

# 超支化聚合物的活性聚合制备方法 及其应用研究进展

闰彦玲, 杨建军\*, 吴庆云, 张建安, 吴明元

(安徽大学化学化工学院与安徽省绿色高分子重点实验室, 安徽 合肥 230601)

**摘要:**对该领域的最新研究进展进行了归纳介绍, 其中主要涉及传统的缩聚法、自缩合乙烯基聚合法、活性阴离子聚合法、活性阴离子聚合法、活性自由基聚合法、质子转移聚合法和开环聚合等新型合成方法。论述了超支化聚合物在涂料、生物医药、复合材料、纺织印染等领域的主要应用。最后对合成该类聚合物今后的研究发展方向作了展望。

**关键词:**超支化聚合物; 活性聚合; 应用

**中图分类号:** TQ31

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2016)07-0042-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.07.011

## Recent progress of the preparation of hyperbranched polymers by living polymerization and their applications

RUN Yan-ling, YANG Jian-jun\*, WU Qing-yun, ZHANG Jian-an, WU Ming-yuan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Key Laboratory of Environment-friendly Polymer Materials of Anhui Province, Hefei 230601, China)

**Abstract:** The recent progress of the synthesis methods for preparation of hyperbranched polymers are reviewed, mainly including traditional condensation polymerization, self-condensing vinyl polymerization, living anionic polymerization, living cationic polymerization, living radical polymerization, proton transfer polymerization as well as ring-opening polymerization. The application developments in coating, biological medicine, composite materials, textile printing and other fields, are also summarized. Finally, the development trends of the synthesis of hyperbranched polymers are proposed as well.

**Key words:** hyperbranched polymers; living polymerization; application

1952年, Flory<sup>[1]</sup>从理论上明确提出了“超支化聚合物”的概念, 在论文中指出了 $AB_x$  ( $x \geq 2$ )结构的单体(A和B是可以相互反应的官能团)能够通过自缩聚形成高度支化的聚合物并推测了其性质, 当时并未引起研究者重视。直到20世纪80年代末超支化聚苯在杜邦公司诞生以来, 超支化聚合物因其独特的物理结构, 且具有低黏度、良好的溶解性、较高的反应活性、优良的成膜性能等, 透漏着诱人的功能化应用前景, 逐渐走进国内外学者的视线, 成为高分子科学界研究炙手可热的焦点之一。

目前, 精密控制聚合物分子的组成、结构、分子量分布是聚合物研究的重要热点领域之一。缩聚反应是最常见的合成超支化聚合物的经典方法, 常采用 $AB_x$  ( $x \geq 2$ )型单体的逐步增长聚合得到, 该法相对简单, 然而用该法制得的超支化聚合物的结构和分子量通常不受控制, 随机分配的支化点会导致官能团分布无序, 相对分子量分布宽, 且实际反

应的 $AB_x$ 单体往往需要实验者自己合成, 更多的分离、提纯等步骤耗时耗力, 不但提高了生产成本, 更影响着产品的性能。针对上述研究过程中的不足, 专家学者们越来越致力于研究更多方法合成具有窄分布、分子量可控的超支化聚合物。相对于传统缩聚反应, 为了实现对聚合物可控、制备分子量分布更窄的目标分子, 关于采用活性/可控聚合的方法制备各种类型超支化聚合物的研究也相继被报道。

## 1 活性聚合方法制备超支化聚合物

1995年, 一种合成超支化聚合物的新方法被Fréchet等<sup>[2]</sup>报道, 即自缩合乙烯基聚合法(SCVP), 其合成原理如图1所示。采用SCVP法制备HBP涉及到使用该引发剂单体( $AB^*$ )中的1个乙烯基团和1个引发点, 引发后的活性部位可以是自由基、阴离子或者是1个负离子。因此, 理论上SCVP法可用于各种类型的乙烯基聚合, 包括自由基聚合、阴阳

收稿日期: 2015-11-23; 修回日期: 2016-04-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(51173001)

