



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111793156 A

(43) 申请公布日 2020.10.20

(21) 申请号 202010723047.6

C08F 2/38 (2006.01)

(22) 申请日 2020.07.24

C08L 53/00 (2006.01)

(71) 申请人 安徽大学

C08J 5/22 (2006.01)

地址 230601 安徽省合肥市经济技术开发区
九龙路111号

H01M 8/1072 (2016.01)

H01M 8/103 (2016.01)

(72) 发明人 葛倩倩 朱祥

(74) 专利代理机构 北京隆源天恒知识产权代理
事务所(普通合伙) 11473

代理人 鲍丽伟

(51) Int. Cl.

C08F 8/44 (2006.01)

C08F 293/00 (2006.01)

C08F 220/22 (2006.01)

C08F 212/08 (2006.01)

C08F 212/14 (2006.01)

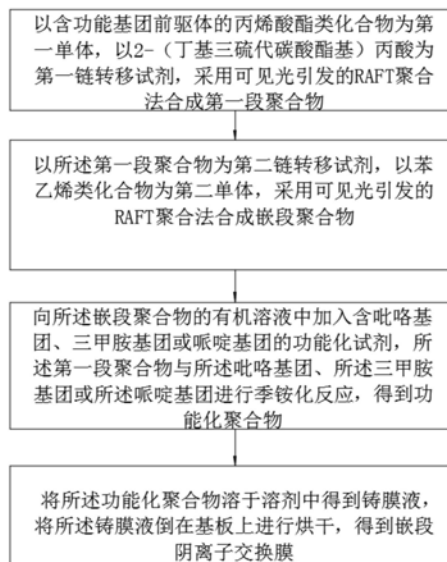
权利要求书2页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

一种嵌段阴离子交换膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种嵌段阴离子交换膜及其制备方法。所述制备方法包括：以2-溴乙基丙烯酸酯为第一单体、BTPA为第一链转移试剂，采用可见光引发聚合合成第一段聚合物；以第一段聚合物为第二链转移试剂、苯乙烯类化合物为第二单体，采用可见光引发聚合合成嵌段聚合物；嵌段聚合物与含吡咯基团的功能化试剂反应制得嵌段阴离子交换膜。本发明采用的光引发RAFT聚合条件温和、环境友好、反应高效、光催化剂使用量少，且合成的嵌段聚合物因具有特殊的软-硬段结构而易于形成清晰的亲-疏水微相分离形貌，离子传输效率高，而引入的吡咯基团则赋予了膜较高的耐碱稳定性。该方法为制备特殊构型及优异性能的阴离子交换膜提供了一条高效、温和的途径。



1. 一种嵌段阴离子交换膜的制备方法,其特征在于,包括:

以含功能基团前驱体的丙烯酸酯类化合物为第一单体,以2-(丁基三硫代碳酸酯基)丙酸为第一链转移试剂,采用可见光引发的RAFT聚合法合成第一段聚合物;

以所述第一段聚合物为第二链转移试剂,以苯乙烯类化合物为第二单体,采用可见光引发的RAFT聚合法合成嵌段聚合物;

向所述嵌段聚合物的有机溶液中加入含吡咯基团、三甲胺基团或哌啶基团的功能化试剂,所述第一段聚合物与所述吡咯基团、所述三甲胺基团或所述哌啶基团进行季铵化反应,得到功能化聚合物;

将所述功能化聚合物溶于溶剂中得到铸膜液,将所述铸膜液倒在基板上进行烘干,得到嵌段阴离子交换膜。

2. 根据权利要求1所述的嵌段阴离子交换膜的制备方法,其特征在于,所述含功能基团前驱体包括可功能化的卤素基团。

3. 根据权利要求2所述的嵌段阴离子交换膜的制备方法,其特征在于,所述第一单体包括2-溴乙基丙烯酸酯。

4. 根据权利要求2所述的嵌段阴离子交换膜的制备方法,其特征在于,所述功能化试剂包括1-甲基吡咯烷、三甲胺和N-甲基哌啶中的一种。

5. 根据权利要求1所述的嵌段阴离子交换膜的制备方法,其特征在于,所述第二单体包括苯乙烯、4-氟苯乙烯和五氟苯乙烯中的一种。

6. 根据权利要求1所述的嵌段阴离子交换膜的制备方法,其特征在于,所述第一单体与所述第二单体的摩尔比为1:2-3:2。

7. 根据权利要求1-6任一项所述的嵌段阴离子交换膜的制备方法,其特征在于,所述第一段聚合物的合成过程为:将所述第一链转移试剂加入第一反应管中,采用抽真空、通氩气循环法去除所述第一反应管内空气,向所述第一反应管内加入所述第一单体以及光催化剂的有机溶液,得到第一反应液,将所述第一反应液在室温条件下置于可见光下照射,反应20-45min,反应结束后,将所述第一反应液经稀释、沉淀、过滤、纯化处理后得到第一段聚合物;

