

· 综述 ·

可逆失活自由基聚合制备含氟聚合物的研究进展

韩善涛 许梦丽 陈茂*

(复旦大学高分子科学系 聚合物分子工程国家重点实验室 上海 200433)

摘要 含氟聚合物具有许多优异的理化性能,在化工、新能源、生物医药等领域取得重要应用.可逆失活自由基聚合反应(RDRP)是实现聚合物精准合成的重要手段.然而,含氟烯烃单体的RDRP报道相对较少.本综述对侧链含氟聚合物和主链含氟聚合物的可控合成进展进行介绍,简述了含氟丙烯酸酯、含氟苯乙烯、三氟氯乙烯、四氟乙烯、偏氟乙烯、六氟丙烯、全氟烯基醚等单体的RDRP案例,总结了该领域面临的挑战.鉴于众多前沿领域对定制化合成含氟聚合物提出了迫切需求,发展含氟聚合物的可控合成方法将有助于拓宽含氟聚合物范围,推动开发高性能含氟聚合物材料.

关键词 含氟聚合物, 含氟烯烃, 可控失活自由基聚合, 活性聚合

引用: 韩善涛, 许梦丽, 陈茂. 可逆失活自由基聚合制备含氟聚合物的研究进展. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24017

Citation: Han, S. T.; Xu, M. L.; Chen, M. Research progress on preparing fluoropolymers via reversible deactivation radical polymerization. *Acta Polymerica Sinica*, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24017

含氟聚合物具有高化学稳定性、低表面能、低可燃性、低折射率等优异性质^[1-5],被广泛应用于化工^[6,7]、生物医药^[8,9]、新能源^[10-12]、航空航天^[13]等领域.随着科学技术的不断进步,许多前沿研究领域需要结构精准的聚合物作为物质基础.发展可控聚合方法,实现对聚合物参数(如分子量及其分布、化学结构等)的精准控制成为聚合物材料创新的重要途径.自由基聚合是制备含氟聚合物的最主要方法.但传统的自由基聚合难以有效控制含氟聚合物的分子量和分子量分布、难以实现对不同化学结构的定制化合成,对含氟聚合物的性能和应用拓展带来了限制.

近几十年来,可逆失活自由基聚合反应(RDRP)^[14-16]取得了快速发展,研究人员开发了一系列可控/活性聚合方法,如可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合^[17-20]、原子转移自由基聚合(ATRP)^[21-23]、氮氧稳定自由基聚合(NMP)^[24,25]、碘转移

自由基聚合(ITP)^[26,27]、有机金属介导自由基聚合(OMRP)^[28]等,这些方法有望定制化合成不同化学结构的聚合物并调控聚合物的分子量、分子量分布.与传统的自由基聚合相比,RDRP反应能够在增长链自由基与休眠种之间建立可逆平衡,让增长链自由基的浓度始终较低,减少链转移、链终止等副反应,从而实现了对链增长过程的有效调控.

目前,RDRP反应已成为可控合成聚合物的主要手段,被大量用于丙烯酸酯、丙烯酰胺、苯乙烯等不含氟单体的聚合,但RDRP合成含氟聚合物的报道明显较少.然而,调控含氟聚合物结构及分子量对材料性质有着重要影响,有望推动发展高端聚合物材料.本文对含氟烯烃单体的RDRP反应进行总结,介绍其在可控合成侧链含氟聚合物、主链含氟聚合物中的应用,希望能够为氟化学、高分子化学等领域的研究人员提供有价值的参考信息.

庆祝复旦大学高分子科学系成立30周年专辑;2024-01-17收稿,2024-02-06录用,
科学基金(基金号22171051)资助项目.

网络出版;国家自然

* 通信联系人, E-mail: chenmao@fudan.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24017

1 可逆失活自由基聚合制备侧链含氟聚合物

到目前为止,研究者报道了含氟丙烯酸酯、含氟苯乙烯等含氟单体的可逆失活自由基聚合,聚合方法包括RAFT、ATRP、NMP、ITP等,所制备的含氟聚合物在建筑、化工、微电子、交通运输等领域展现出重要应用前景,例如作为光刻胶添加剂^[29]、Pickering 乳化剂^[30]等.然而,研究者们发现,相比于无氟单体(如丙烯酸酯、苯乙烯)的可逆失活自由基聚合,侧链上含有氟原子的烯基单体在RDRP中展现出了特殊的反应性质,影响了聚合反应的调控效果,本小节将简要概述上述含氟单体的RDRP反应案例.

1.1 含氟丙烯酸酯的可逆失活自由基聚合

丙烯酸酯是RDRP反应中重要的单体类型,在分子合成领域得到了大量研究,该类单体的聚合反应带动了对侧链含氟丙烯酸酯类单体的可控聚合研究.1998年,DeSimone课题组以甲基丙烯酸甲酯和1*H*,1*H*-全氟辛基(甲基)丙烯酸酯(FOMA,图1)为单体,联吡啶为配体,通过两步ATRP反应制备了含氟丙烯酸酯的嵌段聚合物,并探索了这种含氟聚合物在超临界二氧化碳中的溶解性^[31].1999年,Matyjaszewski课题组以FOMA为单体,在超临界二氧化碳中进行了ATRP聚合反应研究,通过探索配体结构对聚合反应的影响实现了较高的含氟单体转化率(83%),由核磁共振氢谱(¹H-NMR)得到的含氟聚合物分子量为19.0 kDa^[32].同时,该聚合物可作为大分子链转移剂用于甲基丙烯酸甲酯(MMA)的扩链聚合,得到具有2个玻璃化转变温度的嵌段共聚物($T_g = 48.0\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $123.7\text{ }^\circ\text{C}$).2002年,Améduri等对1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-全氟癸基(甲基)丙烯酸酯(FEMA)和甲基丙烯酸甲酯进行了ATRP无规共聚研究,在该共聚反应中聚合物分子量和单体转化率呈线性增长关系,分子量分布(\bar{D})在1.15以下^[33].2003年,Perrier等以FEMA为含氟单体,分别将其与甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯(St)、乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)进行ATRP共聚,聚合反应过程均符合一级动力学特征.在该反应体系中,作者尝试了甲基丙烯酸三氟乙酯(TFMA)的均聚反应,含氟均聚物的分子量达到20.0 kDa、分子量分布为1.3,但聚合反应过程不符合一级动力学^[34].

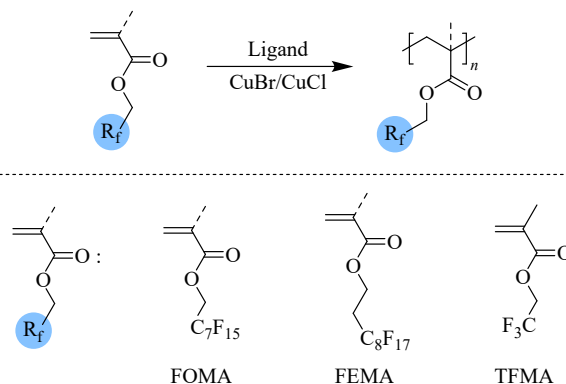


Fig. 1 Atom transfer radical polymerization (ATRP) of fluorinated (meth)acrylates.

2004年,Lacroix-Desmazes课题组报道了含氟丙烯酸酯的RAFT聚合,该工作采用聚乙二醇取代的三硫代酯作为大分子链转移剂,对1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-全氟癸基丙烯酸酯单体(FEMA)进行了热引发RAFT聚合,制备了两亲性的嵌段共聚物($M_n = 22.8\text{ kDa}$),表征了该聚合物在水/超临界二氧化碳混合溶剂中作为表面活性剂的性质^[35].2005年,Théato课题组开展了甲基丙烯酸五氟苯酯(PFMA,图2)的热引发RAFT聚合,发现聚合物分子量与单体转化率呈线性增长关系,分子量分布能够保持在1.3左右,但单体转化率最高只能达到77%^[36].研究人员进一步将含氟聚合物作为大分子链转移剂,以*N,N*-二乙基-2-丙烯酰胺为单体,成功实现了聚合物的扩链聚合.同年,Ishihara课题组以甲基丙烯酸三氟乙酯(TFMA)为含氟单体,含磷酸胆碱的甲基丙烯酸酯为共聚单体,通过热引发RAFT聚合分别制备了含氟均聚物、无规共聚物和嵌段共聚物,单体转化率可达91%,分子量分布在1.3左右^[37].2007年,Jérôme等以1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-全氟癸基丙烯酸酯单体(FEMA)为含氟单体,三硫代酯化合物为链转移剂(CTA),通过热引发RAFT聚合得到FEMA的均聚物,但并未提供聚合物的分子量分布结果^[38].同时,研究者将FEMA和丙烯酸羟乙酯进行RAFT共聚,得到聚合物分子量分布低于1.1的无规共聚物.2015年,Maynard课题组以三硫代酯为链转移剂,通过热引发RAFT聚合制备了FEMA和乙二醇二甲基丙烯酸酯的无规共聚物,FEMA的单体转化率为82%.该聚合物能够利用聚乙二醇的亲水性和含氟聚合物链段的疏水性,自发地在水中组装为球状胶束^[39].此外,聚合物链末端的链

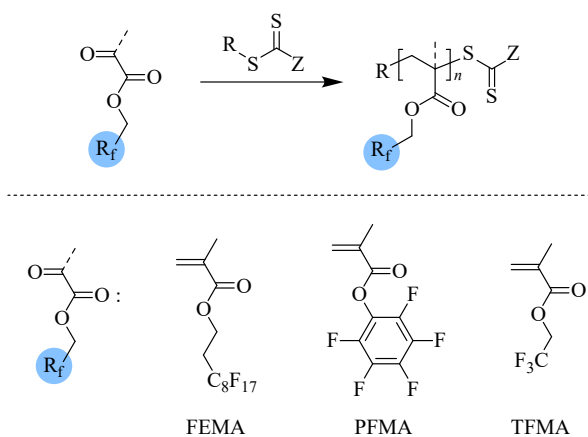


Fig. 2 Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization (RAFT) of fluorinated (meth)acrylates.