作者简介: 闰彦玲(1991-), 女, 硕士生; 杨建军(1960-), 男, 硕士, 教授, 研究方向为水基高分子材料, 通讯联系人, 0551-63861745, andayjj@

163.com。

离子聚合等,关键取决于基团 B 的性质及其活化类型。与  $AB_2$  法合成的 HBP 相比,采用 SCVP 合成的产物支化度较低,理论上最大值是 46.5%。SCVP 法制备超支化聚合物,将用于合成 HBP 的单体扩展到了另一应用领域——“乙烯基单体”,但由于体系中大量活性中心的存在易发生凝胶等副反应,导致所得产物的分子质量分布较宽,又因可进行 SCVP 聚合的单体种类受限制,因此研究者尝试着将自缩合乙烯基聚合与活性聚合的方法相结合,避免发生交联或链转移反应。

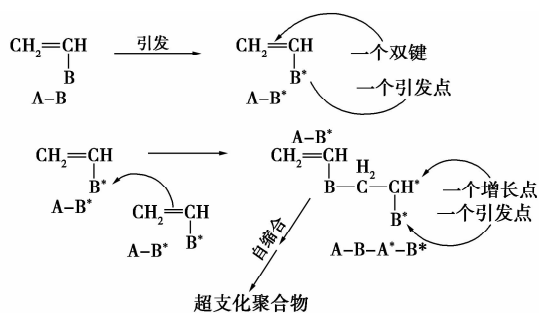


图1 自缩合乙烯基聚合原理示意图

## 1.1 活性阴离子聚合

1996年, Gauthier等<sup>[3]</sup>报道了采用活性阴离子聚合方法制备了具有核壳结构的超支化PS-PEO接枝共聚物。经检测,该超支化聚合物的表观多分散系数( $M_w/M_n$ )在1.1~1.2之间,符合活性聚合反应一般特征。Baskaran<sup>[4]</sup>报道了THF作溶剂、30℃条件下,单体1,3-二异丙烯基(DIPB)与引发剂正丁基锂以1:1等摩尔比例进行自缩合乙烯基阴离子聚合,最后成功制备出超支化聚DIPB。另外,氧负离子作为活性中心的新型活性聚合,单体种类已经甲基丙烯酸酯类(通常这类酯基的 $\beta$ 位上连有供电子性杂原子基团)扩展到环氧类、甲基丙烯酸羟酯类单体。Jia等<sup>[5]</sup>报道了甲基丙烯酸羟丙酯单体通过自缩合乙烯基和氧阴离子聚合两者相结合的聚合方法制备出羟基封端的超支化聚甲基丙烯酸酯。

## 1.2 活性阳离子聚合

与传统的阳离子聚合相比,活性阳离子聚合主要是对整个实施过程进行控制,选择合适的引发剂体系、亲核试剂、溶剂等降低阳离子的活性,抑制链转移、链终止等副反应的程度,进而对整个反应实现可控。Fréchet等<sup>[2]</sup>报道的自缩合乙烯基聚合正是同活性阳离子聚合相结合,制备出超支化聚合物。该实验受氮气气氛保护, $SnCl_4$ /溴化四丁基铵为引发体系,单体3-(1-氯乙基)苯乙烯在干燥的甲烷中

进行阳离子聚合制备超支化聚苯乙烯。Satoh等<sup>[6]</sup>以环状 $AB_4$ 型单体1,6-脱水- $\beta$ -D-吡喃甘露糖为原料,2-丁烯基四亚甲砷·六氟锑酸盐作为引发剂,经阳离子聚合制备出了水溶性低特性黏度(0.032~0.047 dL/g)的超支化聚糖。通过静态激光散射法(SLS)测得该聚合物 $M_w$ 为 $6.5 \times 10^3 \sim 6.4 \times 10^5$ ,支化度DB在0.38~0.44。