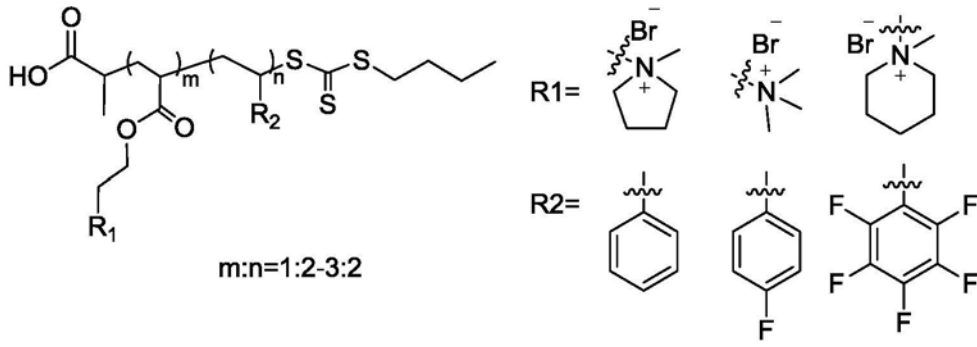
所述嵌段聚合物的合成过程为:将所述第一段聚合物加入所述第二反应管中,采用抽真空、通氩气循环法去除所述第二反应管内空气,向所述第二反应管内加入所述第二单体以及所述光催化剂的有机溶液,得到第二反应液,将所述第二反应液在室温条件下置于可见光下照射,反应60-180min,反应结束后,将所述第二反应液经稀释、沉淀、纯化处理后得到嵌段聚合物。

8. 根据权利要求1-6任一项所述的嵌段阴离子交换膜的制备方法,其特征在于,所述功能化聚合物的合成过程为:向所述嵌段聚合物的有机溶液中加入所述功能化试剂,在80-90℃油浴锅中、搅拌条件下进行季铵化反应,反应时间为20-24h,得到第三反应液,将所述第三反应液在搅拌条件下逐滴加入甲醇中沉淀出聚合物,将所述聚合物纯化处理后得到功能化聚合物。

9. 一种嵌段阴离子交换膜,其特征在于,采用如权利要求1-8任一项所述的嵌段阴离子交换膜的制备方法制得。

10. 根据权利要求9所述的嵌段阴离子交换膜,其特征在于,所述嵌段阴离子交换膜的

结构式为：



一种嵌段阴离子交换膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及燃料电池膜材料技术领域,具体而言,涉及一种嵌段阴离子交换膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着阴离子交换膜被越来越广泛地应用于电化学能源转换和储存装置如燃料电池、水电解槽和氧化还原液流电池中,开发高电导、高稳定性的阴离子交换膜已成为目前的研究热点。其中,嵌段聚合物因为能够形成取向、连续贯通的亲/疏水性通道而尤为得到研究者的重视。嵌段聚合物在成膜过程中形成的亲水性贯通区域可以为离子的传输提供通道,从而改善其离子传输性能,获得高的离子电导率;而形成的疏水性贯通区域可以保证膜的机械稳定性。

[0003] 目前,制备嵌段型阴离子聚合物主链的主要方法有:芳基卤素与酚羟基间的缩聚反应、Ni催化的偶联反应、传统的活性聚合反应如原子转移自由基聚合(ATRP)、可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)、阴离子聚合以及开环易位聚合(ROMP)等。其中,缩聚反应的温度高达170℃,且需要严格控制单体的投料比才能获得高分子量的嵌段聚合物;ATRP和RAFT聚合也需要在高温下进行,且ATRP聚合需要的催化剂量较大,存在金属残留问题;阴离子聚合需要在低至-80℃的条件下进行,且需要使用危险试剂丁基锂;而ROMP除了使用大量金属催化剂外,还因适用单体范围受限而大大限制了嵌段聚合物的结构。上述这些方法存在需要在高温或极低温度下反应、反应过程不易控制等缺陷。

发明内容

[0004] 本发明解决的问题是现有制备嵌段型阴离子聚合物主链的方法存在反应条件不够温和且不易控制、存在金属残留或使用危险试剂等缺陷。

[0005] 为解决上述问题中的至少一个方面,本发明提供一种嵌段阴离子交换膜的制备方法,包括:

[0006] 以含功能基团前驱体的丙烯酸酯类化合物为第一单体,以2-(丁基三硫代碳酸酯基)丙酸为第一链转移试剂,采用可见光引发的RAFT聚合法合成第一段聚合物;

[0007] 以所述第一段聚合物为第二链转移试剂,以苯乙烯类化合物为第二单体,采用可见光引发的RAFT聚合法合成嵌段聚合物;

