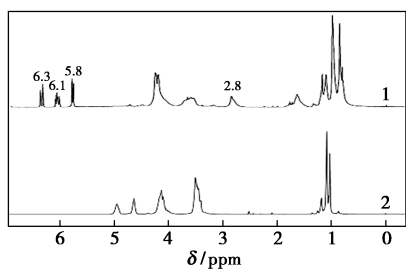


图 3 HBPE 的 ¹³CNMR 谱图

由图 3 中可以看出,δ 为 17.3、64.4 ppm 和 173.6 ppm 分别对应甲基、亚甲基和羰基的碳;δ 为 46.8、48.8 ppm 和 50.8 ppm 分别为超支化结构中支化单元、线性单元和末端单元的季碳^[18]。HBPE 支化度计算为 0.48,支化度较高表明 HBPE 具有较为完整的球体结构。

HBPUA-75 和 HBPE 的 ¹HNMR 谱图如图 4 所示。

由图 4 中可以看出,HBPE 改性后在 δ 为 5.8、6.1 ppm 和 6.3 ppm 处出现 C=C 上的氢,δ =



1—HBPUA-75; 2—HBPE

图 4 HBPUA-75 和 HBPE 的 ¹H NMR 谱图

2.8 ppm 为与 N 原子相邻的碳氢, 结果表明 HBPE 改性成功。

2.2.3 羟值、黏度和分子质量

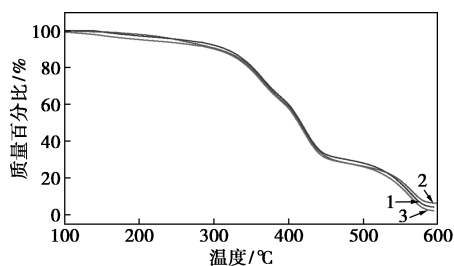
HBPE 和 HBPUA 的物理特性参数如表 2 所示。HBPE 和 HBPUA 的实测羟值均为理论值的 90% 以上, 表明其实际结构接近预期。受氢键的影响, HBPE 和 HBPUA-25 溶液黏度增大, 黏均分子质量略大于理论值。此外, 随着改性度的增加, HBPUA 特性黏度逐渐减小。这是因为改性度越高, HBPUA 球状结构越完整, 流体力学半径小, 具有更好的分散性; 同时, HBPUA 分子中羟基减少, 氢键作用减弱, 溶液黏度降低。

表 2 HBPE 和 HBPUA 的物理特性

| 样品 | 羟值/ (mol·100 g ⁻¹) | | 特性黏度/ (mL·g ⁻¹) | 分子质量/ (g·mol ⁻¹) | |
|----------|-----------------------------------|-------|--------------------------------|---------------------------------|------|
| | 理论值 | 实测值 | | 理论值 | 实测值 |
| HBPE | 1.046 | 0.985 | 3.843 | 1529 | 1979 |
| HBPUA-25 | 0.417 | 0.397 | 5.762 | 2881 | 3369 |
| HBPUA-50 | 0.189 | 0.179 | 5.557 | 4234 | 3217 |
| HBPUA-75 | 0.072 | 0.069 | 5.437 | 5587 | 3125 |

2.2.4 热稳定性

不同改性度 HBPUA 的 TG 曲线如图 5 所示。



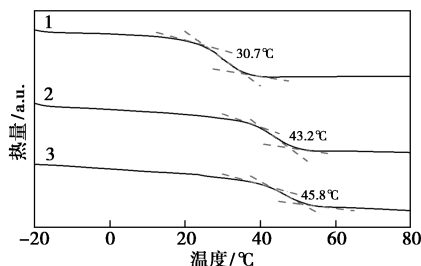
1—HBPUA-25; 2—HBPUA-50; 3—HBPUA-75

图 5 不同改性度 HBPUA 的热失重曲线

由图 5 中可以看出, HBPUA 的初始分解温度为

150℃, 表明 HBPUA 的热稳定性较好。热分解过程分为 5 个阶段: 150℃ 以下为吸附溶剂的挥发; 150~300℃ 为丙烯酸酯结构的分解; 300~425℃ 为聚酯结构的分解; 425~525℃ 为氨基甲酸酯基团的分解; 525~600℃ 为脲基键的断裂^[19]。HBPUA 改性度对其热稳定性几乎没有影响。

