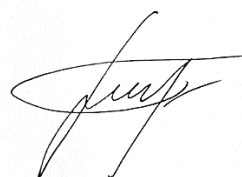


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ НИЖЕГОРОДСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО»

На правах рукописи



ГРИГОРЬЕВА АЛЕКСАНДРА ОЛЕГОВНА

**КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА
АМФИФИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ
НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННЫХ (МЕТ)АКРИЛАТОВ**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения
(химические науки)

Научный руководитель:
доктор химических наук
Зайцев Сергей Дмитриевич

Нижний Новгород - 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	2
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1. Классическая радикальная полимеризация фторированных (мет)акрилатов	14
1.2. Радикальная (со)полимеризация фторированных (мет)акрилатов с обратимой деактивацией цепи	18
1.2.1. ОПЦ-полимеризация	18
1.2.2. Другие методы контролируемой полимеризации в синтезе полифтор(мет)акрилатов	27
1.3. Самоорганизация амфифильных сополимеров	31
1.3.1 Самоорганизация сополимеров на основе полифтор(мет)акрилатов	35
1.3.2. Самоорганизация амфифильных сополимеров в монослоях Ленгмюра	47
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	53
2.1. Исходные вещества и их очистка	53
2.2. Методика проведения полимеризации	54
2.3. Методика очистки подложек	56
2.4. Методы исследования	56
2.4.1. ИК-спектроскопия	56
2.4.2. ЯМР-спектроскопия	56
2.4.3. Гель-проникающая хроматография	56
2.4.4. Кондуктометрическое титрование	57
2.4.5. Время-пролетная масс-спектрометрия	57
2.4.6. Изучение поверхностных свойств сополимеров	57

2.4.7. Атомно-силовая микроскопия	58
2.5. Модификация полимеров	58
2.5.1. Методика метилирования	58
2.5.2. Методика гидролиза	59
2.6. Расчет состава сополимеров	59
2.7. Квантово-химические расчеты	60
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	61
3.1. Радикальная полимеризация фтор(мет)акрилатов различного строения в условиях обратимой передачи цепи	61
3.1.1. Полимеризация 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата и 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилакрилата в присутствии S,S'-дибензилтритиокарбоната	62
3.1.2. Полимеризация 2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилата в присутствии тритиокарбонатов	69
3.1.3. Влияние условия синтеза на положение тритиокарбонатной группы в полимерной цепи	75
3.1.4. Особенности MALDI-TOF MS фторированных полимеров	81
3.3. Совместная полимеризация фторакрилатов в условиях обратимой передачи цепи	91
3.3.1. Сополимеризация с акриловой кислотой	91
3.3.2. Сополимеризация с <i>трет.</i> бутилакрилатом	100
3.3.3. Сополимеризация фторакрилатов с N-винилпирролидоном	106
3.4. Поведение амфифильных сополимеров на основе фторакрилатов на границе раздела фаз вода/воздух	111
3.4.1. Амфифильные сополимеры на основе фторакрилатов и акриловой кислоты	111
3.4.1.1. Влияние состава сополимера	111
3.4.1.2. Влияние микроструктуры сополимера	113
3.4.1.3. Влияние строения гидрофобного фрагмента	114

3.4.1.4. Влияние pH субфазы.....	117
3.4.1.5. Влияние ионной силы субфазы	118
3.4.2. Амфифильные сополимеры на основе фторакрилатов и N- винилпирролидона	122
3.4.2.1. Влияние состава сополимера	122
3.4.2.2. Влияние микроструктуры сополимера	125
3.4.2.3. Влияние pH субфазы.....	127
ВЫВОДЫ	130
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	131

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ОПЦ	Обратимая передача цепи
ATRP	<i>англ.</i> Atom transfer radical polymerization
NMP	<i>англ.</i> Nitroxide-mediated radical polymerization
НВП	N-винилпирролидон
АК	Акриловая кислота
БМА	Бутилметакрилат
БТБ	Бензилдитиобензоат
БТК	Дибензилтритиокарбонат
ВА	Винилацетат
ГМА	Глицидилметакрилат
ГПХ	Гель-проникающая хроматография
ГФБ(М)А	2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутил(мет)акрилат
ГФДА	1Н,1Н,2Н,2Н-гептадекафтордецилакрилат
ГФИПМА	1,1,1,3,3,3-гексафторизопропил(мет)акрилат
ГФИФА	1,1,1,3,3,3-гексафторизопропил- α -фторакрилат
ДАК	Динитрил азо(бис)изомасляной кислоты
ДГФОМА	1Н,1Н-перфтороктилметакрилат
ДМАЭМ	2-диметиламино)этилметакрилат
ДМФА	Диметилформамид
ДФГМА	Додекафторгептилметакрилат
ЛМА	Лаурилметакрилат
М(М)А	Метил(мет)акрилат
МФА	Метил- α -фторакрилата
НФГМА	3,3,4,4,5,5,6,6,6-нонафторгексилметакрилат
ОФП(М)А	2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил(мет)акрилат
ПАН	Полиакрилонитрил
ПТФЭ	Политетрафторэтилен
ПФБ(М)А	2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутил(мет)акрилат
ПФПА	2,2,3,3,3-пентафторпропилакрилат
ПФПМА	Пентафторфенилметакрилат
ПЭО	Полиэтиленоксид

Ст	Стирол
ТБА	Трет.бутилакрилат
ТГФОМА	1Н, 1Н, 2Н, 2Н-перфтороктилметакрилат
ТЕМПО	2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил
ТФПМА	2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилат
ТФЭ(М)А	2,2,2-трифторэтил(мет)акрилатом
ТФЭА	2,2,2-трифторэтилакрилат
ТФЭФА	2,2,2-трифторэтил-α-фторакрилату
ФГЭМА	2-(перфторгексил)этилметакрилат
ЭФА	Этил-α-фторакрилата

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Одним из приоритетных направлений современной полимерной химии является разработка методов проведения управляемого синтеза функциональных полимеров, включая амфифильные, с заданной архитектурой макромолекул (топология, распределение мономерных звеньев и т.д.), а также контролируемые молекулярно-массовыми характеристиками. Псевдоживая радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи, протекающая по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ полимеризация) является универсальным и удобным инструментом, способствующим развитию методов создания сложных полимерных архитектур. В основе самоорганизующихся структур часто лежат амфифильные сополимеры. Такие полимеры являются перспективными для использования в качестве эмульгаторов, модификаторов реологии, в оптике, для доставки лекарств и генов. Амфифильные сополимеры могут быть получены из мономеров, имеющих амфифильную природу, например, из сложных эфиров аминокислот, модифицированных липидов, а также сополимеризацией мономеров, не обладающих ярко выраженной амфифильностью, но отличающихся по гидрофильно-липофильному балансу. Последний способ открывает широкие возможности для макромолекулярного дизайна.

В качестве гидрофобного фрагмента амфифильных сополимеров могут выступать фторированные мономерные звенья. Уникальные свойства фторсодержащих (со)полимеров обуславливаются наличием прочной и сильно полярной связи C–F. Фторполимеры обладают высокой термической устойчивостью и УФ-излучению, низкой поверхностной энергией и энергией когезии, низким коэффициентом трения, высокой оптической прозрачностью, устойчивы к действию окислителей. Содержание фтора и его распределение вдоль цепи определяют свойства таких материалов.

Степень разработанности темы исследования. Первые сообщения об использовании агентов ОПЦ в контролируемой полимеризации появились в конце 1980-х годов. В последние два десятилетия достигнут заметный прогресс в разработке подходов к контролируемому синтезу макромолекул, а также направленному синтезу сополимеров заданной структуры. Можно полагать, что к

настоящему времени установлены основные закономерности ОПЦ-гомополимеризации большого числа мономеров, этот метод активно используется для получения (со)полимеров различной архитектуры – блок-, привитых, градиентных сополимеров, гребнеобразных и дендритных полимеры, т.е. материалов с новыми свойствами. Однако к моменту постановки настоящей работы имелись лишь единичные сообщения об использовании фторированных мономеров в полимеризации с обратимой передачи цепи по механизму присоединения-фрагментации. Кроме того, имеются лишь единичные работы в области исследования процессов радикальной сополимеризации с участием фтор(мет)акрилатов. Как известно, сополимеризация мономеров различной природы является одним из способов синтеза амфифильных сополимеров. Самоорганизация низкомолекулярных амфифильных молекул на границе раздела фаз вода\воздух хорошо известна, однако исследование самоорганизации амфифильных макромолекул пока не получило значительного развития. Имеются некоторые сообщения об изучении сополимеров блочного строения. Значительно меньше внимания уделялось статистическим и градиентным сополимерам, в особенности, имеющим в качестве гидрофобного фрагмента фторированные соединения.

Цель работы заключалась в исследовании закономерностей контролируемого синтеза амфифильных сополимеров различной микроструктуры на основе фторированных (мет)акрилатов методом радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи по механизму присоединения-фрагментация, исследовании влияния структуры амфифильных сополимеров на их поверхностные свойства в монослоях Ленгмюра.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. изучение особенности радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи фторированных (мет)акрилатов различного строения: 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата, 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропил-акрилата, 2,2,3,3-тетрафторпропилмет-акрилата в присутствии различных ОПЦ-агентов;
2. синтез амфифильных сополимеров на основе фторакрилатов и акриловой кислоты различной микроструктуры тремя способами: блок-

- сополимеризацией мономеров, непосредственной сополимеризацией в присутствии низкомолекулярных и высокомолекулярных агентов ОПЦ, исчерпывающим кислотным гидролизом сополимеров трет.бутилакрилата и фторакрилатов;
3. синтез сополимеров на основе фторакрилатов и N-винилпирролидона методом ОПЦ-полимеризации;
 4. исследование поведения амфифильных сополимеров на границе раздела фаз вода/воздух в монослоях Ленгмюра;
 5. выявление влияния строения и состав полимеров, pH и ионной силы субфазы на изотермы поверхностного давления амфифильных сополимеров.

Научная новизна. В работе впервые проведено систематическое исследование особенностей радикальной гомополимеризации фторированных акрилатов различного строения в условиях обратимой передачи цепи, а также их сополимеризации с акриловой кислотой, *трет.*бутилакрилатом и N-винилпирролидоном. Установлено, что использование полимерного агента ОПЦ в сополимеризации указанных выше мономерных пар приводит к возникновению эффекта избирательной сольватации макромолекул мономерами. Впервые показано влияние строения амфифильных сополимеров на основе фторированных акрилатов и акриловой кислоты на их поведение в монослоях Ленгмюра. Установлено, что ионизация гидрофильных звеньев в блок-сополимерах с акриловой приводит к уменьшению площади, занимаемой сополимером, а увеличение ионной силы субфазы приводит к росту стабильности монослоя.

Теоретическая и практическая значимость работы. Найдены условия контролируемого синтеза 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата и 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилакрилата, а также их сополимеров с акриловой кислотой, трет.бутилакрилатом и N-винилпирролидоном. Разработана методика синтеза амфифильных сополимеров на основе фторакрилатов и акриловой кислоты различной микроструктуры: блочные, статистические, градиентные. Показана возможность формирования устойчивый мономолекулярных пленок, сформированных амфифильными блок-сополимерами, что говорит об их

поверхностной активности. Практическая значимость работы заключается в разработке методов получения сополимеров разной микроструктуры из мономерной смеси одного состава. Предложенный подход может быть распространен на другие пары мономеров с различной полярностью. Это открывает широкие перспективы для создания новых функциональных сополимеров с заданным комплексом свойств. Амфифильные сополимеры могут быть использованы сополимеров в качестве эмульгаторов, стабилизаторов коллоидных дисперсий, систем доставки лекарств и нанореакторов, а блок-сополимеры - для повышения совместимости с другими полимерами и низкомолекулярными наполнителями, что может послужить основой для создания композиционных полимерных материалов с повышенным сродством между химически разнородными компонентами.

Объекты и методы исследования. Объектами исследования являлись мономеры 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилат (**ОФПА**), 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилакрилат (**ГФИПА**), 2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилат (**ТФПМА**), акриловая кислота (**АК**), *трет.*бутилакрилат (**ТБА**), N-винилпирролидон (**НВП**), дибензилтретиокарбонат (**БТК**). Использовались современные физико-химические методы исследования: гель-проникающая хроматография, ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, MALDI-TOF MS, атомно-силовая микроскопия, метод пленочных весов Ленгмюра.

На защиту выносятся следующие положения:

1. результаты исследования кинетики гомополимеризации ОФПА, ГФИПА и ТФПМА, молекулярно-массовых характеристик полимеров, их строения;
2. закономерности ОПЦ-сополимеризации ОФПА и ГФИПА с АК, ТБА и НВП, расчеты относительных активностей мономеров, влияние условий проведения процесса на микроструктуру сополимеров;
3. результаты исследования поведения синтезированных амфифильных сополимеров на границе раздела фаз вода/воздух в монослоях Ленгмюра;
4. данные атомно-силовой микроскопии мономолекулярных пленок амфифильных сополимеров, полученные методом Ленгмюра-Блоджетт.

Обоснованность и достоверность результатов подтверждается их воспроизводимостью и использованием в работе современных физико-химических методов анализа.

Апробация работы и публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 45 работ в виде статей и тезисов докладов на конференциях различного уровня. Международные: 9-й Международный Симпозиум «Молекулярная Подвижность и Порядок в Полимерных Системах» (Санкт-Петербург, 2017), 13-я и 14-я Международная Санкт-Петербургская Конференция Молодых Учёных "Современные проблемы науки о полимерах" (Санкт-Петербург, 2017 и 2018), Международная научная конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2019), XV, XVI и XVII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы» (Приэльбрусье, 2019, 2020 и 2021), XI International Conference on Chemistry for young scientists "Mendeleev 2019" (Санкт-Петербург, 2019), 15th International Saint Petersburg Conference of Young Scientists «Modern problems of polymer science» (Санкт-Петербург, 2019), 8th International bakeev conference "Macromolecular nanoobjects and polymer nanocomposites" (Москва, 2020), XII International Conference on Chemistry for Young Scientists "Mendeleev 2021" (Санкт-Петербург, 2021). Всероссийские: XXI Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (Нижний Новгород, 2018), VI Всероссийская научная конференция «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров» (Уфа, 2018), Восьмая всероссийская Каргинская конференция «Полимеры — 2020» (Тверь, 2020), XXIV Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2021).

Личный вклад автора является основополагающим на всех этапах работы и состоял в выборе направления исследований, разработке путей для их решения, проведения исследований, интерпретации и обобщении полученных данных. Все экспериментальные данные получены при непосредственном участии автора.

Благодарности. Автор выражает благодарность к.х.н. Малышевой Ю.Б. за помощь в проведении ЯМР-исследований, к.х.н. Батенькину М.А. за помощь в

проведении исследований методом АСМ, д.х.н. Игнатову С.К. за помощь в проведении квантово-химических расчетов, д.х.н. Замышляевой О.Г. за помощь при изучении поверхностных свойств полимеров.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 148 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав, списка цитируемой литературы, включающего 146 наименований. Работа содержит 55 рисунков и 22 таблицы.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует п.1 «Молекулярная физика полимерных цепей, их конфигурации и конформации, размеры и формы макромолекул, молекулярно-массовое распределение полимеров», п.2 «Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм», п.3 «Основные признаки и физические свойства линейных, разветвленных, в том числе сверхразветвленных, и сетчатых полимеров, их конфигурация (на уровнях: звена, цепи, присоединения звеньев, присоединения блоков) и конформация. Учет влияния факторов, определяющих конформационные переходы. Роль межфазных границ. Надмолекулярная структура и структурная модификация полимеров» и п. 9 «Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники» паспорта специальности 1.4.7. «Высокомолекулярные соединения», химические науки.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований «Контролируемый синтез амфифильных и фоточувствительных сополимеров с заданной архитектурой макромолекул и структурой поверхности с целью создания материалов с переключаемым режимом смачивания» (проект № 19-03-00843).