[0008] 向所述嵌段聚合物的有机溶液中加入含吡咯基团、三甲胺基团或哌啶基团的功能化试剂,所述第一段聚合物与所述吡咯基团、三甲胺基团或哌啶基团进行季铵化反应,得到功能化聚合物;

[0009] 将所述功能化聚合物溶于溶剂中得到铸膜液,将所述铸膜液倒在基板上进行烘干,得到嵌段阴离子交换膜。

[0010] 较佳地,所述含功能基团前驱体包括可功能化的卤素基团。

[0011] 较佳地,所述第一单体为2-溴乙基丙烯酸酯。

[0012] 较佳地,所述功能化试剂包括1-甲基吡咯烷、三甲胺和N-甲基哌啶中的一种。

[0013] 较佳地,所述第二单体包括苯乙烯、4-氟苯乙烯和五氟苯乙烯中的一种。

[0014] 较佳地,所述第一单体与所述第二单体的摩尔比为1:2-3:2。

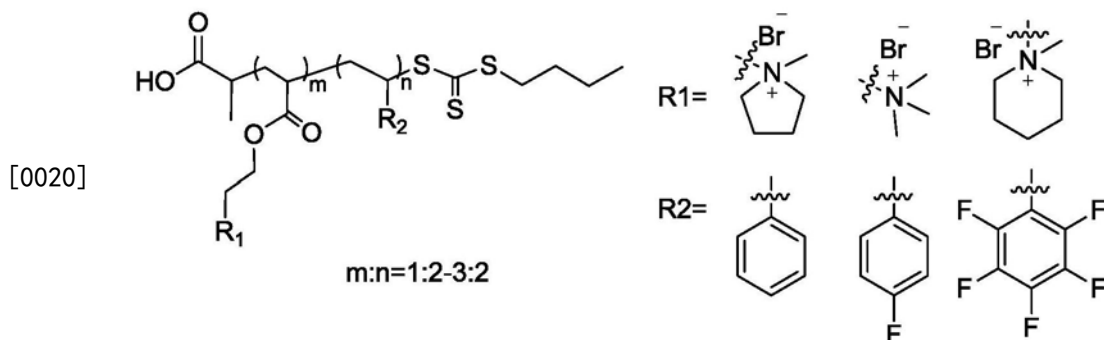
[0015] 较佳地,所述第一段聚合物的合成过程为:将所述第一链转移试剂加入第一反应管中,采用抽真空、通氩气循环法去除所述第一反应管内空气,向所述第一反应管内加入所述第一单体以及光催化剂的有机溶液,得到第一反应液,将所述第一反应液在室温条件下置于可见光下照射,反应20-45min,反应结束后,将所述第一反应液经稀释、沉淀、过滤、纯化处理后得到第一段聚合物;

[0016] 所述嵌段聚合物的合成过程为:将所述第一段聚合物加入所述第二反应管中,采用抽真空、通氩气循环法去除所述第二反应管内空气,向所述第二反应管内加入所述第二单体以及所述光催化剂的有机溶液,得到第二反应液,将所述第二反应液在室温条件下置于可见光下照射,反应60-180min,反应结束后,将所述第二反应液经稀释、沉淀、纯化处理后得到嵌段聚合物。

[0017] 较佳地,所述功能化聚合物的合成过程为:向所述嵌段聚合物的有机溶液中加入所述功能化试剂,在80-90℃油浴锅中、搅拌条件下进行季铵化反应,反应时间为20-24h,得到第三反应液,将所述第三反应液在搅拌条件下逐滴加入甲醇中沉淀出聚合物,将所述聚合物纯化处理后得到功能化聚合物。

[0018] 本发明还提供一种嵌段阴离子交换膜,采用如上所述的嵌段阴离子交换膜的制备方法制得。

[0019] 本发明所制得的嵌段阴离子交换膜的结构式为:



[0021] 相较于现有技术,本发明提供的嵌段阴离子交换膜及其制备方法具有如下优势:

[0022] 本发明采用可见光引发聚合合成具有软-硬段结构的嵌段聚合物,并将吡咯基团、三甲胺基团或哌啶基团引入嵌段聚合物中,制得的嵌段阴离子交换膜易于形成清晰的亲-疏水微相分离形貌,离子传输效率高,同时还具有较高的耐碱、耐热及耐溶胀稳定性,使得本发明制备的嵌段阴离子交换膜材料能够同时满足高电导率及高耐碱稳定性。

[0023] 另外,本发明利用光催化的方法合成嵌段型阴离子交换膜,合成条件温和,可在室温下进行,操作简单方便,且光催化剂使用量少,金属残留少,可通过控制投料和反应时间控制软段与硬段的比例,从而调节膜的相分离形貌,解决了现有制备方法中存在的反应条件不够温和且不易控制、存在金属残留或使用危险试剂等缺陷。

