

活性聚合法合成结构精确的含氟嵌段共聚物

李 光, 白如科*

(中国科技大学高分子科学与工程系, 合肥 230026)

摘要: 结构精确的含氟嵌段共聚物具有优异而独特的化学和物理性能, 有广阔的应用前景, 因此受到广泛的关注。含氟嵌段共聚物可分为两类, 一类是侧基含氟嵌段共聚物, 另一类是主链含氟嵌段共聚物。活性聚合为嵌段共聚物的合成提供了最为重要的方法, 利用它可以合成结构精确、分子量可控、分子量分布窄的嵌段共聚物。根据单体的反应特性选择不同的聚合方法, 可以得到不同的含氟嵌段共聚物。本文主要综述了近几年利用各种活性聚合方法合成结构精确的含氟嵌段共聚物方面的进展。

关键词: 氟单体; 活性聚合; 嵌段共聚物; 氟共聚物

引言

氟原子具有强的电负性, 小的范德华半径(0.132nm), 高的 C—F 键能(540kJ/mol), 使氟能对碳链形成屏蔽保护作用, 因此氟聚合物具有了许多特殊的性能: 具有双疏性, 既疏水又疏油; 化学稳定性和热稳定性高; 具有生物相容性; 介电常数和折光指数小; 摩擦系数和表面能低等。嵌段共聚物可以将不同性质的聚合物链段通过共价键连接在一起, 易出现相分离, 表现出特殊的性能。将含氟聚合物链段引入到嵌段共聚物中, 使嵌段共聚物具有了十分独特的性能, 可得到广泛的应用, 例如它可用作光电信息材料、生物医用材料、润滑剂、涂料、表面改性剂、表面活性剂、超临界 CO₂ 中混合物的乳化剂等^[1~3]。由于其性能独特, 具有广阔的应用前景, 因而引起了人们的广泛关注。

在可控/活性自由基聚合方法发现之前, 嵌段共聚物多是采用活性阳离子或阴离子聚合的方法来制备, 但由于离子聚合对于反应条件要求苛刻, 因此含氟嵌段共聚物的研究也比较少。而随着活性可控自由基聚合方法的发展, 如氮氧稳定自由基聚合^[4]、原子转移自由基聚合(ATRP)^[5]、可逆加成-裂解链转移(RAFT) 聚合^[6]等, 为嵌段共聚物的制备开辟了新的途径, 含氟嵌段共聚物研究也有了很大的发展。根据氟原子在共聚物中的位置可将含氟嵌段共聚物分为两类: 侧基含氟嵌段共聚物和主链含氟嵌段共聚物。本文主要介绍了近几年通过活性聚合反应合成结构精确的含氟嵌段共聚物的研究进展。

1 侧基含氟嵌段共聚物

1.1 活性阴离子聚合

直到上世纪 80 年代才陆续出现含氟化合物阴离子聚合的研究^[7]。近几年, 采用阴离子活性聚合多是制备两亲性含氟嵌段共聚物, 进而研究它们在水溶液中的行为。

含氟丙烯酸酯和含氟甲基丙烯酸酯是阴离子嵌段共聚反应常用的单体, 用它们与甲基丙烯酸叔丁酯(*t*BMA)进行活性阴离子聚合, 可以获得含氟嵌段共聚物。将该共聚物通过加热或水解脱除叔丁基就形成了两亲性含氟嵌段共聚物^[8~10]。Ishizone 等^[9]采用活性阴离子聚合成功地合成了含有亲水、疏水和全氟烷基的甲基丙烯酸酯类的三嵌段共聚物。Matsumoto 等^[10]采用同样的方法制得了含氟二嵌段共聚物, 聚(甲基丙烯酸叔丁酯)-*b*-(聚甲基丙烯酸 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-九氟己酯)(*Pt*BMA-*b*-PNFHMA)。在浓盐

作者简介: 李光(1980-), 男, 山东烟台人, 硕士生, 主要从事活性自由基聚合反应研究。

* 通讯联系人; E-mail: bairk@ustc.edu.cn.