## 1.3 活性自由基聚合

活性阴离子、阳离子聚合因其相对苛刻的反应条件,且适用单体较少,其工业化应用很大程度上受到限制。经典的自由基聚合反应具有慢引发、快增长的特点,并且在聚合过程中易产生链转移和链终止等副反应,导致产物的分子质量分布和分子结构均较难控制,从而在一定程度上严重影响聚合物的性能。针对这点缺陷,将经典自由基聚合反应与活性聚合的可控性相结合,即“活性”可控自由基聚合,能够用于合成指定结构的规整聚合物。

### 1.3.1 原子转移自由基聚合

原子转移自由基聚合(ATRP)是1995年由美国的Wang Jinshan研究组、Percec研究组以及日本的Sawamoto M研究组几乎同时报道的一种活性自由基聚合方法。Wang等<sup>[7]</sup>报道了该聚合反应是在CuCl和联吡啶(bPy)的配合物的催化下,1-苯代氯乙烷在130℃引发苯乙烯进行本体聚合。聚合反应进行3h就获得95%的高产率,且多分散系数在1.5以下,合成的聚合物分子质量的理论值也与实验结果相吻合。同另2个研究组相比具有很多相同点,如引发体系的组分类似,引发剂为有机卤化物、催化剂一般为低氧化态的过渡金属盐、配体为电子给体配合物,且聚合反应的机理也相似。其机理如图2所示。

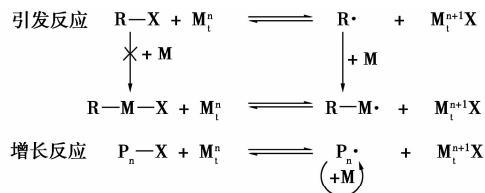


图2 ATRP聚合反应机理示意图

张文建等<sup>[8]</sup>报道了采用自缩合乙烯基聚合与ATRP聚合两者相结合的方法成功合成H-PMEO<sub>2</sub>MA为核,以PDMAEMA为壳的超支化星型聚合物H-PMEO<sub>2</sub>MA-star-PDMAEMA,该聚合物具有温度、pH以及氧化还原等多重响应性,并进行了超支化星型大分子载药体系释放实验,研究了上述

特性,实验结果预示着该载药体系在生物医药领域具有很大潜力。采用 ATRP 引发体系引发带有卤原子的双官能团单体,在合成超支化聚合物方面有了较大的进展,如今已合成出聚苯乙烯类 HBP、聚丙烯酸酯类超支化大分子、聚胺类 HBP 以及许多新型的超支化星型、嵌段共聚物和其他含有超支化结构的聚合物等<sup>[9]</sup>。

### 1.3.2 可逆裂解加成链转移聚合

可逆裂解加成链转移聚合(RAFT)是1998年由澳大利亚的 Chong 等<sup>[10]</sup>首次报道的一种新的活性自由基聚合方法,并提出了 RAFT 聚合的机理。该法是通过在普通的自由基聚合体系中加入一种高效链转移剂(链转移常数很大的二硫代羧酸酯),由于链增长自由基向硫化物发生链转移,降低了体系中自由基的浓度,聚合反应成为可控过程,从而实现“活性”可控自由基聚合。Wei 等<sup>[11]</sup>报道了采用 RAFT 一锅煮的聚合方法合成超支化甘油聚合物,经支化分析证实了引发剂单体含量的增加伴随着更高的支化度。Bai 等<sup>[12]</sup>报道了使用氧化还原的 RAFT 与自缩合乙烯基缩合的方法制备出含有还原性基团的超支化聚合物。其实验也证明了聚合过程中链转移剂的存在下,引发剂选用 Ce(IV)/-OH 可以增加链自由基生成速率并降低分子链传播速率,以获得支化度较高的聚合物。