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Работы в области фторполимеров начались со случайного открытия в 1938 году политетрафторэтилена (ПТФЭ), полученного радикальной полимеризацией тетрафторэтилена в компании DuPont. ПТФЭ оказался материалом, обладающим рядом уникальных свойств: превосходной гидрофобностью, лиофобностью, термостойкостью и быстро нашел применение в основном в качестве различного рода покрытий [1]. С тех пор разработка новых фторированных полимеров вызвала интерес исследователей. Несмотря на их потенциал для применения в промышленности, такие полимеры обладали существенным недостатком, а именно, плохой растворимостью в обычных органических растворителях, обусловленной их высокой кристалличностью (особенно гомополимеров, степень кристалличности ПТФЭ составляет 95%). В 1950-60 годы-х было предложено использовать фторированные полимеры, макромолекулы которых содержат сомомеры с объемными боковыми группами [2]. Эти группы должны были бы уменьшить степень кристалличности фторированных гомополимеров и, таким образом, повысить их растворимость в органических растворителях. Путем изменения природы исходных мономеров и структуры сополимера возможно варьирование свойств конечного продукта для применений в определенных областях.

В настоящее время большое число исследований проводится в области получения и модификации фторсодержащих полимеров различными методами. Удобной техникой синтеза сополимеров различного строения, в том числе амфифильных и функциональных полимеров со сложной архитектурой, являются методы контролируемой радикальной полимеризации, протекающей по механизму обратимой деактивации цепи.

Далее будут рассмотрены успехи в контролируемом синтезе фторсодержащих (со)полимеров в рамках каждого подхода. Поскольку радикальная полимеризация с обратимым присоединением-фрагментацией цепи (ОПЦ) применима к широкому кругу мономеров и толерантна к функциональным группам, именно этот метод использовался в данной работе в полимеризации фторированных (мет)акрилатов.

1.1. Классическая радикальная полимеризация фторированных (мет)акрилатов

Фторированные полиакрилаты и полиметакрилаты чаще всего получают методом радикальной полимеризации, и ей присущи те же недостатки, что и в случае гидрированных мономеров: не поддающаяся контролю молекулярно-массовое распределение и скорость процесса. Тем не менее, ей посвящено большое количество исследований, однако они не являются систематизированными.

Рассматривая фторированные (мет)акрилаты, их можно разделить на две группы в зависимости от расположения атома фтора:

- атомы фтора располагаются у углеродного атома при двойной связи и в полученном полимере оказываются связанными с основной полимерной цепью (α - и β -фторакрилаты);
- атомы фтора не связаны с углеродным атомом при двойной связи, тогда в полимерной цепи они оказываются в сложноэфирном заместителе.

α - и β -Заместители в акрилатах оказывают существенное влияние на скорость полимеризации: электроноакцепторный заместитель в α -положении увеличивает скорость в несколько раз (в случае α -заместителя хлора в метилакрилате – в 10 раз), в то время как заместитель в β -положении вызывает замедление процесса полимеризации (в случае β -заместителя хлора в метилакрилате в 0.067 раз) [3]. Введение атома фтора в α -положение также изменяет реакционную способность мономеров - значения константы роста имеют бóльшие значения по сравнению с гидрированными аналогами. Так константа скорости роста этил- α -фторакрилата (**ЭФА**) почти в 3 раза превышает значение этой величины для метилметакрилата ($k_p(\text{ЭФА}) = 1120 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $k_p(\text{ММА}) = 450 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) [4].

Среди α -фторакрилатов наибольшее число публикаций посвящено 2,2,2-трифторэтил- α -фторакрилату (**ТФЭФА**). Для этого мономера хорошо изучен механизм полимеризации, определена скорость полимеризации $R = [I]_0^{0.27} \cdot [M]_0^{1.24}$ отношение констант $\frac{k_{prt}}{k_i \cdot k_p}$, которое составило порядка 16-30 $\text{моль} \cdot \text{с} \cdot \text{л}^{-1}$. Особенностью полимеризации ТФЭФА является в отсутствие реакции передачи цепи и обрыва цепи диспропорционированием (процесс проводился в

ацетонитриле с использованием *трет*.бутилциклогексил пероксидикарбонат в качестве инициатора). Поскольку режим обрыва – рекомбинация (обрыв первичных радикалов, который составляет 46%, или бимолекулярный обрыв) образуются только макромолекулы, содержащие на обоих концах группы инициатора [5].

Известно, α -фторакрилаты обладают лучшими физико-механическими свойствами по сравнению с аналогичными метакрилатами: теплостойкостью и ударопрочностью, оптическая прозрачность [6]. Например, для поли(метил- α -фторакрилата) прочность на сжатие и изгиб, а также модуль изгиба на 50% выше, чем у ПММА [7]. По этой причине большое число публикаций посвящено синтезу сополимеров, содержащих α -фтор(мет)акрилаты для определенных приложений. Так в работе Crasowski и др. исследована сополимеризация ТФЭФА с трет.бутил- α -трифторметилакрилатом, методом Келена-Тюдеша определены относительные активности мономеров $r_1(\text{ТФЭФА})=1.71\pm 0.01$ и $r_2=0$. Значения указывают на то, что второй мономер не способен к гомополимеризации [8]. Продолжением данной работы явилось исследование сополимеризации ТФЭФА с 2,2,2-трихлорэтил- α -фторакрилатом. Относительные активности мономеров этой пары составили $r_1(\text{ТФЭФА})=0.56\pm 0.01$ и $r_2=0.11\pm 0.01$ [9]. Последний мономер также был исследован в сополимеризации с 2,2,2-трифторэтилметакрилатом (**ТФЭМА**), $r_1(\text{ТФЭФА})=0.61\pm 0.03$ и $r_2(\text{ТФЭМА})=1.52\pm 0.03$ [10]. У всех полученных данной группой ученых сополимеров исследованы термические (температура стеклования) и оптические свойства.

В процессе изучения свойств фторполимеров проводились исследования по радиационной устойчивости фторированных (мет)акрилатов. Группой ученых из США были получены гомополимеры метил- α -фторакрилата (**МФА**), ТФЭМА и гексафторизопропилметакрилата (**ГФИПМА**), а также их сополимеры с метилметакрилатом. Радиационная восприимчивость этих полимеров была измерена методом γ -облучения ^{60}Co . Все сополимеры подвергались деструкции преимущественно за счет разрыва цепи, за исключением ПМФА, который сшивался даже при низких дозах (около 1 Мрад). Высокая восприимчивость гомополимера ПМФА к сшиванию отличается от таковой у поли(метил- α -хлоракрилата). Этот эффект объясняется образованием фтористого водорода и

полиенильного радикала, что приводит к легкому сшиванию. В гомополимерах ГФИПМА и ТФЭМА и в сополимерах ГФИПМА-ММА и ТФЭМА-ММА фторсодержащие компоненты способствуют разложению лишь с незначительным сшиванием [11].

Рассмотрим второй вид фторированных (мет)акрилатов – когда атомы фтора находятся в метильном заместителе метакрилатов. Обзор литературы показывает, что свободнорадикальная полимеризация 2-трифторметилакрилатов и 2-трифторметакриловой кислоты не может быть осуществлена с использованием радикальных инициаторов (например, ДАК или ПБ), что связано с неэффективной стадией реакции роста [12]. Высокая электроотрицательность атома фтора вызывает электроноакцепторный индуктивный эффект во фторалкильных заместителях, который снижает электронную плотность винильной группы. Следовательно, реакционная способность виниловых мономеров по отношению к атомам углерода становится выше и может объяснить сложность получения высокомолекулярных полимеров в радикальных условиях. Также сообщалось об исследовании сополимеризации метил- α -(трифторметил)акрилата с ММА, где значение относительной активности у данного фторированного мономера оказалось равным нулю, что также говорит о неспособности к гомополимеризации в выбранных условиях [13]. Однако в сополимеризации *трет.*бутил- α -(трифторметил)акрилата с метакрилонитрилом относительные активности составили соответственно $r_1=0.112$ и $r_2=5.29$ [14].

В случае (мет)акрилатов, относящихся ко второй группе, также наблюдается влияние атомов фтора. Структура фторалкильных групп оказывает определенное влияние на реакционную способность мономера. Электроноакцепторный эффект перфторированной цепи снижает активность мономера. Однако, чем дальше от двойной связи находятся атомы фтора, тем меньшее влияние они оказывают. В то же время длина фторированной части не влияет на реакционную способность мономера [15].

Способом полимеризации в растворе синтезирован ряд сополимеров ТФЭМА и метилакрилата различного состава [16]. Химическая структура сополимеров была охарактеризована с помощью инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье, ЯМР ^1H и ЯМР ^{19}F . Относительные активности

мономеров для ТФЭМА (r_1) и МА (r_2) составили 1.83 и 0.31 по методу Файнмана-Росса и 1.91 и 0.34 по методу Келена-Тюдеша, соответственно. Температура стеклования сополимеров снижалась с увеличением содержания МА и составляла от 77.5 до 13.4°C для исходного состава 90 мол. % мономера МА, при этом гидрофильные свойства сополимерных покрытий, согласно данным по краевому углу смачивания, увеличивались с увеличением содержания МА. Отмечается, что при исходном содержании МА 60 мол. %, температура стеклования снижалась до 29.2°C, в то время как полученный сополимер проявлял гидрофобные свойства, сравнимые с гомополимером ПФМА.

Латекс со структурой ядро-оболочка, сформированный (нано-SiO₂)/фторированным акриловым сополимером, где нано-SiO₂ служил ядром, а сополимер бутилакрилата, метилметакрилата и ТФЭМА являлся оболочкой, был синтезирован эмульсионной полимеризацией. Совместимость между ядром и оболочкой была повышена за счет введения винилтриметоксисилана на поверхность нано-SiO₂. Морфологию и размер частиц латекса охарактеризовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Методами инфракрасной спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического анализа, сканирующей электронной микроскопии/энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, измерение статического контактного угла установлено, что латекс нано-SiO₂/P(ММА-БА-ТФЭМА) представляет собой однородные сферические частицы ядро-оболочка диаметром около 45 нм. Самая низкая поверхностная энергия были получены при 30 мас. % ТФЭМА, что связано с оптимальной миграцией фтора к поверхности во время формирования пленки. Механические свойства пленок значительно улучшались при добавлении 1.0–1.5 мас. % модифицированного нано-SiO₂ [17].

Полимерные материалы с низкой поверхностной энергией всегда вызывают большой интерес из-за их эффективного антипригарного свойства при контакте с другими материалами. В работе Barman и сотр. гидрофобные полифторакрилаты были синтезированы с использованием стирола, акриловой кислоты и гептафторбутилакрилата методом радикальной полимеризации [18]. Синтез проводили методом эмульсионной полимеризации с использованием различных мольных долей гептафторбутилакрилата в исходной мономерной

смеси, что приводило к получению сополимеров, содержащих различное количество фторированных мономерных звеньев в сополимере. Пленки сополимеров наносили на алюминиевые подложки методом центрифугирования синтезированных эмульсий. Гидрофобность пленок менялась в зависимости от содержания фтора, и максимальный контактный угол смачивания водой составил 121° и был достигнут при относительно гладкой поверхности. Адгезию пленок полифторакрилатов на льду также оценивали центробежным методом, при этом прочность сцепления со льдом уменьшалась с увеличением содержания фтора в сополимере.

1.2. Радикальная (со)полимеризация фторированных (мет)акрилатов с обратимой деактивацией цепи

1.2.1. ОПЦ-полимеризация

Полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ-полимеризация) фактически используется в химии ВМС с начала 1970-х годов. Передача цепи на мономер при полимеризации винилхлорида может рассматриваться как первый опубликованный пример передачи цепи путем присоединения-фрагментации в радикальной полимеризации ссылка. Однако, первые сообщения об использовании ОПЦ агентов в контролируемой полимеризации появились в конце 1980-х годов. Полимеризация с обратимой передачей цепи, которая проявляет некоторые характеристики живой полимеризации была впервые описана в 1995 году [19]. Термин ОПЦ полимеризация был введен в 1998 году, когда использование тиокарбонилтио ОПЦ агента было впервые опубликовано в открытой литературе. Ненасыщенные соединения с общей структурой **1** (Рис. 1) могут выступать в роли агентов-передатчиков по двухступенчатому механизму присоединения-фрагментации [20].

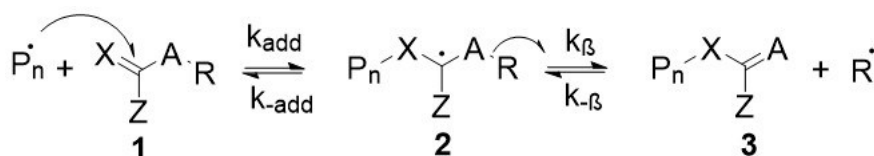


Рис. 1. Общая схема механизма ОПЦ полимеризации.

В структуре **1** $C=X$ реакционноспособная двойная связь (X чаще всего сера). Z (стабилизирующая группа) подбирается таким образом, чтобы придать агенту передачи **1** и **3** подходящую реакционную способность по отношению к мономеру и стабильность для интермедиата **2**.

Несмотря на высокую реакционную способность связей $C=S$, точная природа других заместителей (R и Z) в ОПЦ агенте $S=C(Z)SR$ имеет решающее значение для контролируемой полимеризации. Степень контроля зависит от склонности к присоединению растущего макрорадикала $P_n^{\bullet}$ к связи $C=S$ и последующей способности $P_n^{\bullet}$ высвободиться из радикального интермедиата. Оба они зависят от стерических и электронных свойств R и Z . В результате многочисленных экспериментальных исследований в настоящее время существует широкое понимание того, насколько эффективна данная группа R или Z для определенного класса полимеризации. Например, полимеризация стирола, акрилатов или метакрилатов хорошо контролируется ОПЦ агентами на основе дитиоэфиров, имеющих простые алкильные или арильные Z -группы, тогда как полимеризация винилацетата - нет. Для винилацетата контроль может быть достигнут с ксантогенатами ($Z = OR$) или дитиокарбаматами ($Z = NR_2$). Также, например, известно, что ОПЦ агент с бензильной уходящей группой пригоден для полимеризации метилакрилата, но не для полимеризации метилметакрилата: в последнем случае необходима третичная группа $R-C(CH_3)_2Ph$.

Таким образом, важная особенность ОПЦ процесса заключается в том, что продукт передачи цепи **3** также является ОПЦ агентом (т.е. сохраняет склонность к росту цепи в присутствии мономера или источника свободных радикалов) и, для особенностей «живой» полимеризации, этот агент должен иметь близкую или большую активность, чем у предшествующего агента **1**. По этой причине группа A обычно метиленовая группа или сера, как и X .

В процессах контролируемого синтеза макромолекул, основанных на вырожденной передаче цепи, стационарная концентрация радикалов устанавливается за счет реакций инициирования и обрыва, и термодинамически нейтральной реакции передачи цепи на агент ОПЦ. Когда равновесие установилось, ОПЦ агент может вести себя как идеальный агент передачи цепи, т.е. его присутствие в системе не должно влиять на скорость полимеризации. В

этом отношении ОПЦ механизм принципиально отличается от NMP или ATRP (радикальная полимеризация с переносом атома) механизма, которому присуще замедление, а «спящие» частицы также являются инициатором полимеризации. Таким образом, сам по себе ОПЦ механизм не всегда вызывает какое-либо внутреннее замедление скорости при условии, что фрагментация радикального интермедиата и последующее повторное инициирование происходят быстро и не определяют скорость.