酸的存在下,将该嵌段共聚物的 1,4-二氧六环溶液加热到 80℃,并保持 3h,获得含有羧基的含氟二嵌段共聚物。将这种共聚物与稀的 NaOH 水溶液作用,最终获得了两亲性含氟二嵌段共聚物 PNaMA-*b*-PNFHMA。

2001 年, Ye 等^[11]采用活性阴离子聚合首次合成了含糖含氟二嵌段共聚物,聚(3-*O*-甲基丙烯酰基-1,2,5,6-二-*O*-异亚丙基-*D*-呋喃葡萄糖)-*b*-聚(甲基丙烯酸 1,1-二氢全氟辛酯)(PMAIpGlc-*b*-PFOMA)。然后对含糖链段进行脱缩醛保护,形成了亲疏水的二嵌段共聚物 PMAGlc-*b*-PFOMA(见图 1),这两种嵌段共聚物都能溶于超临界 CO₂ 中。2005 年,同一作者利用亲水、亲 CO₂ 的 PMAGlc-*b*-PFOMA 作为表面活性剂,在超临界 CO₂ 中实现了水溶性 *N*-乙基丙烯酰胺(NEAM)的乳液聚合,在 CO₂ 连续相中获得了亚微米级的 PNEAM 球形微粒^[12]。

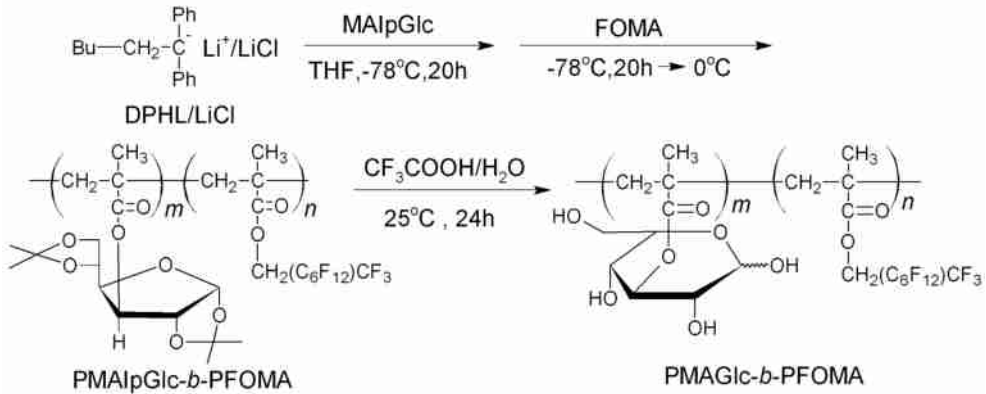


图 1 PMAIpGlc-*b*-PFOMA 和 PMAGlc-*b*-PFOMA 的合成路线
Figure 1 Synthetic route of PMAIpGlc-*b*-PFOMA and PMAGlc-*b*-PFOMA

1.2 活性阳离子聚合

活性阳离子聚合发现于上世纪 80 年代。CO₂ 具有扩散系数大、黏度低、介电常数低、无毒、环境友好等特性而被选作阳离子聚合介质^[13]。Clark 等^[14]以液体 CO₂ 为介质,采用活性阳离子聚合制得分子量分布小于 1.10 的含氟二嵌段共聚物 PFVE-*b*-PMVE(见图 2)。进一步用 PFVE-*b*-PMVE 为稳定剂,液体 CO₂ 为介质,首次实现了苯乙烯的阳离子分散聚合,克服了聚合过程中生成聚合物沉淀析出的问题。

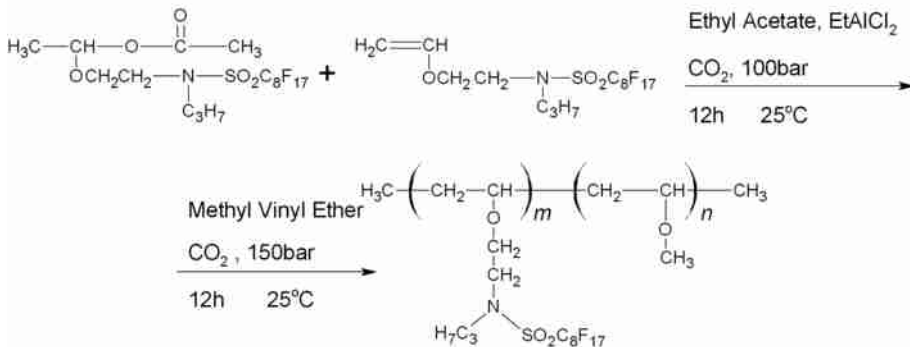
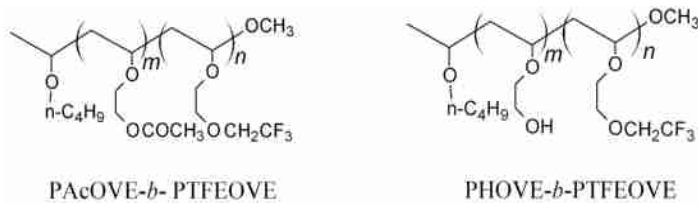