与其他活性自由基聚合方法相比,采用 RAFT 活性聚合最突出的优势在于该活性聚合适用的单体广泛,除了通常的烯类单体(包括苯乙烯类、丙烯酸酯类、丙烯腈类等),还适用于带官能团的单体,如含羧基单体(丙烯酸类)、含羟基单体(羟乙基丙稀酸酯)、含叔胺基(甲基丙烯酸二甲氨基乙酯)等集团的单体。因此 RAFT 活性聚合不仅广泛用于合成窄分布且分子质量可控的聚合物,还被用于合成嵌段共聚物、接枝共聚物、超支化星状聚合物、超支化聚合物等<sup>[13-14]</sup>具有特殊结构的聚合物。

### 1.4 质子转移聚合

质子转移聚合(PTP)是 Chang 等<sup>[15]</sup>在1999年首次报道的新的聚合方法。该实验利用含活性氢的 AB<sub>2</sub> 单体通过不断进行质子转移和亲核开环,最后制备出超支化芳香聚醚,其合成路线如图3所示。Paulasaari 等<sup>[16]</sup>报道了在碱催化下通过质子转移聚合法制得超支化聚硅氧烷,由广角激光光散射(MAu AS)法测得产物重均相对分子质量为 57 400, DSC 测得为 -124℃。Imai 等<sup>[17]</sup>报道了单体二羟甲基环氧乙烷在 BF<sub>3</sub>·OEt 引发条件下,通过 PTP 聚合

制备出超支化糖类聚合物。

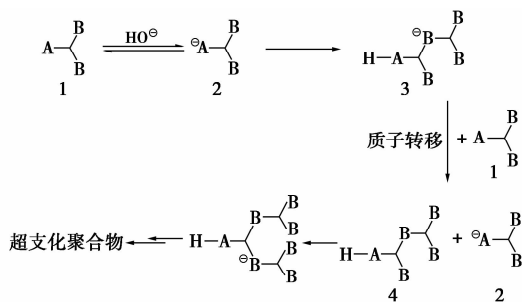


图3 原子转移聚合过程示意图

### 1.5 开环聚合

与传统缩聚法相比,开环聚合最突出的一点在于其合成过程中不需排除低分子的化合物,容易得到高分子的聚合物<sup>[18]</sup>。另外开环聚合所用的单体本身并不包含支化点,因此可被认为是一种潜在的单体。该聚合反应的原料多为侧基上含有羟基的氧杂环类化合物的单体,当与 Lewis 酸或碱发生反应时,经开环生成 AB<sub>2</sub> 型低聚体,然后聚合成高聚体,最后得到超支化聚合物。Jia 等<sup>[19]</sup>通过阴离子开环后的质子转移聚合方法分别制备出超支化聚合物。Nuhn 等<sup>[20]</sup>提出 RAFT 与开环聚合相结合的新路线合成各种多功能线性的超支化嵌段拓扑结构的聚合物,并提出合成温敏性甲基丙烯酸酯和生物相容的甲基丙烯酰胺的嵌段共聚物,指出这类超支化嵌段共聚物将作为先进的拓扑聚合物药物递送体系。

## 2 超支化聚合物的应用

结构决定性能,超支化聚合物的应用是与其结构密切相关的,其结构中含有分子空腔和大量的端基为进一步地直接或间接的改性提供了有利的条件,其应用的功能化赋予超支化聚合物新性能,成为其适应特定需求的必要手段。由于超支化聚合物独特的结构和众多改性方法使其能够应用于众多领域,尤其是那些传统线性分子不能达到的范围中突显其优异性能。

### 2.1 超支化聚合物在涂料中的应用

低黏度的超支化聚合物与分子质量相近的线性聚合物相比,相同浓度下的黏度要降低很多,很适合制备高固体分涂料,而且将超支化大分子用于共混体系中可以很大程度上降低体系黏度,可作流变性改进剂使用。而且超支化聚合物树状大分子结构也决定着其非结晶性和分子间不易缠结,突显出优良的成膜性能,再加上众多可以改性的端基官能团,并随着人们对具有环保高品质各种性能的涂料的需

