

超支化聚合物制备及其在水处理中的研究进展

赵 远¹, 樊乾龙², 程 鹏¹, 周文帅¹, 李露洁¹

1. 河南科技大学化工与制药学院, 河南 洛阳 471000

2. 河南科技大学基础医学院, 河南 洛阳 471000

摘要: 为进一步改善水环境质量, 提高水处理效率, 开发新型高效的水处理剂尤为重要. 聚合物作为一种常见的水处理剂, 能够借助自身聚合特性与各类污染物通过静电力、氢键等作用力结合, 从而高效分离水体中污染物. 超支化聚合物是一类高度支化、具有三维结构的大分子聚合物, 该聚合物支化位点多、末端官能团丰富、分子链不易缠结, 且易接枝改性、易修饰, 能够合成多种功能化新材料. 本文根据超支化聚合物的不同末端官能团结构, 分别综述了 3 种超支化聚合物 (端氨基超支化聚合物、端羟基超支化聚合物、端羧基超支化聚合物) 的合成制备, 并研究超支化聚合物的接枝改性及其在水处理中的应用. 由于超支化聚合物独特的三维大分子结构和丰富的末端官能团 ($-\text{NH}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 等), 超支化聚合物及其接枝改性产物能够在多种污染水体 (重金属废水、染料废水、含油废水等) 中表现出高效去除性能. 今后, 可进一步对超支化聚合物的接枝改性进行深入研究, 制备新型超支化复合材料, 以提高超支化复合材料的循环再生及再使用性能, 提升水处理效能, 降低处理成本, 为研发新型环境友好型的水处理剂提供理论基础和技术支撑.

关键词: 超支化聚合物; 接枝改性; 吸附; 复合材料; 水处理

中图分类号: X52

文章编号: 1001-6929(2022)07-1647-11

文献标志码: A

DOI: [10.13198/j.issn.1001-6929.2021.12.24](https://doi.org/10.13198/j.issn.1001-6929.2021.12.24)

Preparation of Hyperbranched Polymer and Research Progress in Water Treatment

ZHAO Yuan¹, FAN Qianlong², CHENG Peng¹, ZHOU Wenshuai¹, LI Lujie¹

1. School of Chemical Engineer & Pharmacy, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471000, China

2. School of Basic Medical Science, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471000, China

Abstract: In order to further improve the water environmental quality and water treatment efficiency, it is particularly important to develop a new type of water treatment agent with high efficiency. As a common water treatment agent, the polymer can capture a variety of pollutants through electrostatic force and hydrogen bond due to its own polymerization characteristics, thus the polymer can separate the pollutants from water efficiently. Hyperbranched polymer (HBP) is highly branched polymer with three-dimensional structure and high macromolecular weight, and with many branching sites and abundant terminal functional groups. Also, the molecular chain of HBP is hard to tangle and easy to be grafted, so it can synthesize new functional materials. In this review, according to the different terminal functional groups of HBP, the synthesis and preparation of three kinds of HBP (amino hyperbranched polymers, hydroxyl hyperbranched polymers and carboxyl hyperbranched polymers) were reviewed, then the graft modification and application of HBP in water treatment were also reviewed. Due to the three-dimensional macromolecular structure and abundant terminal functional groups of HBP ($-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, et al), HBP and its graft modified products exhibit excellent performance in polluted water (heavy metal wastewater, dye wastewater, oil-bearing wastewater, et al). In the future research, the graft modification of HBP can be further studied to prepare new hyperbranched composites, thus the recycling and reuse performance, water treatment efficiency of hyperbranched composites can be enhanced, the water treatment cost can also be reduced. This research of HBP and the new hyperbranched composites will provide useful theoretical basis and technical support for the development of new environmentally friendly water treatment agents.

Keywords: hyperbranched polymers; graft modification; adsorption; composites; water treatment

收稿日期: 2021-08-23

修订日期: 2021-12-09

作者简介: 赵远(1991-), 女, 河南驻马店人, 讲师, 博士, 主要从事环境功能材料研发与应用研究, zyuan@haust.edu.cn.

基金项目: 河南省自然科学基金项目 (No.21010218)

Supported by Natural Science Foundation of Henan Province, China (No.21010218)

工业化和城市化的发展,使水环境污染越来越严重,污染物成分也变得愈加复杂.因此,研发新型环境友好型材料,并应用于水处理工程,仍是目前水体污染治理的重中之重.

常见的水处理材料按组成成分可以分为传统无机盐类(铝盐、铁盐等)、有机高分子类(聚丙烯酰胺、聚乙烯亚胺等)和生物类(壳聚糖、纤维素、木质素等)等^[1-4].超支化聚合物是一种有机高分子聚合物,结构呈三维准球形,具有高支化度、末端官能团丰富等特性^[5-7],其分子结构中含有独特的内部空穴和活性基团(如氨基、羟基、羧基等),使超支化聚合物易溶解、易改性、易修饰,且便于组装制备各种功能化新材料^[8-9].此外,超支化聚合物因具有高化学反应活性等特点,使其在水环境修复、功能材料、生物载体

等领域得到广泛应用^[10-11].

该文对几种常见超支化聚合物的合成制备进行综述,并研究超支化聚合物的接枝改性及在水处理领域中的最新应用.

1 超支化聚合物的制备

按照反应体系,超支化聚合物的制备方法可分为单-单体法[见图 1(a)]和单体对法[见图 1(b)]2 种^[5];按照反应机理,超支化聚合物的制备方法可分为发散法、 AB_x 型单体缩聚法、开环聚合法、自缩聚乙烯聚合法和质子转移聚合法 5 种^[12-15].目前,常见的超支化聚合物根据其合成方法及结构特征可分为端氨基超支化聚合物、端羟基超支化聚合物、端羧基超支化聚合物和其他接枝改性类超支化聚合物 4 种.