图 2 PFVE-*b*-PMVE 的合成路线
Figure 2 Synthetic route of PFVE-*b*-PMVE

在采用活性阳离子聚合合成含氟嵌段共聚物方面, Matsumoto 等^[15~18]开展了较多的研究工作。他们采用活性阳离子聚合制备出含氟二嵌段共聚物 PAcOVE-*b*-PTFEOVE,然后水解脱乙酰基制得水溶性的两亲性含氟嵌段共聚物 PHOVE-*b*-PTFEOVE,在水溶液中形成核-壳球形胶束,这种两亲性含氟嵌段共聚物的水溶液能选择性溶解氟化合物。他们采用相同的方法还合成了多种两亲性含氟二嵌和三嵌段共聚物。



1.3 基团转移聚合 (GTP)

基团转移聚合(GTP)是合成嵌段共聚物的又一种活性聚合方法。Yang 等^[19,20]以 1-甲氧基-1-(三甲基硅氧)-2-甲基丙烯为引发剂,四丁基铵二乙酸盐为催化剂,四氢呋喃为溶剂,通过基团转移聚合合成了含有不同链长氟烷基的含氟二嵌段共聚物 PTHPMA-*b*-PF_qH_pMA (见图 3)。在该聚合反应中,必须先加极性单体甲基丙烯酸四氢吡喃酯(THPMA),聚合完后再加入甲基丙烯酸氟酯(F_qH_pMA),若将二者的加料顺序倒转,则只能得到甲基丙烯酸氟酯的均聚物。

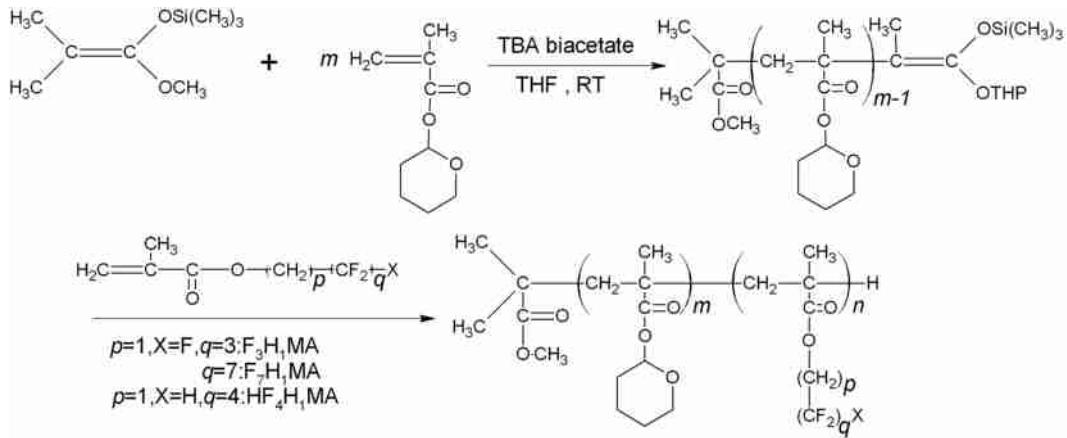


图 3 PTHPMA-*b*-PF_qH_pMA 的合成路线

Figure 3 Synthetic route of PTHPMA-*b*-PF_qH_pMA

1.4 活性可控自由基聚合

直到 1982 年 iniferter 法的提出^[21],才实现了可控/活性自由基聚合。上世纪 90 年代相继发现了稳定活性自由基聚合^[4]、原子转移自由基聚合(ATRP)^[5]、可逆加成-裂解链转移(RAFT)聚合^[6],使得可控/活性自由基聚合有了全新的发展,也为含氟嵌段共聚物的合成提供了更为便利的新途径。

