

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 12 月 30 日 (30.12.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/258355 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08F 293/00 (2006.01) *C08F 2/46* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2019/094540
- (22) 国际申请日: 2019 年 7 月 3 日 (03.07.2019)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201910579630.1 2019 年 6 月 28 日 (28.06.2019) CN
- (71) 申请人: 苏州大学(SOOCHOW UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市工业园区仁爱路 199 号, Jiangsu 215000 (CN)。
- (72) 发明人: 程振平(CHENG, Zhenping); 中国江苏省苏州市工业园区仁爱路 199 号, Jiangsu 215000 (CN)。 成健楠(CHENG, Jiannan); 中国江苏省苏州市工业园区仁爱路 199 号, Jiangsu 215000 (CN)。 张丽芬(ZHANG, Lifen); 中国江苏省

苏州市工业园区仁爱路 199 号, Jiangsu 215000 (CN)。 涂凯(TU, Kai); 中国江苏省苏州市工业园区仁爱路 199 号, Jiangsu 215000 (CN)。 王金英(WANG, Jinying); 中国江苏省苏州市工业园区仁爱路 199 号, Jiangsu 215000 (CN)。 朱秀林(ZHU, Xiulin); 中国江苏省苏州市工业园区仁爱路 199 号, Jiangsu 215000 (CN)。

(74) 代理人: 苏州市中南伟业知识产权代理事务所(普通合伙)(CENTRAL SOUTH WELL INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE); 中国江苏省苏州市工业园区金芳路 18 号 B3 幢 2 层 214 室, Jiangsu 215000 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,

(54) Title: PHOTOPOLYMERIZATION METHOD OF BLOCK COPOLYMER OF MAIN CHAIN TYPE "SEMI-FLUORO" ALTERNATING COPOLYMER

(54) 发明名称: 主链型"半氟"交替共聚物的嵌段共聚物的光照聚合方法

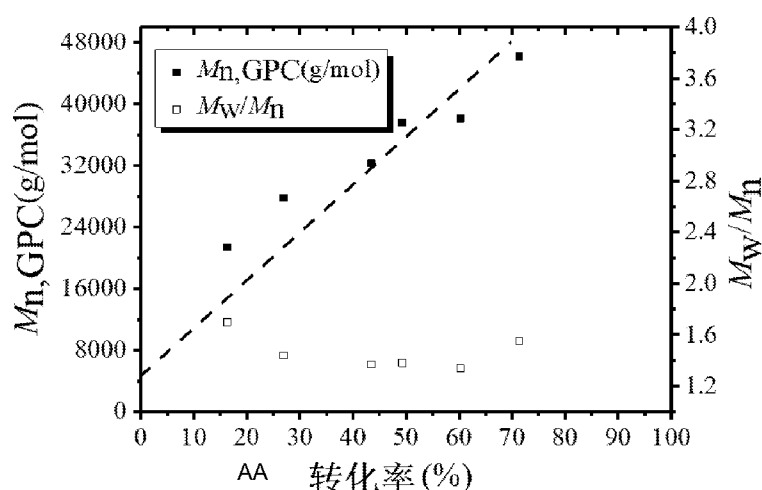


图6

(57) Abstract: The present invention relates to a photopolymerization method of a block copolymer of a main chain type "semi-fluoro" alternating copolymer, comprising the following steps: in a protective atmosphere, putting a methacrylate monomer and a "semi-fluoro" alternating copolymer (AB)_n macroinitiator under the action of a photocatalyst to undergo a light-controlled active free radical polymerization in an organic solvent at 20-30°C, and carrying out the polymerization reaction under light conditions of 390 nm-590 nm for at least half an hour to obtain a block copolymer of a main chain type polyolefin, polyester or polyether "semi-fluoro" alternating copolymer. The polymerization method is carried out under visible light irradiation conditions, the polymerization process has "active" free radical polymerization characteristics, and the prepared polymer has a narrow molecular weight distribution.



LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本发明涉及一种主链型"半氟"交替共聚物的嵌段共聚物的光照聚合法, 包括以下步骤: 在保护气氛中, 将甲基丙烯酸酯类单体和"半氟"交替共聚物(AB)_n大分子引发剂在光催化剂作用下, 在有机溶剂中于20-30℃下发生光控活性自由基聚合, 该聚合反应在390nm-590nm的光照条件下进行至少半小时, 得到主链型聚烯烃、聚酯或者聚醚"半氟"交替共聚物的嵌段共聚物。该聚合方法在可见光照射条件下进行, 聚合过程具有"活性"自由基聚合特性, 所制备的聚合物分子量分布较窄。

主链型“半氟”交替共聚物的嵌段共聚物的光照聚合法

技术领域

本发明涉及聚合物制备技术领域，尤其涉及一种主链型“半氟”交替共聚物的嵌段共聚物的光照聚合法。

背景技术

拓扑结构聚合物的出现不仅拓展了高分子材料的性能，而且使聚合物结构与性能的相关性更加明显，这一相关性对于定制高分子材料具有重要的意义，而聚合物拓扑结构的调控在分子合成化学中是一个重要的研究方向。常见的聚合物拓扑结构有线形、星形、梳形、环形、超支化及树枝状结构等，并有大量的相关文献报道。另一方面从聚合物链化学结构来看，聚合物的性能与其链结构组成密切相关，而含氟聚合物在聚合物应用的市场中一直有着很重要的地位，这与其突出的耐腐蚀性、耐老化性、耐热性、低表面能等性能密不可分。究其原因，主要是因为氟原子不仅有着低极化率和强电负性的特征，并且它的原子半径小，C-F 键键能强。因此，目前关于含氟聚合物在防污涂料、疏水材料、表面活性剂等方面有着很广泛应用。

按照含氟链段位置的不同，可将其分为侧链型含氟聚合物和主链型含氟聚合物。其中侧链型含氟聚合物的合成采用直接引入含氟单体（如五氟苯乙烯、（甲基）丙烯酸含氟酯等），使其通过“活性”/可控自由基聚合方法如原子转移自由基聚合（ATRP）、可逆加成-断裂链转移（RAFT）得到侧链型含氟聚合物。而主链型含氟聚合物主要采用气态氟单体（如偏氟乙烯（VDF）等）通过碘转移自由基聚合（ITP）的方法得到。总体而言，目前所能得到的含氟聚合物由于受单体种类的限制而使其品种单一、结构可设计性不强，难于满足材料对聚合物结构多样化的要求。发明人最近发展了一种可见光诱导催化聚合的 α,ω -二碘代全氟烷烃（作为单体 A）和 α,ω -非共轭双烯（作为单体 B）的逐步转移加成-自由基终止（Step Transfer -Addition & Radical-Termination, 以下简称 START）的新型聚合方法，通过非共轭双烯单体 B 的结构设计可得到聚合物结构多样、分子量可调控的新型“半氟”交替共聚物 $(AB)_n$ （注：由于这类交替共聚物中 A 单体链节为全氟碳，为了和其它类型的含氟聚合物相区别，因此称之为“半氟”交替共聚物，其中 n 表示聚合度），这为解决上述提到的目前存在的含氟聚合物品种单一的问题打开了新的思路并提供了一种可行的聚合方法。为了进一步充分利用含氟聚合物的优越性能，以这类独特的新型“半氟”交替共聚物 $(AB)_n$ 为构筑单元合成出具有各种拓扑结构的全新

含氟聚合物，不仅可以开拓出一个新的研究方向，还将有利于进一步丰富含氟聚合物的种类及其应用范围。

发明内容

为解决上述技术问题，本发明的目的是提供一种主链型“半氟”交替共聚物的嵌段共聚物的光照聚合法，该聚合方法在可见光照射条件下进行，聚合过程具有“活性”自由基聚合特性，所制备的聚合物分子量分布较窄。

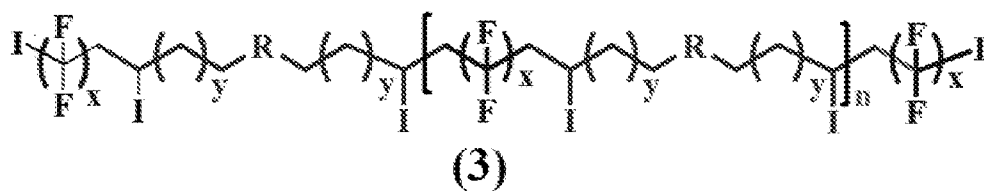
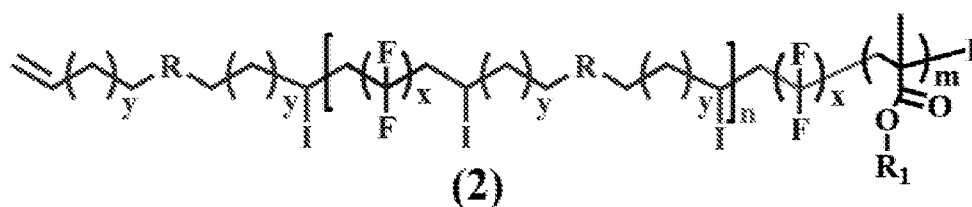
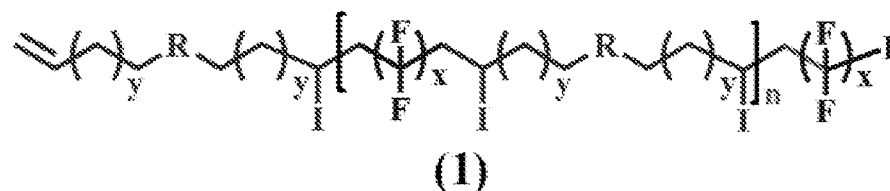
本发明的第一个目的是提供一种主链型“半氟”交替共聚物的嵌段共聚物的光照聚合法，包括以下步骤：