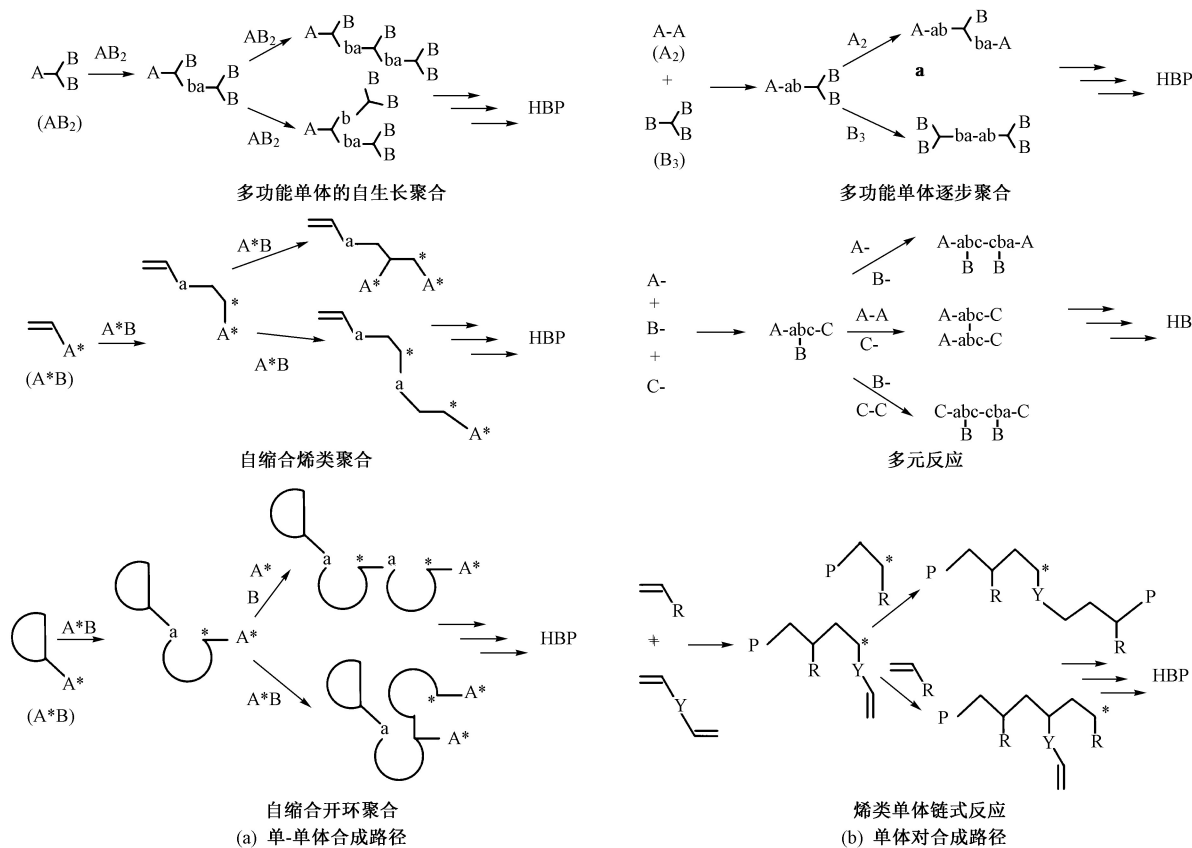


图 1 超支化聚合物单-单体合成路径和单体对合成路径^[5]

Fig.1 Single-monomer synthesis route and monomer pair synthesis route of the hyperbranched polymers^[5]

1.1 端氨基超支化聚合物

端氨基超支化聚合物是一类以氨基($-\text{NH}_2$)为活性基团的聚合物.末端氨基的存在,使超支化聚合物易溶解、易吸附、易改性.超支化聚合物中的氨基在酸性条件下易质子化生成 $-\text{NH}_3^+$,从而置换水体中的阴离子污染物;在中性和碱性条件下,则通过氨

基的吸附螯合作用实现污染物去除^[16].目前,端氨基超支化聚合物的制备主要以缩聚反应为主.

在端氨基超支化聚合物合成过程中,通常采用活泼氢单体与有机中间体进行缩聚反应^[17].其中以多胺基化合物和丙烯酸甲酯(MA)作为单体合成较为常见. Mohseni 等^[18]采用“一步法”将二亚乙基三胺与

MA 合成氨基封端的超支化聚合物 (AT-HBP), 该聚合物末端的氨基基团易与金属离子发生螯合反应. Zhang 等^[19] 通过 Michael 加成反应和酰胺化反应, 以 1,3 丙二胺和乙二胺为引发剂, 分别生成两种端氨基超支化聚合物 h-PAMAM-1 和 h-PAMAM-2, 其中, h-PAMAM-1 因高度超支化结构和高分子量而具有较高的界面活性. 此外, 在活泼氢单体与有机中间体的缩聚反应中, 常将多胺基化合物和酰胺类化合物作为单体, 该方法可选的单体组合较多, 进一步拓展了端氨基超支化聚合物的种类.

1.2 端羟基超支化聚合物

与端氨基超支化聚合物相比, 端羟基超支化聚合物外端具有大量高活性羟基官能团, 这种羟基官能团中的 C—O 键能与重金属离子发生配位反应, 表现出较强的络合作用^[20-21]. 端羟基超支化聚合物合成方式

包括缩聚法、开环聚合法等, 其中缩聚法较常见, 如以羟基烷类为核心的缩聚法.

王学川等^[22] 以二乙醇胺和丙烯酸甲酯通过 Michael 加成反应制备 AB₂ 型单体, 并采用一步缩聚法制备端羟基超支化聚(胺-酯)(HPAE), HPAE 中的羟基具有一定的取代性, 使其具有高化学活性. 此外, 将羟基烷与其他物质(如异氰酸酯)通过缩聚反应直接合成端羟基超支化聚合物, 该反应将异氰酸酯中的—NCO 基团与羟基结合形成预聚体, 再经预聚体间相互反应合成. Shi 等^[23] 利用异佛尔酮二异氰酸酯和三羟甲基氨基甲烷制备端羟基超支化聚合物 (HTHBP) (见图 2), 该聚合物结构外端具有大量的羟基官能团, 能够通过共价接枝改变材料的力学性能, 提高材料的吸附活性位点. 端羟基超支化聚合物的合成方式简单、原料易得, 可大规模制备及应用^[24-25].

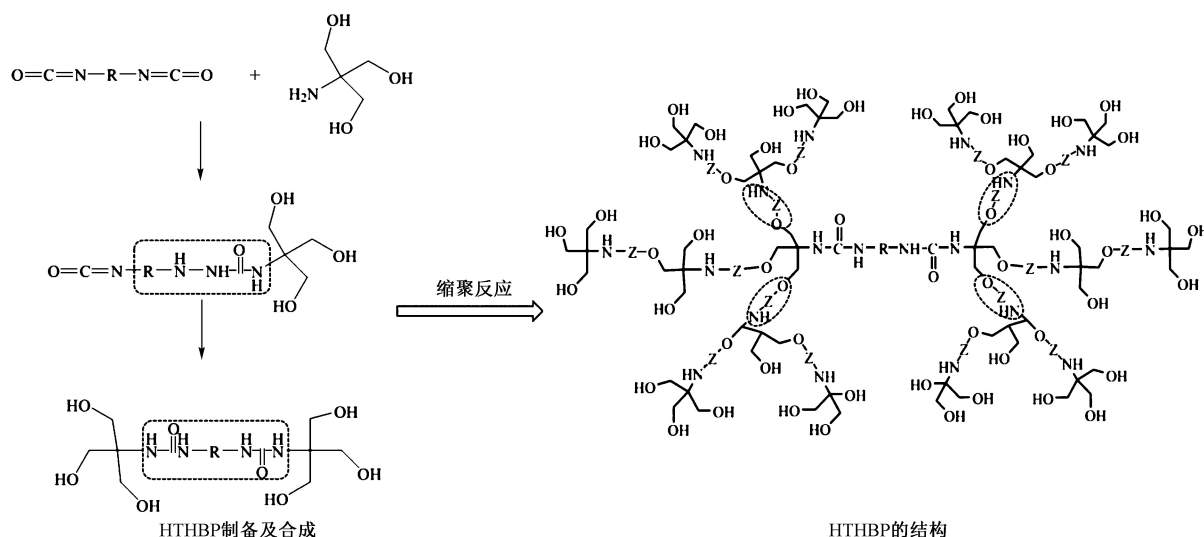


图 2 端羟基超支化聚合物 (HTHBP) 的合成原理及步骤^[23]

Fig.2 Synthesis principle and procedure of the hydroxyl terminated hyperbranched polymer^[23]

1.3 端羧基超支化聚合物

端羧基超支化聚合物是一种末端以羧基 (—COOH) 为活性基团的聚合物, 该聚合物的末端羧基在水中易电离出—COO⁻, 从而能够螯合水体中的污染离子, 降低污染水体浊度, 加速颗粒物沉降^[26]. 目前, 端羧基超支化聚合物的合成主要以直接合成为主.

张枝健等^[27] 分别以马来酸酐、对苯二酐、过氧化苯甲酰、四氢呋喃等为原料, 采用两步法制备超支化聚羧酸, 该聚合物引入了羧基、酯基等官能团, 从而增强了聚合物对成垢离子的吸附性能. 钱凯等^[26] 以丙烯酸甲酯和二乙烯三胺为原料, 通过单体自缩合法制备端羧基超支化聚酰胺, 该聚合物的羧基官能团能够与金属离子发生螯合作用和吸附作用. 此外, 端

羧基超支化聚合物还可由三羟甲基丙烷与 AB₂ 型单体反应并经酸酐改性制得, 这种聚合物由于羧基占比增高, 因此能够破坏硫酸钙晶体的稳定性, 实现阻垢效果^[28-29].