1.4.1 Iniferter 法 引发转移终止剂(iniferter)分为光活化型和热活化型两种,其中光活化型 iniferter 是常用的引发转移终止剂。Canelas 等^[22]采用光活化型 iniferter *N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸苄酯(BDC),引发醋酸乙烯酯(VAc)聚合,室温下紫外光照射 30h,获得大分子引发剂 BDC-PVAc。然后在 α, α, α -三氟甲苯(TFT)中引发丙烯酸 1,1-二氢全氟辛酯(FOA)聚合,紫外光照射 30h,制得了含氟二嵌段共聚物 PVAc-*b*-PFOA。该共聚物可用作液体或超临界 CO₂ 条件下醋酸乙烯酯分散聚合的稳定剂。Arnold 等^[23]以相同的方法,分别用单官能度光活化型 iniferter 和双官能度光活化型 iniferter 进行聚合反应,获得了含氟二嵌段和三嵌段共聚物。

Roussel 等^[24]合成了一种热活化型 iniferter 1,1,2,2-四苯基-1,2-(二甲基-3,3,3-三氟丙基硅氧基)乙烷(CF₃BP),在甲苯中 100℃ 下引发甲基丙烯酸 2,2,2-三氟乙酯(TEMA)聚合 2h 获得了大分子引发剂(CF₃BP-TEMA)。用此大分子引发剂在 100℃ 引发苯乙烯聚合,制得了含氟嵌段共聚物。不过,最终产物是含氟二嵌段共聚物 PTEMA-*b*-PS、三嵌段共聚物 PTEMA-*b*-PS-*b*-PTEMA 以及均聚物 PTEMA 和 PS 的混合物,但这一反应证明 CF₃BP 是合成嵌段共聚物的有效引发剂。

1.4.2 稳定活性自由基聚合 Andruzzi 等^[25,26]通过稳定自由基聚合合成了聚苯乙烯的含氟嵌段共聚物 PS-*b*-PF_n 和 PS-*b*-PF_n-*b*-PS (见图 4)。这类含氟嵌段共聚物可用作低表面能材料,并且氟链可以通过自组装使其显示出液晶特征。

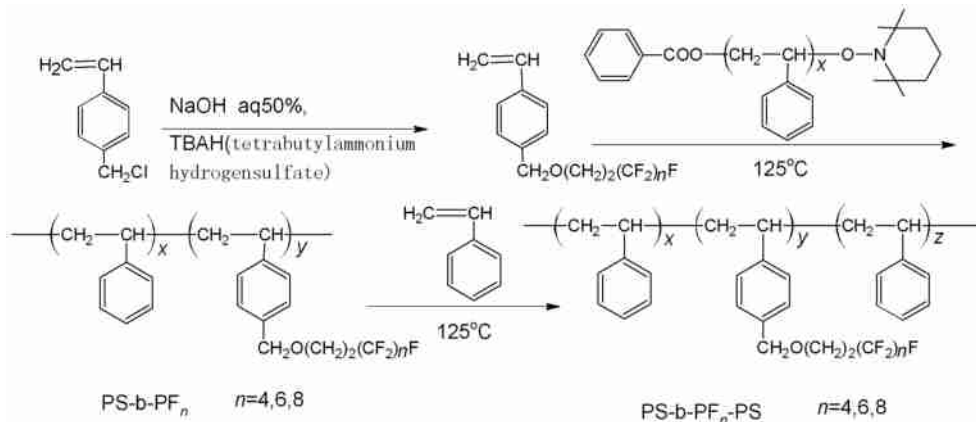


图 4 PS-*b*-PF_{*n*} 和 PS-*b*-PF_{*n*}-*b*-PS 的合成路线

Figure 4 Synthetic route of PS-*b*-PF_{*n*} and PS-*b*-PF_{*n*}-*b*-PS

Andruzzi 等^[27]进一步开展了聚合物刷的研究。他们将 TEMPO 接到二氧化硅表面上,引发苯乙烯或氟化苯乙烯 F_{*n*} (*n*=6,8)聚合,然后再分别引发氟化苯乙烯和苯乙烯聚合,获得了两类接在二氧化硅表面上的含氟二嵌段共聚物。这类二嵌段共聚物刷在表面上形成的膜的物理化学性能能够被很好地控制。