В ходе ОПЦ процесса происходит образование коротких растущих цепей, которые увеличиваются в размере с увеличением конверсии. Константы скорости реакций обрыва и роста могут зависеть от длины цепи, поэтому кинетика ОПЦ полимеризации может отличаться от кинетики классической радикальной полимеризации. Установлено, что константа скорости обрыва увеличивается с уменьшением длины обрывающихся макрорадикалов. Так, для небольших конверсий средняя длина цепи растущего макрорадикала мала, поэтому константы скорости обрыва в ОПЦ процессе должны быть выше, чем при обычной радикальной полимеризации, и, следовательно, скорость полимеризации ниже. Более подвержены ингибированию ОПЦ агенты, в которых Z-группа наиболее эффективно стабилизирует промежуточный радикал, например, дитиобензоаты. Группа R также играет важную роль. Если агент передачи цепи содержит R-группу, образующую при β -элиминировании нестабильный радикал (например, $C_2H_5\cdot$) или неэффективно реагирующую с мономером, будет наблюдаться сильное замедление, или процесс вообще не будет протекать в контролируемом режиме. Индукционный период может быть также вызван не самим ОПЦ агентом, а наличием примесей, которые или возникают в небольших количествах как побочный продукт синтеза агента или образуются при его разложении.

Получение сополимеров на основе фторированных мономеров с четко определенной архитектурой с помощью ОПЦ полимеризации является довольно сложной задачей. В этом случае решающее значение имеет выбор подходящего ОПЦ агента. Фторированные (мет)акрилаты являются активными мономерами, поэтому потенциально эффективными для их полимеризации является использование тритиокарбонатов, дитиобензоатов. Структуры ОПЦ агентов,

наиболее исследованных в (со)полимеризации с участием фторированных (мет)акрилатов приведены на Рис. 2.

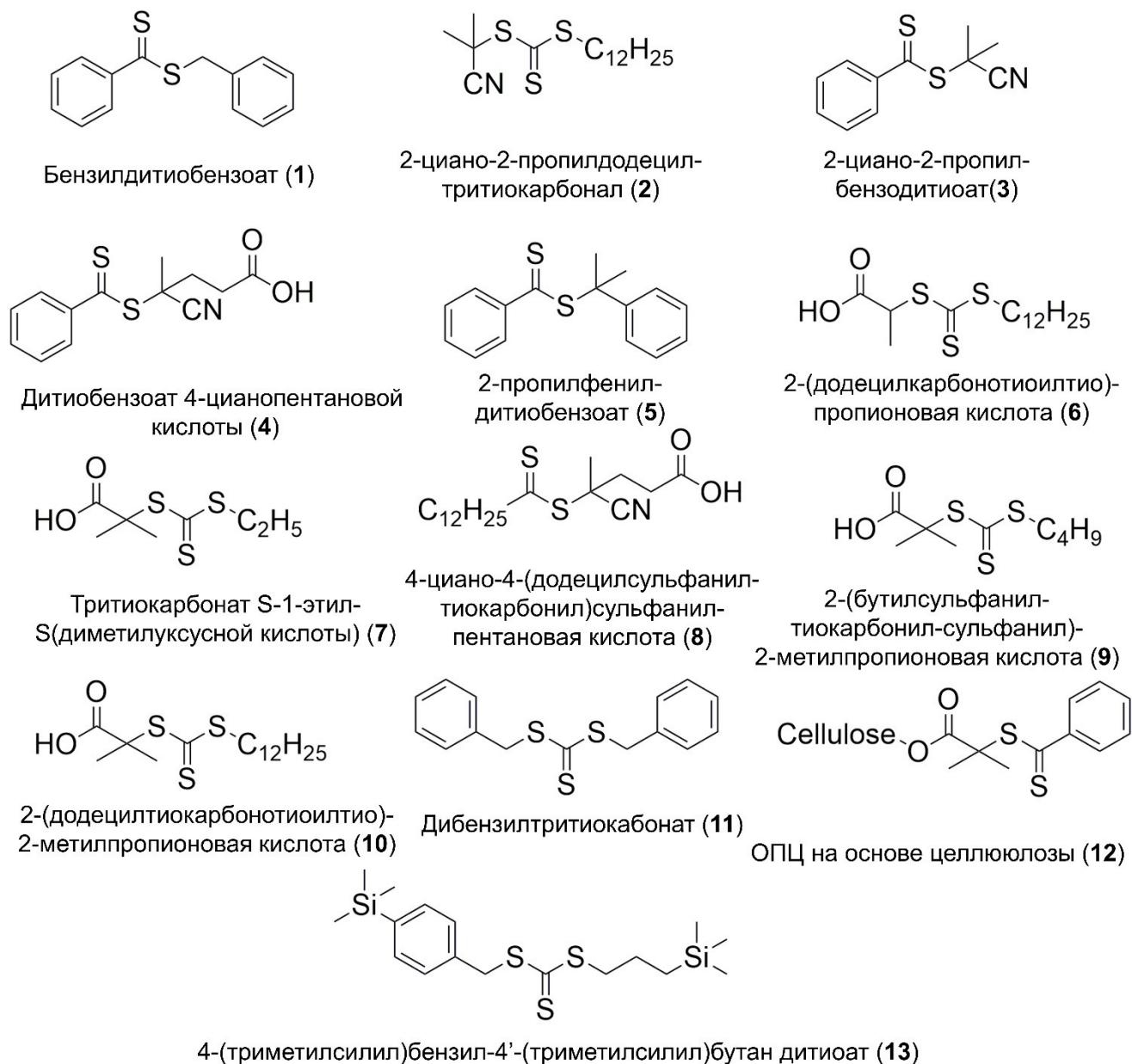


Рис. 2. Агенты ОПЦ, использованные в полимеризации фторированных (мет)акрилатов [21].

Небольшое число работ посвящено исследованию именно кинетических особенностей ОПЦ полимеризации фторированных акрилатов.

Полимеризацию 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата в массе в присутствии агента (1) удалось провести лишь до конверсии 53% при $T = 70^{\circ}\text{C}$, хотя полученный полимер и имел низкую дисперсность. Аналогичное исследование было проведено для полимеризации 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутилакрилата (ГФБА) в 1,4-диоксане с использованием агента (4) [22].

Повышение температуры полимеризации с 70°C до 90°C позволило увеличить максимальную конверсию до 90%, а также увеличить скорость полимеризации. Однако в этом случае полимер имел широкую дисперсность по молекулярной массе. Gibson и др. использовали ОПЦ полимеризацию в синтезе пентафторфенилметакрилата (**ПФПМА**), а затем применили модификацию полимера первичными аминами [23]. Этот подход позволяет синтезировать водорастворимые функциональные полимеры.

Ряд авторов использовали гидрированные мономеры для получения фторированных статистических сополимеров с помощью ОПЦ полимеризации. Таким образом, они сравнили относительные активности фторированных и углеводородных мономеров. В 2009 году Zhang и др. исследовали ОПЦ сополимеризацию 2-(перфторгексил)этилметакрилата (**ФГЭМА**) и бутилметакрилата (**БМА**) в миниэмульсии с использованием (**3**) в качестве ОПЦ-агента [24]. Согласно полученным данным, ФГЭМА имел более высокую относительную активность, чем БМА. Радикал роста ПФГЭМА более стабилизирован из-за электроноакцепторного индуктивного эффекта от фторалкильной боковой группы. Однако противоположное наблюдение было представлено в случае ОПЦ сополимеризации БА с фторированным мономером ГФБА с использованием (**11**) в качестве ОПЦ-агента [25]. Сополимеризация БА с 2,2,2-трифторэтилакрилатом (**ТФЭА**) и 2,2,3,3,3-пентафторпропилакрилатом (**ПФПА**) показала более высокую реакционную способность фторированного мономера. Однако, ГФБА показал более низкую относительную активность, чем БА. Об аналогичном явлении также сообщили Koiry и др. [26]. В этом случае сополимеризацию ГФБА и БА проводили в 1,4-диоксане с использованием (**4**) в качестве ОПЦ-агента. Все вышеупомянутые исследования ОПЦ сополимеризации фтор(мет)акрилатов позволяли получать статистические сополимеры. Зайцев и др. сообщили о получении фторированного чередующегося сополимера из электронодонорного мономера N-винилпирролидона (**НВП**) и электроноакцепторного 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропил- α -фторакрилата (**ГФИФА**), проводимого в ТГФ в присутствии (**1**) [27].

Большинство статей посвящено получению фторированных полимеров, полученных ОПЦ-полимеризацией, содержащих концевые функциональные группы. Такие группы можно использовать для продолжения роста цепи, с целью получения блок-сополимеров. Исследователи пользуются этой возможностью, чтобы получить фторированные сополимеры с желаемой архитектурой. Большинство авторов использовали гидрофобную и олеофобную природу фторированного фрагмента для синтеза амфифильных блок-сополимеров. В этом отношении простой подход был описан Guo и др., которые получили амфифильный ПМАК-б-ПТФЭМА посредством ОПЦ-полимеризации [28]. В этом случае был получен блок-сополимер в результате самоорганизации в процессе полимеризации. Использовался водорастворимый полимер на основе ПМАК в качестве полимерного высокомолекулярного ОПЦ-агента. Другой амфифильный диблок сополимер, состоящий из поли(гептадекафтордецилакрилат-со-акриловой кислоты) и полиакрилонитрила (**ПАН**), был получен Гриньяром и сотрудниками. Электроспиннинг раствора сополимера в ДМФА позволил получить супергидрофобную поверхность с контактным углом смачивания до 155.7° [29]. Процесс ОПЦ-полимеризации также использовался Li и др. для получения ПММА-б-ПТФЭМА, который показал высокую водо- и маслостойкости ($\theta_{\text{вода}} = 104.3^\circ$ и $\theta_{\text{масло}} = 80.0^\circ$) [30]. В результате самоорганизации блок-сополимер формировал в водном растворе мицеллярные агрегаты диаметром 400–600 нм. Фторированный диблоксополимер ПТФЭА-б-ППЭГМА, полученный Yi и др. оказался перспективным материалом для получения фторированных термореактивных пластиков [31]. Сополимер был включен в эпоксидную смолу для получения наноструктурированной фторированной термореактивной смолы. Материал показал контактный угол с смачивания $\theta_{\text{вода}} = 102^\circ$ и поверхностную энергию 16.4 мН/м. Koigu и др. использовали ПЭГ-содержащий амфифильный диблоксополимер в качестве ПАВ-агента (полимерного ОПЦ-агента, действующего также как ПАВ) при миниэмульсионной полимеризации стирола [32]. Таким амфифильным агентом являлся ППЭГМА-б-ПГФБА, полученный в присутствии ОПЦ-агента (**3**). Сополимер формировал сферические мицеллы в водном растворе, которые в дальнейшем использовались в качестве центра полимеризации в процессе миниэмульсионной полимеризации стирола.

Формировались частицы со структурой ядро-оболочка, где полистирол выступал в качестве ядра. Некоторые авторы использовали методику ОПЦ-полимеризации для приготовления триблоксополимеров с различной природой звеньев [33, 34]. В этом случае использовалась последовательная ОПЦ-полимеризация различных мономеров вместе с фторированным мономером. Такие триблок-сополимеры способны организоваться в структуры различной морфологии, такие как мицеллы ядро-оболочка и многокомпонентные мицеллы.

Как было показано в некоторых работах, описанных выше, фторсодержащие мономерные звенья могут быть использованы в качестве гидрофобных фрагментов амфифильных сополимеров. Представляет интерес их самоорганизация. Самоорганизация амфифильных сополимеров в растворе позволяет получать полимерные агрегаты с регулируемым размером и морфологией, включающей в себя сферические мицеллы, червеобразные мицеллы, везикулы. Последнее время широко применяется метод *polymerization-induced selfassembly* (самоорганизация, вызванная полимеризацией), как удобный способ получения полимерных ансамблей методами контролируемой/псевдоживой радикальной эмульсионной или дисперсионной полимеризации. Благодаря своей экологической чистоте эмульсионная полимеризация является чрезвычайно важным инструментом для промышленного производства различных полимеров для красок и покрытий, а также для других целей. Поскольку фторированные полимеры имеют низкую поверхностную энергию, их можно использовать в красках для улучшения водо- и маслостойкости красок или покрытий. Таким образом, исследователи включили фторированные мономерные звенья в полимеры, синтезированные методами эмульсионной ОПЦ-полимеризации. Однако гидрофобная природа фторированных мономеров усиливает коллоидную нестабильность. Для решения этой проблемы некоторые авторы применили методы миниэмульсионной полимеризации. Chakrabarty и Singha сообщили о миниэмульсионной ОПЦ-полимеризации ГФБА и последующем удлинении цепи с помощью БА [35]. В этом случае сополимеры ПГФБА-б-ПБА имели морфологию ядро-оболочка, где ПБА формирует ядро, а ПГФБА – оболочку. Такое разделение фаз в диблоксополимерах, достигаемое посредством миниэмульсионной ОПЦ-

полимеризации позволило получить сополимеры с высокими значениями контактного угла смачивания $\theta_{\text{вода}} = 112.5^\circ$. Метод миниэмульсионной ОПЦ-полимеризации также использовали для получения полых фторированных полимерных частиц [36]. Безэмульгаторный метод использовали Chen et al. [37] для ОПЦ полимеризации ТФЭМА. Амфифильный ОПЦ-агент, полученный полимеризацией акриловой кислоты (АК), использовали в качестве стабилизатора и макро-ОПЦ-агента для получения фторированного градиентного сополимера. Сополимер подвергся самосборке в различных органических растворителях. Похожий подход был применен Wang и соавторами [38], которые получили градиентный сополимер ПСт и ПГФБА.

Благодаря исключительной природе фторполимеров, интерес представляют и нанокомпозиты на их основе. Из-за высокой стоимости фторполимеров включение наноматериалов во фторполимерную матрицу позволяет снизить стоимость, а также улучшить некоторые свойства, такие как устойчивость к воспламенению, воде и маслу. Метод ОПЦ-полимеризации иницируемой поверхностью полимеризации (SI-ОПЦ) и модификации поверхностей путем прививки полимеров позволяет получать нанокомпозитные материалы, проявляющие гидрофобные свойства. Liu и др. описали новый подход к модификации волокон рами с помощью ПТФЭМА посредством ОПЦ-полимеризации [39]. В исследовании были получены функциональные группы ОПЦ на целлюлозных волокнах, которые подвергались последующей модификации - полимеризации ТФЭМА в scCO_2 . Волокна, модифицированные фторполимером, показали отличную гидрофобность с контактным углом смачивания водой до 149° .

Yang и др. использовали процесс SI-ОПЦ для полимеризации 1H,1H,2H,2H-гептадекафтордецилакрилата (**ГФДА**) и ТФЭА на поверхности BaTiO_3 [40]. Этот нанокомпозит фторполимер/ BaTiO_3 оказался сегнетоэлектрическим материалом.

Таким образом, спектр фторированных мономеров, использованных в полимеризации по механизму ОПЦ представлен на Рис. 3. Информация обобщена в Таблице 1.

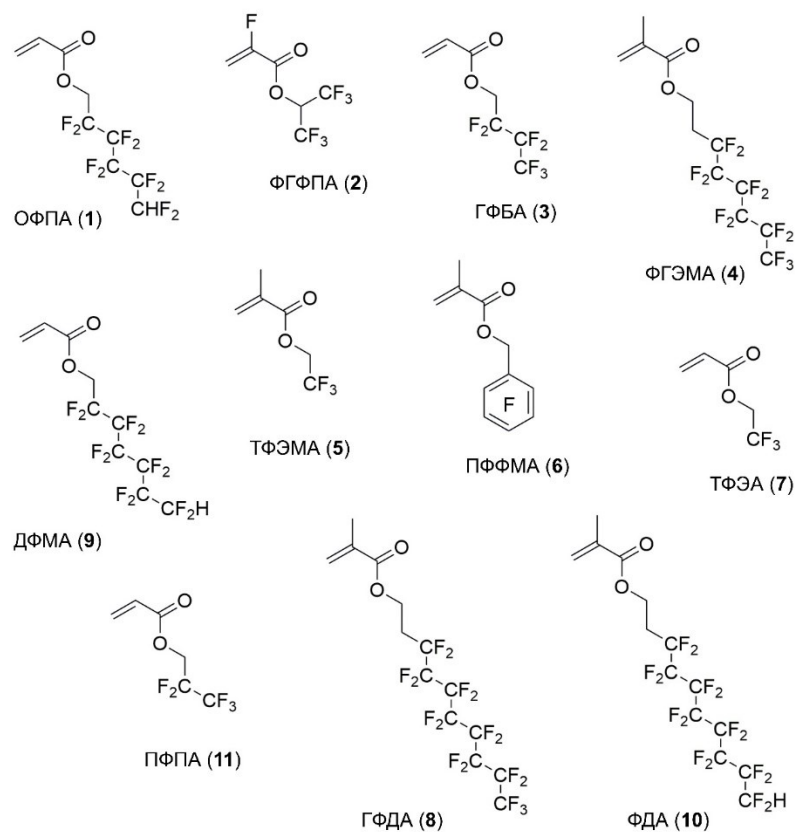


Рис. 3. Фторсодержащие мономеры, использованные в ОПЦ-полимеризации.