与线型聚合物相比, 无论是端氨基超支化聚合物, 还是端羟基、端羧基超支化聚合物, 都有类似树枝状大分子的三维准球形结构, 且特征黏度低, 不易发生缠结, 支化度高、溶解性好、末端官能团丰富^[5,30]. 但是, 与树枝状大分子相比, 超支化聚合物在采用“一步法”合成时, 虽然合成操作简单, 无需偶联和纯化, 成本低, 但因反应过程难以控制, 所得聚合物的分子支化结构常出现不规则、不完善现象, 且末端结构单元随机分布 (见图 3). 通过不同反应单体及合成方法,

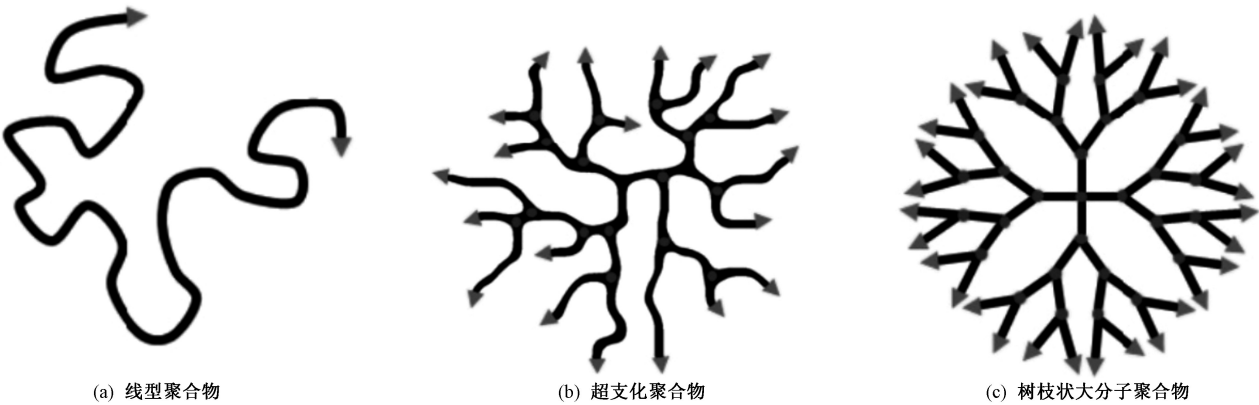


图 3 线型聚合物、超支化聚合物和树枝状大分子聚合物的结构示意图^[5]

Fig.3 Structural diagram of the linear polymer, hyperbranched polymer and dendrimer^[5]

可得到不同端基官能团聚合物,具体制备方法和产物如表 1 所示.

1.4 超支化聚合物的接枝改性

基于超支化聚合物末端丰富的官能团结构

(—NH₂、—COOH、—OH 等),以及这些官能团具有的高化学活性,使得超支化聚合物易接枝改性,如与壳聚糖、纤维素、磁性材料、石墨烯等反应,并得到不同的功能性材料^[32-35].

表 1 不同端基超支化聚合物制备过程

Table 1 Preparation process of the hyperbranched polymers with different terminal groups

种类	主要反应物	制备方法	产物	数据来源
端氨基超支化聚合物	二亚乙基三胺+丙烯酸甲酯(MA)	一步法	胺封端的超支化聚酰胺胺	文献[18]
	乙二胺+N,N'-亚甲基二丙烯酰胺	缩聚、反相悬浮聚合	超支化聚酰胺胺	文献[31]
端羟基超支化聚合物	二乙醇胺+MA+三羟甲基丙烷	一步法、Michael加成	端羟基超支化聚(胺-酯)	文献[22]
	异佛尔酮二异氰酸酯+三羟甲基氨基甲烷	一锅法、缩聚	端羟基超支化聚合物	文献[23]
端羧基超支化聚合物	(马来酸酐+丙烯醇)+马来酸酐	两步法	超支化聚羧酸	文献[27]
	(二乙醇胺+MA+三羟甲基丙烷)+顺丁烯二酸酐	AB _x 型单体缩聚	端羧基超支化聚合物	文献[28]

1.4.1 超支化聚合物用于纤维素接枝改性

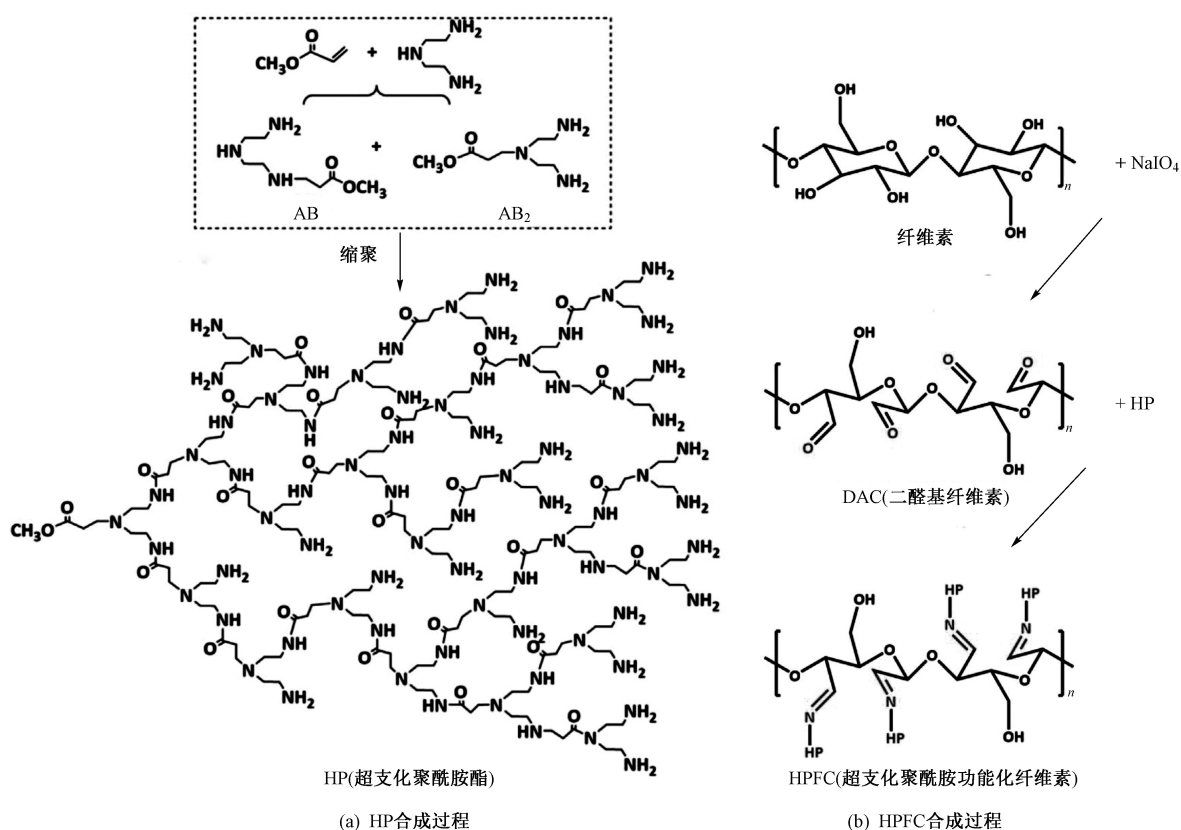
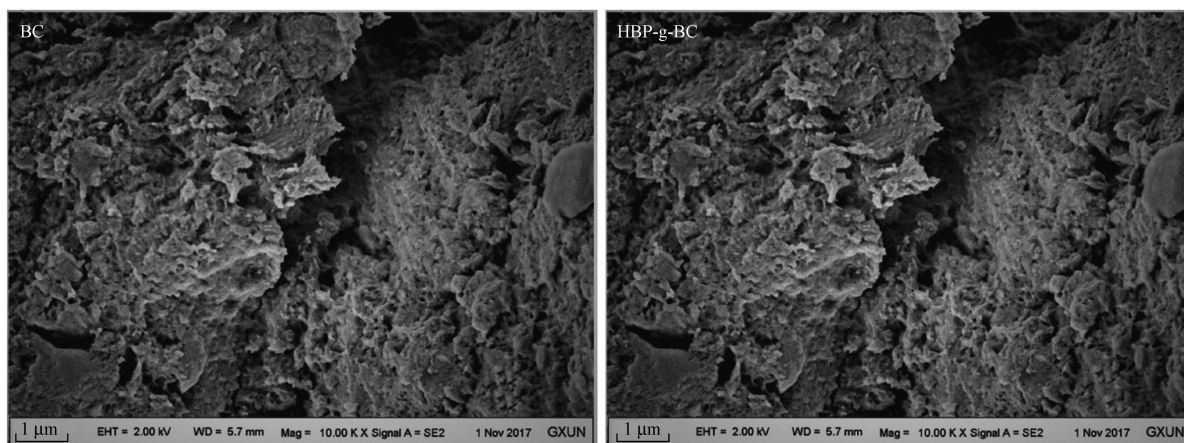
纤维素具有可再生性、来源广泛等优点,加上纤维素比表面积大、易改性等特点,将超支化聚合物用于纤维素接枝改性,可广泛增强纤维素对金属离子的吸附螯合作用^[36-37]. Yu 等^[38]以超支化聚酯酰胺、纤维素等为原料,通过纤维素醛基(—CHO)上的氧原子与超支化聚酯酰胺上的氨基结合获得功能化纤维素(见图 4). 这种纤维素能够将超支化聚合物中的氨基官能团作为电子供体,并借助络合或螯合作用捕获水体中的金属离子,从而实现金属离子的高效去除. Wang 等^[39]采用交联法将功能高分子超支化聚酰胺接枝到胶原纤维表面,形成同时具有氨基和羧基的超支化聚酰胺胶原纤维,这种接枝改性产物能够明显提高对铬离子的吸附性能.