Gopalan 等^[28]以一种新型的引发剂 2,2,5-三甲基-3-(1-苯乙氧基)-4-苯基-3-氮杂正己烷,合成了含有 61 个苯乙烯重复单元、24~35 个 2,5-二[4-(全氟己基-癸基)苄氧基]苯乙烯(FS)重复单元的含氟二嵌段共聚物 PS-*b*-PFS,该嵌段共聚物可用作表面改性试剂。

1.4.3 原子转移自由基聚合(ATRP) ATRP 是制备含氟嵌段共聚物的最有效方法之一,Xia 等^[29]成功实现了在超临界 CO₂ 中的 ATRP。以 CuCl 为催化剂,4,4'-二(十三氟-1,1,2,2,3,3-六氢壬基)-2,2'-联吡啶(dRF₆bpy)为配位体,2-溴代丙烯酸甲酯(MBP)为引发剂,反应 18h 合成聚(甲基丙烯酸 1,1-二氢全氟辛酯)(PFOMA),以其作为大分子引发剂,分别引发 MMA 和甲基丙烯酸 2-(二甲基氨基)乙酯(DMAEMA)聚合,获得两种含氟二嵌段共聚物 PFOMA-*b*-PMMA 和 PFOMA-*b*-PDMAEMA。

将离子引入含氟嵌段共聚物使其具有亲水性。胡春圃等^[30,31]用 ATRP 法获得了苯乙烯和甲基丙烯酸 2-[(全氟壬基)氧]乙酯(FNEMA)的二嵌段共聚物 PS-*b*-PFNEMA。经过磺酰化,获得含有磺酸基团的含氟二嵌段共聚物。两亲性含氟嵌段共聚物可以选用合适的亲水性单体直接通过 ATRP 法合成^[32],也可以先通过 ATRP 形成含氟嵌段共聚物,然后脱保护基团形成亲水段,最终生成两亲性含氟嵌段共聚物^[33],所形成的两亲性含氟嵌段共聚物由于组成的不同在水溶液中会形成各种不同形态的胶束。

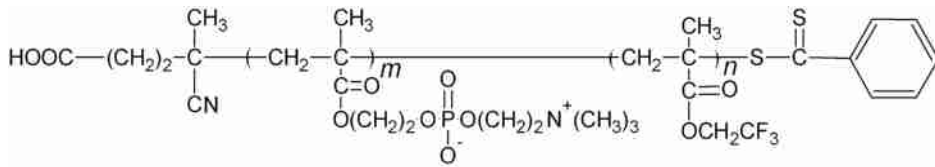
Jankova 等^[34,35]研究了 2,3,4,5,6-五氟苯乙烯(FS)的原子转移聚合,获得了高含氟量的嵌段共聚物。通过对 FS 进行亲核取代反应制得两种单体,2,3,4,5-四氟-4-(2,2,3,3,3-五氟丙基氧)苯乙烯[TF(F₅)S]、2,3,4,5-四氟-4-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十五氟辛基氧)苯乙烯[TF(F₁₅)S]。将 TF(F₅)S 进行 ATRP 合成了大分子引发剂,在二甲苯中引发苯乙烯聚合获得二嵌段共聚物 PTF(F₅)S-*b*-PS。由于 PTF(F₅)S-Br 的溶解性太差,引发效率低,引发苯乙烯聚合的转化率低于 10%。然而,若先通过苯乙烯的 ATRP 制得大分子引发剂 PS-Br,在二甲苯中分别引发以上两种单体聚合,可获得高含氟量的嵌段共聚物,PS-*b*-PTF(F₅)S 和 PS-*b*-PTF(F₁₅)S。Jankova 等^[36]还通过 ATRP 制备了两亲性线形含氟三嵌段共聚物、两亲性四臂及六臂等多种新型结构的含氟嵌段共聚物。