Таблица 1. Обобщенная информация об изученных фторированных (мет)акрилатах методом ОПЦ полимеризации.

ОПЦ агент*	ФА/ФМА**	Ссылка на источник
1	1, 2	27
2	3	35, 41
3	4	24, 32
4	3, 5, 6	22, 23, 26, 28
5	5, 7	30, 31
6	3, 5	37, 38
7	7, 8	40
8	9	36
9	10	33
10	10	29
11	3, 7, 11	25
12	5	39
13	3	34

*структурные формулы ОПЦ агентов представлены на Рис. 2.

**структурные формулы мономеров приведены на Рис. 3.

1.2.2. Другие методы контролируемой полимеризации в синтезе полифтор(мет)акрилатов

Полимеризация с участием нитроксидов (NMP) основана на передаче цепи с растущего макрорадикала на органические соединения на основе TEMPO. В этом случае полимерные цепи содержат TEMPO-концевые группы. Имеется лишь несколько примеров полимеризации фторированных акрилатов/метакрилатов таким методом. В 2012 году Barth и соавт. сообщили о полимеризации 1H,1H,2H,2H-тридекафтороктилметакрилата в массе [41]. Martinelli и др. получили серию амфифильных триблок-сополимеров на основе полистирола, модифицированного полиэтиленгликолем, полисилоксаном и перфторалкильными боковыми цепями [42]. В этом случае триблок-сополимеры были получены последовательным процессом NMP. Однако состав поверхности не следовал последовательному расположению различных блоков, как это наблюдалось при элементном анализе. Происходила миграция перфторалкильных боковых цепей к поверхности, что приводило к уменьшению поверхностной энергии блок-сополимеров.

Процесс ATRP основан на обратимом переносе электрона между радикалом роста и комплексом переходного металла. В этом случае в качестве инициатора используется алкилгалогенид, а в качестве катализатора выступает комплекс переходного металла. Имеются работы о синтезе фторированных гомополимеров, статистических сополимеров и блок-сополимеров с использованием процесса ATRP. Этот процесс также предлагает возможности для изготовления полимерных щеток, выращенных на подложке. Исследователи воспользовались этой возможностью, чтобы модифицировать различные поверхности, и назвали процесс полимеризации поверхностно-инициируемой ATRP (SI-ATRP).

В 2011 году He и соавт. сообщили об исследованиях гомополимеризации ТФЭМА в присутствии различных типов лигандов [43]. Другой группой исследователей был получен поли(пентафторфенилметакрилат) (ПФФМА). Durmaz и соавт. получил чередующегося сополимера, состоящего из перфтороктилэтилакрилата, MMA и ПСт. В начале гомополимеры были синтезированы отдельно с помощью процесса ATRP, далее их использовали в

качестве макромономеров в реакциях поликонденсации Сузуки с получением чередующегося сополимера [44].

Большая часть работ посвящена получению блок-сополимеров, в том числе амфифильных. В 2009 году Lee et al. получили амфифильный диблок-сополимер, состоящий из гидрофобного поли(1H,1H-дигидроперфтороктилметакрилат)а и гидрофильного ПЭО [45]. При самоорганизации в органических растворителях разных типов такой сополимер проявлял различную морфологию: в хлороформе - мицеллы с гидродинамическими радиусами в диапазоне 60–300 нм, в ДМФА – формировались, в метаноле -пластинчатая. Макроинициатор на основе ГФБМА также может использоваться в полимеризации метакрилата метилового эфира олиго(этиленгликоля) для получения амфифильного диблок-сополимера на основе ПЭО [46]. Полученный полимер оказался термочувствительным, в его водных растворах размер мицелл составлял 30–40 нм при комнатной температуре и 40–300 нм при 60°C. Далее такой раствор использовали для пропитки хлопчатобумажной ткани при комнатной температуре, после высыхания контактный угол смачивания составил 150°. Однако при погружении высушенной хлопчатобумажной ткани в горячий раствор сополимера, поверхность оказывалась достаточно гидрофильной. Группа исследователей продолжила работу в области фторсодержащих блок-сополимеров и сообщила о синтезе сополимера, состоящего из ПГФБМА и поли(глицидилметакрилата) (ПГМА). Для придания блоку ГМА гидрофильных свойств использовалась модификация путем раскрытия цикла эпоксидных групп в ПГМА [47]. Конечный сополимер самоорганизуются в воде, формируя полые микросферы со средним диаметром 50–80 нм. Peng и др. синтезировали серию блок-сополимеров ТБА и ФА/ФМА различного строения [48]. Реакция гидролиза превращала *трет.*бутильные группы в -COOH, делая сополимер амфифильным. Соплимеры также самоорганизовались в воде, формируя мицеллы с диаметром 20–45 нм в диаметре. Мицеллы с фторированным ядром давали сильный сигнал при МРТ-исследовании и были успешно использованы в качестве агента визуализации ¹⁹F МРТ. В дополнение к приведенным выше амфифильным диблок-сополимерам, получали также и неамфифильные. Например, сополимеры на основе ПСт и ПГФБМА [49]. Поскольку сополимер не содержит гидрофильного блока, авторы

изучали его самоорганизацию не в воде, а в смеси ТГФ/этилацетат. Фторированный блок нерастворим в этилацетате, и морфология сополимеров изменялась от мицелл (90–100 нм) к везикулам (150–200 нм) при постепенном увеличении его содержания в растворе. Сообщалось также об успешном использовании ATRP для получения триблок-фторполимера. Был предложен простой синтетический способ получения амфифильного сополимера ABC-типа: подготовка макроинициатора на основе ПЭО и последовательная ATRP полимеризация в его присутствии Ст, а затем и перфторгексилэтилметакрилата (ПФГМА). Важно отметить, что все полученные сополимеры имели контролируемую молекулярную массу и умеренно узкую дисперсность (1,31–1,47). Соплимер показал очень хорошую устойчивость к белкам из-за присутствия ПЭО-сегмента [50]. Rabnawaz и Liu получили сополимер, который одновременно сшивается и разрушается при облучении [51]. Амфифильный триблок терполимер поли(этиленоксид)-орто-нитробензил-поли[2-(перфтор-октил)этилметакрилат]-блок-поли(2-циннамоилоксиэтилметакрилат) получали последовательным ATRP с использованием ПЭО-ОНБ-Br в качестве макроинициатора. В этом случае блок орто-нитробензила фоторасщепляется, а 2-циннамоилоксиэтилметакрилат фотосшивается. Фторированный сегмент был включен для достижения супергидрофобности и олеофобности. При фотосшивании краевые углы H_2O и CH_2I_2 увеличились до 154° и 136° с 52° и 32° соответственно в мицеллярных пленках. Полимеры, несущие полиэдрические олигомерные силсесквиоксанные (POSS) фрагменты, важны, главным образом, из-за их превосходных свойств поверхности. Таким образом, ожидается улучшение поверхностных свойств POSS-содержащего фторированного полимера. Qiang и др. [52] применили ATRP для получения POSS-содержащего звездообразного ПММА-б-ПТФЭМА. В этом случае POSS-Cl использовали в качестве инициатора ATRP для приготовления звездообразного DBF, который демонстрировал сотовую морфологию, что приводило к превосходной гидрофобности (WCA 95° – 110°).

SET-LRP — это новый метод получения полимеров с функциональными концевыми группами и регулируемой молекулярной массой. Полимеризация катализируется $Cu(0)$ в виде медных проволок, порошка, наночастиц и т.д. Также

требуется присутствие азотсодержащих лигандов и полярных растворителей для стабилизации комплекса Cu(II). Было обнаружено, что SET-LRP гидрофильных и гидрофобных акрилатов успешно может быть осуществлена во фторированных растворителях, таких как 2,2,2-трифторэтанол (**ТФЭ**), 2,2,3,3-тетрафторпропанол (**ТФП**), поскольку растворители содержат как гидрофильный, так и гидрофобный фрагменты [⁵³, ⁵⁴]. Гидрофильный фрагмент отвечает за диспропорционирование Cu(I), а гидрофобный способствует растворению гидрофобных мономеров. Samanta и его коллеги сообщили о SET-LRP 1H,1H,2H,2H-перфтороктилакрилата (**ПФОА**), ГФБА, 1H,1H,5H-октафторпентилметакрилата (**ОФПМА**) и 1H,1H,5H-октафторпентилакрилата (**ОФПА**) с использованием ТФЭ в качестве растворителя [⁵⁵]. Полимеризацию фторированных акрилатов проводят при 25°C, тогда как метакрилаты полимеризуют при 50°C. В данном случае в качестве катализатора использовалась активированная гидразином проволока Cu(0), а в качестве лиганда – Me₆-TREN. Анализ ГПХ показал контролируемую молекулярную массу и узкую дисперсность во всех фторированных полимерах. «Тиолбромную» клик-реакцию проводили в концевой функциональности цепи, которую идентифицировали с помощью ¹H ЯМР и анализа MALDI-TOF MS. Та же группа сообщила о SET-LRP активированных фтормономеров, таких как 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилакрилат (**ГФИПА**) и 1,1,1,3,3,3-гексафторпропилметакрилат (**ГФИПМА**), с использованием Cu(0) проволока в качестве катализатора, Me₆-TREN в качестве лиганда и ТФЭ в качестве растворителя [⁵⁶]. В этом случае авторы успешно провели реакцию переэтерификации фторполимеров, содержащих активированные эфиры, с использованием двух мягких оснований 1,8-диазабициклоундек-7-ена (ДБУ) и 1,5,7-триазабицикло[4.4.0]дец-5. Было показано, что эта стратегия является важным инструментом для создания сложных макромолекулярных архитектур.

Процесс RITP (в англоязычной литературе *Reverse Iodine Transfer Polymerization* - полимеризация с обратимым переносом йода) — это новый метод RDRP, поскольку другие методы RDRP имеют определенные ограничения, такие как дорогие и окрашенные катализаторы (для RAFT и NMP), удаление катализатора (для ATRP) и так далее. Этот процесс также можно применять для полимеризации фторакрилатов и фторметакрилатов с хорошими результатами.

Bouilhas и коллеги [57] сообщили о RITP фтордецилакрилата (ФДА) в scCO_2 . Молекулярные массы хорошо контролировались для полимеризаций с целевыми молекулярными массами в диапазоне 10–100 кг/моль. Однако наблюдались широкие дисперсии ($P > 1,5$). Та же команда сообщила [58] о том, что RITP ФДА инициировала по ДАК в трифтортолуоле. Полимеризация происходила с очень высокой конверсией ($> 90\%$).

1.3. Самоорганизация амфифильных сополимеров

Самоорганизация низкомолекулярных амфифильных молекул в воде хорошо известна. Она существенно влияет на физико-химические свойства растворов поверхностно-активных веществ за счет образования надмолекулярных структур. Наибольший интерес представляют мицеллы – структуры, состоящие из сферического гидрофобного ядра, сольбилизованного гидрофильными остатками, формирующими «корону» [59]. Склонность поверхностно-активных веществ к ассоциации выше определенной концентрации (критическая концентрация мицеллообразования или ККМ) может быть объяснена природой молекул, которые состоят из одной или нескольких гидрофобных цепей, связанных с полярной или ионной концевой группой. Основная движущая сила самоорганизации обычно приписывается гидрофобному эффекту: энтропийно неблагоприятное упорядочение молекул воды вблизи углеводородных цепей смягчается ассоциацией и микрофазным разделением нерастворимых фрагментов с образованием гидрофобных доменов коллоидных размеров, сольбилизованных окружающими гидрофильными концевыми группами. Конечный размер мицелл является выражением оптимального термодинамического состояния, при котором сумма таких факторов, как растяжение цепи, межфазное натяжение и отталкивающие взаимодействия между полярными группами, сведена к минимуму. Хотя мицеллы сферической геометрии являются наиболее распространенными, другие морфологии, такие как стержни и ламели, также могут наблюдаться при различных концентрациях поверхностно-активного вещества выше ККМ (Рис. 4).

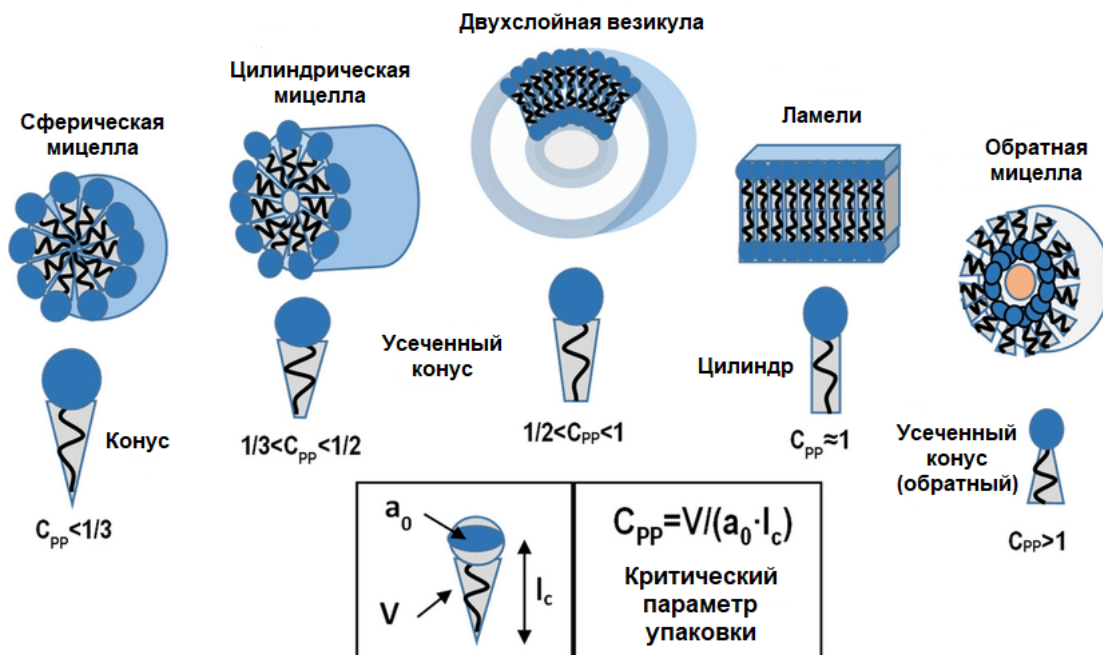


Рис. 4. Примеры возможных морфологий мицелл.

Аналогом мицеллообразования низкомолекулярных ПАВ является самосборка diblock-сополимеров в селективном растворителе. Выше критической концентрации сополимера нерастворимые блоки претерпевают микрофазное разделение, образуя набухшие или компактные ядра, окруженные расширенной оболочкой или короной растворимых блоков. Эти агрегаты структурно и феноменологически подобны сферическим ассоциатам поверхностно-активных веществ, и поэтому их обычно называют блок-сополимерными мицеллами. Однако следует отметить, что эти структуры обычно менее лабильны, чем их поверхностно-активные аналоги, с более медленной кинетикой обмена между связанными и несвязанными цепями. Они могут быть охарактеризованы с использованием широкого спектра методов, таких как эксклюзионная хроматография (SEC), статическое и динамическое рассеяние света (SLS и DLS), малоугловое рентгеновское рассеяние (SAXS), малоугловое рассеяние нейтронов (SANS), и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).