此外, Xia 等^[40]则采用端氨基超支化聚合物接枝蔗渣纤维素,使蔗渣纤维素表面由光滑致密变得疏松粗糙、不规则(见图 5),用于处理 Cr(VI)时能够发生多层吸附,吸附过程可描述为 Cr(VI)首先与超支化

改性产物中带正电的氨基结合,并在电子基团作用下还原为低价态,最终形成 Cr(II)配合物. 超支化聚合物将丰富的端基官能团引入到纤维素结构中,使改性产物同时具备超支物和纤维素的特点,进一步提升吸附性能.

1.4.2 超支化聚合物用于磁化改性

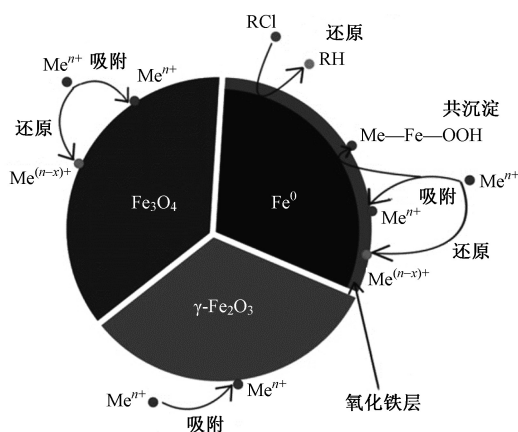
磁性纳米材料粒径小、比表面积大、磁性强,由内部的磁核和氧化物外壳组成,其核心中的铁原子具有与污染物反应的还原力,氧化物外壳则为吸附提供位置(见图 6). 磁性纳米材料因具有高反应活性、快速动力学等特性广泛应用于水体中污染物的快速分离^[41-43]. 由于磁性纳米材料在水溶液中通常带负电荷,为提高磁性材料的荷电特性及对污染物的捕集特性,纳米磁性材料需要通过阳离子聚合物进行功能化改性. 而超支化聚合物的末端官能团(如 —NH₂、—COOH 等),能够在水溶液中与磁性材料中的铁基官能团进行离子交换、吸附螯合等作用,通过实现对磁性纳米材料的接枝改性,从而提高纳米磁材料的吸

图4 超支化聚酰胺 (HP) 和 HP 功能化纤维素 (HPFC) 的合成过程^[38]Fig.4 Synthesis of the hyperbranched polyamide (HP) and HP functionalized cellulose (HPFC)^[38]图5 蔗渣纤维素 (BC) 和端氨基超支化蔗渣纤维素 (HBP-g-BC) 的 SEM 图像^[40]Fig.5 SEM images of BC and HBP-g-BC^[40]

附性能。

刘明强等^[32]通过戊二醛交联制备端氨基超支化磁性纳米吸附剂,该反应过程利用超支化聚合物丰富的末端官能团以及近球状的三维大分子结构,使改性后的材料具有多吸附位点、高吸附容量,并增加了磁材料的表面官能团密度,可实现对模拟废水中 Cu^{2+} 和甲基橙的双吸附。杨晓苏等^[44]以改性超支化聚酰胺

为模板剂,制备纳米超支化 Fe_3O_4 磁材料,由于超支化聚酰胺内部的“空穴”能够对金属氧化物起到保护作用,从而有效防止材料相互团聚,还可提高对染料的降解效率。将超支化聚合物用于磁材料的接枝改性,使新材料不仅具有更多的亲和位点,还有超顺磁性、易分离的特点,在对目标物的捕集、水体中污染物降解等方面,具有广泛的应用前景^[45]。

图6 磁性纳米材料的结构模型^[42]Fig.6 Structural model of the magnetic nanoparticles^[42]

2 超支化聚合物在水处理中的应用

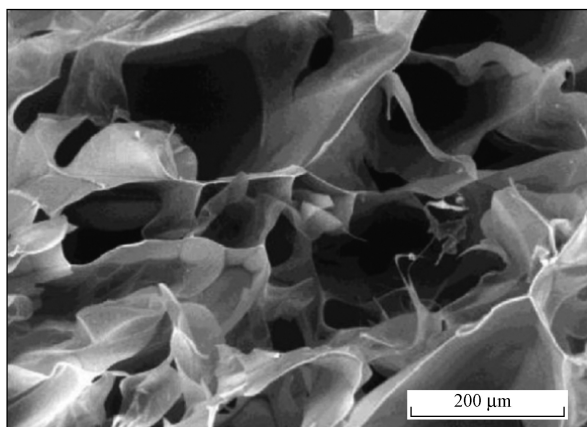
2.1 超支化聚合物在重金属废水处理中的应用

超支化聚合物具有的高支化度、纳米尺寸、壳核结构及多端基特性,使其不仅可应用于材料的接枝改性,还可对污染水体中重金属去除、色度降解、颗粒物分离等都有显著的处理效果^[46]。在重金属污染废水中,