附图说明

- [0024] 图1为本发明实施例中嵌段阴离子交换膜的制备方法流程图；
- [0025] 图2为本发明实施例1制得的嵌段阴离子交换膜的TEM图；
- [0026] 图3为本发明实施例1制得的嵌段阴离子交换膜机械强度与断裂伸长率变化图；
- [0027] 图4为本发明实施例1制得的嵌段阴离子交换膜的热分解曲线。

具体实施方式

[0028] 为使本发明的上述目的、特征和优点能够更为明显易懂，下面结合附图对本发明的具体实施例做详细的说明。

[0029] 本发明实施例提供一种嵌段阴离子交换膜的制备方法，包括：

[0030] S1，以含功能基团前驱体的丙烯酸酯类化合物为第一单体，以2-(丁基三硫代碳酸酯基)丙酸(BTPA)为第一链转移试剂，采用可见光引发的RAFT聚合法合成第一段聚合物；

[0031] S2，以第一段聚合物为第二链转移试剂，以苯乙烯类化合物为第二单体，采用可见光引发的RAFT聚合法合成嵌段聚合物；

[0032] S3，基于嵌段聚合物获得其有机溶液，然后向嵌段聚合物的有机溶液中加入含吡咯基团、三甲胺基团或哌啶基团的功能化试剂，第一段聚合物中的功能基团前驱体与吡咯基团、三甲胺基团或哌啶基团进行季铵化反应，得到功能化聚合物；

[0033] S4，将功能化聚合物溶于溶剂中得到铸膜液，将铸膜液倒在基板上进行烘干，得到嵌段阴离子交换膜。

[0034] 本实施例首先采用可见光引发的RAFT聚合法合成嵌段聚合物，S1中，第一段聚合物的合成过程为：将第一链转移试剂加入第一反应管中，采用三次抽真空、通氩气循环法去除第一反应管内空气，向第一反应管内加入第一单体以及光催化剂的有机溶液，得到第一反应液，将第一反应液在室温条件下置于可见光下照射，反应20-45min。反应结束后，将第一反应液经稀释、沉淀、纯化处理后得到第一段聚合物。S2中，嵌段聚合物的合成过程为：将第二链转移试剂加入第二反应管中，采用三次抽真空、通氩气循环法去除第二反应管内空气，向第二反应管内加入第二单体以及光催化剂的有机溶液，得到第二反应液，将第二反应液在室温条件下置于可见光下照射，反应60-180min，反应结束后，将第二反应液经稀释、沉淀、纯化处理后得到嵌段聚合物。

[0035] 其次对嵌段聚合物进行功能基化，S3中，向嵌段聚合物的有机溶液中加入功能化试剂，在80-90℃油浴锅中、搅拌条件下进行季铵化反应，反应时间为20-24h，得到第三反应液，将第三反应液在搅拌条件下逐滴加入甲醇中沉淀出聚合物，将聚合物纯化处理后得到功能化聚合物，功能化聚合物中含有吡咯烷鎓盐或季胺盐等离子功能基团。

[0036] 最后采用流延成膜法制备嵌段阴离子交换膜。

[0037] 其中，第一单体丙烯酸酯类化合物为脂肪型化合物，由此聚合而成的第一段聚合物为柔性脂肪链段，第二单体为苯乙烯类化合物，由此聚合而成的第二段聚合物为刚性链段，由此由第一段聚合物和第二段聚合物聚合后形成的嵌段型阴离子交换膜具有特殊的软-硬段结构，该软-硬段结构表现为成膜过程中易形成规则的亲-疏水相分离形貌，亲水区域相互贯通形成贯通的亲水通道，为离子的传输提供了畅通无阻的通道，疏水区域则保证了膜的机械稳定性。

[0038] 第一单体与第二单体的摩尔比为1:2-3:2,优选为2:3。通过控制第一单体与第二单体的摩尔比来调控嵌段聚合物中软段与硬段的比例,从而调节相分离形貌,改善膜的性能。

[0039] 另外,参与嵌段聚合物合成的两个单体分别为第一单体丙烯酸酯类化合物和第二单体苯乙烯类化合物,丙烯酸酯类化合物的RAFT聚合活性大于苯乙烯类化合物,因此S2中第一段聚合物可以作为链转移试剂引发第二段继续聚合,最终形成嵌段聚合物。

[0040] 进一步地,第一单体中具有含功能基团前驱体适于与后续的功能化试剂进行季铵化反应得到离子功能基团,含功能基团前驱体包括卤素基团,本实施例中卤素基团优选为溴。

[0041] 第二单体为苯乙烯类化合物,可以为苯乙烯,也可以为含有第二功能基团的苯乙烯类化合物,其中第二功能基团优选为能够促进嵌段聚合物发生微相分离的基团。由于氟原子能够改善膜的性能,提高膜的化学稳定性、耐水溶胀性等,因此,本实施例中第二功能基团优选为氟原子,在一些具体的实施方式中,第二单体优选为五氟苯乙烯。