Были проведены всесторонние обзоры экспериментальных и теоретических исследований мицеллообразования блок-сополимеров. Большое число исследований посвящено водным растворам мицелл блок-сополимера (т.е.

системам, в которых селективным растворителем является вода). Поскольку они растворимы в воде, такие мицеллы имеют ряд потенциальных применений в таких областях, как фармакология, сельское хозяйство, экология и многих других.

Коммерческая доступность блок-сополимеров полипропиленоксида (ППО) и полиэтиленоксида (ПЭО) сделала их чрезвычайно привлекательными материалами для многочисленных теоретических и экспериментальных исследований. В водных растворах эти полимеры образуют агрегаты, в которых более гидрофобные блоки составляют ядро мицеллы, защищенное солюбилизированными блоками ППО/ПЭО.

Интересным классом водорастворимых блок-сополимеров являются блок-полиэлектролиты, в которых солюбилизированные корональные цепи содержат ионные фрагменты. Агрегаты этого типа сочетают микрофазовое разделение коллоидных блок-сополимеров со сложным поведением полиэлектролитов в водном растворе. Ионные блок-сополимеры становятся блок-полиэлектролитами при растворении в водной среде и могут содержать один из ряда различных ионных блоков, включая поли(4-винилпиридинийалкилгалогениды), поли(акрилаты металлов), поли(метакрилаты металлов) и сульфированный полистирол. Развитие этого направления началось с исследований Selb и Gallot, и их обзоры по ионным блок-сополимерам служат всесторонним обобщением результатов [60].

Коллоидное поведение блочных полиэлектролитов во многом определяется наличием отталкивающих электростатических взаимодействий между заряженными полимерными звеньями. Ионные силы отталкивания в короне оказывают сильное влияние на рост мицелл, позволяя модифицировать эти системы с помощью таких контролируемых факторов, как pH и добавление низкомолекулярных солей. Таким образом, ионная природа блочных полиэлектролитов делает их чрезвычайно универсальными материалами, хотя с научной точки зрения они довольно сложны. Например, электростатические взаимодействия между мицеллами в растворе могут привести к упорядочению, жидкокристаллическому поведению или гелеобразованию при достаточно высоких концентрациях. Такое формирование порядка проблематично для изучения коллоидного поведения, и обычно требуется работать при высоких

степенях разбавления, чтобы свести к минимуму межмицеллярные эффекты. Влияние электростатических сил на блочные полиэлектролиты и коллоиды иономеров в целом также оказалось интересным с теоретической точки зрения, и эти системы моделировались разными группами.

Амфифильные полимеры могут быть получены из мономеров, имеющих дифильную природу, например, из сложных эфиров аминокислот, модифицированных липидов, а также сополимеризацией мономеров, не обладающих ярко-выраженной дифильностью, но отличающихся по ГЛБ [61, 62]. Последний способ открывает широкие возможности для макромолекулярного дизайна. Создания материалов с заданными свойствами может быть осуществлено варьированием структуры (статистические, градиентные, привитые, сверхразветвленные, блок-сополимеры) и состава (природа и соотношение сомономеров).

В качестве гидрофобного фрагмента амфифильных сополимеров особый интерес представляют фторсодержащие мономерные звенья. Фторированные полимеры являются привлекательными из-за ряда свойств, обусловленных сильной электроотрицательностью атома фтора и его прочным связыванием с атомом углерода. Благодаря преимуществам перед гидрированными аналогами, фторполимеры обладают большим потенциалом для применения в различных областях науки и промышленности. Действительно, они обладают высокой термической и химической стойкостью, стойкостью к старению и атмосферным воздействиям, отличной инертностью к растворителям и низкой поверхностной энергией (масло- и водоотталкивающие свойства), поэтому их можно применять для получения самоочищающихся покрытий [18, 63, 64]. Фторполимеры обладают низкими показателями преломления, низкими диэлектрическими постоянными и малой горючестью, что позволяет использовать их в оптике и электронике [65]. Более того, благодаря своей биосовместимости фторполимеры подходят для медицинского применения [66, 67]. На основе полифтор(мет)акрилатов и их сополимеров могут быть получены супергидрофобные поверхности, в свою очередь амфифильные сополимеры, которые обладают способностью к самоорганизации, являются перспективными веществами для использования в качестве эмульгаторов, модификаторов реологии [68, 69, 70, 71, 72, 73].

1.3.1 Самоорганизация сополимеров на основе полифтор(мет)акрилатов

Большее внимание исследователей было уделено самоорганизации блок-сополимеров (БС) в растворах, где в определенных условиях БС могут образовывать сложные надмолекулярные структуры, например, такие как сферы, цилиндры, двухслойные пластины и везикулы (полимерсомы), и это лишь некоторые из них. Морфология самоорганизующихся структур зависит в основном от молекулярных и структурных характеристик полимера: состава строительных блоков, количества и длины блоков, последовательности блоков, взаимодействия между блоками, взаимодействия блоков с растворителем, архитектуры сополимера в целом.

На морфологию также существенно влияют условия самоорганизации: выбор метода сборки и смесь растворителей, внешние воздействия (например, pH, ионная сила, температура, световое облучение и т. д.) или другие характеристики полимера (такие как кристалличность, донорно-акцепторные взаимодействия, H-связи и др.). Однако, полученные структуры часто оказываются кинетически затруднены из-за неспособности системы достичь термодинамического равновесия. Это означает, что один и тот же полимер может потенциально давать различные (мета)стабильные морфологии различной топологической сложности в зависимости от пути организации. Введение фторированных сегментов в блок-сополимеры придает конечным надмолекулярным структурам дополнительные свойства и часто существенно модифицирует процесс самосборки из-за особого поведения фторированных групп. Эта необычная группа сополимеров обладает оригинальным способом самоорганизации из-за несовместимости фторсодержащих блоков с нефторированными сегментами, что способствует сильному фазовому расслоению. В результате поведение амфифильных фторированных блок-сополимеров остается трудным для объяснения из-за тенденции богатых фтором фрагментов отделяться как от гидрофильных, так и от липофильных сегментов, что затем приводит к множеству возможных морфологий. По этой причине самоорганизация БС на основе поли(фтор(мет)акрилат)ов является относительно недостаточно изученной по сравнению с их полностью гидрированными аналогами. Данное направление исследований вызвало

большой интерес в начале века. Особенно изучение трифильных сополимеров (амфифильных сополимеров, состоящих из гидрофильного сегмента и двух гидрофобных, но взаимно несовместимых сегментов, вызывающих локальное микрофазовое разделение). Такие БС обладают исключительной способностью образовывать многослойные мицеллы с гидрофобными, фторофильными и гидрофильными разделенными доменами. Эти необычные морфологии, способствующие независимому поглощению и высвобождению различных (и потенциально несовместимых) соединений, считаются многообещающими для систем доставки лекарственных средств и стратегии их контролируемого высвобождения.

Рассмотрим самоорганизацию блок-сополимеров на основе фторированных (мет)акрилатов различного строения, классифицируя информацию по группам фторированных (мет)акрилатов в порядке увеличения числа атомов фтора в них (Рис. 5).

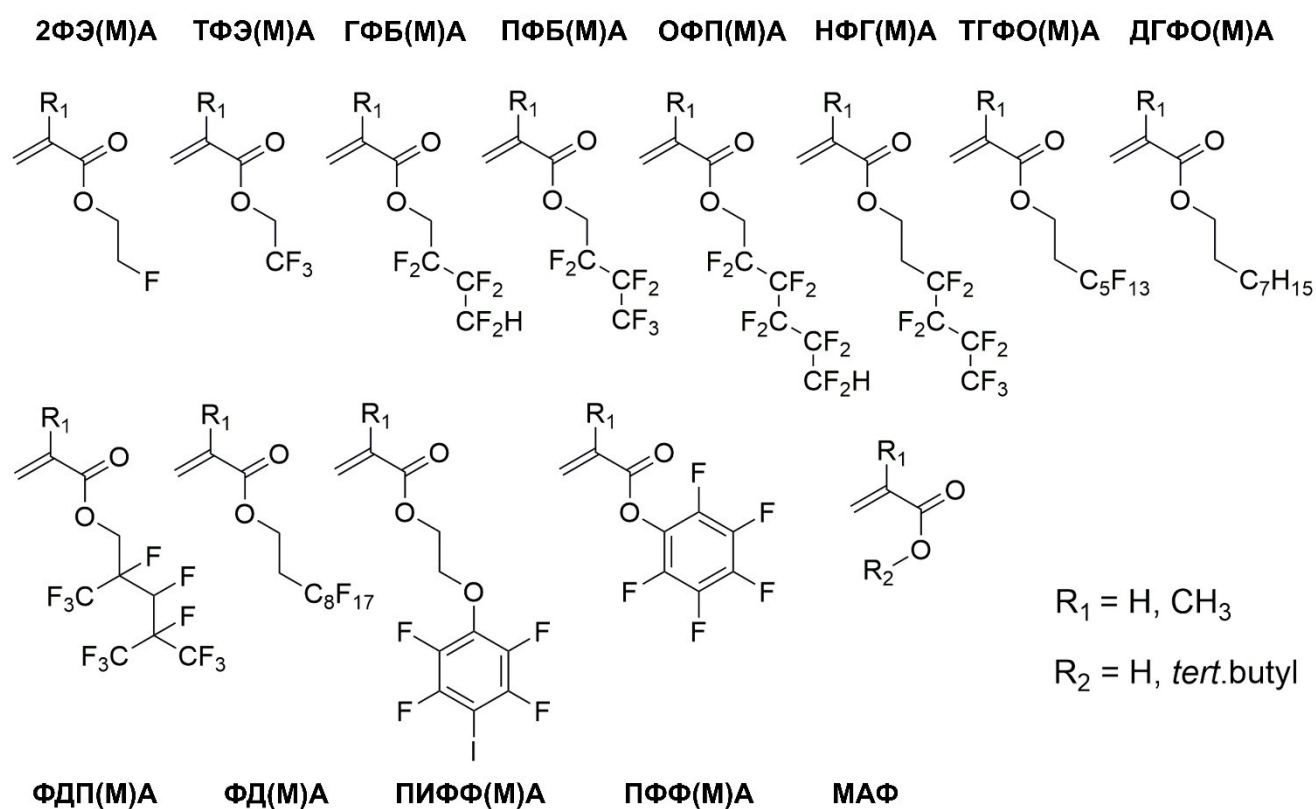


Рис. 5. Фторированные мономеры,
использованные в синтезе амфифильных сополимеров [74].

Следует иметь в виду, что поли(фтор(мет)акрилаты) могут быть аморфными или кристаллическими в зависимости от длины их фторалкильных боковых цепей, эта характеристика может влиять на самоорганизацию (например, полифторалкилакрилаты, несущие перфторированные боковые цепи длиннее 6 атомов углерода, обычно являются жидкокристаллическими (LC) и очень гидрофобными).

Кроме строения сополимера, как было указано выше, на морфологию образующихся структур оказывает влияние и способ получения. В целом, можно выделить 7 методов получения организованных структур:

1. Соплимер постепенно добавляется к растворителю совместимому с одним из блоков при постоянном перемешивании.
2. Соплимер растворяется в хорошем растворителе и добавляется в растворитель, совместимый с одним из блоков при постоянном перемешивании.
3. Соплимер растворяется в хорошем растворителе и затем вводится в селективный растворитель. Хороший растворитель затем удаляется испарением (при пониженном или атмосферном давлении).
4. Соплимер растворяется в хорошем растворителе и затем вводится в селективный растворитель. Хороший растворитель удаляется диализом.
5. Добавление селективного растворителя к раствору сополимера в хорошем растворителе и удаление хорошего растворителя испарением или дистилляцией.
6. Добавление селективного растворителя к раствору сополимера в хорошем растворителе и удаление хорошего растворителя диализом.
7. Диализ раствора полимера в хорошем растворителе против селективного растворителя.

Поскольку выбор метода формирования организованных структур в растворе не является целью данной работы, далее обратим бóльшее внимание на состав изученных сополимеров, способы их синтеза и разнообразие возможных морфологий.

2-фторэтилметакрилат (ФЭМА)

В 2011 году He и соавт. [75] описали самоорганизацию линейных терполимеров ПБМА-б-ПММА-б-ПФЭМА, синтезированных с помощью последовательной ОПЦ полимеризации. Самоорганизация проводилась методом 2, что приводило к четко определенным и однородным сферическим агрегатам. Отсутствие других статей, посвященных самоорганизации ФЭМА-содержащих БС, вероятно, связано с незначительным влиянием одного атома фтора на конечную морфологию.

2,2,2-трифторэтил(мет)акрилат (ТФЭ(М)А)

Блок-сополимеры. В 2012 году группа ученых под руководством Whittaker [76, 77] сообщила о влиянии растворителя на самоорганизацию сополимеров ПАК-б-П(нБА-со-ТФЭА), полученных последовательной ATRP полимеризацией. Триблок-сополимеры сначала растворяли в ацетоне или ДМФА и анализировали с помощью просвечивающей электронной микроскопии. В чистом ДМФА наблюдались крупные агрегаты, тогда как в ацетоне образовывались цилиндрические структуры, что согласуется с прогнозами, основанными на соответствующих параметрах взаимодействия полимер-растворитель. При добавлении воды обе системы образовывали цилиндрические мицеллы.

Позднее, Li и соавт. [30] описали самоорганизацию диблок-сополимера ПММА-б-ПТФЭМА, синтезированного при помощи ОПЦ полимеризации. Морфология была относительно плохо установлена, т.к. происходило образование крупных агрегатов (> 1 мкм), поскольку в качестве структурирующего растворителя была использована вода (плохой растворитель для обоих блоков).

В том же году Muraro et al. [78] также использовали ОПЦ полимеризацию для синтеза блок-сополимеров ПОЭГМА-б-ПТФЭА (ОЭГМА = метакрилат олигоэтиленгликоля). Соплимеры образовывали четко определенные сферические частицы размером менее 100 нм. С целью получения чувствительных сополимеров, Zhang и Zhu [79] синтезировали полимерные везикулы, чувствительные к CO_2 и O_2 , состоящие из блока гидрофильного полиэтиленгликоля, ПДМАЭМА (поли(2-диэтиламино)-этилметакрилата), реагирующего на CO_2 , чувствительный к O_2 блок ПТФЭМА. Триблоксополимер

ПЭГ-*b*-ПДАЭМА-*b*-ПТФЭМА был синтезирован с помощью ATRP в 2 этапа из полимерного ОПЦ агента на основе ПЭГ. В воде сополимер самоорганизовался в небольшие везикулы с использованием метода 4. При обработке CO₂ везикулярная морфология трансформировалась в объекты меньшего размера, чтобы компенсировать увеличивающуюся межфазную свободную энергию. При обработке O₂ морфология везикул сохранялась, но увеличивался их объем. Это явление авторы связывают с межмолекулярным взаимодействием O₂ и ПТФЭМА, которое несколько увеличивает растворимость в воде фторированного гидрофобного блока.

Градиентные, привитые и сверхразветвленные сополимеры. Помимо блок-сополимеров также изучались другие архитектуры, такие как градиентные или привитые сополимеры. Chen et al. [80] рассмотрели самоорганизацию градиентных сополимеров ПАК-град-ПТФЭМА, полученных при помощи ОПЦ-полимеризации, в различных смесях растворителей. Сополимеры самоорганизовались в селективных растворителях с образованием мицелл различной морфологии (сферические, цилиндрические, везикулы и др.) и оказались способны переходить друг в друга при изменении состава раствора. Xu et al. [81] исследовали самоорганизацию привитого сополимер ПНБ-*г*рафт-ПТФЭМА (ПНБ – полинорборнен) и получили частицы диаметром ~ 10 нм, что соответствует размерам одиночной цепи. Когда отношение L/D постепенно увеличивалось (L – длина основной цепи, а D — длина боковой цепи), морфология менялась и переходила от удлинённых к сферическим частицам диаметром ~ 25 нм, что свидетельствует о частичном свертывании остова. Wooley et al. [82] синтезировали сверхразветвленные звездообразные амфифильные фторированные полимеры на основе ТФЭМА со структурой ядро-оболочка, которые организовывались в мицеллы размером 20 нм.