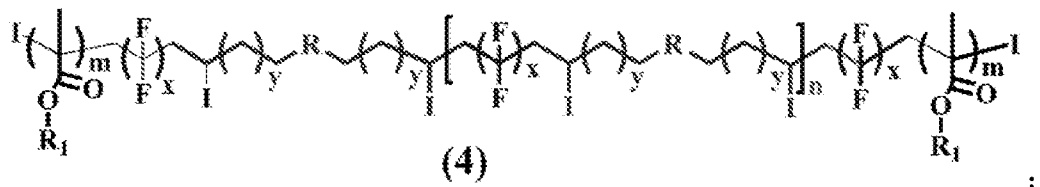
在保护气氛中，将甲基丙烯酸酯类单体和“半氟”交替共聚物(AB)_n大分子引发剂在光催化剂作用下，在有机溶剂中于 20-30℃下发生光控活性自由基聚合，该聚合反应在 390nm-590nm 的光照条件下进行至少半小时，得到主链型“半氟”交替共聚物的嵌段共聚物；其中，

“半氟”交替共聚物(AB)_n 大分子引发剂的结构为式 (1) 时，得到的主链型“半氟”交替共聚物的嵌段共聚物如式 (2) 所示；

“半氟”交替共聚物(AB)_n 大分子引发剂的结构为式 (3) 时，得到的主链型“半氟”交替共聚物的嵌段共聚物如式 (4) 所示；

其中，式 (1) - (4) 如下：





其中, $x=4-8$; $y=0-3$; $n=4-30$; $m=100-500$;

R 选自 C_1-C_6 烷基、芳醚基或酰氧基;

R_1 选自 C_1-C_6 烷基、聚乙二醇基、胺基取代的 C_1-C_6 烷基或环氧基取代的 C_1-C_6 烷基。

优选地, R 选自甲基、对苯醚基、己二酰氧基或者对苯二甲酰氧基。

优选地, R_1 选自甲基、正丁基、正己基、聚乙二醇单甲醚基、二甲胺基乙基或环氧丙基。

优选地, $x=4, 6$ 或 8 ; $y=0$ 或 1 ; $n=4-15$; $m=200-500$ 。

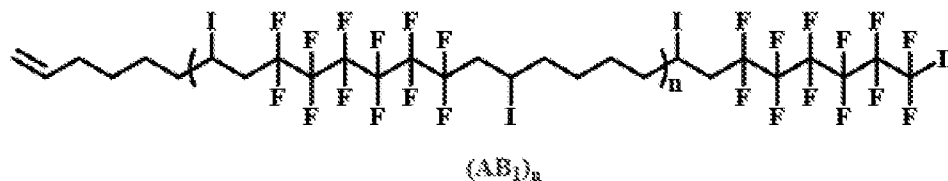
进一步地, 甲基丙烯酸酯类单体为甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸环氧丙酯、甲基丙烯酸-N,N-二甲氨基乙酯或甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯。

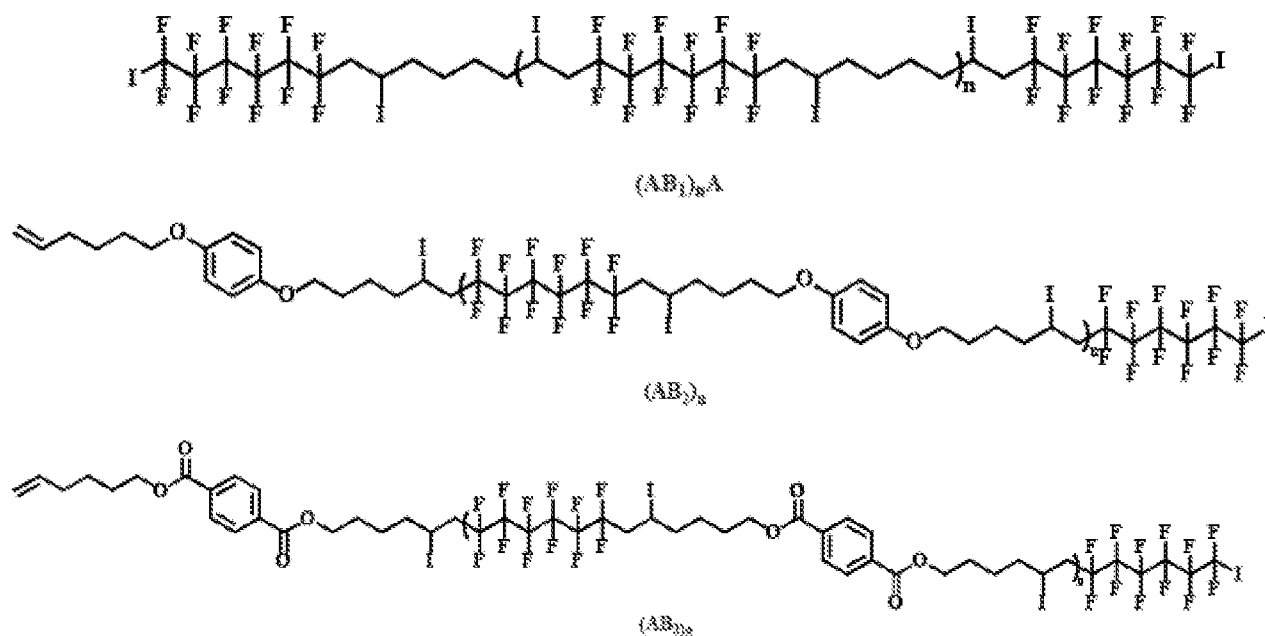
进一步地, “半氟”交替共聚物 $(AB)_n$ 大分子引发剂由单体 A 与单体 B 通过 START (逐步转移-加成-终止) 聚合得到; 所述单体 A 选自 1,4-二碘代全氟丁烷, 1,6-二碘代全氟己烷或 1,8-二碘代全氟辛烷; 所述单体 B 选自 1,7-辛二烯、1,9-癸二烯、对苯二烯丙基醚、对苯二(1-己烯)醚、己二酸二烯丙酯、对苯二甲酸二丙烯酯或对苯二甲酸二(1-己烯)酯。

进一步地, “半氟”交替共聚物 $(AB)_n$ 大分子引发剂的制备方法参考 CN107619466A 中所公开的方法。

进一步地, 单体 A 与单体 B 的摩尔比为 1-1.2:1。当单体 A 与单体 B 的摩尔比为 1:1 时, 得到式(1)所示的“半氟”交替共聚物 $(AB)_n$ 大分子引发剂; 当单体 A 与单体 B 的摩尔比为 1.2:1 时, 得到式(3)所示的“半氟”交替共聚物 $(AB)_n$ 大分子引发剂。

本发明所使用的“半氟”交替共聚物大分子引发剂命名为 $(AB)_n$ 。具体地, 以 1,6-二碘代全氟己烷为单体 A 以及 1,7-辛二烯为单体 B 所聚合得到的“半氟”交替共聚物分别命名为 $(AB_1)_n$ 和 $(AB_1)_nA$; 以 1,6-二碘代全氟己烷为单体 A 以及对苯二(1-己烯)醚为单体 B 所得到的“半氟”交替共聚物命名为 $(AB_2)_n$; 以 1,6-二碘代全氟己烷为单体 A 以及苯二甲酸二(1-己烯)酯为单体 B 所得到的“半氟”交替共聚物命名为 $(AB_3)_n$, 上述“半氟”交替共聚物的结构式分别如下:





“半氟”交替共聚物(AB)_n的聚合度n的计算方法可以以(AB₁)_n为例说明,通过核磁¹H NMR对(AB₁)_n进行结构的表征能够得出聚合物不同位置氢(H)的化学位移。其中将化学位移 $\delta(\text{CH}_2=\text{CH}-)$ 的积分积为 1.00, 化学位移 $\delta(\text{CH}_2=\text{CH}-)$ 的积分和为 1.83, 化学位移 $\delta(-\text{CH}(\text{I})\text{CH}_2\text{CF}_2-)$ 的积分积为 16.31。通过对聚合物的化学结构式进行分析, $h = 2n-1$, $n = (h+1)/2$, 所以聚合物的聚合度 $n \approx 8\sim 9$ 。

进一步地,“半氟”交替共聚物(AB)_n的分子量分布指数为 1.40 ~ 1.90。

进一步地,光催化剂为三(2,2'-联吡啶)二氯化钌($\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$)和抗坏血酸钠。

进一步地,甲基丙烯酸酯类单体在有机溶剂中的浓度为 0.002 mol/mL ~ 0.1 mol/mL。

进一步地,甲基丙烯酸酯类单体、“半氟”交替共聚物(AB)_n大分子引发剂、三(2,2'-联吡啶)二氯化钌($\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$)、抗坏血酸钠(AsAc-Na)的摩尔比 30~500:1~3:0.1~0.5:1~5, 优选为 200~500:1~2:0.1~0.2:1~2。