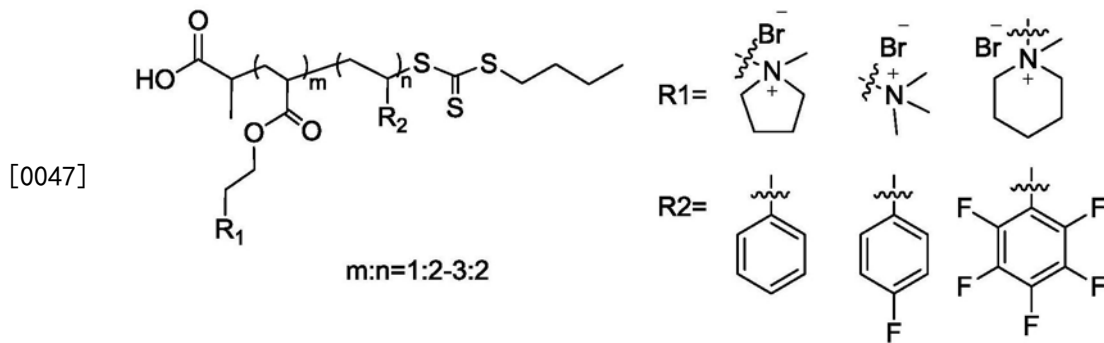
[0042] 进一步地,功能化试剂包括1-甲基吡咯烷、三甲胺和N-甲基哌啶中的一种。

[0043] 进一步地,采用可见光引发聚合时,链转移试剂与单体及光催化剂之间要相互匹配才能引发聚合,本实施例中第一单体为丙烯酸酯类化合物,第一链转移试剂采用BTPA,其合成过程为:边搅拌边将32.00g (16.00g, 400mmol NaOH) 50%NaOH水溶液加入到36.0g (400mmol) 丁硫醇与60mL水的混合液中,然后加入20mL丙酮,得到澄清、无色溶液,搅拌0.5h后冷却至室温。加入27mL (34.2g, 450mmol) 二硫化碳,得到澄清橙色溶液,将该反应液搅拌0.5h后,冰浴冷却至10℃以下。缓慢加入62.73g (410mmol) 2-溴丙酸使得温度始终低于30℃,然后缓慢加入32.80g (410mmol) 50%NaOH水溶液,使得温度不超过30℃。停止放热后,移除冰浴,加入60mL水,常温下搅拌24h。加入100mL水稀释反应液,搅拌、冰浴冷却,并缓慢加入60mL10M HCl,使得反应温度低于10℃。这时可以看到黄色油状物质,冰浴下继续搅拌,直至油状物质固化。通过抽滤分离该固体,冰水洗,减压干燥至半干状态,将结块用药匙捣碎成颗粒状固体,然后悬浮至新鲜的冰水中,搅拌15min,再过滤。得到的固体再用冰水洗,空气干燥得到粉末状黄色固体。最后,用180mL正己烷重结晶即得到BTPA。

[0044] 本实施例采用可见光引发的RAFT聚合法合成嵌段聚合物,该嵌段聚合物具有软-硬段结构,易于形成清晰的亲-疏水微相分离形貌,提高了离子传输效率。另外本实施例还将嵌段聚合物功能基化,将吡咯基团、三甲胺基团或哌啶基团引入嵌段聚合物中,提高膜的耐碱稳定性,使得本实施例制得的嵌段阴离子交换膜能够同时具备高电导率和高耐碱稳定性。

[0045] 另外,本实施例采用光催化方法合成嵌段型阴离子交换膜,合成过程在室温下即可进行,无需加热或冷冻,操作简单方便,且光催化剂使用量少,ppm级的光催化剂即可高效催化聚合反应的进行,金属残留少。

[0046] 本实施例还提供一种嵌段阴离子交换膜,其结构式为:



[0048] 该嵌段阴离子交换膜具有柔性链段与刚性链段结合的嵌段结构,使之具有优异的微相分离性能,其中柔性链为聚丙烯酸酯段,刚性链为聚苯乙烯段或氟取代聚苯乙烯段。另吡咯、哌啶等基团的加入以及氟的加入均有助于提高膜的化学稳定性,包括耐碱、耐热、耐溶胀稳定性。

[0049] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。本发明下述实施例选用的第一单体为2-溴乙基丙烯酸酯(BrEMA),第一链转移试剂为2-(丁基三硫代碳酸酯基)丙酸(BTPA),第二单体为苯乙烯、4-氟苯乙烯或五氟苯乙烯,有机溶液包括二甲基亚砜(DMSO)溶液,N,N-二甲基甲酰胺(DMF),光催化剂为三(苯基吡啶)铱络合物(Ir(ppy)₃)。

[0050] 实施例1

[0051] 本实施例提供一种嵌段阴离子交换膜的制备方法,步骤如下:

[0052] 1.1合成第一段聚合物

[0053] 称取5mg(0.02mmol)链转移试剂BTPA加入25mL欣维尔反应管中,抽真空、通氩气循环3次以去除反应管内空气,在氩气氛围下加入BrEMA以及Ir(ppy)₃的DMSO溶液,得到第一反应液。其中,BrEMA的加入量为0.5mL(4.1mmol),Ir(ppy)₃的加入量为10 μ l(1.3g/mL,2 \times 10⁻⁵mmol),DMSO的加入量为0.5mL。

[0054] 将第一反应液在室温条件下置于blue LEDs灯下照射30min。其中,blue LEDs灯的功率为36Watts,最大入射波长 λ_{max} 为456nm。

[0055] 反应结束后,向反应管内补加DMSO以稀释第一反应液,然后将第一反应液滴至乙醇中沉淀,重复纯化3次得到纯的第一段聚合物聚2-溴乙基丙烯酸酯(PBrEMA)。

[0056] 1.2合成嵌段聚合物

[0057] 称取0.179g第二链转移试剂PBrEMA加入25mL欣维尔反应管中,抽真空、通氩气循环3次以去除反应管内空气,在氩气氛围下加入五氟苯乙烯以及Ir(ppy)₃的DMSO溶液,得到第二反应液。其中,五氟苯乙烯的加入量为124 μ l(1.0mmol),Ir(ppy)₃的加入量为2.5 μ l(1.3g/mL,5ppm,5 \times 10⁻⁶mmol),DMSO的加入量为0.5mL。

[0058] 将第二反应液在室温条件下置于blue LEDs灯下照射140min。其中,blue LEDs灯的功率为36Watts,最大入射波长 λ_{max} 为456nm。

[0059] 反应结束后,向反应管内补加DMSO以稀释第二反应液,然后将第二反应液滴至乙醇中沉出,重复纯化3次得到纯的嵌段聚合物PBrEMA-b-PPFSt。

[0060] 1.3嵌段聚合物的功能基化

[0061] 将0.137g PBrEMA-b-PPFSt溶于1.0ml DMF中形成均一溶液,然后向溶液中加入80 μ l 1-甲基吡咯烷,将反应液置于80 $^{\circ}$ C油浴锅中搅拌反应24h,得到第三反应液,将第三反

应液在搅拌条件下逐滴加入甲醇中沉淀出聚合物,将聚合物重复纯化3次得纯化的功能化聚合物PpyEMA-b-PPFSt。

[0062] 1.4制备嵌段阴离子交换膜

[0063] 将功能化聚合物以氯仿为溶剂溶解得到10% (w/v) 的铸膜液,将铸膜液倒在干净平整的玻璃板上,室温下烘干,得到嵌段阴离子交换膜。

[0064] 经莫尔法滴定,本实施例制得的嵌段阴离子交换膜的IEC为0.87mmol/g。

[0065] 采用透射电子显微镜(TEM)对本实施例制得的嵌段阴离子交换膜进行微相分离形貌表征,结果如图2所示。由图2可以清楚地看到,本实施例制得的嵌段阴离子交换膜具有清晰的亲-疏水微相分离形貌,亲水区域相互贯通形成贯通的亲水通道,为离子的传输提供了畅通无阻的通道,由此提高了离子传输效率,进而提高了阴离子交换膜的电导率。而疏水区域为阴离子交换膜提供了机械支撑,保证了膜的机械稳定性。

[0066] 本实施例制得的嵌段阴离子交换膜具有如此清晰的亲-疏水微相分离相貌主要是因为:本实施例制得的成膜聚合物(功能化聚合物)具有特殊的结构,一方面,成膜聚合物中一段中含有亲水性的吡咯烷鎓盐离子功能基团,另一段五氟苯乙烯疏水,另一方面,成膜聚合物还具有软-硬段结构,其中第一段聚合物为柔性链段,第二段聚合物为刚性链段,软硬段结构有利于发生微相分离,形成贯通的离子通道,且软硬段结构还有利于膜保持一定的机械强度。

[0067] 经测试,本实施例制得的嵌段阴离子交换膜在30℃时的氯型电导率为5.94mS/cm,随温度升高至60℃,氯型电导率升高至9.84mS/cm。

[0068] 经测试,本实施例制得的嵌段阴离子交换膜在30℃时的含水率为17.6wt%,线性溶胀率为1.43%,升温至60℃,其含水率和线性溶胀率分别为21.5wt%和1.65%。

[0069] 如图3所示,对本实施例制得的嵌段阴离子交换膜进行强度测试,其中图3中所示的横坐标strain表示应变,单位为%,纵坐标stress表示应力,单位为MPa。采用动态机械分析仪测得干态膜的机械强度为18.3MPa,断裂伸长率为101.1%,表明膜的机械性能良好,可以满足燃料电池的使用要求。