2,2,3,4,4,4-гексафторбутил(мет)акрилат (ГФБ(М)А)

Блок-сополимеры. Диблок-сополимеры на основе ГФБМА изучены гораздо меньше, чем триблок-сополимеры. В 2014 году Feng [83, 84] и его коллеги исследовали мицеллы, полученные из линейного CO₂-чувствительного триблок-сополимера. Такой сополимер состоял из блока ПГФБМА, гидрофильного

полиэтиленоксида (ПЭО) и блока ПДМАЭМА, чувствительного к CO_2 . Мицеллы формировались путем диализа и представляли собой сферы с небольшим расслоением фаз в ядре. Однако после обработки CO_2 в агрегатах обнаруживались четко обособленные микродомены с различной фазово-сегрегационной морфологией (в авторской терминологии - «гамбургеры», «обратные гамбургеры», «клеверы», «футбольный мяч» и более сложные структуры). Морфологические переходы были полностью обратимы и могли «включаться» и «выключаться» обработкой CO_2 и N_2 путем простого протонирования и депротонирования третичных аминогрупп. Когда самоорганизация проводилась другим методом (постепенное добавление блок-сополимера к растворителю, селективному одному из блоков), формировались червеобразные мицеллы. Они наблюдались при содержании этанола от 0 до 50% в бинарной смеси вода/этанол. Авторы также показали, что более высокие концентрации полимера благоприятствуют образованию червеобразных мицелл, в то время как длина блока ПДМАЭМА практически не оказывает влияния.

Привитые сополимеры. Привитые сополимеры были вторым классом макромолекулярных архитектур, преимущественно исследованных для ГФБМА. Xiong и др. [85] описали синтез, самоорганизацию и инкапсуляцию с участием ряда амфифильных привитых сополимеров ПГФБМА-*графт*-СПЭГ, синтезированных обычной радикальной полимеризацией основной цепи ПГФБМА и боковых цепей ПЭГ (СПЭГ был синтезирован путем взаимодействия метоксиполи(этиленгликоля) с п-хлорметилстиролом). Самоорганизация с использованием метода 1 привела к образованию сферических структур, которые превратились в червеобразные и везикулоподобные при добавлении бычьего сывороточного альбумина. Позже, в 2016 году, группа Pang [86] получила термочувствительный блок-сополимер ПГФБМА-*б*-(ПГМА-*графт*-ПНИПАМ) с использованием ATRP и катализируемой медью реакции сочетания азид-алкинового циклоприсоединения (НИПАМ – N-изопропилакриламид и ГМА – глицидилметакрилат). Изображения ПЭМ показали стабильные сферические наночастицы диаметром 30–40 нм при 20°C. Более крупные и частицы неправильной формы образовывались при более высоких температурах (40–60 °C) за счет фазового перехода термочувствительных сегментов ПНИПАМ.

2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутил(мет)акрилат/перфторбутил(мет)акрилат (ПФБ(М)А)

В 2011 году группа Laschewsky [34] исследовала самоорганизацию амфифильных триблок-сополимеров, состоящих из гидрофильного олигоэтиленгликольакрилата (ОЭГА), липофильного БзА (бензилакрилата) и фторофильного ПФБА, синтезированных путем последовательной ОПЦ полимеризации. Полученные структуры имели сегрегированными доменами и напоминали «футбольный мяч» или «желудь». Исследования влияния состава сополимера показало, что морфология зависит от длины отдельных блоков, а также от последовательности блоков. Фторированные и углеводородные соединения с низкой молекулярной массой могут быть селективно солюбилизированы в соответствующих фторофильных и липофильных доменах полученных агрегатов.

Впоследствии Zhou et al. [49] сообщили о синтезе и организации БС ПСт-б-ППФБА, полученных последовательной ATRP. При увеличении содержания этилацетата в смеси растворителей морфология изменялась от сфер к везикулам. Singha и его коллеги [68] сообщили о синтезе методом ОПЦ полимеризации диблок-сополимера ППЭГМА-б-ППФБА и самоорганизации в воде с использованием метода 1, что привело к образованию сферических мицелл. БС также успешно использовался в качестве поверхностно-активного вещества и макро-ОПЦ-агента для миниэмульсионной полимеризации стирола. Те же авторы синтезировали диблок-сополимеры ПММА-б-ППФБА, которые самоорганизовались по методу 2 в бинарных смесях метилэтилкетон : тетрагидрофуран (МЭК:ТГФ) [32]. Морфология, зависящая от объемных соотношений ТГФ:МЭК, представляет собой мицеллы, черви и нанотрубки. В другой работе Luo и его коллеги использовали ПДМС-б-ПММА-б-ППФБМА для стабилизации наночастиц золота (ДМС – диметилсилоксан [87]. Они же сообщили о самоорганизации амфифильных градиентных сополимеров П(АК-град-ПФБМА) в смесях ТГФ/Н₂О ($16 \leq \text{H}_2\text{O} (\%) \leq 84$), образующих в основном нечеткую морфологию, содержащих несколько необычных морфологий, таких как кубы или круги [88].

2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил(мет)акрилат (ОФП(М)А)

Группа Ni [⁸⁹] впервые исследовала самоорганизацию сополимеров, содержащих ПОФПМА. В 2007 году они впервые осуществили синтез (путем оксианион-инициируемой полимеризации) и самоорганизацию фторированных сверхразветвленных сополимеров, состоящих из ядер поли[3-этил-3-(гидроксиметил)оксетана], ПДМАЭМ (ДМАЭМ – (2-диметиламино)этилметакрилат) и ПОФПМА в качестве ответвлений. В кислом водном растворе сополимеры самоорганизуются в многокамерные мицеллы. В случае использования бинарной смеси ДМФА:H₂O, сополимер с коротким блоком ПДМАЭМА самоорганизуется в хорошо диспергированные многокамерные мицеллы, в то время как сополимер с вдвое более длинным ПДМАЭМА образует нитевидные структуры. Позже та же группа работала над более определенной архитектурой блок-сополимеров [⁹⁰]. Используя ту же процедуру синтеза, они получили амфифильный пентаблок-сополимер ПОФПМА-*b*-ПЭО-*b*-ППО-*b*-ПЭО-*b*-ПОФПМА. Самоорганизация привела к образованию многокамерных мицелл или везикул, в зависимости от длины фторированного блока. Также аналогичным методом был синтезирован и исследован БС ПЭГ-*b*-ПДМАЭМ-*b*-ПОФПМА [⁹¹]. В основном наблюдались сферические структуры, переход от сферической к стержневой морфологии наблюдался при уменьшении длины блоков ПЭГ и ПДМАЭМ. В другой работе эта же группа ученых изучила и сравнила самоорганизацию триблок-сополимеров ПИБ-*b*-ПДМАЭМ-*b*-ПОФПМА (ПИБ – полиизобутилен) и ПСт-*b*-ПДМАЭМ-*b*-ПОФПМА [⁹²]. Исследование показало, что гибкий блок ПИБ сильно влияет на структуру агрегатов, которые меняются от сферических многокомпонентных мицелл до волокнообразных агрегатов, нанотрубок и, наконец, стержнеобразных агрегатов при увеличении концентрации полимера. И наоборот, жесткая система на основе полистирола самоорганизовывалась в сэндвичевые структуры, наночастицы, подобные цветку. Zhuang изучал самоорганизацию, в англоязычной литературе *miktoarm*, БС блок-сополимеров на основе ПОФПМА [⁹³, ⁹⁴]. БС с более длинным блоком ПОФПМА образовывали множество наноструктур, начиная от простых и пятнистых сферических мицелл и заканчивая везикулами. Также наблюдались и другие морфологии. Аналогичные триблок-сополимеры на основе ПЭГ, ПЛА и

ПОФПМА могут применяться в качестве контрастного вещества для ультразвуковых исследований [95].

3,3,4,4,5,5,6,6,6-нонафторгексилметакрилат (НФГМА)

В литературе приводятся лишь незначительные данные о сополимерах на основе НФГМА. В 2004 г. Matsuoka впервые сообщил о синтезе и самоорганизации амфифильных БС ПNaMA-*b*-ПНФГМА (NaMA – метакрилат натрия), синтезированных с помощью анионной полимеризации [96]. БС образовывали мицеллы в водном растворе, более крупные, чем их нефторированные аналоги. Фторофильность БС синтезе и самоорганизации амфифильных БС ПNaMA-*b*-ПНФГМА была также продемонстрирована авторами путем селективной солубилизации фторированными низкомолекулярными соединениями (декафторбифенил и 2,6-диметилнафталин). Позже Wang описал самоорганизацию терполимеров ПЭГ-*b*-ПКЛ-*г*рафт-ПНФГМА, синтезированных полимеризацией с раскрытием кольца и ATRP (ПКЛ – поли(ϵ -капролактон)) [97]. Из-за несовместимости ПКЛ и ПНФГМА были сформированы хорошо разделенные частицы Януса. Эти результаты еще раз продемонстрировали, что архитектура каждого гидрофобного сегмента может играть значительную роль в формировании специфических разделенных структур.

1Н, 1Н, 2Н, 2Н-перфтороктилметакрилат (ТГФОМА)

В 2003 г. Hussain описал свойства триблок-сополимеров, синтезированных методом ATRP, содержащих ПЭО в качестве гидрофильного блока и ПТГФОМА в качестве гидрофобного блока [98]. Методом динамического светорассеяния было показано наличие в водном растворе различных типов агрегатов, включая одиночные цепи, мицеллы и крупные кластеры. Затем в 2004 г. Hwang сообщил о синтезе методом ATRP диблок- и статистических сополимеров ОЭГМА и ТГФОМА и их самоорганизации в воде и хлороформе [99]. В воде образуются сферические мицеллы, а в хлороформе – смесь червеобразных мицелл и крупных агрегатов в зависимости от длины блоков. В 2016 г. Sawamoto сообщил о многолучевых самосворачивающихся сополимерах, полученных в результате термочувствительной внутримолекулярной самоорганизации статистических

сополимеров ПЭГ-метакрилата и ТГФОМА в воде, ДМФА и 2Н,3Н-перфторпентане [100]. Авторы показали, что замена полиэтиленгликоля на трегалозу приводит к увеличению разницы полярности с фторированным гидрофобным фрагментом и изменению состояния полимера в воде. Последний показал свою эффективность при инкапсулировании новалурона, фторированного агрохимиката. Присутствие агрохимиката оказывало существенное влияние на самоорганизацию полимеров, взаимодействие введенного соединения со фтором изменяет поведение внутримолекулярной самоорганизации и межмолекулярной ассоциации полимеров, что приводит к образованию наночастиц четкой структуры [101].

1Н,1Н-перфтороктилметакрилат (ДГФОМА)

О синтезе и самоорганизации сополимеров ДГФОМА сообщалось исключительно Lee et al. [102]. Они синтезировали БС гидрофильного ПЭО и гидрофобного ПДГФОМА с помощью ATRP. При прямом растворении БС в хлороформе образуются хорошо упорядоченные сферические частицы со средним диаметром 12–26 нм.

Додекафторгептилметакрилат (ДФГМА)

Хи и Liu впервые исследовали БС ПАК-б-ПДФГМА, синтезированные с помощью ОПЦ полимеризации. Амфифильные сополимеры самоорганизовались при использовании метода б с МЭК в качестве хорошего растворителя и бинарными смесями вода:метанол в качестве селективного растворителя [103]. МЭК и метанол удаляли диализом. ПЭМ выявила различную морфологию: сферы, палочки и везикулы, в зависимости от исходной доли воды в бинарных смесях вода/метанол. Добавление фторированных гидрофобных гомополимеров превращало сферы, палочки и везикулы в крупные сферы. Dong изучал БС ПММА-б-ПДФГМА, синтезированных с помощью ATRP [104]. Самоорганизация изучалась в следующих растворителях: хлороформ, ТГФ и трифтортолуоле (ТФТ). В хлороформе наблюдались частицы гребенчатой формы. В ТГФ формировались сферические частицы с темными фторированными центрами и более светлыми гидрированными краями. В ТФТ агрегаты просто состояли из

гомогенных мономеров из-за хорошей растворимости как ПММА, так и ПДФГМА. Мультиблок-сополимеры также исследовались Tuo et al. Они синтезировали полиуретан на основе тетрафенилэтана (ТФПУ) в качестве макроинициатора для радикальной полимеризации ДФГМА, который самоорганизовался в различные наноструктуры в процессе полимеризации [105]. Несовместимость ДФГМА и ТФПУ привела к значительному снижению растворимости ТФПУ в ДМФ при добавлении мономера ДФГМА и привела к образованию многоядерных частиц, которые превращались в дисковые структуры, а мельчайшие частицы образовали нановолокна.

1Н, 1Н, 2Н, 2Н-перфтордецил(мет)акрилат (ФД(М)А)

Сополимеры на основе ФД(М)А являются наиболее изученными фторсодержащими поли(мет)акрилатами, что связано с их высокой фторофильностью, которая может привести к необычной морфологии, а также к образованию кристаллических цилиндрических мицелл из-за наличия боковых цепей $-C_8F_{17}$ и их жидкокристаллических свойств. Первая работа, посвященная самоорганизации сополимеров на основе ФД(М)А была проведена в 2000 г. Imae et al. Они исследовали БС ПММА-б-ПФДМА и ПТБМА-б-ПФДМА (ТБМА – *трет.*бутилметакрилат) в ацетонитриле и хлороформе, где формировались сферические агрегаты [106]. Позже группа Laschewsky провела ОПЦ-полимеризацию бутилакрилата или 2-этилгексилакрилата (ЭГА) и ФДМА с использованием макромолекулярного агента переноса цепи на основе ПЭО. Полученные линейные амфифильные диблок- и триблок-сополимеры самоорганизовались по методу 5 при комнатной температуре и при 70 °C [107]. В обоих случаях полимеры формировали мицеллярные агрегаты, стабильные в течение длительного периода времени. Однако фторированные нанодомены в ядрах мицелл не наблюдались, возможно, из-за их размера. Позже те же авторы осуществили синтез и изучили самоорганизацию в воде тройного БС ПЭГА-б-ПОЭГА-б-ПФДА с использованием метода 5 [108]. Наблюдали формирование многокамерных мицелл из-за несовместимости гидрофобных блоков ПОЭГА и ПФДА. В 2010 году исследовали самоорганизацию ряда БС ПОЭГА-б-ПФДА, ПОЭГА-б-ПБА-б-ПФДА и ПЭГА-б-ПОЭГА-б-ПФДА в воде. Для этого диблок-

сополимера наблюдались только сферические агрегаты без разделения фаз, для триблок-сополимеров были идентифицированы такие морфологии как двойная мицелла и более крупные структуры «футбольный мяч».

Триблок-сополимеры были также исследованы Gao et al. на примере ПАК-б-ПЦОЭМА-б-ПФДМА и ПТБА-б-ПЦОЭМА-б-ПФДМА (ЦОЭМА – 2-циннамоил-оксиэтилметакрилат [109]. Все сополимеры образовывали цилиндрические мицеллы. при комнатной температуре в различных бинарных смесях ТФТ/спирт. Единственным исключением был триблок-сополимер с самой низкой массовой долей ПФДМА и самой высокой массовой долей растворимого блока, который образовывал смесь цилиндрических и сферических мицелл. Все мицеллы имели ядро из ПФДМА, оболочку из ПЦОЭМА и корону из ПАК или ПТБА. ПЭМ-изображения показали, что цепи ПФДМА в ядре почти полностью растянуты, а цепи ПЦОЭМА в цилиндрических мицеллах сжаты в радиальном направлении. Manners and co. синтезировали жидкокристаллические диблок-сополимеры П2ВП-б-ПФДМА (2ВП – 2-винилпиридин) последовательной анионной полимеризацией. Сначала им удалось получить цилиндрические мицеллы с относительно широким распределением по длине. Однако используя фрагментацию с помощью обработки ультразвуком с последующим отжигом, авторы смогли получить моодисперсные цилиндрические мицеллы с контролируемой длиной. Широкое распределение по длине, вероятно, вызванное низким энергетическим барьером зародышеобразования и быстрым процессом роста, позже было устранено путем добавления небольших молекул к раствору подобных блок-сополимеров, вызывая надмолекулярные взаимодействия [110]. Эти взаимодействия привели к формированию иерархических наноструктур с точным контролем их размера с помощью стратегии трехэтапной сборки. Наблюдаемая морфология представляла собой линейные, разветвленные, сегментированные, волосовидные пластинчатые и звездообразные наноструктуры.