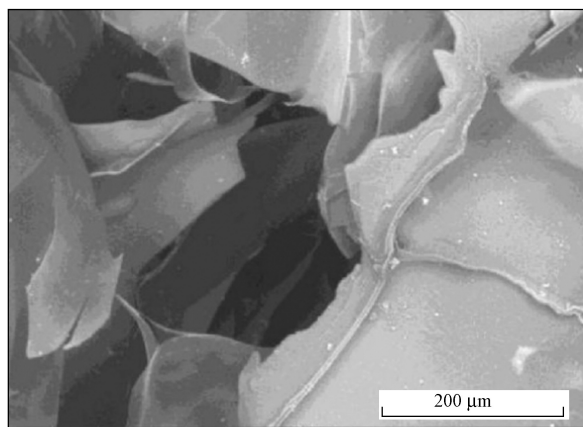
重金属主要以离子形式存在,大多数难以进行生物降解^[47]。而超支化聚合物特有的枝状结构及末端活性基团,能够对多种金属离子通过螯合作用实现去除^[48]。

目前超支化聚合物对重金属离子的处理,主要通过与磁性材料交联后实现。Harinath等^[49]将超支化聚丙烯酸磁材料用于水体中 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附去除,可在5 min实现吸附平衡,且材料可再生。超支化聚合物不仅可提高材料本身的氧、氮百分比,还可提高材料的吸附富集特性。一种末端具有氨基基团的超支化磁芯材料在去除 Pb^{2+} 时,在酸性条件下,氨基基团质子化后生成 $-\text{NH}_3^+$ 与金属离子发生置换;而在中性或碱性条件下,氨基基团上的氮基能够与重金属离子形成螯合环,实现重金属的稳定去除^[50]。

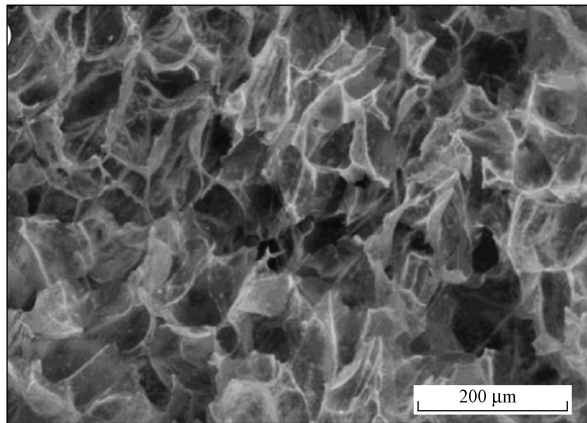
除了与磁性材料交联,超支化聚合物还可与生物基材料(淀粉、纤维素等)交联,并用于重金属的去除^[51]。Abdellatif等^[52]将超支化聚合物与生物胶交联后,所得新材料具有三维结构和高孔隙率,且分子内层能够形成大孔蜂窝细胞结构(见图7),实现对金属离子的高效吸附。基于超支化聚合物特有的易交联、易改性



(a) 卡拉胶交联N含量为1.19%的超支化聚酰胺



(b) 卡拉胶交联N含量为3.13%的超支化聚酰胺



(c) 卡拉胶交联N含量为5.50%的超支化聚酰胺

图7 不同浓度的超支化聚酰胺与卡拉胶交联后的SEM图像^[52]Fig.7 SEM for i-carrageen cross-linked with different concentration of PAMAM^[52]

等特性,将改性材料应用于重金属废水处理中,具有一定的应用前景。

2.2 超支化聚合物在染料废水处理中的应用

除了对重金属离子的吸附去除以外,超支化聚合物具有的高度支化结构,还可为染料大分子提供活性吸附位点,再加上末端的端基基团能够提供静电吸附、离子络合等驱动力,使其还可用于对染料废水的吸附^[53-55]。Song 等^[53]采用超支化聚甘油多羧基磁凝胶

吸附阳离子染料亚甲基蓝,该吸附反应主要通过超支化聚合物的端羧基基团与染料分子的氨基基团间强化化学键作用,染料分子被吸附在特定的均相结合位点后,可在超支化磁凝胶表面形成覆膜层,达到吸附平衡。超支化聚合物 $\text{hb-PIIm}^+\text{PF}_6^-$ (见图 8) 在吸附刚果红分子时,随着吸附量不断增加,染料通过不断填充超支化聚合物的表面孔隙,并深入结构内层形成稳固团聚体,实现高效吸附^[54]。

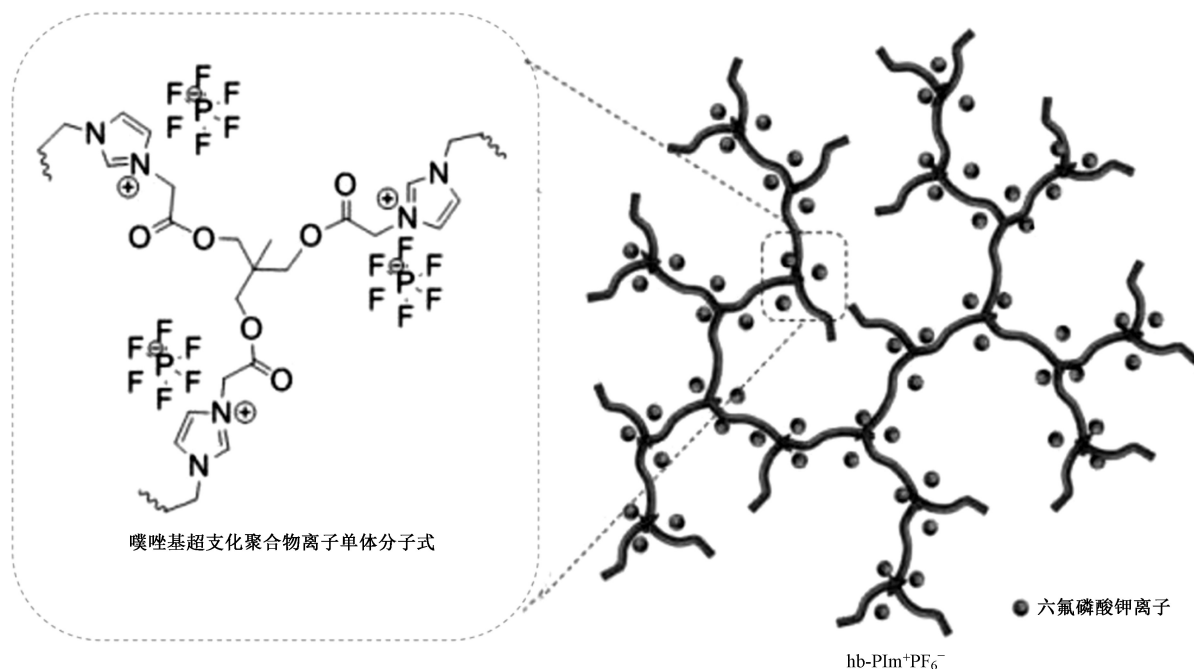


图 8 疏水吸附剂 $\text{hb-PIIm}^+\text{PF}_6^-$ 结构示意图^[54]

Fig.8 Structural schematic diagram of the hydrophobic adsorbent $\text{hb-PIIm}^+\text{PF}_6^-$ ^[54]

超支化聚合物在吸附染料分子时,不仅表现出优异的吸附性能,还可在多次吸附/解析循环后,其表面及内部的多孔及网状结构仍能为染料分子提供吸附空间和活性位点,实现循环再生^[56-58]。超支化聚合物基于自身高度支化的空间结构及外端活性基团,对染料的吸附容量大、吸附再生性强,在染料废水的处理中具有广泛的应用前景。