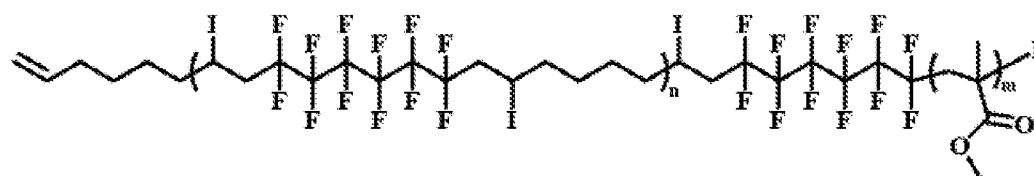
进一步地,有机溶剂为丙酮、四氢呋喃或者 *N,N*-二甲基甲酰胺。优选为丙酮。

进一步地, 390-590nm 光为采用 LED 灯光源发出的光。优选地,光源为蓝色 LED 灯。

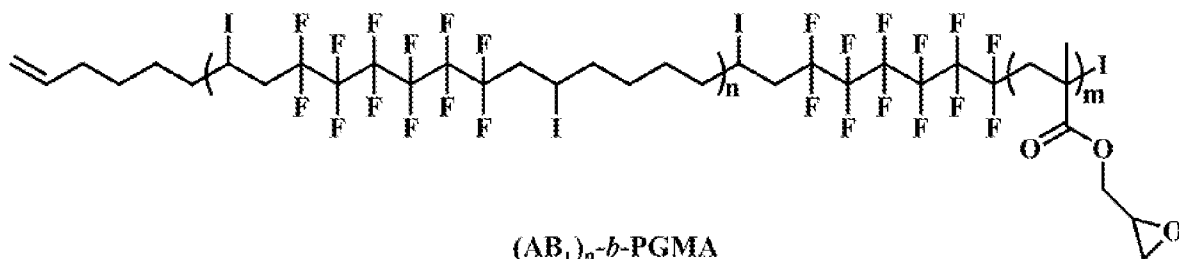
优选地,反应时间为 0.5-30h。反应 24h 时, DMAEMA 单体转化率可达 99.5%。

优选地,甲基丙烯酸甲酯类单体为甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸环氧丙酯(GMA)、甲基丙烯酸-*N,N*-二甲氨基乙酯(DMAEMA)或者甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯(PEGMA)。以(AB₁)_n为大分子引发剂分别引发MMA、GMA、PEGMA、DMAEMA聚合后所得到的主链型“半氟”交替共聚物的嵌段共聚物命名为(AB₁)_n-*b*-PMMA、(AB₁)_n-*b*-PGMA、(AB₁)_n-*b*-PPEGMA、(AB₁)_n-*b*-PDMAEMA; 分别以(AB₁)_nA、(AB₂)_n或者(AB₃)_n为大分子引发剂引发MMA聚合后所得到的主链型“半氟”交替共聚物的嵌段共聚物分别命名为PMMA-*b*-(AB₁)_nA-*b*-PMMA、

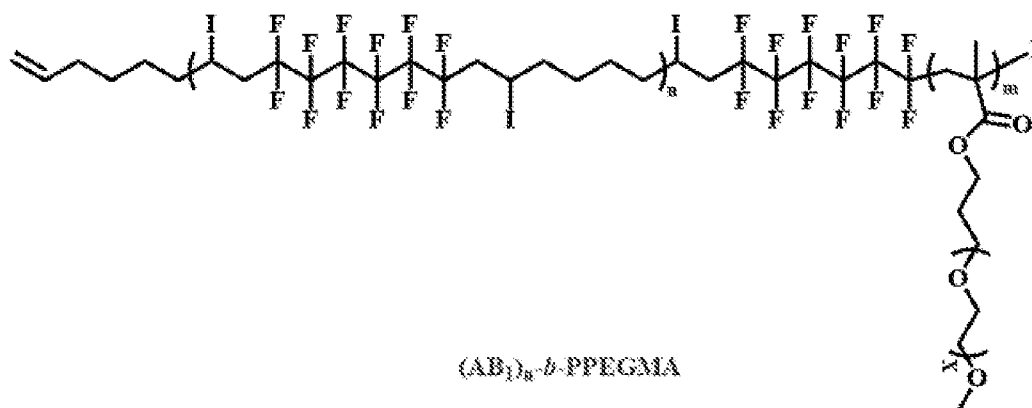
(AB₂)_n-*b*-PMMA以及(AB₃)_n-*b*-PMMA, 上述各产物结构式如下:



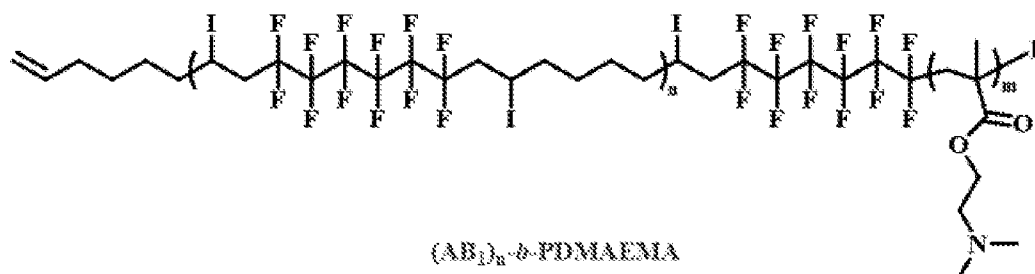
(AB₁)_n-*b*-PMMA



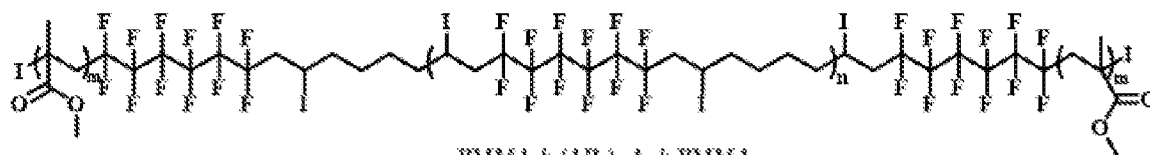
(AB₁)_n-*b*-PGMA



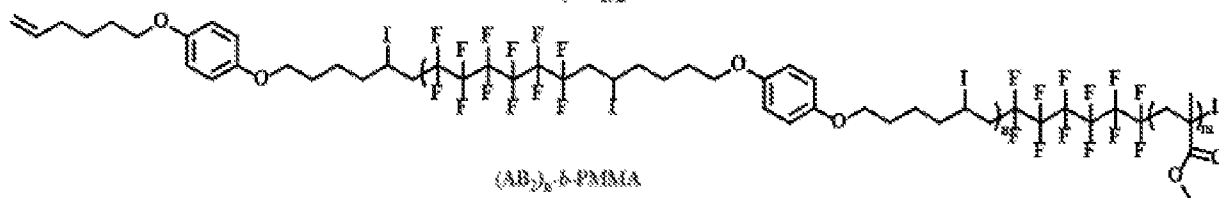
(AB₁)_n-*b*-PPEGMA



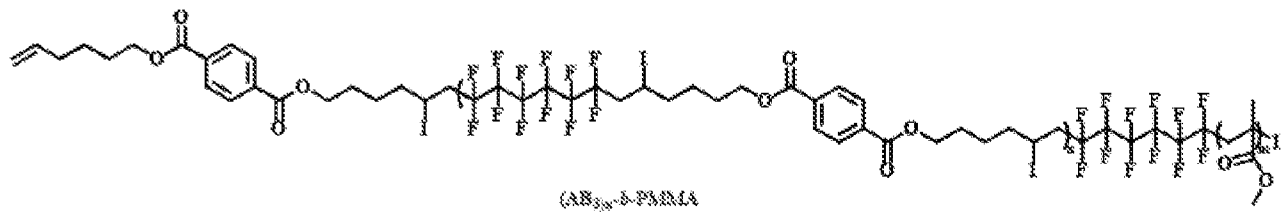
(AB₁)_n-*b*-PDMAEMA



PMMA-*b*-(AB₁)_n-A-*b*-PMMA



(AB₂)₆-*b*-PMMA



其中, $n=4-30$; $m=100-500$ 。优选地, $n=4-15$, $m=200-500$ 。

本发明的第二个目的是提供一种采用上述光照聚合法所制备的式(2)或式(4)的主链型“半氟”交替共聚物的嵌段共聚物, 其为主链型聚烯烃、聚酯或者聚醚类“半氟”交替共聚物的嵌段共聚物。

进一步地, 式(2)或式(4)的主链型“半氟”交替共聚物的嵌段共聚物的分子量分布指数为 1.40-1.90。

本发明制备方法中, 反应原理如下: 采用“半氟”交替共聚物(AB)_n为大分子引发剂, 在光催化剂的作用下引发甲基丙烯酸酯类单体可控聚合, 随着聚合反应的进行, 嵌段共聚物聚合度 m 逐渐增大。同时通过设计“半氟”交替共聚物(AB)_n中 B 单体的结构可制备各种主链型聚烯烃、聚酯或者聚醚类“半氟”交替共聚物的嵌段共聚物。

借由上述方案, 本发明至少具有以下优点:

本发明利用室温(20-30℃)下 LED 灯诱导的活性自由基聚合方法, 操作简便安全。采用本发明的制备方法, 单体的 $\ln([M]_0/[M])$ 随着时间的延长呈一级线性关系, 聚合物的分子量随着转化率的增加线性增长, 分子量分布也较窄, 符合“活性”自由基聚合的特征, 具有聚合物结构和聚合物分子量的可设计性。