转移剂含有一些可反应的官能团，能够通过后修饰的手段实现对聚合物的改性。

2017年，Chen课题组报道了光致氧化还原RAFT聚合调控的含氟丙烯酸酯可控聚合反应^[40]。该反应以白色LED灯为光源，正丁基取代的吩噻嗪为光催化剂，氟烷基链取代的三硫代酯为链转移剂，在室温环境下实现了一系列含氟(甲基)

丙烯酸酯的可控/活性自由基聚合反应(图3(a))，发现光照“开/关”能够实时控制链增长“启/停”，许多含氟单体可实现完全转化，聚合物的分子量分布均低于1.2。在氧化还原反应参与的RAFT调控机理中^[18,41]，光催化剂(PC)在光照作用下被激发到更高能级(PC*)，与硫代羰基硫化物发生可逆的光诱导单电子转移(PET)反应，导致C-S键断裂、产生碳自由基与硫代羰基硫阴离子。随后，碳自由基引发单体聚合，催化剂自由基阳离子(PC⁺)与硫代羰基硫阴离子发生可逆的单电子转移，并与聚合物链自由基结合形成休眠种，光催化剂回到基态。

2019年，Chen等以聚*N,N*-二甲基丙烯酰胺取代的三硫代酯为大分子链转移剂，发展了含氟丙烯酸酯的液/液两相可控/活性聚合反应(图3(b))^[42]。在该反应中，聚合体系会自发形成“氟碳相”和“有机相”，通过光催化反应在两相界面处发生自由基可逆平衡反应、维持链末端活性，成功制备了数均分子量达到百万级别($M_n = 0.5 \times 10^6 \sim 3.3 \times 10^6$ Da)的含氟丙烯酸酯聚合物。

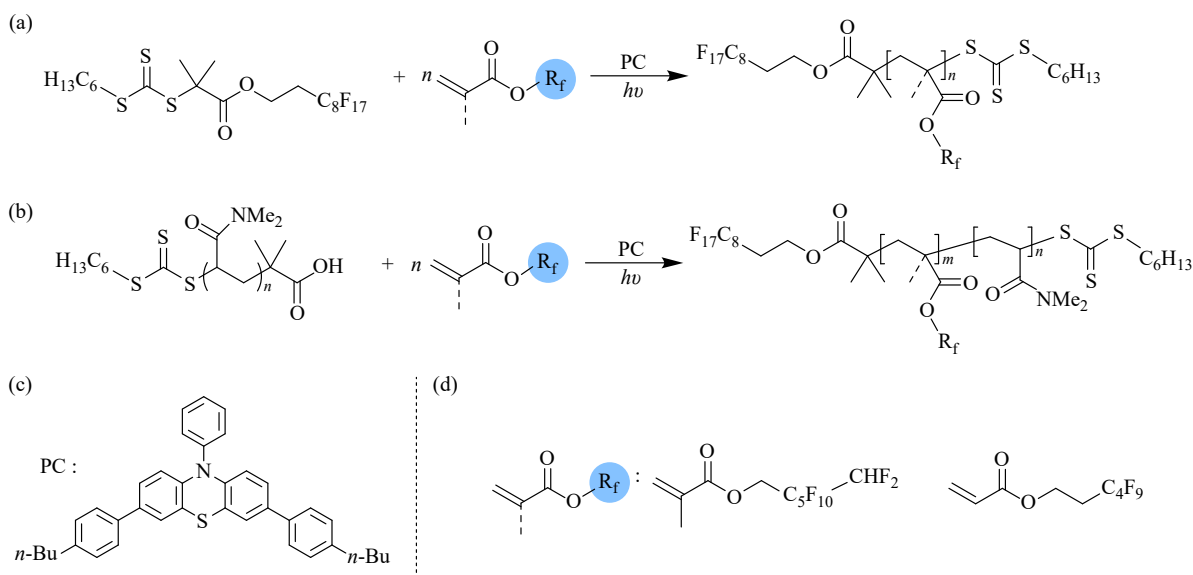


Fig. 3 (a) Photoredox-mediated RDRP of fluorinated (meth)acrylates with fluorinated CTA. (b) Photoredox-mediated RDRP of fluorinated (meth)acrylates with macro-CTA. (c) The structure of PC. (d) The structures of fluorinated (meth)acrylates.

Hawker等证明了在ATRP反应体系中(例如三-[2-(甲氨基)乙基]胺配体($\text{Me}_6\text{-TREN}$)、CuBr催化剂)，含氟丙烯酸酯会与醇类溶剂发生酯交换副反应，指出了传统ATRP聚合体系在可控合成聚含氟丙烯酸酯方面的局限性。在此基础上，作者以大位阻的氟代醇为溶剂，实现了含氟(甲基)

丙烯酸酯的光调控ATRP聚合(图4)，单体转化率达到90%以上，聚合物分子量分布较窄($D < 1.25$)，链末端保真度较高，能够用于扩链聚合反应^[43]。随后，Matyjaszewski等以溴化铁(FeBr_3)作为催化剂，实现了含氟丙烯酸酯的光调控ATRP反应，该方法能够获得高保真的聚合物链末端，

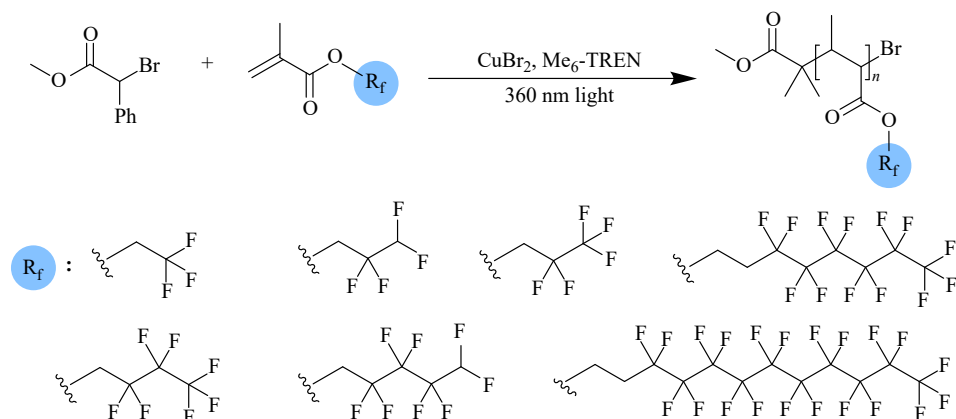


Fig. 4 Photo-controlled ATRP of fluorinated (meth)acrylates.

可以通过调节光照“开/关”来控制聚合反应的“启/停”^[44].

Sawamoto 课题组以不含氟的甲基丙烯酸甲酯为单体, 四异丙基烷氧基钛($\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$)为酯交换催化剂, 在多氟烷基醇溶剂中进行了钌催化的活性自由基聚合反应研究^[45]. 在该反应体系中, 丙烯酸酯单体一方面参与链增长反应, 另一方面通过酯交换产生含氟丙烯酸酯, 使得反

应溶液中的含氟丙烯酸酯含量随着聚合时间的推移而增加, 最终得到梯度序列的含氟共聚物(图5). 在此基础上, Terashima 等以氟代丙烯酸酯为单体, 正十二烷基醇为溶剂, 通过钌催化 ATRP 制备了分子链上氟含量梯度减少的聚合物, 含氟单体转化率大于 90%, 聚合物的分子量分布在 1.20 左右^[46].

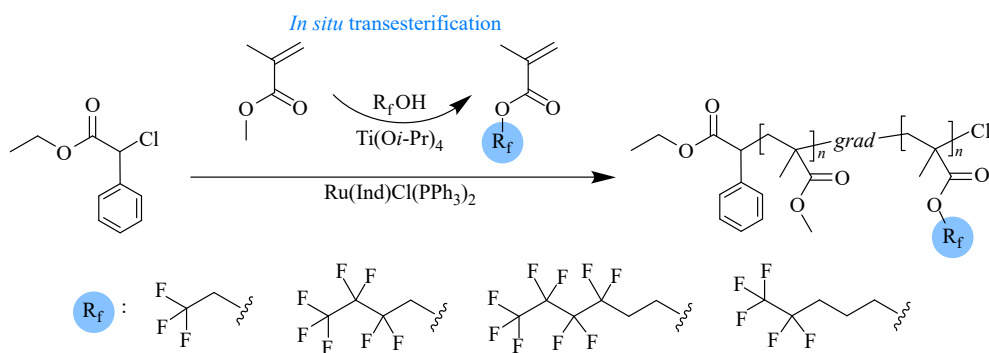


Fig. 5 Synthesis of fluorinated gradient copolymers via Ru-catalyzed ATRP.

此外, 含氟丙烯酸酯的 RDRP 反应被大量用于研究聚合物自组装及相关材料性能. 例如, Huang 课题组以聚乙二醇取代的硫代羰基硫试剂为大分子链转移剂, 通过 RAFT 聚合制备了甲基丙烯酸五氟苯酯聚合物(图6(a)). 利用五氟苯基容易发生化学后修饰的特点, 作者将卟啉分子连接在聚合物侧链上成功制备了含氟纳米胶束, 促进了光激发产生单线态氧, 展现了相关材料在光热治疗方面的应用潜力^[47].