[0070] 对本实施例制得的嵌段阴离子交换膜进行耐热稳定性测试,得到膜的热分解曲线,如图4所示,其中图4中所示的横坐标Temperature表示温度,单位为℃,纵坐标Weight retention表示膜的重量保持率,单位为%。如图4所示,本实施例制得的嵌段阴离子交换膜在211℃时才开始热分解,而一般燃料电池的工作温度为60-90℃,嵌段阴离子交换膜的热分解温度远高于膜的使用温度,因此本实施例制得的嵌段阴离子交换膜具有较高的耐热稳定性。

[0071] 实施例2

[0072] 本实施例与实施例1的区别在于,第一反应液在室温条件下在blue LEDs灯下照射时间为40min,第二反应液在室温条件下在blue LEDs灯下照射时间为150min。

[0073] 实施例3

[0074] 本实施例与实施例1的区别在于,第二反应液在室温条件下在blue LEDs灯下照射时间为120min。

[0075] 实施例4

[0076] 本实施例与实施例1的区别在于,第二单体为苯乙烯。

[0077] 虽然本公开披露如上,但本公开的保护范围并非仅限于此。本领域技术人员在不脱离本公开的精神和范围的前提下,可进行各种变更与修改,这些变更与修改均将落入本发明的保护范围。