上述说明仅是本发明技术方案的概述, 为了能够更清楚了解本发明的技术手段, 并可依照说明书的内容予以实施, 以下以本发明的较佳实施例并配合附图详细说明如后。

附图说明

图 1 是主链“半氟”交替共聚物(AB)₁)_n的 ¹H NMR 谱图;

图 2 是主链“半氟”交替共聚物(AB)₁)_n的 ¹⁹F NMR 谱图;

图 3 是实施例 1 中制备的主链“半氟”交替共聚物的嵌段共聚物(AB)₁)_n-b-PMMA 的 ¹H NMR 谱图;

图 4 是实施例 1 中不同聚合时间得到的主链“半氟”交替共聚物的嵌段共聚物(AB)₁)_n-b-PMMA 的 GPC 流出曲线;

图 5 是实施例 1 中“半氟”交替共聚物的嵌段共聚物(AB)₁)_n-b-PMMA 的单体浓度[M]与反应时间的一级动力学图;

图 6 是实施例 1 中“半氟”交替共聚物的嵌段共聚物 $(AB_1)_n$ -*b*-PMMA 的 M_n 和 M_w/M_n 与转化率的关系曲线;

图 7 是实施例 3 中主链“半氟”交替共聚物 $(AB_1)_n$ A 的 1H NMR 谱图;

图 8 是实施例 3 中主链“半氟”交替共聚物 $(AB_2)_n$ 的 1H NMR 谱图;

图 9 是实施例 3 中主链“半氟”交替共聚物 $(AB_3)_n$ 的 1H NMR 谱图。

具体实施方式

下面结合附图及实施例对本发明作进一步描述。下文中的描述仅为本发明的优选实施例而已，并不用于限制本发明，对于本领域的技术人员来说，本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围。

本发明以下实施例中所使用的化学试剂：甲基丙烯酸甲酯(95%)购于 Aladdin 公司；甲基丙烯酸缩水甘油酯(>95%)购于 TCI 公司；甲基丙烯酸 2-（二甲氨基）乙酯(>98.5%)购于 TCI 公司；聚（乙二醇）甲基丙烯酸甲酯(PEGMA, $M_n = 300 \text{ g mol}^{-1}$)购于 Aldrich 公司；三(2,2'-联吡啶)二氯化钌(98%)购于安耐吉化学公司；抗坏血酸钠购于百灵威科技有限公司；丙酮，AR；四氢呋喃，AR；甲醇，工业级。

测试仪器：PL 凝胶渗透色谱仪；INOVA 400MHz 核磁仪。

测定条件：HR1、HR3 和 HR4 三柱串联使用，示差检测器，流动相为四氢呋喃(1mL/min)，柱温 30°C，用聚苯乙烯或聚甲基丙烯酸甲酯标样做校正标样进行校正。 1H NMR 在 INOVA 300MHz 核磁仪上以 TMS 为内标测定。

实施例 1.

在光反应管中加入拟聚合的 5 mmol 单体甲基丙烯酸甲酯，0.01 mmol 交替含氟聚合物大分子引发剂 $(AB_1)_n$ ，0.002 mmol 光催化剂三(2,2'-联吡啶)二氯化钌($Ru(bpy)_3Cl_2$)，0.01 mmol 抗坏血酸钠(AsAc-Na)，0.5 mL 丙酮，通过除氧操作后，选择在 485 nm 的 LED 蓝光照射下进行室温聚合反应。当反应达到预定的时间后，打开反应管，抽取少量的聚合物溶液进行核磁共振氢谱(1H NMR)测试并计算单体的转化率及核磁分子量($M_{n,NMR}$)。其余聚合物溶液溶于一定量的四氢呋喃中，过中性 Al_2O_3 柱后，加入沉淀剂沉淀、静置、抽滤、真空干燥后得到“半氟”交替共聚物的嵌段共聚物 $(AB_1)_n$ -*b*-PMMA。图 1-2 分别是 $(AB_1)_n$ 的 1H NMR 和 ^{19}F NMR 测试结果。其聚合度为 8-9。图 3 是“半氟”交替共聚物的嵌段共聚物 $(AB_1)_n$ -*b*-PMMA 的 1H NMR。

按照上述步骤做多组平行实验，聚合时间分别为 1h、2h、4h、6h、8h 和 10h，测试不同时间下 $(AB_1)_n$ -*b*-PMMA 的聚合结果。

图 4 是不同聚合时间得到的 $(AB_1)_n$ -*b*-PMMA 的 GPC 流出曲线。自右向左，曲线所对应的反应时间逐渐延长，聚合时间分别为 1h、2h、4h、6h、8h 和 10h，所得到的 $(AB_1)_n$ -*b*-PMMA 的分子量及分子量分布指数 (PDI) 依次为 21400g/mol、1.70；27800g/mol、1.44；32000g/mol、1.37；37600g/mol、1.38；38100g/mol、1.34；46200g/mol、1.55。

图 5-6 分别是 $(AB_1)_n$ -*b*-PMMA 的单体浓度[M]与反应时间的一级动力学图以及 $(AB_1)_n$ -*b*-PMMA 的 M_n 和 M_w/M_n 与转化率的关系曲线。结果表明，聚合物分子量及其分布的变化曲线表示分子量 $M_{n, GPC}$ 随着单体转化率线性增长，聚合物可控性较好，分子量分布较窄。

实施例 2

在光反应管中加入拟聚合的不同单体 (5 mmol)，0.025mmol 交替含氟聚合物大分子引发剂 $(AB_1)_n$ ，0.005 mmol 光催化剂三(2,2'-联吡啶)二氯化钌($Ru(bpy)_3Cl_2$)，0.025 mmol 抗坏血酸钠(AsAc-Na)，0.5 mL 丙酮，通过除氧操作后，选择在 485 nm 的 LED 蓝光照射下进行室温聚合反应。其中， $(AB_1)_n$ 的分子量为 4000g/mol，PDI 为 1.40。当反应达到预定的时间后，打开反应管，抽取少量的聚合物溶液进行核磁共振氢谱(1H NMR)测试并计算单体的转化率及核磁分子量($M_{n, NMR}$)。其余聚合物溶液溶于一定量的四氢呋喃中，过中性 Al_2O_3 柱后，加入沉淀剂沉淀、静置、抽滤、真空干燥后得到聚合物，结果如表 1 所示。

表 1 不同聚合体系的聚合结果

编号	单体	时间 (h)	转化率 (%)	$M_{n, th}$ (g/mol)	$M_{n, GPC}$ (g/mol)	M_w/M_n
1	GMA	24	79.9	26700	34400	1.28
2	DMAEMA	24	99.5	34000	39600	1.21
3	PEGMA-300	12	37.2	28000	46600	1.55
^a 4	PEGMA-300	12	87.2	31900	46900	1.60

表 1 中，编号为 4 的实验条件为 $[M]_0:[(AB_1)_n]_0:[Ru(bpy)_3Cl_2]_0:[AsAc-Na]_0 = 100:1:0.2:1$ 。上表中，PEGMA-300、PEGMA-400 分别指的是甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯中，聚乙二醇的分子量为 300g/mol 或 400g/mol。

实施例 3

在光反应管中加入拟聚合的 5 mmol 单体甲基丙烯酸甲酯, 0.01 mmol 不同的交替含氟聚合物大分子引发剂 $(AB_1)_nA$ 、 $(AB_2)_n$ 或 $(AB_3)_n$, 0.002 mmol 光催化剂三(2,2'-联吡啶)二氯化钌($Ru(bpy)_3Cl_2$), 0.01 mmol 抗坏血酸钠($AsAc-Na$), 0.5 mL 丙酮, 通过除氧操作后, 选择在 485 nm 的 LED 蓝光照射下进行室温聚合反应。其中, $(AB_1)_nA$ 、 $(AB_2)_n$ 或 $(AB_3)_n$ 的分子量以及 PDI 分别为 6400 g/mol、1.75; 2200 g/mol、1.28; 9800 g/mol、1.91。

当反应达到预定的时间后, 打开反应管, 抽取少量的聚合物溶液进行核磁共振氢谱(1H NMR)测试并计算单体的转化率及核磁分子量($M_{n,NMR}$)。其余聚合物溶液溶于一定量的四氢呋喃中, 过中性 Al_2O_3 柱后, 加入沉淀剂沉淀、静置、抽滤、真空干燥后得到聚合物。

图 7-9 分别是本实施例使用的大分子引发剂 $(AB_1)_nA$ 、 $(AB_2)_n$ 或 $(AB_3)_n$ 的 1H NMR 测试结果。

表 2 是使用不同大分子引发剂的聚合结果, 可看出成功实现了甲基丙烯酸甲酯单体的聚合, 且所得聚合物分子量分布较窄。

表 2 不同大分子引发剂对聚合体系的影响结果

编号	单体	时间 (h)	转化率 (%)	$M_{n,th}$ (g/mol)	$M_{n,GPC}$ (g/mol)	M_w/M_n
1	$(AB_1)_nA$	5.5	32.5	22700	32300	1.34
2	$(AB_2)_n$	11	33.3	18900	50900	1.43
3	$(AB_3)_n$	10	45.2	32400	25200	1.99