Перфторалкилэтилметилакрилат (ФЭМА)

На сегодняшний день только в одной статье сообщалось о самоорганизации сополимеров на основе ПФЭМА. Li и др. получили диблок-сополимеры П(ММА-

со-МАК)-б-ПФЭМА с помощью ОПЦ полимеризации [111]. В воде такие сополимеры формировали сферы и червеобразные структуры, которые переходили в структуры в форме гвоздей, при увеличении содержания воды с 10 до 80 об.%. Этот морфологический переход при добавлении воды был объяснен увеличением межфазного натяжения между ядрообразующим блоком и растворителем.

1.3.2. Самоорганизация амфифильных сополимеров в монослоях Ленгмюра

Как было показано выше, амфифильные сополимеры на основе фтор(мет)акрилатов интересны благодаря их способности к самоорганизации. Как и низкомолекулярные ПАВ, такие полимеры способны образовывать мономолекулярные слои (или монослои Ленгмюра). Мощным инструментом для анализа возможностей образования надмолекулярных структур является метод весов Ленгмюра.

По аналогии с обычными веществами мономолекулярные пленки можно разделить на газообразные, жидкие и твердые (Рис. 6) [112].

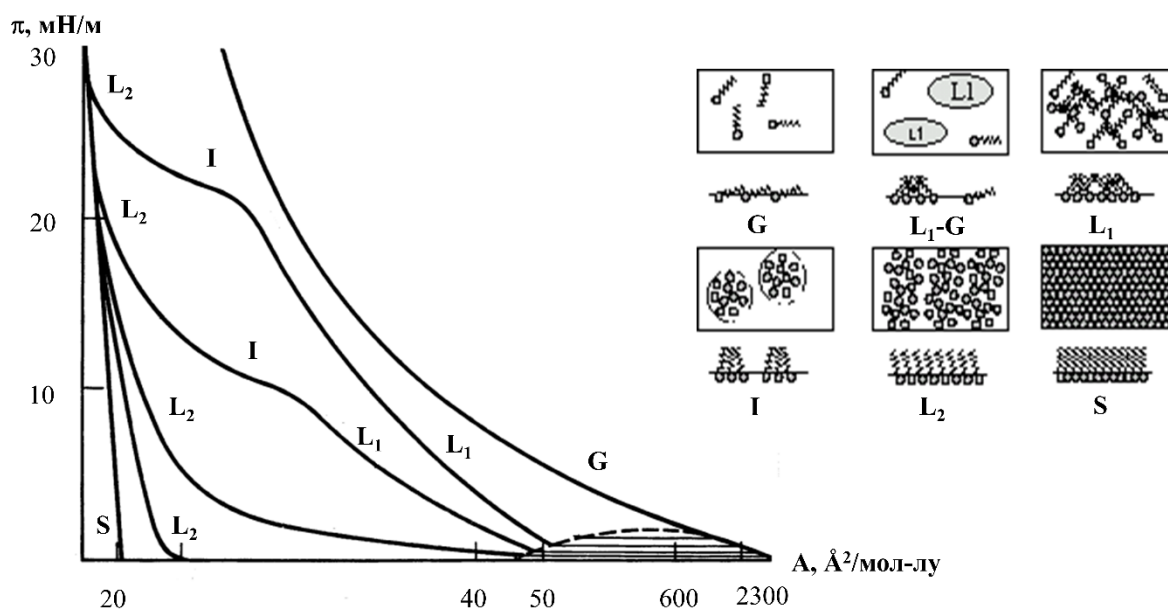


Рис. 6. Схема состояния монослоев низкомолекулярных ПАВ.

Газообразные пленки (G). Пленка может неограниченно расширяться, не претерпевая фазовых изменений. Площадь, приходящаяся на одну молекулу, велика по сравнению с фактической площадью молекулы.

Жидкие пленки (L). Существование таких пленок связано с коллективным взаимодействием между молекулами. Степень этого взаимодействия может быть различной. При экстраполяции на нулевое поверхностное давление полученная площадь оказывается в несколько раз больше, чем площадь соответствующего сечения молекул. Это указывает на рыхлость и неупорядоченность структуры этих пленок.

- Растянутые жидкие пленки (L_1). При низких давлениях L_1 -пленки совершают характерный переход первого рода в газообразное состояние. Сжатие этих пленок приводит к довольно быстрому переходу в область высокой сжимаемости (I), называемой промежуточной.
- Конденсированные жидкие пленки (L_2). При сжатии пленки промежуточного типа наблюдается область постепенного перехода к линейной зависимости π/A с относительно низкой сжимаемостью. Пленки, находящиеся в этой области, называются конденсированными жидкими пленками.

Твердые пленки (S). Сжимаемость таких пленок мала и близка к сжимаемости твердого вещества, что указывает на плотную упаковку. При низких давлениях S-пленки иногда могут переходить в L_2 -пленки.

Сложность поведения монослоев обусловлена тем, что все образующие пленку молекулы содержат полярную и неполярную часть. Полярные концы молекул сильно взаимодействуют с водной подложкой и могут структурироваться водородными связями, ионной атмосферой и т.п., тогда как неполярные части взаимодействуют только друг с другом, причем иначе.

Фазовые состояния монослоев высокомолекулярных соединений остаются менее изученными. Применительно к таким соединениям приведенная выше классификация по состояниям может быть не всегда корректна. Классическими объектами для изучения состояний монослоев низкомолекулярных веществ являются алифатические кислоты и спирты. Изменяя длину алифатической цепи в этих соединениях, можно достичь всех состояний монослоя в диапазоне от газообразного до твердого. Из этого следует, что длина углеводородной цепи является фундаментальной характеристикой, определяющей свойства монослоев алифатических кислот и спиртов. Такая фундаментальная характеристика полимеров как молекулярная масса практически не влияет на

состояние полимерных монослоев. Различия в поведении полимеров с низкой и высокой степенью полимеризации во многом связано с влиянием концевых групп молекул, которые изменяют их полярность и способность растекаться или растворяться в субфазе. Естественно, такое влияние более существенно в случае коротких цепей. Поэтому сравнение свойств монослоев высокомолекулярных соединений справедливо только в рамках специально отобранных групп полимеров [113].

Присутствие заместителей в каждом мономерном звене (мет)акриловых гомополимеров создает определенные трудности в образовании высокоорганизованных монослоев. Один из способов решения этой проблемы включает введение гидрофильного спейсера, который разделяет боковые и основные цепи. Другая процедура, приводящая к повышению стабильности полимерных монослоев, включает включение гидрофильного спейсера в основную цепь. Для этой цели используется, например, такая процедура, как гидролиз поли(н-бутилакрилата) в различной степени [114]. Кроме того, наличие полярных групп позволяет регулировать структуру монослоя путем изменения pH и введения электролита в субфазу.

Наиболее изученным является формирование монослоев разнообразных амфифильных блок-сополимеров. Поскольку большее влияние на самоорганизацию имеет строение гидрофильного фрагмента, рассмотрим только те работы, где в качестве гидрофильного блока, как и в нашем исследовании, используется ПАК или блоки, состоящие из азотсодержащих мономеров.

В работах Y. Wang и др. было исследовано агрегационное поведение амфифильных блок-сополимеров ПнБА-б-ПАК на границе раздела фаз вода/воздух и морфология пленок Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) методом АСМ [115]. Рассмотрено влияние pH субфазы, температуры и ионной силы. Показано, что явления гистерезиса монослоев ПнБА-б-ПАК в кислых и нейтральных средах сходны, в то время как изотермы сжатия-растекания в щелочных условиях практически перекрываются. ЛБ-пленки ПнБА-б-ПАК, перенесенные из кислой субфазы, представляют собой изолированные круглые мицеллы с большим размером, в то время как пленки, сформированные из щелочной субфазы - конденсированные мицеллы с небольшим размером. С ростом температуры

субфазы блоки ПнБА на поверхности воды собираются в большие ядра из-за более высокой молекулярной подвижности. Кроме того, впервые наблюдаются кольцеобразные наноструктуры в ЛБ-пленках блок-сополимеров, полученных из щелочной субфазы со средней ионной силой.

Currie и соавторы изучали влияние рН на изотермы поверхностного давления ПСт-б-ПАК [116]. При низком рН, то есть когда блоки ПАК являются нейтральными, на изотермах наблюдалось плато поверхностного давления, которое обычно является признаком перехода первого порядка. Авторы связывают его с переходом от структуры «гриба» к «щетке», ссылаясь на аналогичное плато, наблюдаемое для монослоев ПСт-б-ПЭО.

Guennouni и др. представили исследование поверхностного поведения монослоев ПСт-б-ПАК на границе раздела фаз воздух/вода при рН=2 [117]. В таких условиях блоки ПАК являются нейтральными. В качестве распределяющего растворителя использовали N,N-диметилформамида. π/A -изотермы показали наличие обратимого плато в течение нескольких циклов сжатия/растяжения. Ширина такого плато увеличивается при увеличении температуры, что противоположно тому, что классически наблюдается в случае перехода первого порядка. Также показано образование поверхностных агрегатов, индуцированных молекулами ДМФА на поверхности, которые остаются адсорбированными в ядре ПСт агрегатов. При сжатии они постепенно удаляются из монослоя, что приводит к появлению псевдоплато на изотерме. Этот результат подчеркивает роль растворителя в формировании монослоев Ленгмюра, образованных амфифильными сополимерами с длинными полимерными гидрофобными и гидрофильными частями.

Влияние микроструктуры на характеристики монослоя рассмотрены для статистических сополимеров стирола с АК, МАК, ВА и ВП [118, 119].

Новый тип амфифильного ионного сополимера, содержащий блок гидрофильной ПАК и сополимера градиентного строения (ПАК-град-ПСт) был синтезирован при помощи NMP полимеризации [120]. Сильное влияние макроинициатора на значения относительной активности мономеров было подтверждено данными ^1H ЯМР. Агрегационное поведение сополимеров в водной среде изучалось с помощью малоуглового рассеяния нейтронов (SANS),

динамического рассеяния света (DLS) и с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) в широком диапазоне рН и ионных сил. Было продемонстрировано, что сополимеры ПАК-б-(ПАК-град-ПСт) растворимы в щелочной воде при комнатной температуре без дополнительных воздействий (добавление сорастворителя, нагревание и т. д.). Показана возможность самоорганизации сополимеров ПАК-б-(ПАК-град-ПСт) в наноразмерные агрегаты при низком/умеренном рН и/или высокой ионной. Установлено, мицеллы имеют приблизительно сферическую форму, имеют широкое распределение по размерам, между их «коронами» происходит отталкивание. Полученные авторами результаты доказывают, что в отличие от «замороженных» агрегатов, образованных сополимерами ПАК-блок-ПСт в водных средах, мицеллы амфифильных сополимеров ПАК-блок-(ПАК-град-ПСт демонстрируют «динамическое» рН-реагирования, то есть они могут обратимо изменять свое количество агрегации при изменении рН или ионной силы раствора.

Применительно к азотсодержащим гидрофильным мономерам, обширное исследование было проведено для сополимеров ПДМАЭМА-б-ПЛМА [121]. Исследование включало в себя влияния состава сополимера, температуры и рН субфазы на межфазное агрегационное поведение. С ростом рН субфазы площадь, занимаемая макромолекулой, увеличивалось из-за уменьшения степени протонирования цепей ПДМАЭМА. С повышением температуры в нейтральных/щелочных условиях максимальное поверхностное давление монослоев сополимеров с большим содержанием ПДМАЭМА значительно увеличивается, что в основном связано с более высокой подвижностью и большим расширением сополимерных цепей. При различных условиях рН/температуры субфазы почти все LB пленки сополимеров, содержащих преимущественно ДМАЭМА, демонстрируют изолированные кольцевые мицеллы, состоящие из гидрофобных ядер ПЛМА и гидрофильных корон ПДМАЭМА. Для сополимеров, содержащих преимущественно ПЛМА при низкой температуре исходные LB пленки, приготовленные в кислых/нейтральных средах, демонстрируют плотные червеобразные агрегаты с кольцевыми мицеллами.

Другой научный коллектив под руководством Kun You провел исследование влияния рН субфазы на агрегационное поведение поли(лаурилакритат-б-N-

изопропилакриламида) на границе воздух/вода [¹²¹]. На изотермах в кислой среде существуют два квазиплато, которые объясняются погружением в воду протонированной части и остальных блоков изопропилакриламида. Изотермы в нейтральных и щелочных условиях аналогичны, отсутствует на нижнее квазиплато, что указывает на то, что возможную незначительную степень протонирования блоков изопропилакриламида. Также учеными было рассмотрено влияние pH субфазы на кривые гистерезиса. Степень гистерезиса в кислой среде несколько больше, чем при других pH, что связано с протонированием блоков изопропилакриламида.

Также исследователями рассматривались свойства самоорганизующегося диблок-сополимера поли(бензилметакрилат-*b*-(диметиламино)этилметакрилат). В кислой среде блоки диметиламиноэтилметакрилата полностью протонированы и поэтому растворяются в водной субфазе. В этом случае эффекты растворимости и электростатического отталкивания преобладают над гидрофобными взаимодействиями, и монослой Ленгмюра демонстрирует низкое поверхностное давление при больших значениях площади, занимаемой макромолекулой [¹²²].

Таким образом, большое число работ в области самоорганизации амфифильных сополимеров на основе фторированных (мет)акрилатов говорит об интересе ученых к данной области исследований. Тем не менее, многие наблюдаемые эффекты не имеют фундаментального описания. По этой причине актуальным остается как вопрос синтеза сополимеров различной микроструктуры, так и исследование поведения сополимеров на межфазных границах.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные вещества и их очистка

Мономеры

2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилат (**ОФПА**, 98%, P&M Invest), 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилакрилат (**ГФИПА**, 97%, P&M Invest), 2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилат (**ТФПМА**, 98%, P&M Invest), акриловая и метакриловая кислота (**АК** и **МАК**, 99%, Sigma Aldrich), трет.бутилакрилат (**ТБА**, 99%, Sigma Aldrich), N-винилпирролидон (**НВП**, 99%, Sigma Aldrich), глицидилметакрилат (**ГМА**, 97%, ACROS Organics) сушили молекулярными ситами и перегоняли при пониженном давлении.

Растворители

Бензол, гексан, хлороформ, ацетон, этанол, тетрагидрофуран, диоксан, метанол, хлористый метилен, диэтиловый эфир, петролейный эфир очищали по общепринятым методикам [¹²³]. Дейтерированные растворители CDCl_3 , C_6D_6 , dmsO-d_6 использовали без предварительной очистки.

Инициаторы

Динитрил азо(бис)изомасляной кислоты (**ДАК**) дважды перекристаллизовывали из диэтилового эфира и сушили при пониженном давлении. Хранили при температуре -18°C , чистоту контролировали методом ^1H ЯМР спектроскопии. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.73 (12H).

Агенты обратимой передачи цепи

Дибензилтритиокарбонат (**БТК**), бензилдитиобензоат (**БТБ**), 2-циано-2-пропилдодецилтритиокарбонат (**ЦПДТ**) синтезировали по методикам описанным в литературе [¹²⁴, ¹²⁵]. 4-циано-((додецилтио)карбонотиоил)тиопентановая кислота (**ЦДТПА**, 97%, TCI), 2-(додецилтиокарбонотиоилтио)-2-метилпропионовая кислота (**ДДМАТ**, 98%, Aldrich) использовались без предварительной очистки.