2017年, Yuan 课题组以甲基丙烯酸二甲氨乙酯-甲基丙烯酸苄基酯嵌段共聚物取代的 RAFT 试剂为大分子链转移剂, 2-(全氟辛基)乙基甲基丙烯酸酯(17FDMA)为单体进行了扩链聚合研究

(图6(b)). 随着聚合反应的进行, 聚合物组装体的整体形貌逐渐从球形变为圆柱形, 与此同时, 17FDMA 单体单元的液晶性质使得组装体内部也发生着纳米级别的相分离^[48]. 2018年, An 研究团队以聚乙二醇或聚丙烯酸酯取代的 RAFT 试剂为大分子链转移剂、17FDMA 为单体, 通过热引发 RAFT 聚合制备了线型、纺锤状、囊泡状的含氟聚合物组装体(图6(c)), 并证明了这些组装体粒子能够作为新型的乳化剂来稳定 Pickering 乳液^[30].

1.2 含氟苯乙烯的可逆失活自由基聚合

与聚丙烯酸酯相比, 聚苯乙烯通常具有更高的玻璃化转变温度, 有望为聚合物带来不同的物

理性能, 对此, 研究者发展了含氟苯乙烯的RDRP反应. 2004年, Boutevin等基于NMP反应制备了聚苯乙烯引发剂, 随后以全氟辛基(乙氧基)甲基苯乙烯为单体, 制备了苯乙烯-含氟苯乙烯嵌段共聚物, 该聚合物能够在超临界二氧化碳中自发组装形成18 nm直径的胶束(图7(a))^[49]. 2010年, Davis课题组以乙二醇二甲基丙烯酸酯为亲水性单体, 五氟苯乙烯为疏水性单体, 通过两步ATRP反应制备了两亲性刷状聚合物(图7(b))^[50]. 该聚合物在水中能够自发形成胶束结构, 胶束外部的聚乙二醇片段具有较低的临界溶液温度, 当

温度发生变化时, 外部的亲水链段会发生收缩或膨胀, 导致胶束的尺寸发生相应的变化, 经动态光散射测试, 胶束的平均直径能够在54~112 nm之间进行调节. 2014年, Weck等通过RAFT聚合成功制备了苯乙烯-(*N,N*-二甲基丙烯酰胺)-五氟苯乙烯三嵌段含氟共聚物^[51]. 利用五氟苯基的强吸电性, 有效增强了五氟苯环与苯环之间的 π - π 相互作用, 以此为基础, 该共聚物能够在低浓度(1 mg/mL)的氯仿溶剂中发生单个高分子链的折叠, 获得5 nm直径的胶束.

近年来, RAFT聚合被用于聚合诱导自组装

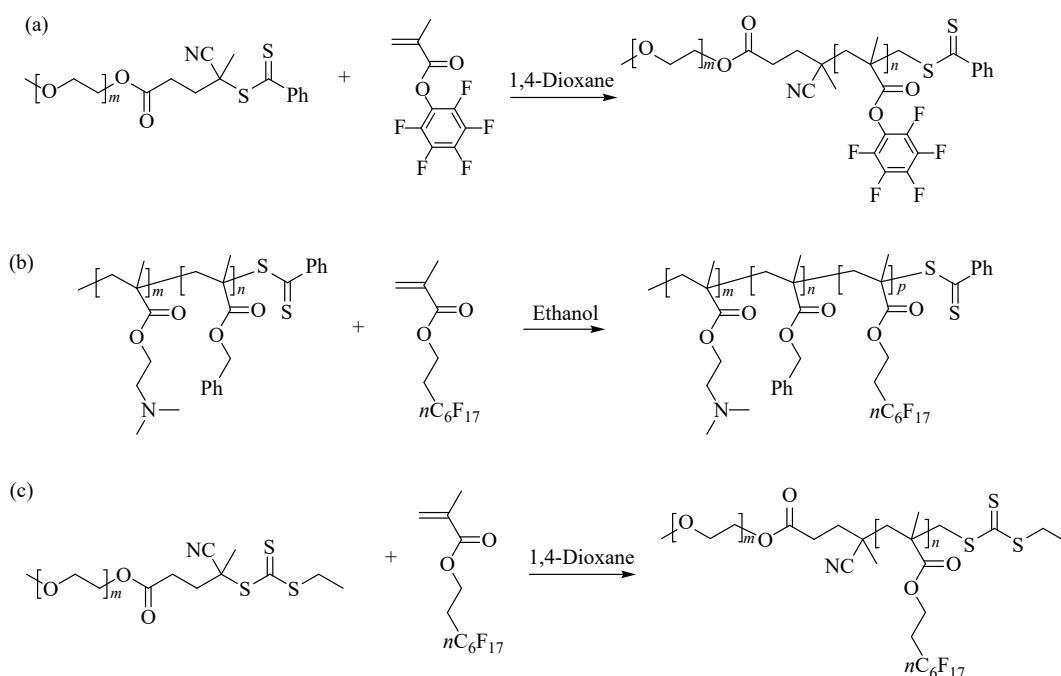


Fig. 6 (a) RDRP polymerization of pentafluorophenyl methacrylate in 1,4-dioxane for self-assembly. (b) RDRP polymerization of 2-(perfluorooctyl)ethyl methacrylate in ethanol for self-assembly. (c) RDRP polymerization of 2-(perfluorooctyl)ethyl methacrylate in 1,4-dioxane for self-assembly.

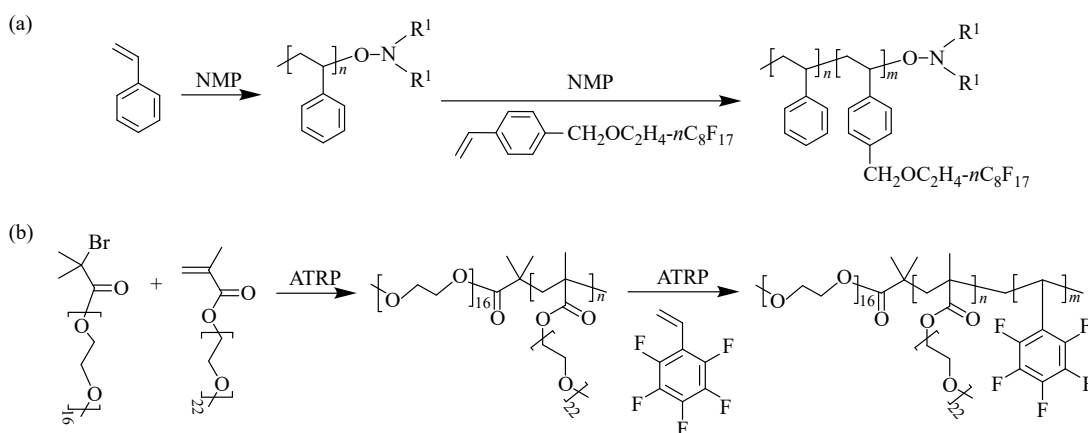


Fig. 7 (a) NMP of fluorinated styrene monomers for self-assembly. (b) ATRP of pentafluorostyrene for self-assembly.

(PISA)研究^[52,53], 该过程以亲溶剂的聚合物作为大分子链转移剂, 以疏溶剂聚合物对应的单体作为扩链反应单体. 随着链增长不断进行, 形成的嵌段聚合物自发进行组装, 组装形貌可根据单体种类、用量等因素进行调节^[54,55]. 2019年, Wu和An研究团队以聚*N,N*-二甲基丙烯酰胺作为大分子链转移剂、苯乙烯和五氟苯乙烯为扩链单体, 展开了聚合诱导自组装研究(图8(a)), 聚合物组装形貌随分子链的增长不断变化, 不仅获得了PISA领域常见的球形、蠕虫状和囊泡状, 还获得了以往方法难以实现的反相双连续结构^[56]. 2020年, Chen课题组采用聚*N,N*-二甲基丙烯酰胺作为大分子链转移剂、三(2-苯基吡啶)合铱为光催化剂, 对五氟苯乙烯单体进行了PET-RAFT聚合反应研究(图8(b)), 得到了尺寸、形貌可控

的树莓状含氟纳米粒子, 聚合物的峰值分子量(M_p)可达800 kDa^[57]. 利用五氟苯基丰富的理化性能, 研究者对该类纳米粒子进行了物理与化学后修饰, 并在修饰后保持了粒子原有的多凸起形貌. 2022年, Wang等以4-叔丁氧基苯乙烯为单体, 通过RAFT聚合制备了大分子链转移剂, 以五氟苯乙烯为单体进行了扩链聚合(图8(c)), 发现该嵌段聚合物能够在聚合过程中发生从球状到囊泡状的形貌转变^[58]. 2023年, Yuan等以聚乙二醇取代的RAFT试剂作为大分子链转移剂, 利用五氟苯乙烯与甲基- β -环糊精的主客体相互作用, 在水相中实现了五氟苯乙烯的RAFT聚合, 制备了球形的含氟纳米粒子(直径在100~200 nm之间), 粒径的分散度可低至1.01^[59].