ATRP 法也是制备聚合物刷的有效方法^[37,38]。Granville 等^[39]通过 ATRP 表面引发技术制得了一系列含氟二嵌段共聚物刷。在硅片的表面引入引发剂,引发苯乙烯或丙烯酸甲酯聚合,然后分别再引发五氟苯乙烯(PFS)、丙烯酸十七氟癸酯(HFA)、丙烯酸五氟丙酯(PFA)和丙烯酸三氟乙酯(TFA)进行聚合,获得了一系列含氟二嵌段共聚物刷。研究表明,采用氟聚合物的良溶剂或不良溶剂,可使氟聚合物链段或碳氢聚合物链段富集于表面。

利用 ATRP 嵌段共聚方法,还可制备多种功能材料,例如,用于纳米技术领域的含氟二嵌段共聚

物^[40]、用于疏水疏油膜材料的含氟嵌段共聚物^[41]以及可用作聚苯乙烯材料表面改性的含氟嵌段共聚物^[42]等。

1.4.4 可逆加成-裂解链转移(RAFT)聚合 通过 RAFT 聚合制备含氟嵌段共聚物的研究并不多。Inoue 等^[43]运用 RAFT 聚合合成了含有聚(2-甲基丙烯酰氧乙基磷酸胆碱)(PMPC)极性段和聚(2,2,2-三氟乙基甲基丙烯酸酯)(PTFEMA)非极性段的含氟二嵌段共聚物 PTFEMA-*b*-PMPC, 可用于生物材料的表面改性。



PTFEMA-*b*-PMPC

Bérengrère 等^[44]用 PhC(S)SCH(CH₃)C(O)OEt 作为链转移剂通过 RAFT 聚合合成了二嵌段共聚物聚(二氯乙烯-*co*-丙烯酸甲酯)-*b*-聚丙烯酸 1,1,2,2-四氢全氟癸酯, 但并不能找到合适的溶剂将这种含氟嵌段共聚物溶解。用含氟的链转移剂通过 RAFT 聚合将氟引入嵌段共聚物中, 生成具有氟烷基末端的嵌段共聚物^[45], 也是合成含氟嵌段共聚物的一种方法, 只是通过这种方法合成的含氟嵌段共聚物的含氟量较少。

2 主链含氟嵌段共聚物

与侧链含氟的嵌段共聚物相比, 主链含氟的嵌段共聚物的报道较少。乙烯基含氟的单体难以进行离子型聚合反应, 可以进行自由基聚合。常见的氟单体如四氟乙烯、偏氟乙烯及六氟丙烯等为气体, 不利于实验实施, 在一定程度上影响了对于嵌段共聚物的研究。Zhang 等^[46]在 BrCF₂CF₂Br 存在的条件下通过偏氟乙烯(VDF)的调聚反应合成了 α , ω -二溴化的 PVDF, 以其作为大分子引发剂引发苯乙烯的 ATRP, 制得 PS-*b*-PVDF-*b*-PS 三嵌段共聚物。Destarac 等^[47]在氯仿存在下进行 VDF 的调聚反应制得了三氯甲基封端的 PVDF, 分别引发苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯以及丙烯酸叔丁酯制得多种主链含氟二嵌段共聚物。但是采用调聚方法所制得的大分子引发剂 PVDF 的分子量都小于 2500g/mol。Shi 等^[48]采用乳液共聚的方法合成大分子引发剂, 即通过 VDF 与六氟丙烯(HFP)的乳液共聚反应制得分子量在 2000 到 25000g/mol 之间的三氯甲基封端的共聚物 P(VDF-*co*-HFP), 然后分别引发苯乙烯和 MMA 进行 ATRP, 获得主链含氟的嵌段共聚物 P(VDF-*co*-HFP)-*b*-PS 和 P(VDF-*co*-HFP)-*b*-PMMA (见图 5)。