表 2 中, 实验条件为 $[MMA]_0:[(AB)_n]_0:[Ru(bpy)_3Cl_2]_0:[AsAc-Na]_0 = 500:1:0.2:1$ 。

以上所述仅是本发明的优选实施方式, 并不用于限制本发明, 应当指出, 对于本技术领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明技术原理的前提下, 还可以做出若干改进和变型, 这些改进和变型也应视为本发明的保护范围。

权利要求书

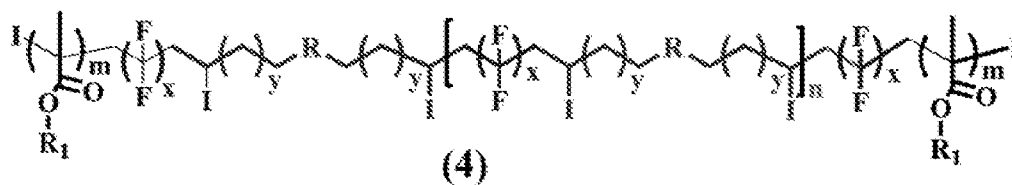
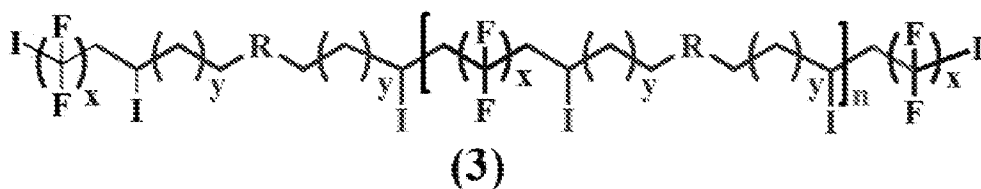
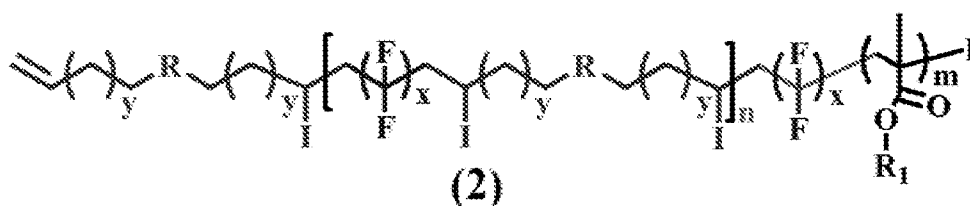
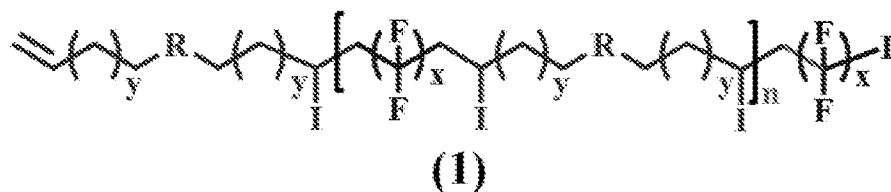
1、一种主链型“半氟”交替共聚物的嵌段共聚物的光照聚合法，其特征在于，包括以下步骤：

在保护气氛中，将甲基丙烯酸酯类单体和“半氟”交替共聚物(AB)_n 大分子引发剂在光催化剂作用下，在有机溶剂中于 20-30℃ 下发生光控活性自由基聚合，该聚合反应在 390nm-590nm 的光照条件下进行至少半小时，得到主链型“半氟”交替共聚物的嵌段共聚物；其中，

“半氟”交替共聚物(AB)_n 大分子引发剂的结构为式 (1) 时，得到的主链型“半氟”交替共聚物的嵌段共聚物如式 (2) 所示；

“半氟”交替共聚物(AB)_n 大分子引发剂的结构为式 (3) 时，得到的主链型“半氟”交替共聚物的嵌段共聚物如式 (4) 所示；

其中，式 (1) - (4) 如下：



其中， $x=4-8$ ； $y=0-3$ ； $n=4-30$ ； $m=100-500$ ；

R 选自 C₁-C₆ 烷基、芳醚基或酰氧基；

R₁ 选自 C₁-C₆ 烷基、聚乙二醇基、胺基取代的 C₁-C₆ 烷基或环氧基取代的 C₁-C₆ 烷基。

2、根据权利要求 1 所述的光照聚合法，其特征在于：所述甲基丙烯酸酯类单体为甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸环氧丙酯、甲基丙烯酸-N,N-

二甲氨基乙酯或甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯。

3、根据权利要求1所述的光照聚合法，其特征在于：所述“半氟”交替共聚物(AB)_n大分子引发剂由单体A与单体B通过START聚合得到；所述单体A选自1,4-二碘代全氟丁烷，1,6-二碘代全氟己烷或1,8-二碘代全氟辛烷；所述单体B选自1,7-辛二烯、1,9-癸二烯、对苯二烯丙基醚、对苯二(1-己烯)醚、己二酸二烯丙酯、对苯二甲酸二丙烯酯或对苯二甲酸二(1-己烯)酯。