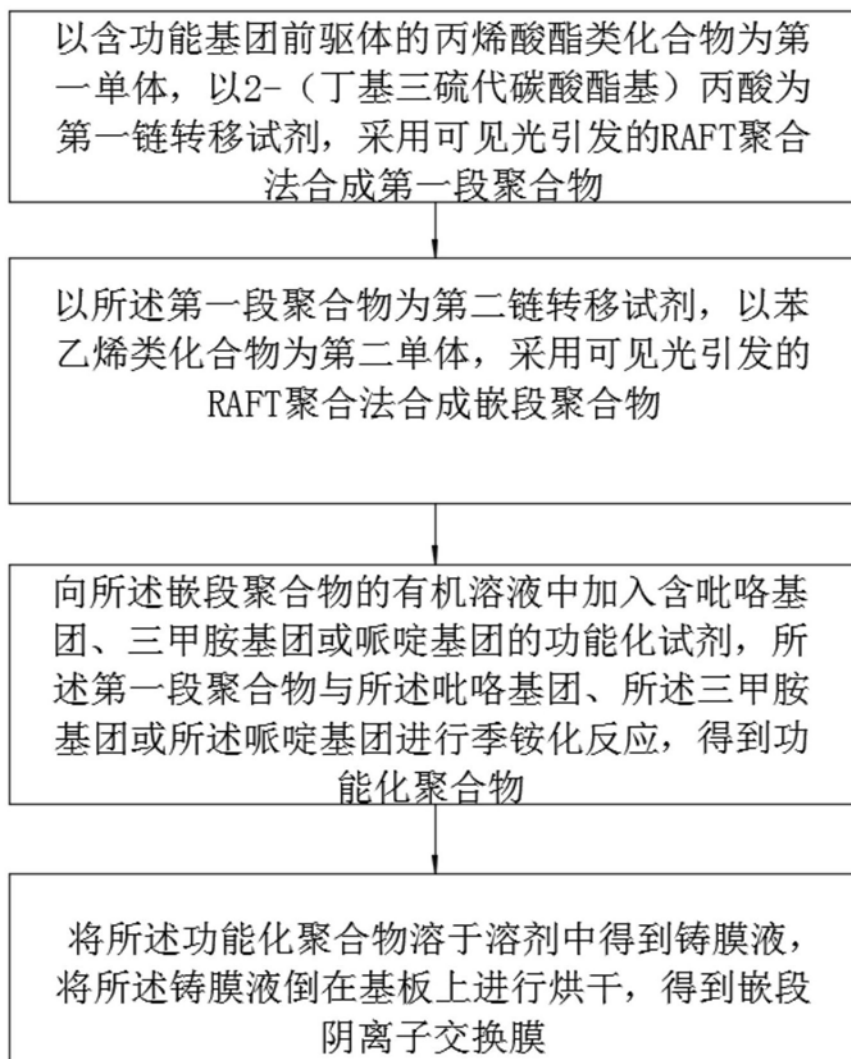


图1

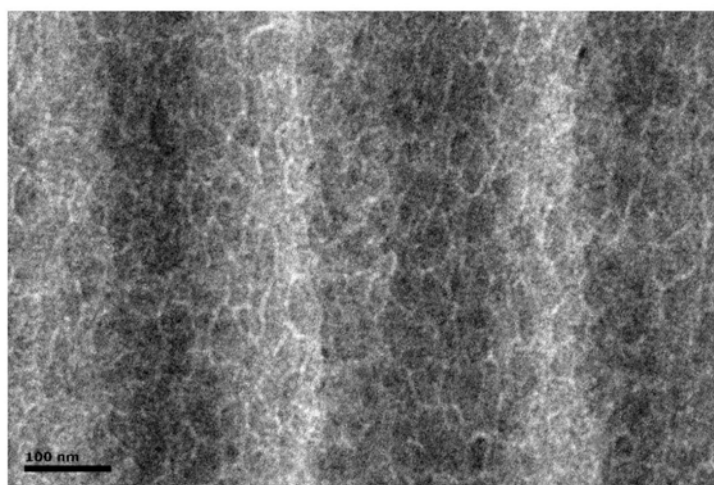


图2

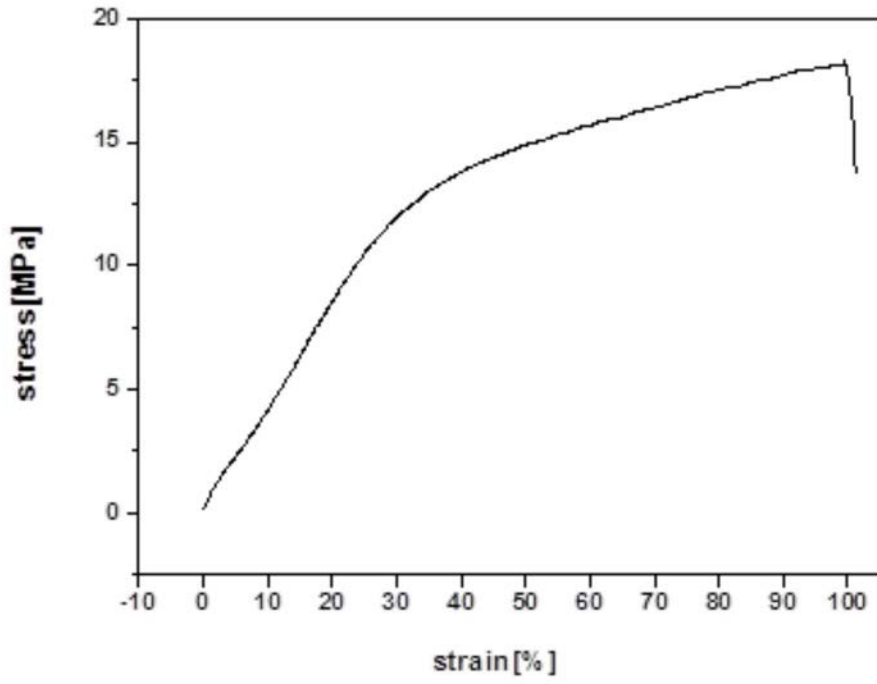


图3

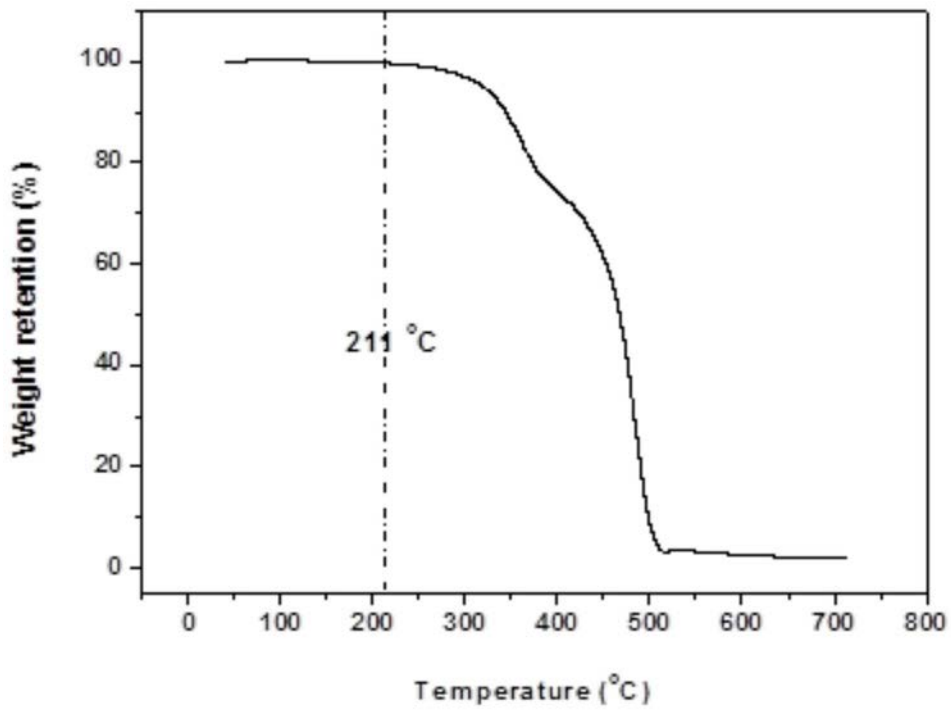


图4