2.3 超支化聚合物在含油废水处理中的应用

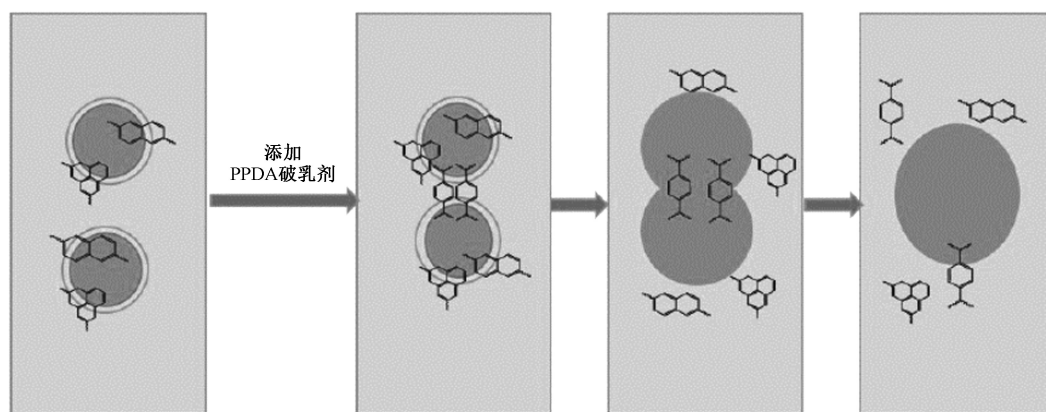
由于含油废水有机物种类多,成分复杂,乳化油含量高,在处理时面临油水分离难的问题^[59]。而超支化聚合物特有的高度支化结构及高界面活性,使其可作为高活性破乳剂或乳化剂破坏油水乳液实现油水分离^[60]。此外,其结构中的氨基基团可减弱油水间相互作用,实现对含油废水的高效处理。

Zhang 等^[61]以乙二胺和丙烯酸甲酯为链段合成超支化聚合物破乳剂(PDDA),能在 20 mg/L 时实现 93.6% 的油水分离。这种超支化破乳剂不仅能有效降

低油水界面张力,迅速渗透到油水界面膜中,破坏油滴结构并改善油滴的聚结(见图 9),还能提高油滴的荷电特性,改变油滴表面张力,使油滴脱稳并快速分离。除作为破乳剂外,超支化聚合物还可与膜技术结合,通过增强膜通量以提高油水分离效果^[62]。Adib 等^[63]利用超支化聚乙二醇高度的支化结构,以及堆积密度低、流变性体积小特点,将超支化聚乙二醇与接枝到聚醚砜膜上,提高膜的通透性。将超支化聚合物与膜技术相结合,能够使制备的新型超滤膜具有亲水性和耐用性,且不改变膜的孔径和结构分布,对油脂、蛋白质等多种大分子均有显著的抵抗作用^[64-65]。基于超支化聚合物独特的链端官能团及高度亲水性,应用于含油废水分离,具有一定的可应用性。

2.4 超支化聚合物在其他废水中处理应用

除应用于重金属废水、染料废水、含油废水处理外,超支化聚合物还可应用于钻井废水、医药废水等处理中。王学川等^[66]采用新型超支化聚合物絮凝剂

图 9 PPDA 破坏油水乳液的反应机理^[61]Fig.9 Reaction mechanism of PPDA destroying oil water emulsion^[61]

处理钻井废水,该聚合物不仅能同时发挥电中和、吸附架桥作用,还可在末端官能团引入 Fe^{3+} 后展现出强阳离子性。此外,超支化聚合物还可用于制备光催化膜以提高膜的亲水性、透水性膜和光催化活性,这种光催化膜中的超氧自由基、羟基自由基能对医药废水中的三氯生进行光降解,降解效率可达 86%^[67]。超支化聚合物与 Fe_3O_4 接枝改性后,还可实现对海水中放射性元素铀的高效吸附,这种吸附作用主要基于超支化磁性微球的氨基基团与铀元素之间化学键作用实现,吸附率可高达 90%^[68]。

超支化聚合物以其独特的空腔结构及表面活性基团,实现对水体中多种污染物的高效去除^[69]。目前超支化聚合物在水处理领域应用广泛,易接枝改性、易修饰,且合成方法简单,在实际应用中具有可操作性及广泛的应用前景。

3 结论与展望

a) 该文综述了 3 种超支化聚合物(端氨基超支化聚合物、端羟基超支化聚合物、端羧基超支化聚合物)的合成制备,所得聚合物均具有三维准球形结构,且末端官能团丰富、支化度高、易接枝改性,能够对纤维素、 Fe_3O_4 等材料接枝改性,制备超支化复合材料,并应用于水体中污染物去除。

b) 超支化聚合物以其高度支化的三维大分子结构和丰富的末端官能团($-\text{NH}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$),通过与水体中污染物以静电力、氢键等作用力高效结合,能够直接或间接应用于水体中各类污染物(重金属、悬浮微粒等)去除分离,表现出较好的应用前景。

c) 在未来的研究中,可进一步对超支化聚合物的接枝改性进行深入研究,制备新型超支化复合材料,研究其在水处理中的应用(产油微藻采收、污泥脱水

等),以及循环再生和再使用性能,研发新型环境友好型水处理材料。

参考文献 (References):

- [1] 耿仁勇,吕雪川,李国轲,等.环氧氯丙烷胺型阳离子絮凝剂的改性及其絮凝性能[J].环境科学研究,2016,29(10):1521-1526.
GENG R Y, LV X C, LI G K, et al. Modification and flocculating performance of epichlorohydrin and polyamine cationic flocculants [J]. Research of Environmental Sciences, 2016, 29(10): 1521-1526.
- [2] 王玉环,贺彦涛,蒯爱国.阳离子聚丙烯酰胺类絮凝剂PAD的合成及优化[J].环境工程学报,2020,14(6):1453-1464.
WANG Y H, HE Y T, LIN A G. Synthesis and optimization of cationic polyacrylamide flocculant PAD [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(6): 1453-1464.
- [3] 姜盛基,王刚,严亚萍,等.絮凝剂对水中污染物去除性能和机理的最新研究进展[J].应用化工,2021,50(5):1348-1354.
JIANG S J, WANG G, YAN Y P, et al. Recent research progress in the removal performance and mechanism of flocculants for pollutants in water [J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(5): 1348-1354.
- [4] 祝苑,潘丁瑞,汪艳,等.新型助凝剂海藻酸钠的助凝效能及作用机制研究[J].环境工程技术学报,2019,9(6):680-684.
ZHU Y, PAN D R, WANG Y, et al. Study on the effect and mechanism of sodium alginate as a new coagulant [J]. Research of Environmental Sciences, 2019, 9(6): 680-684.
- [5] KAVAND A, ANTON N, VANDAMME T, et al. Synthesis and functionalization of hyperbranched polymers for targeted drug delivery [J]. Journal of Controlled Release, 2020, 321: 285-311.
- [6] BENER S, AYDOGAN C, YAGCI Y. Hydrophilicity tunable hyperbranched polymers by visible light induced self-condensing vinyl polymerization [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2019, 220(20): 1900055.
- [7] GIUSSI J M, AZZARONI O, HENSEL-BIELOWKA S, et al. Synthesis, characterization and dielectric relaxation study of hyperbranched polymers with different molecular architecture [J]. Polymer, 2016, 100: 227-237.