4、根据权利要求3所述的光照聚合法，其特征在于：所述单体A与单体B的摩尔比为1~1.2:1。

5、根据权利要求1所述的光照聚合法，其特征在于：x=4、6或8。

6、根据权利要求1所述的光照聚合法，其特征在于：y=0或1。

7、根据权利要求1所述的光照聚合法，其特征在于：所述光催化剂为三(2,2'-联吡啶)二氯化钌和抗坏血酸钠。

8、根据权利要求1所述的光照聚合法，其特征在于：所述甲基丙烯酸酯类单体在有机溶剂中的浓度为0.002 mol/mL ~ 0.1 mol/mL。

9、根据权利要求1所述的光照聚合法，其特征在于：所述甲基丙烯酸酯类单体和“半氟”交替共聚物(AB)_n大分子引发剂的摩尔比为30-500:1-3。

10、一种权利要求1-9中任一项所述的光照聚合法所制备的式(2)或式(4)的主链型“半氟”交替共聚物的嵌段共聚物。

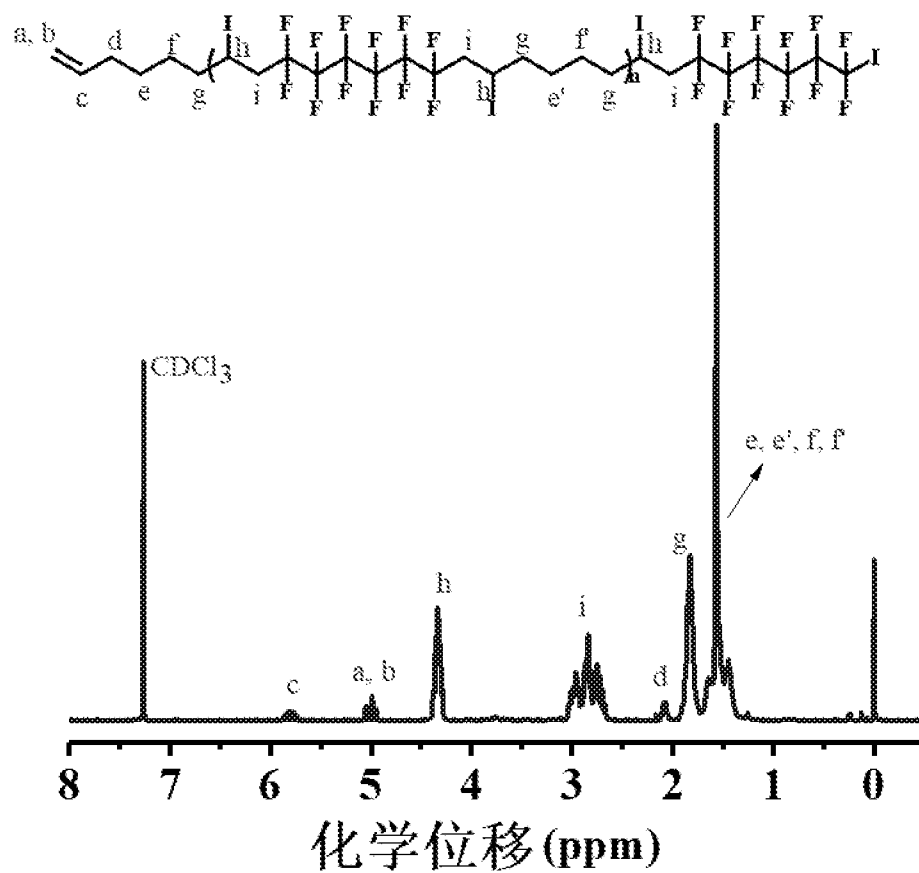


图 1

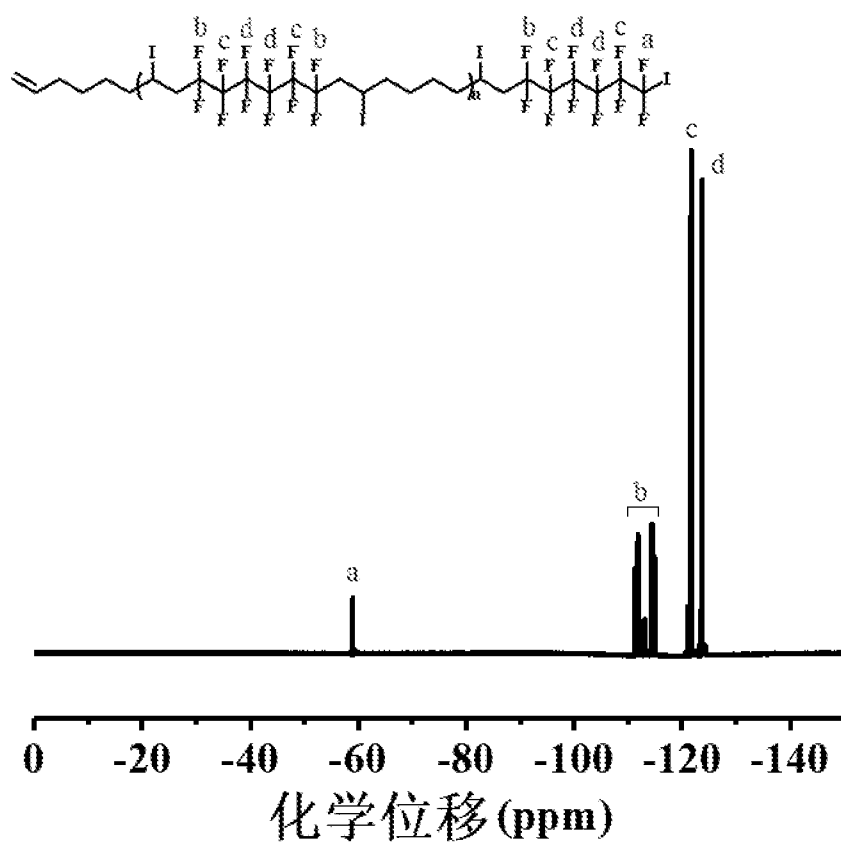


图 2

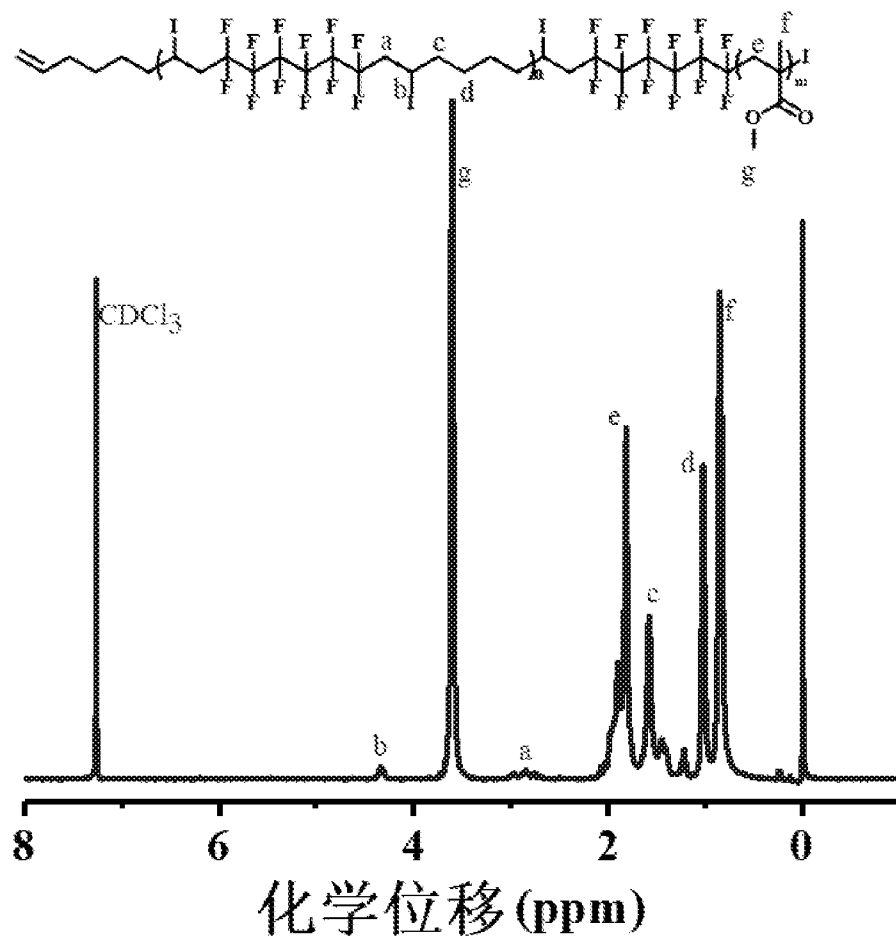


图 3

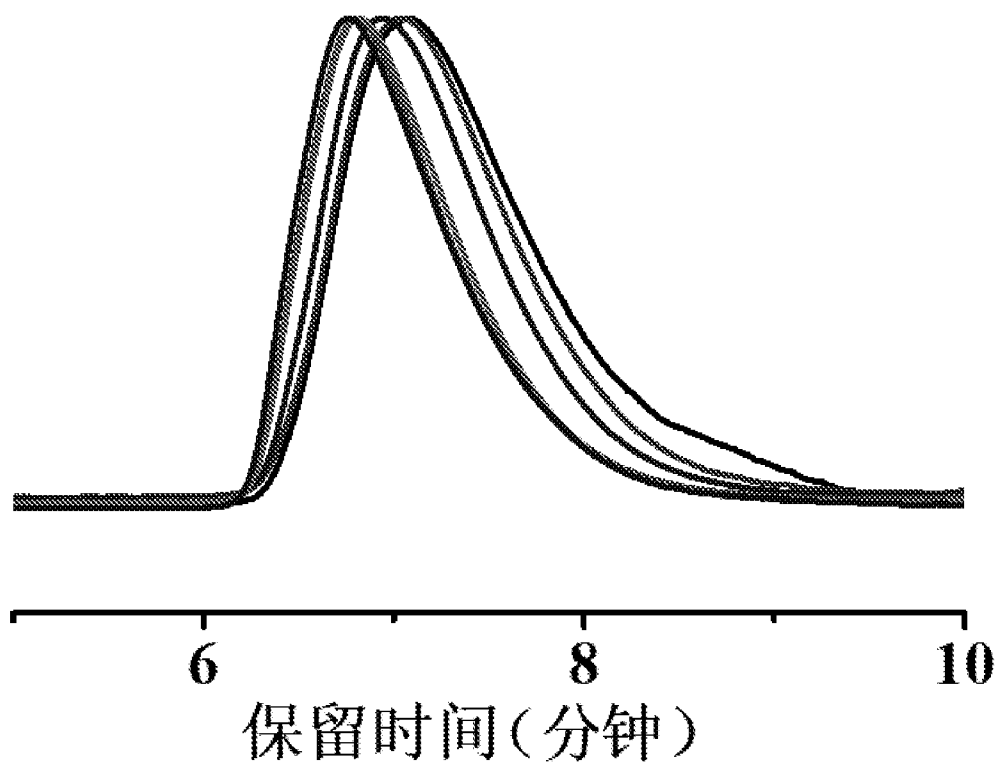


图 4

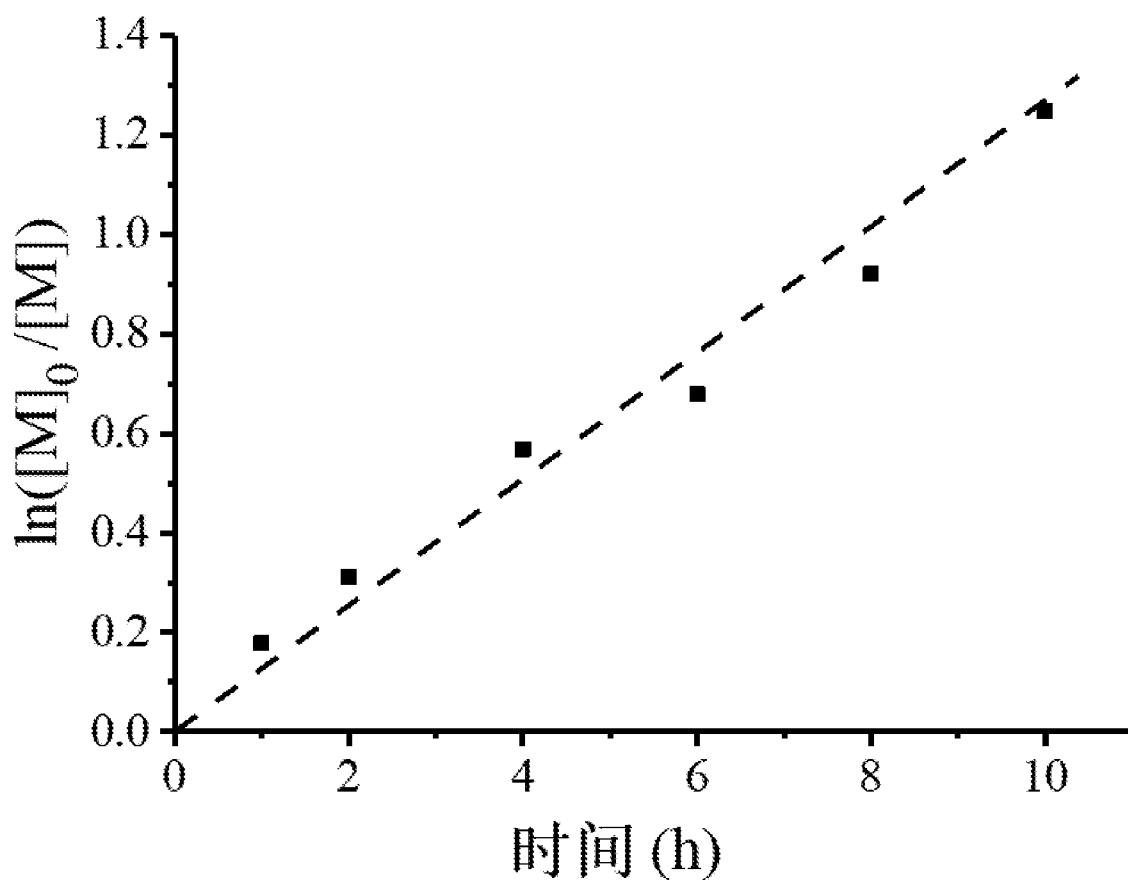


图 5

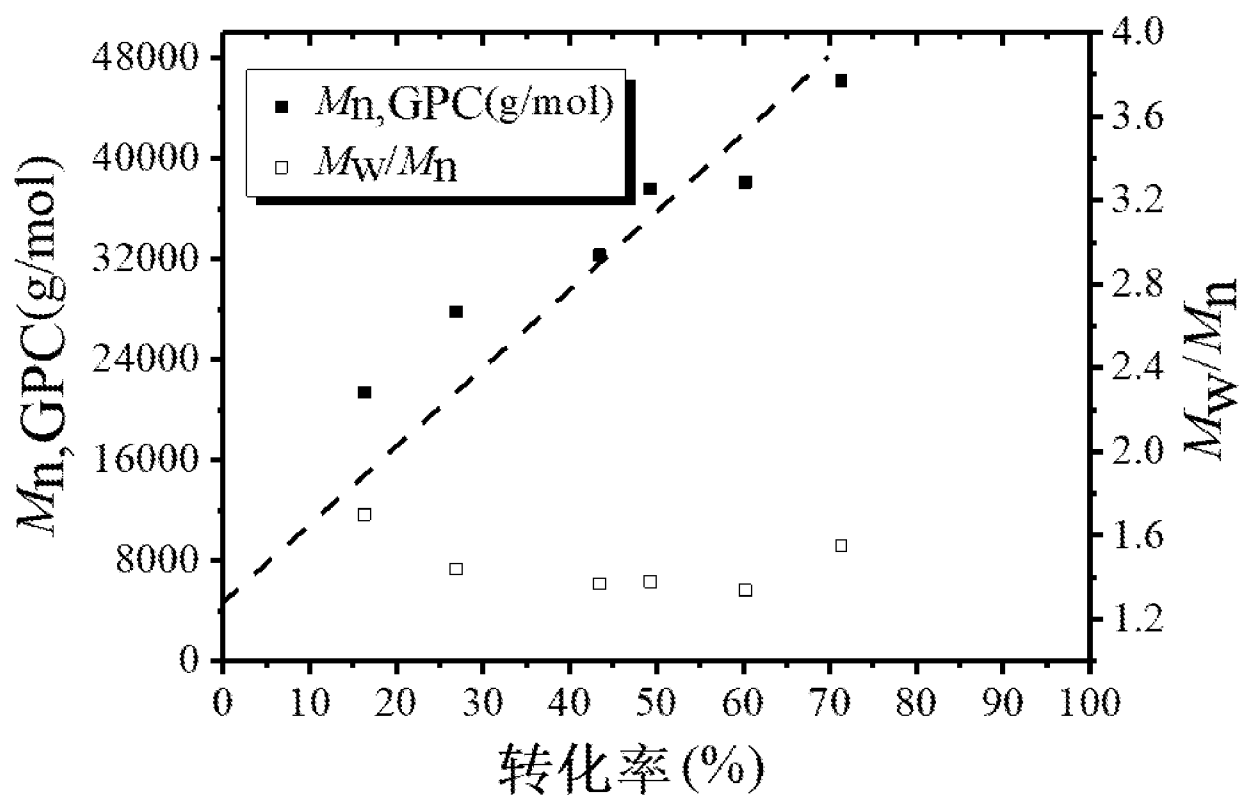


图 6

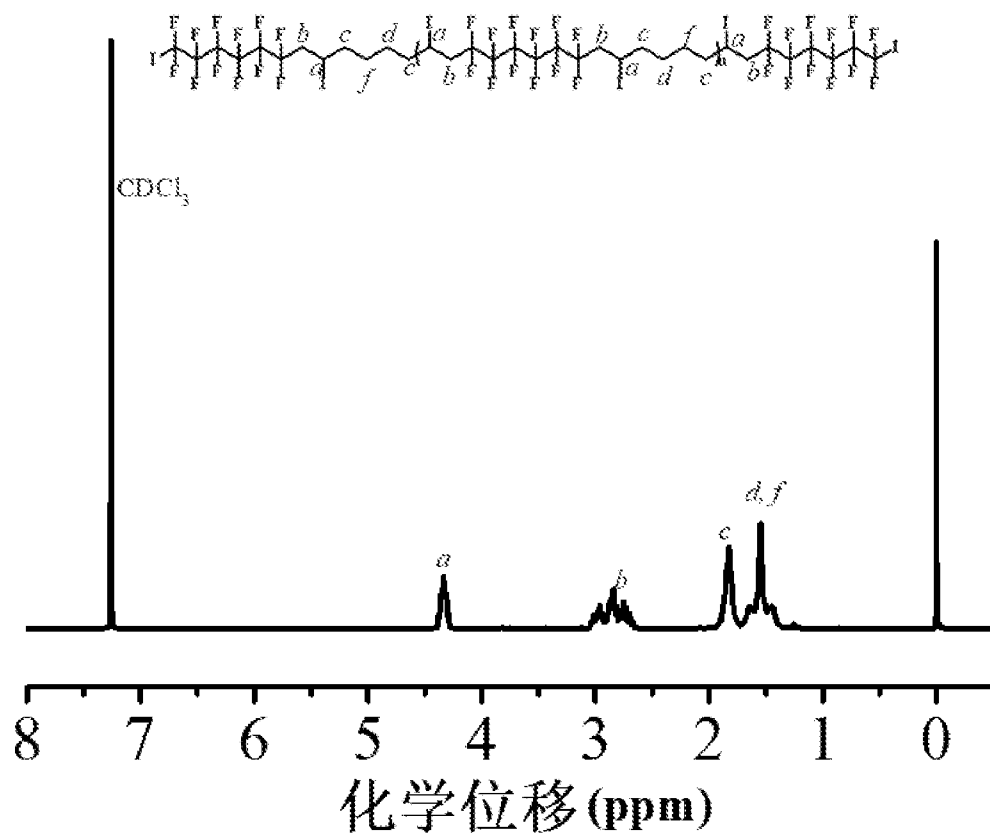


图 7

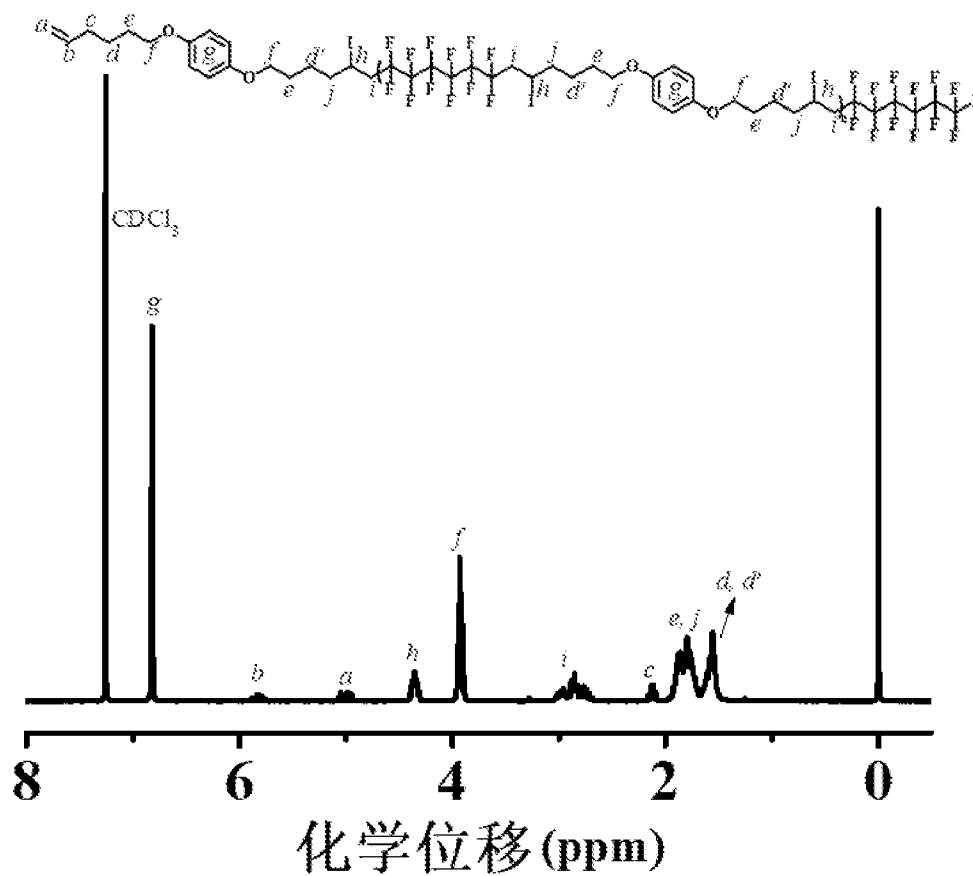


图 8

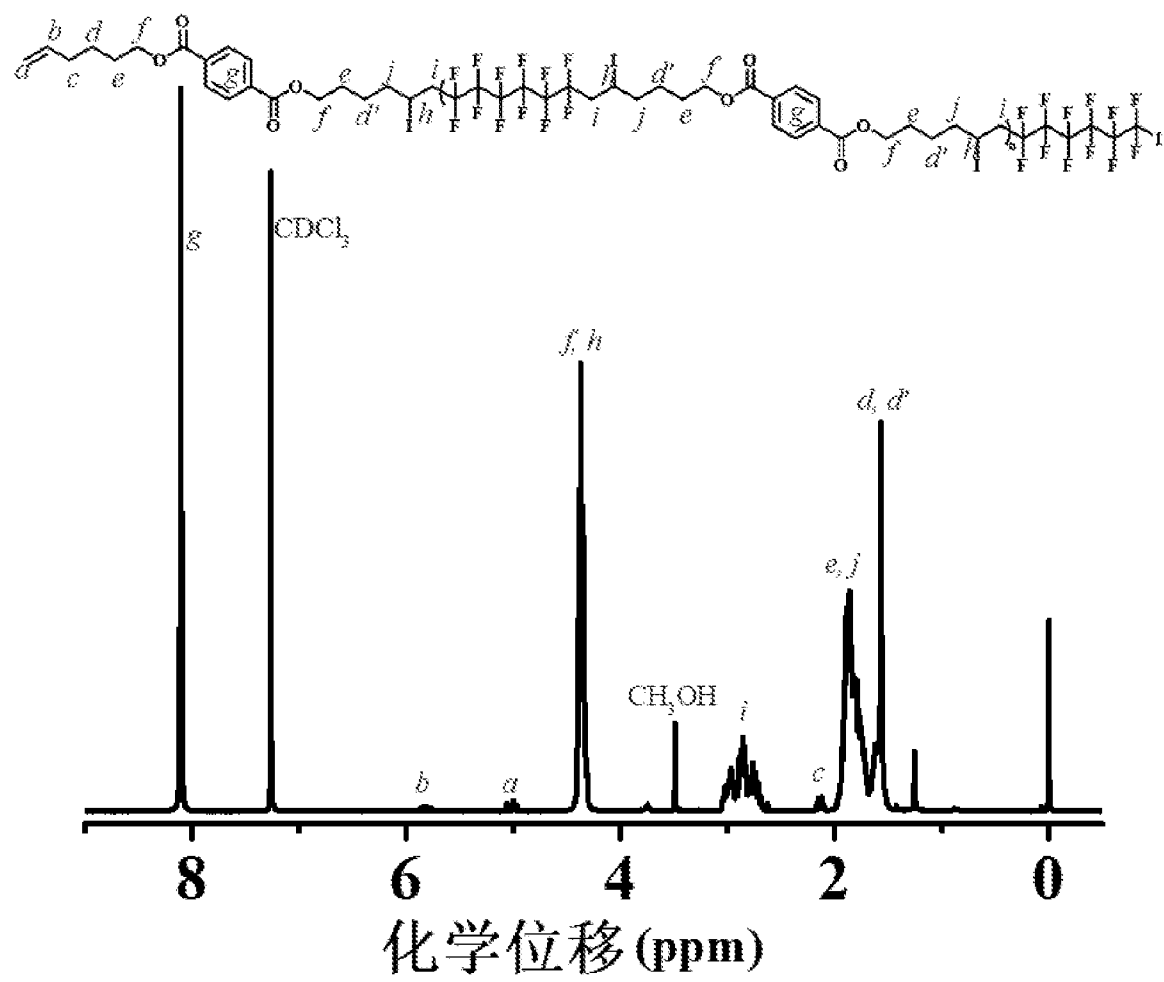


图 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/094540

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 293/00(2006.01)i; C08F 2/46(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F293/-; C08F2/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, WPI, CNKI, CNPAT: 苏州大学, 氟, 半氟, 交替, 嵌段, 丙烯酸酯, 丙烯酸甲酯, 大分子引发剂, 光控, 自由基, 逐步转移加成, 主链型, 全氟烷烃, 双烯, 二碘代全氟己烷, 辛二烯, 分子量分布, fluorinated, acrylic, acrylate, block, MMA, ATRP, START, copolymer, alternate+, radical, macromolecular initiator

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 107619466 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 23 January 2018 (2018-01-23) description, paragraphs [0004]-[0011], and embodiments 1-5	1-10
A	CN 109384869 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 26 February 2019 (2019-02-26) description, paragraphs [0006]-[0014], and embodiments 1-4	1-10
A	CN 1911978 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 14 February 2007 (2007-02-14) entire description	1-10