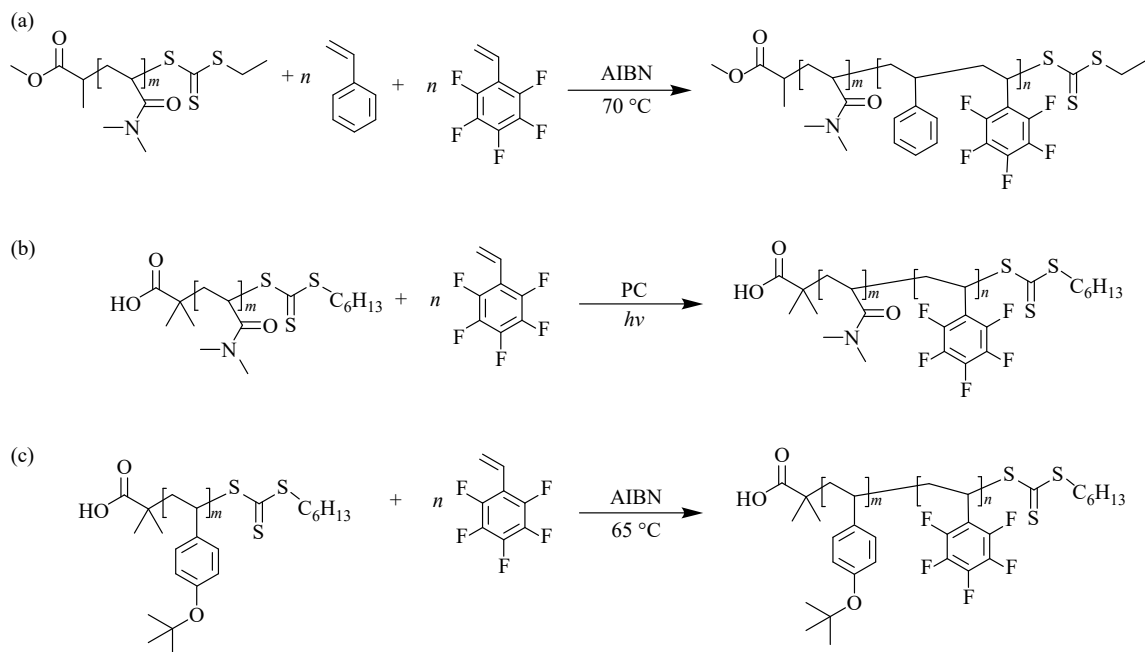


Fig. 8 (a) RAFT polymerization of styrene and pentafluorostyrene for polymerization-induced self-assembly. (b) Photoredox-mediated RAFT polymerization of pentafluorostyrene for polymerization-induced self-assembly. (c) Thermal-initiated RAFT polymerization of pentafluorostyrene for polymerization-induced self-assembly.

除了含氟丙烯酸酯类单体和含氟苯乙烯类单体的RDRP反应, 其他侧链含氟单体的RDRP反应也有报道, 例如Chen课题组通过光致氧化还原RAFT聚合实现了含氟丙烯酰胺^[60]、含氟马来酰亚胺^[61]的可控聚合. Detrembleur课题组以乙酰丙酮钴($\text{Co}^{\text{II}}(\text{acac})_2$)为调控试剂, 实现了全氟己基乙烯的有机金属介导自由基聚合(OMRP)^[62]. 需要说明的是, 这些单体类型的RDRP案例过少,

因此本综述没有对其展开详细的分类介绍.

2 可逆失活自由基聚合制备主链含氟聚合物

自20世纪40年代以来, 氟代烯烃被大量用于生产主链含氟聚合物^[13,63]. 主链含氟均聚物通常具有高结晶度, 使其在加工、塑型、后处理等方面操作困难. 通过将含氟单体与其他单体共聚能够显

著降低聚合物结晶度、提高产物溶解性与加工性，并能够通过向聚合物引入官能团制备功能性含氟聚合物^[2,64]。目前，与主链含氟聚合物相关的商品牌号已达数百种^[65,66]，涉及的含氟单体包括三氟氯乙烯(CTFE)、四氟乙烯(TFE)、偏氟乙烯(VDF)、六氟丙烯(HFP)、全氟烯基醚(PFVE)等。然而，这类含氟单体的沸点往往较低，通常在高温高压条件下进行聚合，不利于抑制自由基副反应。此外，与含氟丙烯酸酯相比，氟代烯烃产生的碳自由基稳定性更差，导致对链增长的调控更加困难^[4,67]。

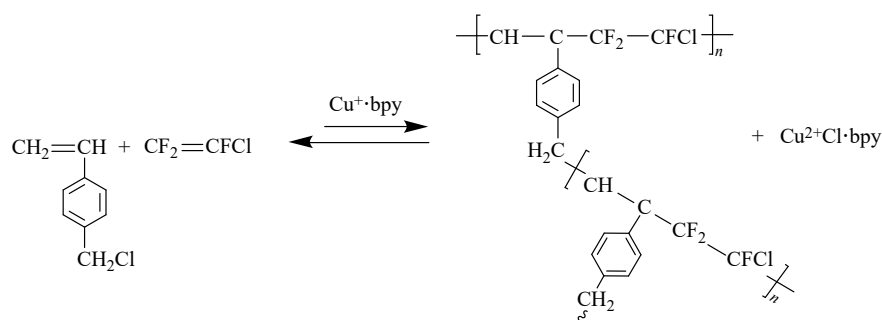


Fig. 9 Copolymerization based on ATRP of chlorotrifluoroethylene.

2011年，Bai课题组以黄原酸酯类化合物为链转移剂，在加热加压条件下研究了⁶⁰Co γ 射线诱导的三氟氯乙烯与乙烯基正丁醚的RAFT共聚反应^[69]。该聚合反应过程符合一级动力学，聚合物分子量达到约23 kDa，分子量分布为1.32。2018年，Ladmiral和Kamigaito等选用黄原酸酯作为链转移剂，过氧化物作为引发剂，制备了三氟氯乙烯与乙烯基乙醚的交替共聚物，但单体转化率较低，仅达到36%，聚合物分子量为7.6 kDa^[70]。此外，研究发现聚合产生的增长链自由基 $-\text{CF}_2\text{CFCl}\cdot$ 、 $-\text{CFCICF}_2\cdot$ 会与溶剂、聚合物主链以及共聚单体发生链转移反应，导致聚合物链以 $-\text{CF}_2\text{CFClH}$ 、 $-\text{CFCICF}_2\text{H}$ 结尾，未实现聚合物链以CTA基团封端，导致难以通过扩链实验制备嵌段共聚物、难以获得更高分子量的聚合物。2019年，Bai研究团队利用有机钴试剂参与的OMRP反应，研究了三氟氯乙烯与醋酸乙烯酯的共聚反应，所制备的聚合物分子量分布低于1.6^[71]。凝胶渗透色谱曲线显示，该方法在扩链前后得到的大分子链转移剂与嵌段聚合物在色谱图中存在较大重叠。

2020年，Chen等通过光致氧化还原RAFT反应首次报道了三氟氯乙烯与烯基醚^[72]、烯基

2.1 三氟氯乙烯的可逆失活自由基聚合

2003年，Wang等以Cu/联吡啶(bpy)为催化体系，三氟氯乙烯(CTFE)和对氯甲基苯乙烯(CMS)为单体，通过自缩合乙烯基 ATRP 聚合制备了超支化含氟聚合物(图9)。CMS单体单元上的氯原子能够引发 ATRP，而CTFE的氯原子引发能力较差，有助于调控聚合物结构。研究发现，随着聚合物分子量的增加，分子量分布(D)逐渐变宽，当分子量为10.0 kDa时， $D=2.70$ ，但该 ATRP 反应无法得到三氟氯乙烯的均聚物^[68]。

酯^[73]、烯基吡咯烷酮^[73]的光照可控聚合(图10)，实现了CTFE聚合物的定制化合成和序列结构的精准调控^[74]。作者提出了在链转移剂、光催化剂中引入含氟取代基有助于促进对链增长过程的控制、降低聚合物分子量分布。在该方法中，三氟氯乙烯-烯基醚共聚反应倾向于形成交替序列共聚物；对于三氟氯乙烯与烯基酯、烯基吡咯烷酮的共聚反应，交替序列情况可根据投料比进行调节，交替度在0.22~0.99之间。相比于CTFE的传统高温高压聚合条件，该方法不仅实现了CTFE在室温常压条件下的可控聚合，还有效抑制了CTFE均聚物的产生。

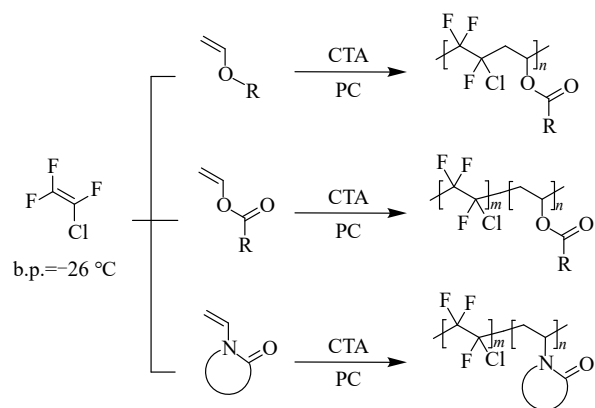


Fig. 10 Photoredox-mediated RDRP of chlorotrifluoroethylene.

2.2 四氟乙烯的可逆失活自由基聚合

2018年, Améduri 课题组报道了四氟乙烯(TFE)在加热加压条件下的RAFT共聚反应(图11), 该反应采用黄原酸酯为链转移剂、过氧化二苯甲酰(BPO)为引发剂、乙烯基异丁醚为共聚单体, 共聚物分子量不超过2.0 kDa、分子量分布为 $D=1.08\sim 1.11$ ^[75]. 然而, 核磁色谱结果表明聚合物链末端未能连接可逆失活基团, 导致聚合物链末端活性不高, 无法用于合成更高分子量的四氟乙烯

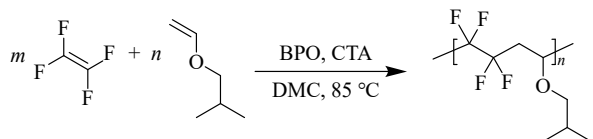


Fig. 11 RAFT copolymerization of tetrafluoroethylene.