不同改性度 HBPUA 的 DSC 曲线如图 6 所示。



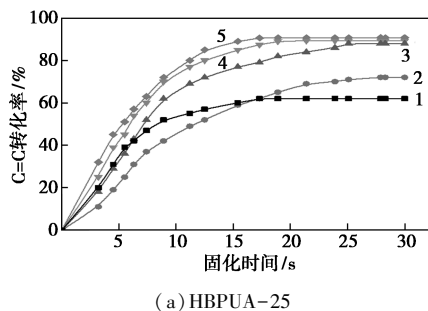
1—HBPUA-25; 2—HBPUA-50; 3—HBPUA-75

图 6 不同改性度 HBPUA 的 DSC 曲线

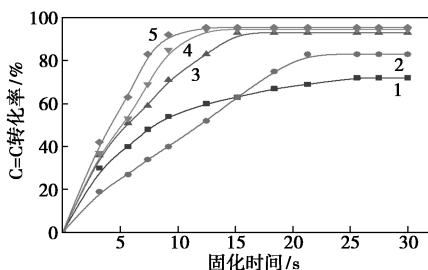
由图 6 中可以看出, HBPUA 的 T_g 随着改性度的增大而增大。因为改性度越大, 氨基甲酸酯、环己烷等刚性结构增加, 硬段比例增大, 分子链柔性减弱; 此外, HBPUA 分子质量的增加使得链段间相互作用力增强, 链段运动受限, T_g 增大。

2.3 涂料 UV 固化过程分析

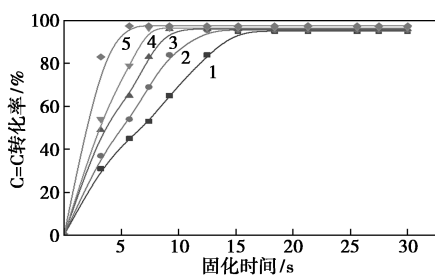
膜的凝胶率反映了自身的交联密度, 未固化单体和低聚物可溶于丙酮, 交联固化后则不溶, 通过测定固化膜凝胶率的变化可以表征涂料的光固化行为。HBPUA 对涂料紫外光固化过程的影响如图 7 所示。



(a) HBPUA-25



(b) HBPUA-50



(c) HBP UA-75

1—20%; 2—40%; 3—50%; 4—60%; 5—80%

图7 HBP UA对涂料紫外光固化过程的影响

由图7中可以看出,涂料固化速度和C=C平衡转化率随着HBP UA质量分数和改性度的增大而增大。相比小分子活性稀释剂,HBP UA上C=C数量多、堆积密度大,并随着改性度的增加而增加,这增大了HBP UA与自由基接触发生反应的几率。因此,使用大量或高改性度的HBP UA可以显著地提高涂料固化速度,达到平衡所需时间缩短^[20]。同时,较高的C=C浓度可以将聚合反应速度维持在较高水平,因而C=C平衡转化率较大。HBP UA-25和HBP UA-50质量分数为20%时,由于体系黏度低,自由基与C=C活动性大,碰撞发生反应的几率大,所以涂料初期固化速度快;但随着反应的进行,C=C浓度下降,反应速度减慢,C=C转化率较低。因此,HBP UA涂料的固化过程受到C=C浓度和体系黏度的共同影响。

2.4 固化膜性能分析

固化膜的综合性能如表3所示。

表3 HBP UA固化膜的性能

| 项目 | w(HBP UA-25)/% | | w(HBP UA-50)/% | | w(HBP UA-75)/% | |
|----------|----------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|
| | 60 | 80 | 60 | 80 | 60 | 80 |
| 固化时间/s | 20.7 | 18.0 | 14.5 | 13.6 | 7.4 | 6.3 |
| C=C转化率/% | 90.4 | 91.7 | 94.7 | 95.6 | 96.5 | 97.5 |
| 铅笔硬度 | 2H | 3H | 4H | 5H | 4H | 5H |
| 附着力/等级 | 3 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 柔韧性/cm | 2.1 | 2.8 | 3.9 | 4.5 | 4.0 | 4.8 |
| 冲击性能/cm | 40 | 36 | 35 | 27 | 31 | 21 |
| 吸水率/% | 3.1 | 2.9 | 2.5 | 2.3 | 2.9 | 2.8 |
| 耐酸性能/% | 96.45 | 97.34 | 97.12 | 97.97 | 98.12 | 98.45 |
| 耐碱性能/% | 96.23 | 96.56 | 96.53 | 96.67 | 96.34 | 96.78 |
| 耐甲苯性能/% | 90.34 | 91.23 | 92.54 | 92.73 | 92.34 | 92.67 |
| 耐盐水性 | 微白 | 微白 | 微白 | 微白 | 无变化 | 微白 |
| 耐高低温性能 | 优异 | 优异 | 优异 | 优异 | 优异 | 优异 |