A	CN 106674394 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 17 May 2017 (2017-05-17) entire description	1-10
A	WO 2008071957 A1 (UNIV. LEEDS et al.) 19 June 2008 (2008-06-19) entire description	1-10
A	JP 2016145304 A (UNIMATEC CO. LTD.) 12 August 2016 (2016-08-12) entire description	1-10
A	CN 105980416 A (UNIMATEC CO., LTD.) 28 September 2016 (2016-09-28) entire description	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 March 2020

Date of mailing of the international search report

26 March 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Authorized officer

Facsimile No. (86-10)62019451

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/094540

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107619466	A	23 January 2018	None			
CN	109384869	A	26 February 2019	None			
CN	1911978	A	14 February 2007	CN	100422228	C	01 October 2008
CN	106674394	A	17 May 2017	CN	106674394	B	25 December 2018
WO	2008071957	A1	19 June 2008	EP	2091985	B1	20 February 2013
				AU	2007331243	A1	19 June 2008
				GB	0624729	D0	17 January 2007
				JP	2010512444	A	22 April 2010
				EP	2091985	A1	26 August 2009
				CN	101583642	A	18 November 2009
				US	2010120970	A1	13 May 2010
				CA	2672522	A1	19 June 2008
JP	2016145304	A	12 August 2016	None			
CN	105980416	A	28 September 2016	JP	WO2015098847	A1	23 March 2017
				CN	105980416	B	23 January 2018
				JP	6591896	B2	16 October 2019
				US	9587039	B2	07 March 2017
				WO	2015098847	A1	02 July 2015
				EP	3088425	A1	02 November 2016
				EP	3088425	A4	06 September 2017
				US	2016340448	A1	24 November 2016

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/094540

A. 主题的分类

C08F 293/00(2006.01)i; C08F 2/46(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C08F293/-; C08F2/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