聚合物、无法进行扩链聚合。

2.3 偏氟乙烯的可逆失活自由基聚合

自1979年以来, 随着碘转移自由基聚合(ITP)的快速发展, 研究者们开始将全氟烷基碘作为

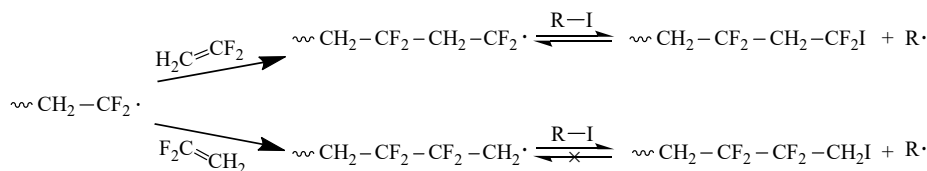


Fig. 12 Iodine transfer polymerization of vinylidene fluoride.

2018年, Améduri 团队以乙酰丙酮钴($\text{Co}^{\text{II}}(\text{acac})_2$)为调控试剂, 报道了有机金属介导偏氟乙烯的自由基聚合(OMRP)(图13), 合成了数均分子量最高达到14.5 kDa、分子量分布约1.3的聚偏氟乙烯^[79]. 作者认为以有机钴基团为末端的聚偏氟乙烯具有较高的可逆失活能力, 能够对链增长过程进行有效调控. 随后, 研究者通过扩链反应合成了偏氟乙烯-醋酸乙烯酯二嵌

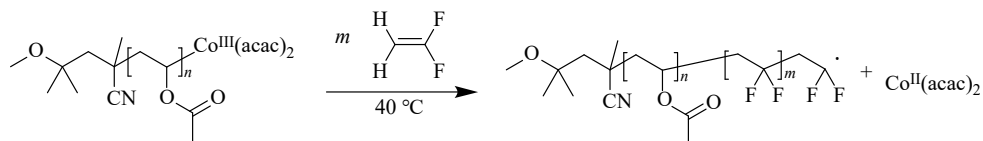


Fig. 13 Cobalt-mediated reversible deactivation radical polymerization of vinylidene fluoride.

2.4 六氟丙烯的可逆失活自由基聚合

20世纪80年代初, 基于全氟烷基碘试剂调控的含氟烯炔(共)聚合策略, Tatamoto 研究团队以过硫酸铵作为引发剂、二碘全氟丁烷作为调控剂,

链转移剂用于制备聚偏氟乙烯(PVDF). 基于ITP技术, Daikin、DuPont 和 Asuimont 等公司开发了一系列PVDF产品, 并进行了大量的专利保护^[76], 但专利并未对聚合条件、氟聚合物的组成结构等提供详细分析.

2005年, Améduri 团队报道了VDF的ITP反应研究, 实验表明偏氟乙烯存在2种加成方式, 产生2种不同的增长链末端, 即 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ 和 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{I}$ (图12), 其中 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ 链末端难以重新断裂用于引发聚合, 导致聚合反应活性/可控性有限^[26]. 随后, 该团队以ITP制备的PVDF为大分子调控剂、偶氮化合物为自由基引发剂、苯乙烯为新单体进行扩链聚合研究, 结果发现在凝胶渗透色谱曲线中有明显低分子量肩峰, 这来源于第一步ITP聚合中产生的无活性PVDF链^[77]. 在此基础上, LadmiraI 课题组制备了偏氟乙烯-醋酸乙烯酯嵌段共聚物, 并通过低温透射电镜对水解前后的聚合物组装形貌进行了表征, 但未提供扩链前后的凝胶渗透色谱曲线^[78].

段共聚物和偏氟乙烯-醋酸乙烯酯-偏氟乙烯三嵌段共聚物, 证明该方法能得到链末端保真度较高的含氟聚合物. 与ITP反应相比, 尽管该反应能够为VDF聚合提供更好的链增长调控, 但无法避免使用与聚合物链当量的调控试剂, 对聚合物在介电材料、铁电材料等方面的应用带来潜在影响.

发展了偏氟乙烯与六氟丙烯(HFP)的ITP共聚^[67], 制备了数均分子量在10.0 kDa以内、 D 在1.30以内的共聚物, 但链末端反应活性受 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ 末端影响.

2023年, Chen课题组基于光致氧化还原策略, 结合热活化延迟荧光(TADF)有机光催化剂和有机电子供体分子, 发展了一种可见光催化与有机催化接力进行的活性自由基聚合策略^[80]. 在常温常压下实现了多种含氟烯烃(六氟丙烯、三氟氯乙烯、全氟烯基醚)与不同共聚单体(烯基醚、烯基酯、烯基酰胺)的可控/活性自由基共聚(图14). 在该策略中, 有机光催化剂用量可低至单体摩尔含量的 $5 \times 10^{-4} \%$, 含氟聚合物分子量的可调范围得到了大幅度提高($M_n = 5.8 \sim 223.8$ kDa), 分子量分布通常低于1.4. 利用该方法, 作者成功实现了多种嵌段结构(如二嵌段、三嵌段)和拓扑结构(刷状、支化)的高效合成. 机理研究表明, 该接力催化体系能够通过合理设计TADF光催化剂分子结构, 降低单线态和三线态之间的能量差, 促进催化循环中的单电子转移还原淬灭过程, 为催化循环提供高度匹配的氧化还原电位, 实现对活性链增长的有效控制.

2.5 全氟烯基醚的可逆失活自由基聚合

全氟烯基醚是制备氟橡胶的重要含氟单体^[81,82]. 2010年, Améduri课题组以含有双官能团的全氟烷基碘作为调控试剂, 在高温高压条件下通过

碘转移乳液自由基聚合制备了偏氟乙烯(VDF)与全氟甲基乙基烯基醚的二元共聚物(图15)^[83]. 聚合物分子量最高可达到18.0 kDa, 聚合物分子量分布在1.30~1.75之间. 研究者指出, 尽管聚合物分子量与单体转化率呈线性增长关系, 但聚合体系中的 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ 链末端会随着反应进行逐渐增多, 这种链末端难以重新断裂产生活性自由基链, 导致无法引发后续聚合^[26].

2021年, Chen课题组^[84,85]报道了全氟烯基醚与烯基醚、烯基酯、烯基酰胺的光致氧化还原可控/活性自由基共聚, 制备了全氟烯基醚的多种二元共聚物^[84,86]、三元共聚物^[85](图16). 该方法以有机小分子为光催化剂、氧化还原电势匹配的硫代试剂为调控剂、可见光为光源, 可通过光照“开/关”调控聚合反应“启/停”, 聚合物分子量分布低于1.3. 与CTFE的共聚反应类似, 在全氟烯基醚与烯基醚的聚合中, 序列结构倾向于交替; 在全氟烯基醚与烯基酯、烯基酰胺的聚合中, 序列结构可通过投料情况进行调节. 此外, 该方法所制备的含氟聚合物链末端保真度高, 能够用于扩链聚合反应, 制备复杂序列结构的全氟烯基醚共聚物.

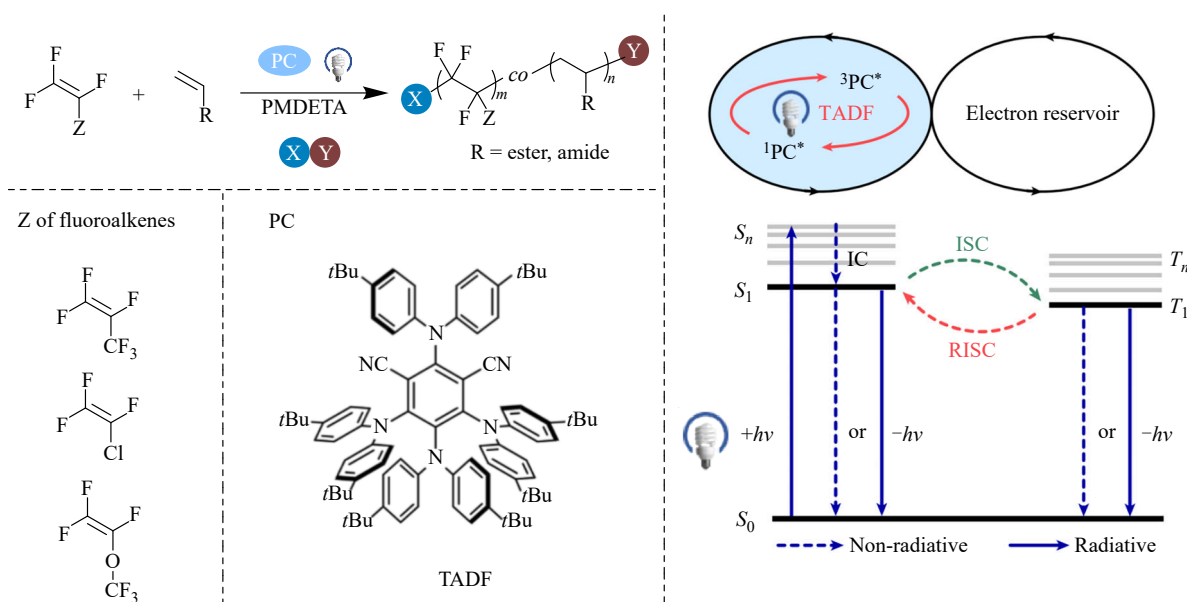


Fig. 14 Redox-relay photocatalyzed copolymerization of hexafluoropropene.

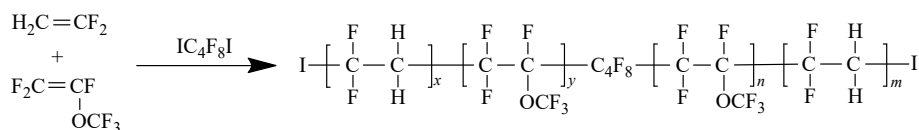


Fig. 15 ITP copolymerization of perfluoroalkyl vinyl ether.