求,超支化聚合物无疑能够在涂料领域具有广阔的应用前景。Lin等<sup>[21]</sup>以季戊四醇为核,二羟甲基丙酸为单体合成一代超支化聚酯,然后用丁二酸酐、甲苯二异氰酸酯、丙烯酸羟丙酯对超支化聚酯核进行改性,采用“准一步法”合成了一系列不同配比水性超支化聚氨酯,在光引发剂 Darocur 1173 存在下,经 UV 辐射快速固化成一种涂料用水性聚氨酯树脂。

## 2.2 超支化聚合物在生物医药方面的应用

超支化聚合物三维球状拓扑结构由于外层大量端基紧密堆积使分子内形成空腔,具有胶束的特性,独特的分子内空穴能够容纳多种客体分子,如可以螯合离子、吸附小分子等。在超支化聚合物增长过程中,客体分子能够通过共价作用或被动包裹进入到空腔结构中,通过采取适当的工艺承载药物,使药物释放达到可控,并随着多种生物相容性和生物降解超支化聚合物的成功制备,该材料作为药物载体、缓释剂等活跃于生物医药领域。范激等<sup>[22]</sup>报道了采用 ATRP-SCVP 聚合方法制备出超支化大分子引发剂,继续引发单体聚合,制备出一种具有温度响应性的含有香豆素基团的超支化星型聚合物。还将尼罗红为模型药物,装载到超支化星型聚合物胶束中,研究了该聚合物胶束交联前后的药物释放行为,实验结果证实了光交联能够很好地维持胶束的稳定性,并且使药物释放达到可控。

## 2.3 超支化聚合物在复合材料中的应用

夏丽等<sup>[23]</sup>以  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  作催化剂,三苯基膦为配体,抗坏血酸为还原剂,DMF 为溶剂,甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)为单体,通过铁盐催化下表面引发的 AGET-ATRP 活性可控聚合方法,得到以 SBA-15 为核、PHEMA 为壳的 SBA-15@PHEMA 包裹结构的纳米粒子,然后在其表面与对氯甲基苯乙烯单体进行接枝聚合,制备得到一种  $\text{SiO}_2$  表面接枝多臂星型超支化嵌段共聚物的复合材料。这种采用生物毒性更小的铁盐催化得到的超支化嵌段共聚物杂化材料同时融合有机、无机材料两者的优点,拓宽了其在催化、吸附、分离和生物分子等更多领域的应用。Shau 等<sup>[24]</sup>报道了首先采用单体聚酰亚胺和含端氨基的聚酰亚胺通过“ $A_2 + B_3$ ”聚合制得双亲性超支化聚合物(HPs),并通过 GPC 测得其分子质量在 5 000 ~ 8 200 g/mol,分子质量分布系数为 2.0 ~ 4.2。然后将制得的 HPs 嵌入氧化石墨烯(GO)的层间空隙中,制得一系列具有夹层的氧化石墨烯/超支化聚合物纳米复合材料。将超支化大分子应用于石墨烯的功能化改性,不仅在一定程度上能够有效

防止石墨烯片层之间团聚、堆叠,制备出的改性复合材料也进一步拓宽了新型石墨烯复合材料的应用领域。

## 2.4 超支化聚合物在纺织印染中的应用

唐爱金等<sup>[25]</sup>首先设计合成了一种含有 1 个叠氮基、2 个炔基和 2 个季铵盐基团的  $\text{AB}_2$  型季铵盐单体,经点击聚合得到全季铵盐超支化聚合物,然后用端叠氮基的长链烷烃对其进行封端,获得了一种具有核壳结构的两亲性超支化季铵盐。实验表明,该带正电荷的两亲性超支化聚合物能够有效地转载多种带负电荷的水性染料,平均相转移率高达 95%。赵国徽等<sup>[26]</sup>以丁二酸酐和二乙烯三胺为原料合成  $\text{AB}_2$  单体,并聚合成氨基含量不同的氨基封端的超支化聚合物染色助剂,可应用于超细纤维合成革基布的染色工序中,且基布上的染料上染率、表面色深度和耐摩擦色牢度都能有效地提高。