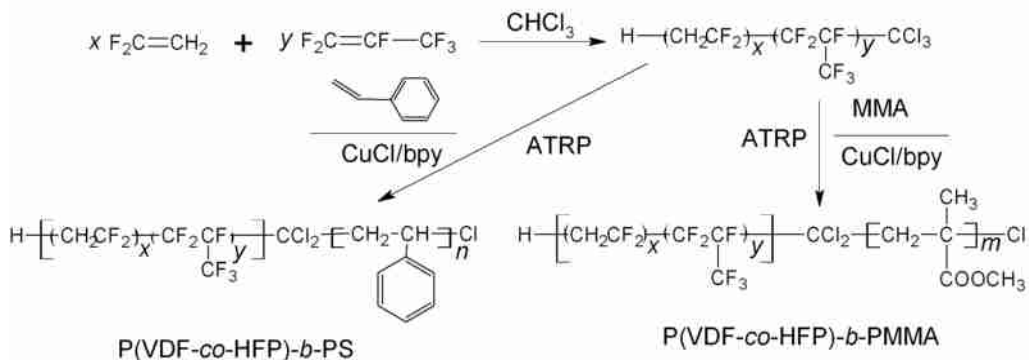
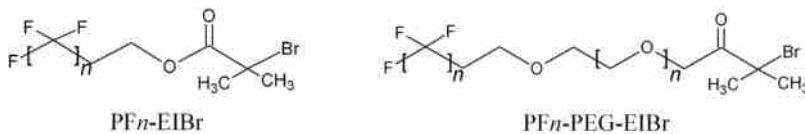


图 5 P(VDF-*co*-HFP)-*b*-PS 和 P(VDF-*co*-HFP)-*b*-PMMA 的合成路线

Figure 5 Synthetic route of P(VDF-*co*-HFP)-*b*-PS and P(VDF-*co*-HFP)-*b*-PMMA

Perrier 等^[49]也采用调聚反应获得两种主链含氟的大分子引发剂 PF *n*-EIBr、PF *n*-PEG-EIBr (*n*~8), 通过 ATRP, 引发 MMA 聚合, 分别获得了二嵌段和三嵌段共聚物, 但是这两种主链含氟嵌段共聚物的含氟段的分子量也不高。



3 结语

以上介绍了通过活性聚合反应合成含氟嵌段共聚物的最新进展。活性聚合反应为聚合物的设计、合成提供了强有力的手段,特别是活性自由基聚合具有更多的优点。利用活性聚合可以获得结构确定、分子量可控、分子量分布窄的含氟嵌段共聚物。而含氟嵌段共聚物由于含氟嵌段的引入,显示出独特的优异性能。因此,含氟嵌段共聚物的研究,不论在学术意义和应用前景上都有很大的发展潜力,未来必将取得令人瞩目的成就。

参考文献:

- [1] Iyengar D R, Perutz S M, Dai C A, et al. *Macromolecules*, 1996, 29, 1229.
- [2] Krupers M J, Bartelink C F, Grunhauer H J M, et al. *Polymer*, 1998, 39, 2049.
- [3] Kendall J L, Canelas D A, Young J L, et al. *Chem Rev*, 1999, 99, 543.
- [4] Veregin R P N, Odell P G, Michalak L M, et al. *Macromolecules*, 1996, 29, 3346.
- [5] Wang J, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117, 5614.
- [6] Chiefary J, Chong Y K, Ercole F, et al. *Macromolecules*, 1998, 31(16), 5559.
- [7] Narita T. *Prog Polym Sci*, 1999, 24, 1095.
- [8] Busse K, Kressler J, van Eck D, et al. *Macromolecules*, 2002, 35, 178.
- [9] Ishizone T, Sugiyama K, Sakano Y, et al. *Polym J*, 1999, 31, 983~988.
- [10] Matsumoto K, Ishizuka T, Harada T, et al. *Langmuir*, 2004, 20, 7270.
- [11] Ye W, Wells S, DeSimone J M. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2001, 39, 3841.
- [12] Ye W, DeSimone J M. *Macromolecules*, 2005, 38, 2180.
- [13] Clark M R, DeSimone J M. *Macromolecules*, 1995, 8, 3002.
- [14] Clark M R, Kendall J L, DeSimone J M. *Macromolecules*, 1997, 30, 6011.
- [15] Matsumoto K, Kubota M, Matsuoka H, et al. *Macromolecules*, 1999, 32, 7122.
- [16] Matsumoto K, Mazaki H, Nishimura R, et al. *Macromolecules*, 2000, 33, 8295.
- [17] Matsumoto K, Nishimura R, Mazaki H, et al. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2001, 39, 3751.
- [18] Matsumoto K, Mazaki H, Matsuoka H. *Macromolecules*, 2004, 37, 2256.
- [19] Yang S, Wang J, Ojino K, et al. *Chem Mater*, 2000, 12, 33.
- [20] Sundararajan N, Yang S, Ojino K, et al. *Chem Mater*, 2000, 12, 41.
- [21] Yoshida O T, Makromol M. *Chem Rapid Commun*, 1982, 3, 127.
- [22] Canelas D A, Betts D E, DeSimone J M, et al. *Macromolecules*, 1998, 31, 6794.
- [23] Arnold M E, Nagai K, Spontak R J, et al. *Macromolecules*, 2002, 35, 3697.
- [24] Roussel J, Boutevin B. *J Fluorine Chem*, 2001, 108, 37.
- [25] Andruzzi L, Chiellini E, Galli G, et al. *J Mater Chem*, 2002, 12, 684.
- [26] Li X, Andruzzi L, Chiellini E, et al. *Macromolecules*, 2002, 35, 8078.
- [27] Andruzzi L, Hexemer A, Li X, et al. *Langmuir*, 2004, 20, 10498.
- [28] Gopalan P, Andruzzi L, Li X, et al. *Macromol Chem Phys*, 2002, 203, 1573.
- [29] Xia J, Johnson T, Gaynor S G, et al. *Macromolecules*, 1999, 32, 4802.
- [30] Li H, Zhang Z B, Hu C P, et al. *React Funct Polym*, 2003, 56, 189.
- [31] Wang F, Li H, Hu C P, et al. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2004, 42, 4809.
- [32] Lim K T, Lee M Y, Moon M J, et al. *Polymer*, 2002, 43, 7043.
- [33] Becker M L, Remsen E E, Wooley K L. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2001, 39, 4152.
- [34] Jankova K, Hvilsted S. *Macromolecules*, 2003, 36, 1753.
- [35] Borkar S, Jankova K, Siesler H W, et al. *Macromolecules*, 2004, 37, 788.
- [36] Jankova K, Hvilsted S. *J Fluorine Chem*, 2005, 126, 241.
- [37] Kong X, Kawai T, Abe J, et al. *Macromolecules*, 2001, 34, 1837.

- [38] Boyes S G, Brittain W J, Weng X, et al. *Macromolecules*, 2002, 35, 4960.
- [39] Granville A M, Boyes S G, Akgun B, et al. *Macromolecules*, 2004, 37, 2790.
- [40] Al-Hussein M, S  ero Y, Konovalov O, et al. *Macromolecules*, 2005, 38, 9610.
- [41] Li K, Wu P, Han Z. *Polymer*, 2002, 43, 4079.
- [42] Radhakrishnan K, Switek K A, Hillmyer M A. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2004, 42, 853.
- [43] Inoue Y, Watanabe J, Takai M, et al. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2005, 43, 6073.
- [44] Bérengère R, Romain S, Bernard B, et al. *Polymer*, 2005, 46, 3579.
- [45] Lebreton P, Ameduri B, Boutevin B, et al. *Macromol Chem Phys*, 2002, 203, 522.
- [46] Zhang Z, Ying S, Shi Z. *Polymer*, 1999, 40, 1341.
- [47] Destarac M, Matyjaszewski K, Silveanu E, et al. *Macromolecules*, 2000, 33, 4613.
- [48] Shi Z, Holderoft S. *Macromolecules*, 2004, 37, 2084.
- [49] Perrier S, Jackson S G, Haddleton D M, et al. *Tetrahedron*, 2002, 58, 4053.

Synthesis of Well-Defined Fluorinated Block Copolymers by Living Polymerization

LI Guang, BAI Ru-ke*

(*Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

Abstract: Well-defined fluorinated block copolymers have received much attention recently because they exhibit excellent and unique chemical and physical properties, and various promising applications are expected. Fluorinated block copolymers can be classified into two types, one is side chain fluorinated block copolymers and the other is main chain fluorinated block copolymers. Living polymerization is an important method to synthesize block copolymers with well-defined structure, controlled molecular weight and narrow molecular weight distribution. Different fluorinated block copolymers can be synthesized by different living polymerization processes according to the monomers. This article mainly reviews the recent progresses in the synthesis of well-defined fluorinated copolymers.

Key words: Fluorinated monomer; Living polymerization; Block copolymers; Fluorinated copolymer