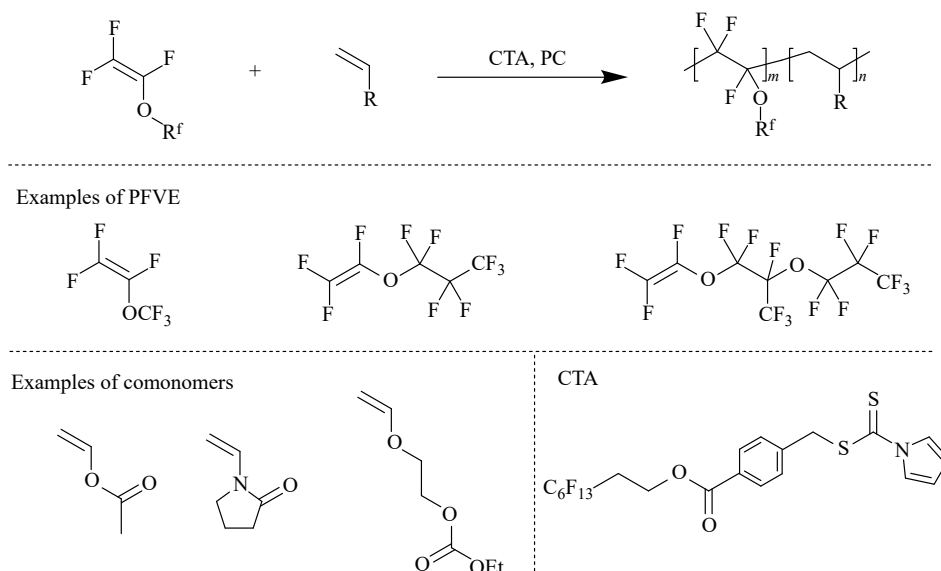


Fig. 16 Photoredox-mediated RDRP of perfluoroalkyl vinyl ethers.

3 总结与展望

含氟聚合物作为一类性能独特的高分子材料,已经在不同领域发挥了关键作用.虽然传统自由基聚合是获得含氟聚合物的最主要方法,但该类方法难以实现含氟聚合物的可控合成.可逆失活自由基聚合在控制含氟聚合物的分子量、分子量分布、化学结构等方面展现出了巨大潜力,有望从分子层面对含氟材料的理化性质进行调节.其中,光致氧化还原调控的自由基聚合能够在温和光照条件下实现单体高效转化,有效减少副反应,为含氟聚合物的精准合成提供了新机

遇.然而,含氟聚合物(特别是主链含氟聚合物)的可控制备报道依然较少,聚合反应仍面临挑战,例如含氟链末端保真度低、含氟物质溶解性差、含氟单体与共聚单体范围有限、含氟聚合物难以表征等.近年来,新能源、微电子、通讯等前沿领域取得了迅速发展,对定制化合成含氟聚合物提出了迫切需求.发展含氟聚合物的可控合成方法、制备多功能的含氟聚合物(例如导离子材料、响应性涂层)、合成热塑性含氟弹性体将有助于开发高性能含氟聚合物材料,推动含氟材料的应用研究.



作者简介: 陈茂,男,教授,博士生导师.2002~2011年就读于武汉大学,先后获得学士、博士学位.2012~2016年在美国麻省理工学院(MIT)从事博士后科研工作,2016年担任MIT研究科学家.同年加入复旦大学高分子科学系、聚合物分子工程国家重点实验室,青年研究员.2021年任复旦大学教授.课题组研究方向主要包括:(1)探索新型聚合方法,可控合成含氟聚合物;(2)发展流动化学、机器学习方法用于助力高分子合成;(3)开发用于新能源领域的含氟高分子材料.2019年获得Thieme Chemistry Journals Award,2021年获得ACS PMSE Young Investigator Award和Pioneering Investigation by Polymer Chemistry.目前以通讯作者/第一作者发表论文70余篇,被引用3000余次.

REFERENCES

- Vitale, A.; Bongiovanni, R.; Ameduri, B. Fluorinated oligomers and polymers in photopolymerization. *Chem. Rev.*, **2015**, 115(16), 8835–8866.
- Ameduri, D. B. Fluoropolymers: the right material for the right applications. *Chem.*, **2018**, 24(71), 18830–18841.
- Mohammad, S. A.; Shingdilwar, S.; Banerjee, S.; Ameduri, B. Macromolecular engineering approach for the preparation of new architectures from fluorinated olefins and their applications. *Prog. Polym. Sci.*, **2020**, 106, 101255.

- 4 Chen, K. X.; Guo, X.; Chen, M. Controlled radical copolymerization toward well-defined fluoropolymers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(48), e202310636.
- 5 Zhang, Z. X.; Chen, K. X.; Ameduri, B.; Chen, M. Fluoropolymer nanoparticles synthesized *via* reversible-deactivation radical polymerizations and their applications. *Chem. Rev.*, **2023**, 123(22), 12431–12470.
- 6 Desbief, S.; Grignard, B.; Detrembleur, C.; Rioboo, R.; Vaillant, A.; Seveno, D.; Voué, M.; de Coninck, J.; Jonas, A. M.; Jérôme, C.; Damman, P.; Lazzaroni, R. Superhydrophobic aluminum surfaces by deposition of micelles of fluorinated block copolymers. *Langmuir*, **2010**, 26(3), 2057–2067.
- 7 Licchelli, M.; Malagodi, M.; Weththimuni, M. L.; Zanchi, C. Water-repellent properties of fluoroelastomers on a very porous stone: effect of the application procedure. *Prog. Org. Coat.*, **2013**, 76(2-3), 495–503.
- 8 Zhang, Y. H.; Shi, J. H.; Ma, B.; Zhou, Y. N.; Yong, H. Y.; Li, J. Z.; Kong, X. Y.; Zhou, D. Z. Functionalization of polymers for intracellular protein delivery. *Prog. Polym. Sci.*, **2023**, 146, 101751.
- 9 Lv, J.; He, B. W.; Yu, J. W.; Wang, Y. T.; Wang, C. P.; Zhang, S.; Wang, H.; Hu, J. J.; Zhang, Q.; Cheng, Y. Y. Fluoropolymers for intracellular and *in vivo* protein delivery. *Biomaterials*, **2018**, 182, 167–175.
- 10 Zhang, X.; Wang, S.; Xue, C. J.; Xin, C. Z.; Lin, Y. H.; Shen, Y.; Li, L. L.; Nan, C. W. Self-suppression of lithium dendrite in all-solid-state lithium metal batteries with poly(vinylidene difluoride)-based solid electrolytes. *Adv. Mater.*, **2019**, 31(11), e1806082.
- 11 Yu, Z. A.; Mackanic, D. G.; Michaels, W.; Lee, M.; Pei, A.; Feng, D. W.; Zhang, Q. H.; Tsao, Y.; Amanchukwu, C. V.; Yan, X. Z.; Wang, H. S.; Chen, S. C.; Liu, K.; Kang, J.; Qin, J.; Cui, Y.; Bao, Z. N. A dynamic, electrolyte-blocking, and single-ion-conductive network for stable lithium-metal anodes. *Joule*, **2019**, 3(11), 2761–2776.
- 12 Han, S. T.; Wen, P.; Wang, H. J.; Zhou, Y.; Gu, Y.; Zhang, L.; Shao-Horn, Y.; Lin, X. R.; Chen, M. Sequencing polymers to enable solid-state lithium batteries. *Nat. Mater.*, **2023**, 22(12), 1515–1522.
- 13 Ameduri, B.; Boutevin, B. Update on fluoroelastomers: From perfluoroelastomers to fluorosilicones and fluorophosphazenes. *J. Fluor. Chem.*, **2005**, 126(2), 221–229.
- 14 Corrigan, N.; Jung, K.; Moad, G.; Hawker, C. J.; Matyjaszewski, K.; Boyer, C. Reversible-deactivation radical polymerization(controlled/living radical polymerization): from discovery to materials design and applications. *Prog. Polym. Sci.*, **2020**, 111, 101311.
- 15 Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. Controlled/living radical polymerization: features, developments, and perspectives. *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, 32(1), 93–146.
- 16 Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Toward living radical polymerization. *Acc. Chem. Res.*, **2008**, 41(9), 1133–1142.
- 17 Chiefari, J.; Chong, Y.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: the RAFT process. *Macromolecules*, **1998**, 31(16), 5559–5562.
- 18 Nothling, M. D.; Fu, Q.; Reyhani, A.; Allison-Logan, S.; Jung, K.; Zhu, J.; Kamigaito, M.; Boyer, C.; Qiao, G. G. Progress and perspectives beyond traditional RAFT polymerization. *Adv. Sci.*, **2020**, 7(20), 2001656.
- 19 Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Living radical polymerization by the RAFT process. *Aust. J. Chem.*, **2005**, 58(6), 379.
- 20 Perrier, S. 50th Anniversary perspective: RAFT polymerization—a user guide. *Macromolecules*, **2017**, 50(19), 7433–7447.
- 21 Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. Controlled/“living” radical polymerization. Atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117(20), 5614–5615.
- 22 Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride/dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/methylaluminum bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) initiating system: possibility of living radical polymerization. *Macromolecules*, **1995**, 28(5), 1721–1723.
- 23 Matyjaszewski, K. Atom transfer radical polymerization (ATRP): current status and future perspectives. *Macromolecules*, **2012**, 45(10), 4015–4039.
- 24 Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations. *Chem. Rev.*, **2001**, 101(12), 3661–3688.
- 25 Lamontagne, H. R.; Lessard, B. H. Nitroxide-mediated polymerization: a versatile tool for the engineering of next generation materials. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2020**, 2(12), 5327–5344.
- 26 Boyer, C.; Valade, D.; Sauguet, L.; Ameduri, B.; Boutevin, B. Iodine transfer polymerization (ITP) of vinylidene fluoride (VDF). Influence of the defect of VDF chaining on the control of ITP. *Macromolecules*, **2005**, 38(25), 10353–10362.