- [8] CHEN S F, XU Z J, ZHANG D H. Synthesis and application of epoxy-ended hyperbranched polymers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 343: 283-302.
- [9] 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.
- [10] WANG D L, JIN Y, ZHU X Y, et al. Synthesis and applications of stimuli-responsive hyperbranched polymers[J]. *Progress in Polymer Science*, 2017, 64: 114-153.
- [11] CUNEO T, GAO H F. Recent advances on synthesis and biomaterials applications of hyperbranched polymers[J]. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 2020, 12(6): e1640.
- [12] VOIT B I, LEDERER A. Hyperbranched and highly branched polymer architectures: synthetic strategies and major characterization aspects[J]. *Chemical Reviews*, 2009, 109(11): 5924-5973.
- [13] KAISER T, FREY H. Hyperbranched polymer architectures: from Flory's AB(f-1) polycondensates to controlled structures[J]. *Polymer*, 2020, 211: 123113.
- [14] KONKOLEWICZ D, MONTEIRO M J, PERRIER S. Dendritic and hyperbranched polymers from macromolecular units: elegant approaches to the synthesis of functional polymers[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(18): 7067-7087.
- [15] ZHANG X L. Hyperbranched aromatic polyesters: from synthesis to applications[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2010, 69(4): 295-309.
- [16] KIM K J, PARK J W. Stability and reusability of amine-functionalized magnetic-cored dendrimer for heavy metal adsorption[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(2): 843-857.
- [17] 陈希, 王训迺, 宁卓远. 超支化聚合物合成方法及应用研究进展[J]. *现代化工*, 2016, 36(10): 16-20.
- CHEN X, WANG X Q, NING Z Y. Progress in synthesis and application of hyperbranched polymers[J]. *Modern Chemical Industry*, 2016, 36(10): 16-20.
- [18] MOHSENI M, AKBARI S, PAJOOTAN E, et al. Amine-terminated dendritic polymers as a multifunctional chelating agent for heavy metal ion removals[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(13): 12689-12697.
- [19] ZHANG L F, YING H, YAN S, et al. Hyperbranched poly(amido amine) demulsifiers with ethylenediamine/1,3-propanediamine as an initiator for oil-in-water emulsions with microdroplets[J]. *Fuel*, 2018, 226: 381-388.
- [20] 王学川, 胡艳鑫, 郑书杰, 等. 端羟基超支化聚合物对 Fe^{3+} 吸附行为研究[J]. *化工新型材料*, 2011, 39(9): 26-29.
- WANG X C, HU Y X, ZHENG S J, et al. Study on the adsorption of Fe^{3+} by hyperbranched polymer with terminal hydroxyl[J]. *New Chemical Materials*, 2011, 39(9): 26-29.
- [21] ZHU W J, LIU L, LIAO Q, et al. Functionalization of cellulose with hyperbranched polyethylenimine for selective dye adsorption and separation[J]. *Cellulose*, 2016, 23(6): 3785-3797.
- [22] 王学川, 袁绪政, 强涛涛, 等. 端羟基超支化聚合物的合成及对铬鞣革复鞣性能的影响[J]. *精细化工*, 2009, 26(1): 68-72.
- WANG X C, YUAN X Z, QIANG T T, et al. Synthesis of hydroxyl-terminated hyperbranched polymer and its influences to retannage properties of chrome tanned leather[J]. *Fine Chemicals*, 2009, 26(1): 68-72.
- [23] SHI L L, MA L C, LI P Y, et al. The effect of self-synthesized hydroxyl-terminated hyperbranched polymer interface layer on the properties of carbon fiber reinforced epoxy composites[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 479: 334-343.
- [24] JIKEI M, KAKIMOTO M A. Hyperbranched polymers: a promising new class of materials[J]. *Progress in Polymer Science*, 2001, 26(8): 1233-1285.
- [25] IRFAN M, SEILER M. Encapsulation using hyperbranched polymers: from research and technologies to emerging applications[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(3): 1169-1196.
- [26] 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.
- QIAN K, QIN D L, XU Y F, et al. Synthesis of carboxyl terminated hyperbranched polyamide scale inhibitor[J]. *Modern Chemical Industry*, 2018, 38(2): 127-131.
- [27] 张枝健, 王液涛, 黄衡恢, 等. 高阻垢性能超支化聚羧酸的制备及应用[J]. *工业水处理*, 2019, 39(12): 69-73.
- ZHANG Z J, WANG Y T, HUANG H H, et al. Preparation and application of hyper-branched polycarboxylic acid with high efficiency of scale inhibition[J]. *Industrial Water Treatment*, 2019, 39(12): 69-73.
- [28] 强涛涛, 张国国, 罗敏, 等. 一代端羧基超支化聚合物的制备与表征[J]. *精细化工*, 2012, 29(7): 692-696.
- QIANG T T, ZHANG G G, LUO M, et al. Preparation and characterization of one generation of carboxyl-terminated hyperbranched polymers[J]. *Fine Chemicals*, 2012, 29(7): 692-696.
- [29] SAHA A, RAMAKRISHNAN S A. AB_2+A type copolymerization approach for the preparation of thermosensitive pegylated hyperbranched polymers[J]. *Macromolecules*, 2008, 41(15): 5658-5664.
- [30] 夏心悦, 张建强, 郭玉文, 等. 废塑料再生过程废水中微塑料去除模拟试验[J]. *环境科学研究*, 2020, 33(9): 2183-2190.
- XIA X Y, ZHANG J Q, GUO Y W, et al. Simulation experiment on microplastic removal from waste water during waste plastic recycling process[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2020, 33(9): 2183-2190.
- [31] LEE S, EOM Y, PARK J, et al. Micro-hydrogel particles consisting of hyperbranched polyamidoamine for the removal of heavy metal ions from water[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 1-9.
- [32] 刘明强, 王会才, 孙强. 端氨基超支化聚合物功能化磁性复合材料对 Cu^{2+} 和甲基橙的吸附研究[J]. *化工新型材料*, 2017, 45(2): 91-94.
- LIU M Q, WANG H C, SUN Q. Study on adsorption of amino terminated hyperbranched polymer functional magnetic composite materials for Cu^{2+} and methyl orange[J]. *New Chemical Materials*,