由表3中可以看出,随着HBP UA质量分数和改性度的增加,固化膜硬度增强,柔韧性和抗冲击性

能减弱。因为HBP UA质量分数和改性度越大,膜的交联密度越大,此外,HBP UA改性度增大后分子中刚性结构增多,使得膜硬度增强的同时聚合物链段柔性减弱。固化膜具有优异的附着力,但由于HBP UA-25固化膜交联密度较低,链段间相互作用力小,膜的附着力较差。此外,所有样品均表现出了优异的耐溶剂性和耐高低温性能。结果表明,通过改变HBP UA的分子结构和质量分数可以得到综合性能优异的固化膜。

3 结论

以PE和DMPA为原料,采用一步熔融法制备了含16个端羟基的HBPE,并以IPDI和HEA的半加成产物对其进行端基改性,成功制备了一系列具有不同光活性C=C数量的HBP UA,并应用于UV固化涂料。探究了改性度对HBP UA黏度、热稳定性、涂料光固化过程和固化膜性能的影响,结论如下:

(1)HBP UA的羟值随着改性度的增加而降低,特性黏度保持在5.5 mL/g左右。

(2)HBP UA具有良好的热稳定性, T_g 随着改性度增加而增加。

(3)HBP UA改性度、质量分数越大,涂料固化时间越短,C=C转化率增大,固化膜的硬度增强,但柔韧性和抗冲击性能减弱。

(4)当HBP UA质量分数超过60%时,涂料固化速度快,C=C转化率超过90%,膜的机械性能、耐酸碱、耐溶剂和耐高低温性能优异。通过改变HBP UA分子结构,选择不同C=C含量的HBP UA,有利于制得综合性能优异的紫外光固化膜,这对于扩宽紫外光固化涂料的应用有重要的价值。

参考文献

- [1] Bao F F, Shi W F. Synthesis and properties of hyperbranched polyurethane acrylate used for UV curing coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2010, 68(4): 334-339.
- [2] He J Y, Zhou L, Maik D S, et al. UV-curable hybrid coatings based on vinylfunctionalized siloxane oligomer and acrylated polyester [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105(4): 2376-2386.
- [3] Patel H V, Raval J P, Patel P S. Preparation and performance of UV curable polyurethane coating for metal surfaces [J]. Archives of Physics Research, 2009, 1(2): 294-305.
- [4] Yin W H, Zeng X R, Li H Q, et al. Synthesis, photopolymerization kinetics, and thermal properties of UV-curable waterborne hyperbranched polyurethane acrylate dispersions [J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2011, 8(5): 577-584.

浓度为 31 100 mg/L 的长链二元酸工艺废水,投加氮源有助于降解,经 120 h 好氧反应,COD 去除率高达 95%,消耗外加氮源 125 mg/L。

(2)生化出水经臭氧催化氧化进一步处理,在液体空速为 0.5 h^{-1} 、臭氧相对投加量 2.3 条件下,出水 COD 为 58.7 mg/L,TOC 为 20.1 mg/L。

(3)GC-MS 定性分析结果表明,长链二元酸工艺废水有机组分多为稳定的五元环、六元环结构,废水较难处理,而高效耐盐菌与臭氧催化氧化的工艺组合是一种行之有效的处理路线。