- 27 Wolpers, D. A.; Baffie, F.; Verrieux, L.; Perrin, D. L.; Monteil, D. V.; D'Agosto, D. F. Iodine-transfer polymerization (ITP) of ethylene and copolymerization with vinyl acetate. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(43), 19304–19310.
- 28 Debuigne, A.; Poli, R.; Jérôme, C.; Jérôme, R.; Detrembleur, C. Overview of cobalt-mediated radical polymerization: Roots, state of the art and future prospects. *Prog. Polym. Sci.*, **2009**, 34(3), 211–239.
- 29 Sanders, D. P. Advances in patterning materials for 193 nm immersion lithography. *Chem. Rev.*, **2010**, 110(1), 321–360.
- 30 Shen, L. L.; Guo, H. Z.; Zheng, J. W.; Wang, X.; Yang, Y. Q.; An, Z. S. RAFT polymerization-induced self-assembly as a strategy for versatile synthesis of semifluorinated liquid-crystalline block copolymer nanoobjects. *ACS Macro Lett.*, **2018**, 7(3), 287–292.
- 31 Betts, D. E.; Johnson, T.; LeRoux, D.; DeSimone, J. M. Controlled radical polymerization methods for the synthesis of nonionic surfactants for CO₂. *ACS Symp. Ser.*, **1998**, 685(2), 418–423.
- 32 Xia, J. H.; Johnson, T.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K.; DeSimone, J. Atom transfer radical polymerization in supercritical carbon dioxide. *Macromolecules*, **1999**, 32(15), 4802–4805.
- 33 Perrier, S.; Jackson, S. G.; Haddleton, D. M.; Ameduri, B.; Boutevin, B. Preparation of fluorinated methacrylic copolymers by copper mediated living radical polymerization. *Tetrahedron*, **2002**, 58(20), 4053–4059.
- 34 Perrier, S.; Jackson, S. G.; Haddleton, D. M.; Ameduri, B.; Boutevin, B. Preparation of fluorinated copolymers by copper-mediated living radical polymerization. *Macromolecules*, **2003**, 36(24), 9042–9049.
- 35 Ma, Z.; Lacroix-Desmazes, P. Synthesis of hydrophilic/CO₂-philic poly(ethylene oxide)-b-poly(1,1,2,2-tetrahydroperfluorodecyl acrylate) block copolymers *via* controlled/living radical polymerizations and their properties in liquid and supercritical CO₂. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2004**, 42(10), 2405–2415.
- 36 Eberhardt, M.; Théato, P. RAFT polymerization of pentafluorophenyl methacrylate: preparation of reactive linear diblock copolymers. *Macromol. Rapid Commun.*, **2005**, 26(18), 1488–1493.
- 37 Inoue, Y.; Watanabe, J.; Takai, M.; Yusa, S. I.; Ishihara, K. Synthesis of sequence-controlled copolymers from extremely polar and apolar monomers by living radical polymerization and their phase-separated structures. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2005**, 43(23), 6073–6083.
- 38 Grignard, B.; Jérôme, C.; Calberg, C.; Detrembleur, C.; Jérôme, R. Controlled synthesis of carboxylic acid end-capped poly(heptadecafluorodecyl acrylate) and copolymers with 2-hydroxyethyl acrylate. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2007**, 45(8), 1499–1506.
- 39 Koda, Y.; Terashima, T.; Sawamoto, M.; Maynard, H. D. Amphiphilic/fluorous random copolymers as a new class of non-cytotoxic polymeric materials for protein conjugation. *Polym. Chem.*, **2015**, 6(2), 240–247.
- 40 Gong, H. H.; Zhao, Y. C.; Shen, X. W.; Lin, J.; Chen, M. Organocatalyzed photocontrolled radical polymerization of semifluorinated (meth)acrylates driven by visible light. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(1), 333–337.
- 41 Chen, M.; Zhong, M. J.; Johnson, J. A. Light-controlled radical polymerization: mechanisms, methods, and applications. *Chem. Rev.*, **2016**, 116(17), 10167–10211.
- 42 Gong, H. H.; Gu, Y.; Zhao, Y. C.; Quan, Q. Z.; Han, S. T.; Chen, M. Precise synthesis of ultra-high-molecular-weight fluoropolymers enabled by chain-transfer-agent differentiation under visible-light irradiation. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(2), 919–927.
- 43 Discekici, E. H.; Anastasaki, A.; Kaminker, R.; Willenbacher, J.; Truong, N. P.; Fleischmann, C.; Oschmann, B.; Lunn, D. J.; Read de Alaniz, J.; Davis, T. P.; Bates, C. M.; Hawker, C. J. Light-mediated atom transfer radical polymerization of semi-fluorinated (meth)acrylates: facile access to functional materials. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(16), 5939–5945.
- 44 Dadashi-Silab, S.; Matyjaszewski, K. Iron-catalyzed atom transfer radical polymerization of semifluorinated methacrylates. *ACS Macro Lett.*, **2019**, 8(9), 1110–1114.
- 45 Ogura, Y.; Terashima, T.; Sawamoto, M. Synthesis of fluorinated gradient copolymers *via in situ* transesterification with fluoroalcohols in tandem living radical polymerization. *Polym. Chem.*, **2017**, 8(15), 2299–2308.
- 46 Ogura, Y.; Takenaka, M.; Sawamoto, M.; Terashima, T. Fluorous gradient copolymers *via in situ* transesterification of a perfluoromethacrylate in tandem living radical polymerization: precision synthesis and physical properties. *Macromolecules*, **2018**, 51(3), 864–871.
- 47 Que, Y. R.; Liu, Y. J.; Tan, W.; Feng, C.; Shi, P.; Li, Y. J.; Huang, X. Y. Enhancing photodynamic therapy efficacy by using fluorinated nanoplateform. *ACS Macro Lett.*, **2016**, 5(2), 168–173.
- 48 Huo, M.; Zhang, Y. Y.; Zeng, M.; Liu, L.; Wei, Y.; Yuan, J. Y. Morphology evolution of polymeric assemblies regulated with fluoro-containing mesogen in polymerization-induced self-assembly. *Macromolecules*, **2017**, 50(20), 8192–8201.

- 49 Lacroix-Desmazes, P.; Andre, P.; Desimone, J. M.; Ruzette, A. V.; Boutevin, B. Macromolecular surfactants for supercritical carbon dioxide applications: synthesis and characterization of fluorinated block copolymers prepared by nitroxide-mediated radical polymerization. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2004**, 42(14), 3537–3552.
- 50 Tan, B. H.; Hussain, H.; Liu, Y.; He, C. B.; Davis, T. P. Synthesis and self-assembly of brush-type poly[poly(ethylene glycol)methyl ether methacrylate]-block-poly(pentafluorostyrene) amphiphilic diblock copolymers in aqueous solution. *Langmuir*, **2010**, 26(4), 2361–2368.
- 51 Lu, J.; ten Brummelhuis, N.; Weck, M. Intramolecular folding of triblock copolymers *via* quadrupole interactions between poly(styrene) and poly(pentafluorostyrene) blocks. *Chem. Commun.*, **2014**, 50(47), 6225–6227.
- 52 Canning, S. L.; Smith, G. N.; Armes, S. P. A critical appraisal of RAFT-mediated polymerization-induced self-assembly. *Macromolecules*, **2016**, 49(6), 1985–2001.
- 53 Penfold, N. J. W.; Yeow, J.; Boyer, C.; Armes, S. P. Emerging trends in polymerization-induced self-assembly. *ACS Macro Lett.*, **2019**, 8(8), 1029–1054.
- 54 Wang, X.; An, Z. S. New insights into RAFT dispersion polymerization-induced self-assembly: from monomer library, morphological control, and stability to driving forces. *Macromol. Rapid Commun.*, **2019**, 40(2), e1800325.
- 55 An, N. K.; Chen, X.; Yuan, J. Y. Non-thermally initiated RAFT polymerization-induced self-assembly. *Polym. Chem.*, **2021**, 12(22), 3220–3232.
- 56 Lv, F.; An, Z. S.; Wu, P. Y. Scalable preparation of alternating block copolymer particles with inverse bicontinuous mesophases. *Nat. Commun.*, **2019**, 10(1), 1397.
- 57 Han, S. T.; Gu, Y.; Ma, M. Y.; Chen, M. Light-intensity switch enabled nonsynchronous growth of fluorinated raspberry-like nanoparticles. *Chem. Sci.*, **2020**, 11(38), 10431–10436.
- 58 Chai, X. P.; Zhou, P.; Xia, Q.; Shi, B. Y.; Wang, G. W. Fluorine-containing nano-objects with the same compositions but different segment distributions: synthesis, characterization and comparison. *Polym. Chem.*, **2022**, 13(45), 6293–6301.
- 59 An, N. K.; Chen, X.; Zheng, M. X.; Yuan, J. Y. Colloidal crystals of monodisperse fluoro-nanoparticles by aqueous polymerization-induced self-assembly. *Chem. Commun.*, **2023**, 59(49), 7595–7598.
- 60 Quan, Q. Z.; Wen, H. J.; Han, S. T.; Wang, Z. T.; Shao, Z. Z.; Chen, M. Fluorous-core nanoparticle-embedded hydrogel synthesized *via* tandem photo-controlled radical polymerization: facilitating the separation of perfluorinated alkyl substances from water. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(21), 24319–24327.
- 61 Zhou, C. D.; Zhang, Z. X.; Li, W. P.; Chen, M. Organocatalyzed photo-controlled synthesis of ultrahigh-molecular-weight fluorinated alternating copolymers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63(2), 2314483.
- 62 Demarteau, J.; Améduri, B.; Ladmiral, V.; Mees, M. A.; Hoogenboom, R.; Debuigne, A.; Detrembleur, C. Controlled synthesis of fluorinated copolymers *via* cobalt-mediated radical copolymerization of perfluorohexylethylene and vinyl acetate. *Macromolecules*, **2017**, 50(10), 3750–3760.
- 63 Dolui, S.; Kumar, D.; Banerjee, S.; Ameduri, B. Well-defined fluorinated copolymers: current status and future perspectives. *Acc. Mater. Res.*, **2021**, 2(4), 242–251.
- 64 Boschet, F.; Ameduri, B. (Co)polymers of chlorotrifluoroethylene: synthesis, properties, and applications. *Chem. Rev.*, **2014**, 114(2), 927–980.
- 65 Ameduri, B.; Boutevin, B. Copolymerization of fluorinated monomers: recent developments and future trends. *J. Fluor. Chem.*, **2000**, 104(1), 53–62.
- 66 Sauguet, L.; Ameduri, B.; Boutevin, B. Fluorinated copolymers and terpolymers based on vinylidene fluoride and bearing sulfonic acid side-group. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2007**, 45(10), 1814–1834.
- 67 Bruno, A. Controlled radical (co)polymerization of fluoromonomers. *Macromolecules*, **2010**, 43(24), 10163–10184.
- 68 Wang, W.; Yan, D.; Bratton, D.; Howdle, S. M.; Wang, Q.; Lecomte, P. Charge transfer complex inimer: a facile route to dendritic materials. *Adv. Mater.*, **2003**, 15(16), 1348–1352.
- 69 Liu, L.; Lu, D.; Wang, H.; Dong, Q. B.; Wang, P. C.; Bai, R. K. Living/controlled free radical copolymerization of chlorotrifluoroethylene and butyl vinyl ether under ^{60}Co γ -ray irradiation in the presence of S-benzyl O-ethyl dithiocarbonate. *Chem. Commun.*, **2011**, 47(27), 7839–7841.
- 70 Guerre, M.; Uchiyama, M.; Lopez, G.; Améduri, B.; Satoh, K.; Kamigaito, M.; Ladmiral, V. Synthesis of PEVE-*b*-P(CTFE-*alt*-EVE) block copolymers by sequential cationic and radical RAFT polymerization. *Polym. Chem.*, **2018**, 9(3), 352–361.
- 71 Wang, P. C.; Wang, H.; Dong, Q. B.; Bai, R. K. Cobalt-mediated radical copolymerization of chlorotrifluoroethylene and vinyl acetate. *Polymers*, **2019**, 11(1), 101.