- 2017,45(2):91-94.
- [33] CHEN Q Y, YE Z B, TANG L, et al. Synthesis and solution properties of a novel hyperbranched polymer based on chitosan for enhanced oil recovery[J]. *Polymers*, 2020, 12(9):2130.
- [34] TANG X Z, YU B, HANSEN R V, et al. Grafting low contents of branched polyethylenimine onto carbon fibers to effectively improve their interfacial shear strength with an epoxy matrix[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2015, 2(12):1500122.
- [35] LIU Y, XU L, LIU J S, et al. Graphene oxides cross-linked with hyperbranched polyethylenimines: preparation, characterization and their potential as recyclable and highly efficient adsorption materials for lead(II) ions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 285:698-708.
- [36] SUN C, HUANG Z Y, WANG J X, et al. Modification of microcrystalline cellulose with pyridone derivatives for removal of cationic dyes from aqueous solutions[J]. *Cellulose*, 2016, 23(5):2917-2927.
- [37] YUE X X, HUANG J W, JIANG F, et al. Synthesis and characterization of cellulose-based adsorbent for removal of anionic and cationic dyes[J]. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2019, 14:155892501982819.
- [38] YU D Y, WANG Y J, WU M H, et al. Surface functionalization of cellulose with hyperbranched polyamide for efficient adsorption of organic dyes and heavy metals[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 232:774-783.
- [39] WANG X C, ZHANG F F, QIANG T T, et al. Kinetic studies on Cr(III)-binding behavior of collagen fiber functionalized by amino- and carboxyl-terminated hyperbranched polyamide[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2015, 41(9):6589-6610.
- [40] XIA L, HUANG Z H, ZHONG L, et al. Bagasse cellulose grafted with an amino-terminated hyperbranched polymer for the removal of Cr(VI) from aqueous solution[J]. *Polymers*, 2018, 10(8):931.
- [41] 牛琳, 吴爱明, 王珺瑜, 等. 磁性共价有机框架的制备方法研究[J]. *环境科学研究*, 2020, 33(9):2118-2128.
- NIU L, WU A M, WANG J Y, et al. Advances in preparation methods of magnetic covalent organic frameworks[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2020, 33(9):2118-2128.
- [42] TANG S C N, LO I M C. Magnetic nanoparticles: essential factors for sustainable environmental applications[J]. *Water Research*, 2013, 47(8):2613-2632.
- [43] 段平洲, 贾晓波, 后希康, 等. 磁性铝基MOF的表征和对水体中氟化物吸附性能研究[J]. *环境科学研究*, 2021, 34(5):1139-1147.
- DUAN P Z, JIA X B, HOU X K, et al. Characterization of magnetic aluminum based MOF and its adsorption capacity for fluoride in water[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, 34(5):1139-1147.
- [44] 杨晓苏, 吴明华, 余德游, 等. 纳米Fe₃O₄/超支化聚合物制备及性能[J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2017, 37(4):491-496.
- YANG X S, WU M H, YU D Y, et al. Preparation and properties of Fe₃O₄/hyperbranched polymer nanoparticles[J]. *Journal of Zhejiang Sci-Tech University (Natural Sciences Edition)*, 2017, 37(4):491-496.
- [45] ZHAO Y Y, TANG Y H, HE J, et al. Surface imprinted polymers based on amino-hyperbranched magnetic nanoparticles for selective extraction and detection of chlorogenic acid in Honeysuckle tea[J]. *Talanta*, 2018, 181:271-277.
- [46] 李武松, 刘聪聪, 毕研刚, 等. 超支化聚合物在环氧改性中的应用[J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(4):174-181.
- LI W S, LIU C C, BI Y G, et al. Application of hyperbranched polymers in reinforcement of epoxy resins[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2019, 35(4):174-181.
- [47] 杨丽娟, 王刚, 张航, 等. 响应面法优化重金属絮凝剂MAMPAM除Cu(II)的絮凝条件[J]. *环境科学研究*, 2022, 35(3):789-795.
- YANG L J, WANG G, ZHANG H, et al. Response surface methodology was used to optimize the flocculation conditions of heavy metal flocculant MAMPAM for Cu(II) removal[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2022, 35(3):789-795.
- [48] ASAAD J N, IKLADIOUS N E, AWAD F, et al. Evaluation of some new hyperbranched polyesters as binding agents for heavy metals[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2013, 91(2):257-263.
- [49] HARINATH Y, REDDY D H K, SHARMA L S, et al. Development of hyperbranched polymer encapsulated magnetic adsorbent (Fe₃O₄@SiO₂-NH₂-PAA) and its application for decontamination of heavy metal ions[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(5):4994-5001.
- [50] KAINZ Q M, REISER O. Polymer- and dendrimer-coated magnetic nanoparticles as versatile supports for catalysts, scavengers, and reagents[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47(2):667-677.
- [51] TKALEC G, KNEZ Ž, NOVAK Z. Formation of polysaccharide aerogels in ethanol[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(94):77362-77371.
- [52] ABDELLATIF F H H, ABDELLATIF M M. Bio-based i-carrageenan aerogels as efficient adsorbents for heavy metal ions and acid dye from aqueous solution[J]. *Cellulose*, 2020, 27(1):441-453.
- [53] SONG Y H, DUAN Y X, ZHOU L. Multi-carboxylic magnetic gel from hyperbranched polyglycerol formed by thiol-ene photopolymerization for efficient and selective adsorption of methylene blue and methyl violet dyes[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 529:139-149.
- [54] SONG W Q, LIU Y Y, QIAN L W, et al. Hyperbranched polymeric ionic liquid with imidazolium backbones for highly efficient removal of anionic dyes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 287:482-491.
- [55] GAO H J, WANG Y, ZHENG L Q. Hydroxyl-functionalized ionic liquid-based cross-linked polymer as highly efficient adsorbent for anionic azo dyes removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 234:372-379.
- [56] ZHU C X, XIA Y X, ZAI Y Y, et al. Adsorption and desorption behaviors of HPEI and thermoresponsive HPEI based gels on anionic and cationic dyes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369:863-873.

- [57] CHEN Z J,ZHOU L,ZHANG F A,et al.Multicarboxylic hyperbranched polyglycerol modified SBA-15 for the adsorption of cationic dyes and copper ions from aqueous media[J].[Applied Surface Science](#),2012,258(13):5291-5298.
- [58] FAN Y,LIU H J,ZHANG Y,et al.Adsorption of anionic MO or cationic MB from MO/MB mixture using polyacrylonitrile fiber hydrothermally treated with hyperbranched polyethylenimine[J].[Journal of Hazardous Materials](#),2015,283:321-328.
- [59] 任萌,曲志倩,谭笑,等.PDMS/Fe₃O₄/还原氧化石墨烯气凝胶复合材料的合成及其油水分离应用研究[J].环境科学研究,2021,34(9):2173-2181.
REN M,QU Z Q,TAN X,et al.Synthesis of PDMS/Fe₃O₄/ reduced graphene oxide aerogel composites and its application in oil-water separation[J].[Research of Environmental Sciences](#),2021,34(9): 2173-2181.
- [60] ZHANG L F,YING H,YAN S,et al.Hyperbranched poly (amido amine) as an effective demulsifier for oil-in-water emulsions of microdroplets[J].[Fuel](#),2018,211:197-205.
- [61] ZHANG Z J,SHEN L W,HU W X,et al.Treatment of oily wastewater using a hyperbranched poly (amido amine) demulsifier with 1,4-phenylene diamine as central core[J].[ChemistrySelect](#), 2020,5(32):9980-9988.
- [62] EBRAHIMI M,WILLERSHAUSEN D,ASHAGHI K S,et al. Investigations on the use of different ceramic membranes for efficient oil-field produced water treatment[J].[Desalination](#),2010, 250(3):991-996.
- [63] ADIB H,RAISI A.Post-synthesis modification of polyethersulfone membrane by grafting hyperbranched polyethylene glycol for oily wastewater treatment[J].[Research on Chemical Intermediates](#), 2020,46(6):3227-3245.
- [64] PEI B,CHEN J J,LIU P,et al.Hyperbranched poly (amidoamine)/ TMC reverse osmosis membrane for oily saline water treatment[J].[Environmental Technology](#),2019,40(21):2779-2788.
- [65] LI D Y,LIN J J,AN Z H,et al.Enhancing hydrophilicity and comprehensive antifouling properties of microfiltration membrane by novel hyperbranched poly (N-acryoyl morpholine) coating for oil-in-water emulsion separation[J].[Reactive and Functional Polymers](#),2020,156:104735.
- [66] 王学川,胡艳鑫,郑书杰,等.超支化聚合物絮凝剂的合成与表征[J].[精细石油化工](#),2011,28(3):36-40.
WANG X C,HU Y X,ZHENG S J,et al.Synthesis and characterization of polymer flocculants[J].[Speciality Petrochemicals](#),2011,28(3):36-40.
- [67] SHAKU K M,DLAMINI L N,MALINGA S P.Highly efficient photocatalytic hyperbranched polyethyleneimine/bismuth vanadate membranes for the degradation of triclosan[J].[International Journal of Environmental Science and Technology](#), 2020,17(6):3297-3312.
- [68] LI W T,LIU Q,CHEN R R,et al.Efficient removal of U(VI) from simulated seawater with hyperbranched polyethylenimine (HPEI) covalently modified SiO₂ coated magnetic microspheres[J].[Inorganic Chemistry Frontiers](#),2018,5(6):1321-1328.
- [69] LI S P,LIN Q,ZHU H J,et al.Improved mechanical properties of epoxy-based composites with hyperbranched polymer grafting glass-fiber[J].[Polymers for Advanced Technologies](#),2016,27(7): 898-904.

(责任编辑: 张 蕊)