参考文献

- [1] Lin R S, Cao Z, Zhu T, *et al.* Secriton in long-chain dicarboxylic acid fermentation[J]. *Bioprocess Eng*, 2000, 22(5): 391-396.
- [2] 李晓姝, 高大成, 乔凯, 等. 发酵法长链二元酸分离提取研究进展[J]. *石油化工*, 2017, 46(9): 1214-1218.
- [3] Jeong T Y, Cha G C, Seo Y C, *et al.* Effect of COD/sulfate ratios on batch anaerobic digestion using wasteactivated sludge[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2008, 14(5): 693-697.
- [4] Tuba Y, Dilek E, Ali B. Effect of COD/SO₄²⁻ ratio on anaerobic treatment of landfill leachate during the start-up period[J]. *Environmental Technology*, 2012, 33(1-3): 313-320.
- [5] Reis M A M, Gonçalves L M D, Carrondo M J T. Sulfate reduction in acidogenic phase anaerobic digestion [J]. *Water Science and Technology*, 1988, 20(11-12): 345-351.
- [6] Mizuno O, Li Y Y, Noike T. The behavior of sulfate-reducing bacteria in acidogenic phase of anaerobic digestion[J]. *Water Research*, 1998, 32(5): 1626-1634.
- [7] Wei C H, Wang W X, Deng Z Y, *et al.* Characteristics of high-sulfate wastewater treatment by two-phase anaerobic digestion process with Jet-loop anaerobic fluidized bed[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, 19(3): 264-270.
- [8] Jiang Y, Shang Y, Yang K, *et al.* Phenol degradation by halophilic fungal isolate JS4 and evaluation of its tolerance of heavy metals [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2016, 100(4): 1883-1890.
- [9] 王丽娟, 钱子雯, 等. 一株耐盐菌的分离及其降解特性[J]. *化工进展*, 2017, 36(3): 1047-1051.
- [10] 白小霞, 杨庆, 丁响, 等. 催化臭氧氧化处理难降解石化废水技术的研究进展[J]. *化工进展*, 2016, 35(1): 263-268.
- [11] 龚小芝, 邱小云, 赵辉, 等. 缺氧-好氧-催化臭氧氧化工艺处理石化厂含盐废水[J]. *化工环保*, 2015, 35(3): 284-287.
- [12] 赵越, 蒋广安, 马传军, 等. 臭氧催化氧化法处理苯酚甲醛模拟废水的研究[J]. *现代化工*, 2018, 38(7): 120-125.
- [13] 赵娜娜, 许继飞, 宋晓雪, 等. 嗜盐高效降酚菌株 *Halomonas sp.* H17 的筛选及降解苯酚特性[J]. *环境科学学报*, 2019, 39(2): 318-324.
- [14] 刘娟, 吴浩宇. 高氯废水 COD 测定方法的探究[J]. *工业水处理*, 2011, 31(4): 66-69.
- [15] Sun Y L, Feng L, Li A, *et al.* Ammonium assimilation: An important accessory during aerobic denitrification of *Pseudomonas stutzeri* T13 [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 234: 264-272. ■
- [16] uv-curable hyperbranched urethane acrylate [J]. *Journal of Macromolecular Science: Part D-Reviews in Polymer Processing*, 2008, 47(3): 237-241.
- [17] Stropp J P, Wolff U, Kernaghan S, *et al.* UV curing systems for automotive refinish applications [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2006, 55(2): 201-205.
- [18] Kwak S Y, Ahn D U, Choi J, *et al.* Amelioration of mechanical brittleness in hyperbranched polymer. I. Macroscopic evaluation by dynamic viscoelastic relaxation [J]. *Polymer*, 2004, 45(20): 6889-6896.
- [19] 张林雅, 矫庆泽, 赵芸, 等. 紫外光固化超支化聚酯的合成及性能[J]. *化学学报*, 2011, 69(17): 2031-2038.
- [20] 徐朝华, 陈婵, 孙宁, 等. 双键可控紫外光固化超支化聚氨酯丙烯酸酯的制备与表征[J]. *高等学校化学学报*, 2016, 37(6): 1224-1228.
- [21] Frechet J M, Henmi M, Gitsov I, *et al.* Self-condensing vinyl polymerization: An approach to dendritic materials [J]. *Science*, 1995, 269(5227): 1080-1083.
- [22] Keimpe J, Leo G J, Kenk J W, *et al.* Development of waterborne UV curable clear coat for car refinishes [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2008, 61(2-4): 110-118.
- [23] 马金, 丁响亮, 刘棋, 等. 超支化聚氨酯的制备及其在紫外光固化卷材涂料中的应用[J]. *涂料技术与文摘*, 2017, 38(10): 31-35. ■

(上接第 185 页)

- [1] 钱婷, 谢晖, 黄莉, 等. 超支化聚氨酯丙烯酸酯的合成及其固化膜性能[J]. *热固性树脂*, 2012, 27(5): 31-35.
- [2] Güler B, Önen H A, Karasanoğlu M, *et al.* Preparation and characterization of chalcone functional urethane acrylates for coating applications [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 109: 152-159.
- [3] 林金娜, 曾幸荣, 侯有军. 可 UV 固化的超支化聚酯改性聚氨酯丙烯酸酯的合成[J]. *聚氨酯工业*, 2009, 24(6): 34-37.
- [4] 肖文清, 涂伟萍. 光固化超支化聚氨酯丙烯酸酯的合成及其固化膜性能[J]. *高校化学工程学报*, 2009, 23(2): 240-245.
- [5] Wang D L, Zhao T Y, Zhu X Y, *et al.* Bioapplications of hyperbranched polymers [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(12): 4023-4071.
- [6] Zheng Y C, Li S P, Weng Z L, *et al.* Hyperbranched polymers: Advances from synthesis to applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(12): 4091-4130.
- [7] Segawa Y, Higashihara T, Ueda M. Synthesis of hyperbranched polymers with controlled structure [J]. *Polymer Chemistry*, 2013, 4(6): 1746-1759.
- [8] Huang Y, Wang D L, Zhu X Y, *et al.* Synthesis and therapeutic applications of biocompatible or biodegradable hyperbranched polymers [J]. *Polymer Chemistry*, 2015, 6(15): 2794-2812.
- [9] Lin J N, Zeng X R, Hou Y J, *et al.* Synthesis and characterization of