## 2.5 超支化聚合物在其他方面中的应用

超支化聚合物独特的性能优势在皮革工业中也有一定的应用,如涂饰剂、复鞣剂和主鞣剂等各种助剂。刘军海等<sup>[27]</sup>以马来酸酐和二乙醇胺为原料,采用准一步法制备得到含双键的超支化单体,然后与丙烯酸共聚制得一种超支化皮革复鞣剂。另外,王栋号等<sup>[28]</sup>最新报道合成了一种超支化共轭聚合物,主要用作检测二硝基甲苯(DNT)的荧光传感材料。此外,还可制成超支化聚合物抗静电剂,应用于 PVC 阻燃输送带,还可用于膜科学中,用于改善膜的亲水性、提高膜的抗污染能力等。总之,目前越来越多的超支化聚合物被相继合成,经改性获得各种不同特性和特殊用途,已经在涂料、生物材料、复合材料、纺织印染、纳米科技、膜科学、光电材料等诸多领域有着突破性的应用。

## 3 结语

自超支化聚合物的概念被提出来之后,因为其结构不甚完美,通过核向外生长再封端、接枝、嵌体、与其他物质进行共混、掺杂等方法进行功能化改性,制得很多具有不同特性的超支化材料。鉴于能够有效地设计合成结构和分子质量可控的目标聚合物,采用活性聚合方法制备超支化聚合物越来越受到广大研究者的重视,在合成方法不断发展的基础上,国内外学者已经采用活性可控聚合方法成功制备出多种类型的超支化聚合物。虽然超支化聚合物具有很强的结构可设计性,对其结构的控制在制备过程中还是有一定难度的,如何选择合适的活性聚合途径对

所预想的结构进行自组装,控制聚合物的分子质量分布、支化度等参数仍需进一步解决。因此随着物理改性、化学修饰、合成技术等的发展和进步,不断开发新型的活性聚合方法、开发新型单体、合成简便的新型高效引发剂、探索新的聚合体系,实现对超支化聚合物进一步的功能化研究仍是制备超支化聚合物的重点研究方向。