- 72 Jiang, K. M.; Han, S. T.; Ma, M. Y.; Zhang, L.; Zhao, Y. C.; Chen, M. Photoorganocatalyzed reversible-deactivation alternating copolymerization of chlorotrifluoroethylene and vinyl ethers under ambient conditions: facile access to main-chain fluorinated copolymers. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142(15), 7108–7115.
- 73 Chen, K. X.; Zhou, Y.; Han, S. T.; Liu, Y. L.; Chen, M. Main-chain fluoropolymers with alternating sequence control *via* light-driven reversible-deactivation copolymerization in batch and flow. *Angew. Chem.*, **2022**, 134(14), e202116135.
- 74 Baradie, B.; Shoichet, M. S. Synthesis of fluorocarbon-vinyl acetate copolymers in supercritical carbon dioxide: insight into bulk properties. *Macromolecules*, **2002**, 35(9), 3569–3575.
- 75 Puts, G.; Venner, V.; Améduri, B.; Crouse, P. Conventional and RAFT copolymerization of tetrafluoroethylene with isobutyl vinyl ether. *Macromolecules*, **2018**, 51(17), 6724–6739.
- 76 Guerre, M.; Campagne, B.; Gimello, O.; Parra, K.; Ameduri, B.; Ladmiral, V. Deeper insight into the MADIX polymerization of vinylidene fluoride. *Macromolecules*, **2015**, 48(21), 7810–7822.
- 77 Valade, D.; Boyer, C.; Ameduri, B.; Boutevin, B. Poly(vinylidene fluoride)-*b*-poly(styrene) block copolymers by iodine transfer polymerization (ITP): synthesis, characterization, and kinetics of, ITP. *Macromolecules*, **2006**, 39(25), 8639–8651.
- 78 Guerre, M.; Schmidt, J.; Talmon, Y.; Améduri, B.; Ladmiral, V. An amphiphilic poly(vinylidene fluoride)-*b*-poly(vinyl alcohol) block copolymer: synthesis and self-assembly in water. *Polym. Chem.*, **2017**, 8(7), 1125–1128.
- 79 Banerjee, S.; Ladmiral, V.; Debuigne, A.; Detrembleur, C.; Poli, R.; Améduri, B. Organometallic-mediated radical polymerization of vinylidene fluoride. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(11), 2934–2937.
- 80 Zhao, Y. C.; Chen, Y. F.; Zhou, H. Y.; Zhou, Y.; Chen, K. X.; Gu, Y.; Chen, M. Controlled radical copolymerization of fluoroalkenes by using light-driven redox-relay catalysis. *Nat. Synth.*, **2023**, 2, 653–662.
- 81 Otazaghine, B.; Sauguet, L.; Boucher, M.; Ameduri, B. Radical copolymerization of vinylidene fluoride with perfluoroalkylvinyl ethers. *Eur. Polym. J.*, **2005**, 41(8), 1747–1756.
- 82 Souzy, R.; Ameduri, B. Functional fluoropolymers for fuel cell membranes. *Prog. Polym. Sci.*, **2005**, 30(6), 644–687.
- 83 Boyer, C.; Ameduri, B.; Hung, M. H. Telechelic diiodopoly(VDF-*co*-PMVE) copolymers by iodine transfer copolymerization of vinylidene fluoride (VDF) with perfluoromethyl vinyl ether (PMVE). *Macromolecules*, **2010**, 43(8), 3652–3663.
- 84 Quan, Q. Z.; Zhao, Y. C.; Chen, K. X.; Zhou, H. Y.; Zhou, C. D.; Chen, M. Organocatalyzed controlled copolymerization of perfluorinated vinyl ethers and unconjugated monomers driven by light. *ACS Catal.*, **2022**, 12(12), 7269–7277.
- 85 Quan, Q. Z.; Ma, M. Y.; Wang, Z. T.; Gu, Y.; Chen, M. Visible-light-enabled organocatalyzed controlled alternating terpolymerization of perfluorinated vinyl ethers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(37), 20443–20451.
- 86 Han, S. T.; Wu, B. F.; Wang, H. J.; Wen, P.; Zhang, L.; Lin, X. R.; Chen, M. Designing F/P hybrid polymer as ultrastable cationic shielding interphase for high-performance lithium metal batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(37), 2308724.

Review

Research Progress on Preparing Fluoropolymers *via* Reversible Deactivation Radical Polymerization

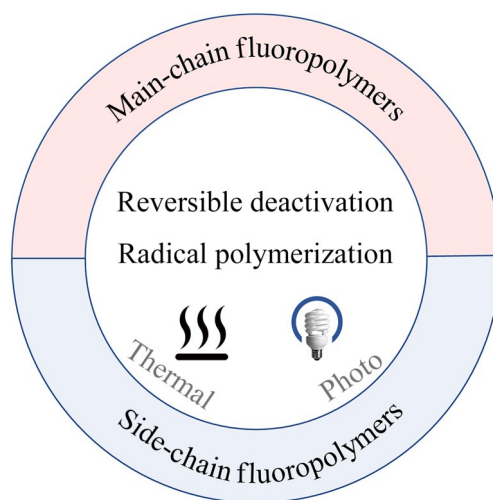
Shan-tao Han, Meng-li Xu, Mao Chen*

(Department of Macromolecular Science, State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract Fluoropolymers possess many outstanding physical and chemical properties, allowing applications in aerospace, defense, chemicals, new energy, biomedicine, *etc.* Reversible deactivation radical polymerization (RDRP) is among the important methods for realizing precise synthesis of polymers. However, compared with the (methyl) acrylate and styrene derivatives, RDRPs of fluorinated monomers are very limited. Recently, a growing number of research reports demonstrated that the precise regulation of polymer structures contributes to improving properties of polymers, promoting the development of high-end materials. Herein, this review focuses on RDRPs of fluorinated

* Corresponding author: Mao Chen, E-mail: chenmao@fudan.edu.cn

monomers, introduces the research advancements of the controlled synthesis of side-chain and main-chain fluorinated polymers, and summarizes the RDRP reports of fluorinated acrylates, fluorinated styrene, chlorotrifluoroethylene, tetrafluoroethylene, vinylidene fluoride, hexafluoropropylene, and perfluoroalkyl vinyl ethers. Given the urgent need for customized synthesis of fluorinated polymers in many frontier fields, the development of controlled synthesis methods for fluorinated polymers will not only contribute to regulating the structural scope of fluorinated polymers but also facilitate the production of high-performance fluorinated polymer materials. This review serves as a valuable resource for researchers working in the field of fluorinated polymers, providing an overview of the current state of the art and briefly illustrating the prospects and challenges for the RDRP of fluorinated monomers.



Keywords Fluoropolymers, Fluoroalkenes, Reversible deactivation radical polymerization (RDRP), Living polymerization