EPDOC, WPI, CNKI, CNPAT: 苏州大学, 氟, 半氟, 交替, 嵌段, 丙烯酸酯, 丙烯酸甲酯, 大分子引发剂, 光控, 自由基, 逐步转移加成, 主链型, 全氟烷烃, 双烯, 二碘代全氟己烷, 辛二烯, 分子量分布, fluorinated, acrylic, acrylate, block, MMA, ATRP, START, copolymer, alternate+, radical, macromolecular initiator

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 107619466 A (苏州大学) 2018年 1月 23日 (2018 - 01 - 23) 说明书第[0004]-[0011]段, 实施例1-5	1-10
A	CN 109384869 A (苏州大学) 2019年 2月 26日 (2019 - 02 - 26) 说明书第[0006]-[0014]段, 实施例1-4	1-10
A	CN 1911978 A (苏州大学) 2007年 2月 14日 (2007 - 02 - 14) 说明书全文	1-10
A	CN 106674394 A (北京化工大学) 2017年 5月 17日 (2017 - 05 - 17) 说明书全文	1-10
A	WO 2008071957 A1 (UNIV. LEEDS 等) 2008年 6月 19日 (2008 - 06 - 19) 说明书全文	1-10
A	JP 2016145304 A (UNIMATEC CO. LTD.) 2016年 8月 12日 (2016 - 08 - 12) 说明书全文	1-10
A	CN 105980416 A (优迈特株式会社) 2016年 9月 28日 (2016 - 09 - 28) 说明书全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2020年 3月 10日

国际检索报告邮寄日期

2020年 3月 26日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

授权官员

庞明娟

电话号码 86-(10)-53962183

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/094540

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	107619466	A	2018年 1月 23日	无			
CN	109384869	A	2019年 2月 26日	无			
CN	1911978	A	2007年 2月 14日	CN	100422228	C	2008年 10月 1日
CN	106674394	A	2017年 5月 17日	CN	106674394	B	2018年 12月 25日
WO	2008071957	A1	2008年 6月 19日	EP	2091985	B1	2013年 2月 20日
				AU	2007331243	A1	2008年 6月 19日
				GB	0624729	D0	2007年 1月 17日
				JP	2010512444	A	2010年 4月 22日
				EP	2091985	A1	2009年 8月 26日
				CN	101583642	A	2009年 11月 18日
				US	2010120970	A1	2010年 5月 13日
				CA	2672522	A1	2008年 6月 19日
JP	2016145304	A	2016年 8月 12日	无			
CN	105980416	A	2016年 9月 28日	JP	W02015098847	A1	2017年 3月 23日
				CN	105980416	B	2018年 1月 23日
				JP	6591896	B2	2019年 10月 16日
				US	9587039	B2	2017年 3月 7日
				WO	2015098847	A1	2015年 7月 2日
				EP	3088425	A1	2016年 11月 2日
				EP	3088425	A4	2017年 9月 6日
				US	2016340448	A1	2016年 11月 24日