### 参考文献

- [1] Flory P J. Molecular size distribution in three dimensional polymers. VI. branched polymers containing A-R-B<sub>f-1</sub> type units[J]. J Am Chem Soc, 1952, 74(11): 2718 - 2723.
- [2] 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.
- [3] Gauthier M, Tichagwa L, Downey J S, et al. Arborescent graft copolymers; Highly branched macromolecules with a core-shell morphology[J]. Macromolecules, 1996, 29(2): 519 - 527.
- [4] Baskaran D. Synthesis of hyperbranched polymers by anionic self-condensing vinyl polymerization[J]. Macromol Chem Phys, 2001, 202(9): 1569 - 1575.
- [5] Jia Z F, Yan D Y. Hyperbranched polymers generated from oxyanionic vinyl polymerization of commercially available methacrylate imers[J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2005, 43(16): 3502 - 3509.
- [6] Satoh T, Imai T, Ishihara H, et al. Synthesis of hyperbranched polysaccharide by thermally induced cationic polymerization of 1,6-anhydro-β-D-mannopyranose[J]. Macromolecules, 2003, 36(17): 6364 - 6370.
- [7] Wang J S, Matyjaszewski K. Controlled "living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes[J]. J Am Chem Soc, 1995, 117(20): 5614 - 5615.
- [8] 张文建, 范激, 洪春雁, 等. 多重响应性超支化星型聚合物的合成与组装以及控制释放研究[J]. 化学学报, 2012, 70(16): 1690 - 1696.
- [9] Sun M, Pan C Y. Formation of hyperbranched polymers in atom transfer radical copolymerization of MMA and DVB[J]. Science China Chemistry, 2010, 53(12): 2440 - 2451.
- [10] Chong Y K, Krstina J, Rizzardo E, et al. Thiocarbonylthio compounds [SC(Ph)S-R] in free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization). role of the free-radical leaving group (R)[J]. Macromolecules, 2003, 36: 2256 - 2272.
- [11] Wei Z, Hao X J, Gan Z H, et al. One-pot synthesis of hyperbranched glycopolymers by RAFT polymerization[J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2012, 50: 2378 - 2388.
- [12] Bai L B, Zhao K, Wu Y G, et al. A new method for synthesizing hyperbranched polymers with reductive groups using redox/RAFT/SCVP[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2014, 32(4): 385 - 394.
- [13] Zhang C B, Zhou Y, Liu Q, et al. Facile synthesis of hyperbranched and star-shaped polymers by RAFT polymerization based on a polymerizable trithiocarbonate[J]. Macromolecules, 2011, 44: 2034 - 2049.
- [14] Nguyen D, Zondanos H S, Farrugia J M, et al. Pigment encapsulation by emulsion polymerization using macro-RAFT copolymers[J]. Langmuir, 2008, 24(5): 2140 - 2150.
- [15] Chang H T, Fréchet J M J. Proton-transfer polymerization: A new approach to hyperbranched polymers[J]. J Am Chem Soc, 1999, 121(10): 2313 - 2314.
- [16] Paulasaari J K, Weber W P. Synthesis of hyperbranched polysiloxanes by base-catalyzed proton-transfer polymerization comparison of hyperbranched polymer microstructure and properties to those of linear analogues prepared by cationic or anionic ring opening polymerization[J]. Macromolecules, 2000, 33(6): 2005 - 2010.
- [17] Imai T, Nawa Y, Kitajyo Y, et al. Synthesis of hyperbranched polytetritol by ring-opening multibranching polymerization of 2,3-anhydroerythritol and 2,3-anhydro-DL-threitol[J]. Macromolecules, 2005, 38: 1648 - 1654.
- [18] Imai T, Satoh T, Kaga H, et al. Synthesis of hyperbranched carbohydrate polymer by ring-opening multibranching polymerization of 1,4-anhydroerythritol and 1;4-anhydro-L-threitol[J]. Macromolecules, 2004, 37: 3113 - 3119.
- [19] Jia Z F, Chen H, Zhu X, et al. Backbone-thermoreponsive hyperbranched polyethers[J]. J Am Chem Soc, 2006, 128(25): 8144 - 8145.
- [20] Nuhn L, Schull C, Frey H, et al. Combining ring-opening multibranching and RAFT polymerization; multifunctional linear-hyperbranched block copolymers via hyperbranched macro-chain-transfer agents[J]. Macromolecules, 2013, 46: 2892 - 2904.
- [21] Lin X, Zhang S, Qian J. Synthesis and properties of a novel UV-curable waterborne hyperbranched polyurethane[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2014, 11(3): 319 - 328.
- [22] 范激, 李敏, 洪春雁, 等. 含香豆素基团超支化星形聚合物的合成与表征[J]. 化学学报, 2015, 73(4): 330 - 336.
- [23] 夏丽, 周志平. SiO<sub>2</sub>-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.
- [24] Shau S M, Juang T Y, Lin H S, et al. Individual graphene oxide platelets through direct molecular exfoliation with globular amphiphilic hyperbranched polymers[J]. Polymer Chemistry, 2012, 3(5): 1249 - 1259.
- [25] 唐爱金, 韩金, 翁祝林, 等. 两性全季铵盐超支化聚合物的设计与合成及主-客体超分子着色应用研究[J]. 高分子学报, 2013, (1): 70 - 80.
- [26] 赵国徽, 王学川, 姜苏杰, 等. 端氨基超支化聚合物制备及在超纤维基染色中的应用(续)[J]. 中国皮革, 2014, 43(11): 003.
- [27] 刘军海, 李志洲, 王俊宏. 超支化丙烯酸-马来酸酐皮革复鞣剂的合成与应用[J]. 中国皮革, 2012, 41(11): 47 - 49.
- [28] 王栋号, 崔月芝, 李俊英, 等. 一种超支化共轭聚合物的合成与2,4-二硝基甲苯的荧光猝灭[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(3): 005. ■