2.2. Методика проведения полимеризации

Гомополимеризацию ОФПА и ГФИПА проводили в растворе бензола ($[\text{мономера}] = 4.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) при $T = 80^\circ\text{C}$. Рассчитанное количество ДАК и БТК добавляли в мономерную смесь. Синтез проводили в ампулах, заполненных смесью, и предварительно дегазированных путем трехкратного перемораживания в вакууме. По достижении нужной конверсии образцы извлекали из термостата. Полученные полимеры очищали трехкратным переосаждением петролейным эфиром из растворов в ТГФ, затем сушили в вакууме до постоянной массы при комнатной температуре. Конверсию полимеров определяли гравиметрическим методом.

Сополимеризацию ОФПА/ГФИПА и АК проводили в растворе ДМФА ($[\text{ДМФА}]/[\text{АК}] = 2$) при $T = 80^\circ\text{C}$. Рассчитанное количество ОПЦ агента и ДАК добавляли в мономерную смесь ($[\text{ДАК}] = 0.001 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $[\text{БТК}] = 0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ или $\omega (\text{полиОПЦ}) = 5\%$). Синтез проводили в ампулах, заполненный смесью, и предварительно дегазированных путем трехкратного перемораживания в вакууме. По достижении нужной конверсии образцы извлекали из термостата. Полученные полимеры очищали трехкратным переосаждением петролейным эфиром из растворов в ТГФ, затем сушили в вакууме до постоянной массы при комнатной температуре. Конверсию полимеров определяли гравиметрическим методом.

Сополимеризацию ОФПА/ГФИПА и ТБА проводили в массе и в растворе ДМФА ($[\text{ДМФА}]/[\text{ТБА}] = 2$) при $T = 80^\circ\text{C}$. Рассчитанное количество ОПЦ агента и ДАК добавляли в мономерную смесь ($[\text{ДАК}] = 0.001 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $[\text{БТК}] = 0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, или $\omega (\text{полиОПЦ}) = 5\%$). Синтез проводили в ампулах, заполненных смесью, и предварительно дегазированных путем трехкратного перемораживания в вакууме. По достижению нужной конверсии образцы извлекали из термостата. Полученные полимеры очищали трехкратным переосаждением смесью метанола и воды (в объемном соотношении 3:1) из растворов в ТГФ, затем сушили в вакууме до постоянной массы при комнатной температуре. Конверсию полимеров определяли гравиметрическим методом.

Гомополимеры ПТФПМА получали растворением рассчитанного количества ДАК и ОПЦ агента (список используемых в данном исследовании агентов

приведен в Главе 3) в смеси ТФПМА и бензола в объемном соотношении 2:1 ($[ДАК] = 0.001 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $[ОПЦ \text{ агент}] = 0.02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$). Ампулы заполняли мономерной смесью и дегазировали путем трехкратного повторения циклов замораживания-размораживания, отпаивали и помещали в термостат. Полимеризацию проводили при 70°C. Ампулы извлекали через определенные промежутки времени, конверсию определяли гравиметрически и методом ^1H ЯМР (Agilent DD2 NMR 400WB, 25°C).

Постполимеризацию и блок-сополимеризацию проводили путем приготовления растворов полимерного агента передачи цепи и инициатора в смеси мономера и растворителя (Таблица 2). Мономерные смеси помещали в ампулы, дегазировали трехкратным перемораживанием в вакууме. При достижении нужной конверсии образцы извлекали из термостата, охлаждали жидким азотом. Полученные полимеры очищали трехкратным переосаждением петролейным эфиром из растворов в ТГФ. Сушили в вакууме до постоянной массы при $T = 35\text{-}40^\circ\text{C}$. Конверсию полимеров определяли гравиметрическим методом.

Таблица 2. Условия проведения постполимеризации и блок-сополимеризации.

ПОПЦ агент	Мономер	[ПОПЦ агент], масс.%	[Мономер], моль·л ⁻¹	Растворитель
ПОФПА	ОФПА	5	4.15	Бензол
	АК	5	6.8	ДМФА
	ТБА	5.6	—	В массе
	ИБА	7.6	3.8	Бензол
ПТФПМА	ТФПМА	9.7	4.17	Бензол
	АК	8.4	4.4	ДМФА
	МАК	9.4	1.4	ДМФА
	ГМА	4.8	—	В массе
ПТБА	ОФПА	4.7	—	В массе
ПАК	ОФПА	7.7	3.9	ДМФА

2.3. Методика очистки подложек

Подложки, использованные для переноса пленок методом Ленгмюра-Блоджетт, представляли собой кремниевые пластины с кристаллографической ориентацией (001). Перед переносом кремниевые пластины были обработаны гидрофильным способом по следующей методике: ультразвуковая очистка в хлороформе и затем в смеси деионизованной воды и 2-пропанола (2:1 по объему) при комнатной температуре в течение 10 мин; обработка смесью деионизованная вода : раствор аммиака 25% : пероксид водорода 30% (в соотношении 5:1:1 по объему) при 80 °С в течение 10 мин; обработанных смесью деионизованная вода : соляная кислота концентрированная : пероксид водорода 30% (в соотношении 6:1:1 по объему) при 80°С в течение 15 мин; обработка деионизованной водой при 80°С в течение 15 мин; сушка продуванием аргона в.ч. После каждого этапа подложки тщательно промывали деионизованной водой.

2.4. Методы исследования

2.4.1. ИК-спектроскопия

ИК-спектры полимеров регистрировали на Фурье ИК-спектрометре *Infracum FT-801* в виде растворов, таблеток с KBr и в виде пленок, сформированных из растворов в хлороформе или тетрагидрофуране, полученных методом полива на ZnSe стекла.

2.4.2. ЯМР-спектроскопия

Спектры ЯМР на различных ядрах (^1H , ^{13}C , ^{19}F) регистрировали на спектрометре *Agilent DD2 400* при 25°С. Образцы готовили растворением полимеров в дейтерированных растворителях (CDCl_3 , DMSO-d_6 , C_6D_6). В качестве внутреннего стандарта использовали значения хим.сдвигов протонов растворителя или TMS.

2.4.3. Гель-проникающая хроматография

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом ГПХ в ТГФ при 40°С со скоростью потока 0.7 мл·мин⁻¹ на жидкостном

хроматографе *Shimadzu Prominence LC-20VP*. Использовались колонки *Tosoh Bioscience*, наполненные полистиролдивинилбензольным гелем с размером пор $1 \cdot 10^{-5}$ и $1 \cdot 10^{-4}$ Å; в качестве детекторов – дифференциальный рефрактометр и ЦФ-детектор. Хроматограммы обрабатывали с помощью программного обеспечения *LCSolution*. Калибровку проводили узкодисперсными стандартами полистирола и полиметилметакрилата.

2.4.4. Кондуктометрическое титрование

Кондуктометрическое титрование карбоксильных групп в сополимерах проводили 0.1Н раствором KOH в метаноле на высокочастотном титраторе *TB-6-1Л*. Для проведения исследования навеску сополимера растворяли в смеси растворителей этанол:ацетон в объемном соотношении 1:1.

2.4.5. Время-пролетная масс-спектрометрия

Анализ полимеров методом MALDI-TOF проводили в режиме рефлектрона на приборе *Axima Perfomance (Shimadzu)* с азотным лазером 337 нм (длительность импульса 3 нс). Мощность лазера составляла 110 мкДж/импульс, применялся режим положительной ионизации.

В качестве матрицы использовались: 2,5-дигидроксibenзойная кислота, 1,8,9-тригидроксиантрацен, α-циано-4-гидроксикоричная кислота, 4-гидроксibenзилиденмалонитрилом, 3-α-индолакриловая кислота. В качестве ионизирующей соли – трифторацетат натрия (NaTФА). Растворы матрицы ($100 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ в ацетоне), NaTФА ($1 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ в ацетоне) и полимера ($1 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ в ацетоне) готовили отдельно. Приготовление пробы образцов проводили смешением в микропробирке растворов матрицы, полимера, ионизирующей соли в широком диапазоне соотношений. 2 мкл полученной смеси наносили в три лунки планшета из нержавеющей стали для образцов и высушивали на воздухе при комнатной температуре перед проведением анализа.

2.4.6. Изучение поверхностных свойств сополимеров

Регистрацию изотерм сжатия монослоев осуществляли с помощью автоматизированных весов Ленгмюра *KSV Mini* (Финляндия) методом пластинки

Вильгельми (изготовленной из платины). Ванна изготовлена из тефлона (площадь 273 см²), барьеры – из полиацетала. Определенный объем раствора полимера в смеси хлороформа и тетрагидрофурана (в объемной соотношении 1:1) равномерно наносили на всю поверхность субфазы микрошприцем (Hamilton). Рабочая концентрация раствора составляла 1 мг·мл⁻¹.

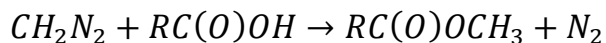
2.4.7. Атомно-силовая микроскопия

Морфологию мономолекулярных пленок характеризовали методом АСМ в полуконтактном режиме на приборе *Solver P47 (NT-MDT)*, при комнатной температуре. Площадь сканирования АСМ-измерений варьировали от 10×10 мкм² до 1×1 мкм².

2.5. Модификация полимеров

2.5.1. Методика метилирования

Метод метилирования основан на взаимодействии диазометана с карбоксильными группами с образованием сложноэфирных групп:



Готовили смесь 50 г КОН (35.72 г NaOH), 60 мл этилового спирта и 60 мл изопропилового спирта, нагревали ее в течение 3-4 часов. К горячему раствору добавляли 10 мл гидразингидрата, включали магнитную мешалку. По каплям добавляли смесь хлороформа, этанола и изопропанола в равных объемных отношениях. Проходя через полученную смесь газ-носитель – аргон уносит с собой диазометан, который продувается через раствор полимера в ТГФ (Рис. 7).

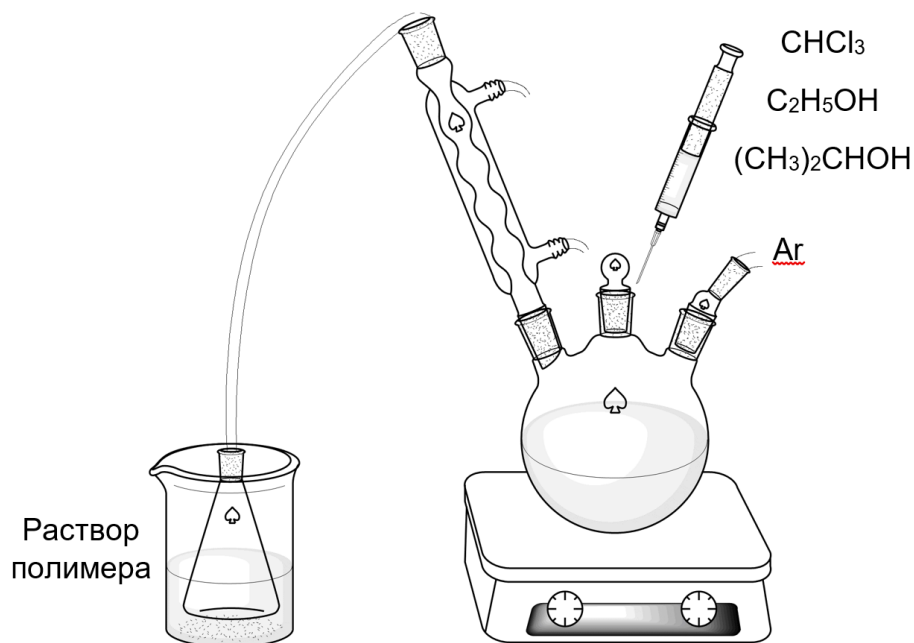


Рис. 7. Схема установки для метилирования.

2.5.2. Методика гидролиза

Навеску полимера, содержащего звенья ТБА, массой 0.1 г растворяли в 4 мл хлористого метилена, добавляли избыток (пятикратный в расчете на эфирные группы ТБА) трифторуксусной кислоты. Смесь перемешивали в течение 24 ч при комнатной температуре [126]. В ходе процесса продукт гидролиза осаждался. Полученный сополимер промывали дихлорметаном, сушили в вакууме при 40°C. Полноту протекания гидролиза контролировали методом ИК-спектроскопии (уширение полосы поглощения при $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$).

2.6. Расчет состава сополимеров

Состав сополимеров П(ОФПА-со-ТБА) определяли методом ИК-спектроскопии по калибровочному графику зависимости отношения интенсивности полос поглощения ПОФПА (808 см^{-1}) и ПТБА (846 см^{-1}) от отношения мольных долей соответствующих гомополимеров.

Состав сополимеров П(ОФПА-со-АК) определяли методом кондуктометрического титрования.

Состав сополимеров П(ГФИПА-со-АК), П(ГФИПА-со-ТБА), а также блок-сополимеров ПОФПА-б-ПАК и ПТФПМА-б-ПАК определяли методом ЯМР по следующим формулам:

1. Статистический сополимер ГФИПА и АК:

$$F_{\text{АК}} = \frac{I_{\text{COOH}}}{I_{\text{COOH}} + I_{\text{CH}}}$$

2. Статистический сополимер ГФИПА и ТБА:

$$F_{\text{ТБА}} = \frac{I_{\text{CH}_3}/9}{I_{\text{CH}} + I_{\text{CH}_3}/9}$$

3. Блок-сополимер ОФПА и АК, блок-сополимер ТФПМА и АК:

$$F_{\text{АК}} = \frac{I_{\text{COOH}}}{I_{\text{COOH}} + I_{\text{CF}_2\text{H}}}$$

2.7. Квантово-химические расчеты

Первоначально геометрия всех видов была оптимизирована методом РМЗ. Полученные структуры использовали для дальнейшей оптимизации, расчета частот и расчета термодинамических параметров (E_{tot} , $E+\text{ZPE}$, $U_{298\text{K}}^0$, $H_{298\text{K}}^0$, $G_{298\text{K}}^0$) методом теории функционала плотности (pbe1pbe/6-31g(d)).

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Радикальная полимеризация фтор(мет)акрилатов различного строения в условиях обратимой передачи цепи

При полимеризации в условиях обратимой передачи цепи по механизму присоединения-фрагментации может наблюдаться значительное снижение скорости процесса и наличие индукционного периода, т.е. промежутка времени, в течение которого полимеризация оказывается ингибированной или сильно замедленной. Поскольку экспериментальные наблюдения и теоретические расчеты механизмов ОПЦ полимеризации являются крайне сложными, вероятно, их невозможно в полной мере объяснить с помощью простой обобщенной модели. Протекающие в системе процессы в большой степени зависят от конкретного агента ОПЦ. Тем не менее, можно выделить основные и наиболее вероятные причины снижения скорости полимеризации при введении агента ОПЦ. Во многих случаях явления ингибирования связаны с предварительным равновесием – стадией, когда исходный агент ОПЦ превращается в полимерный агент (Рис. 1). Это связано с тем, что, как правило, имеются различия в реакционной способности между исходным «низкомолекулярным» и полимерным агентом ОПЦ. Другими причинами могут быть медленная фрагментация радикальных интермедиатов, а также наличие реакций перекрестного обрыва радикальных интермедиатов с макромолекулами и квадратичного обрыва радикальных интермедиатов ^[20]. Замедление, вызванное вышеперечисленными причинами, может быть нивелировано использованием агентов ОПЦ с более реакционноспособной двойной связью $>C=S$; например, тритиокарбонатов. По этой причине для данного исследования в качестве агентов ОПЦ были выбраны тритиокарбонаты, в частности, S,S'-дибензилтритиокарбонат.

3.1.1. Полимеризация 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата и 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилакрилата в присутствии S,S'-дибензилтритиокарбоната

Дибензилтритиокарбонат (БТК), как правило, не вызывает значительного замедления скорости полимеризации и является эффективным агентом обратимой передачи цепи для большинства виниловых мономеров (АК, ТБА и др.). Отличительной особенностью данного агента ОПЦ является возможность осуществления роста полимерной цепи с обеих сторон тритиокарбонатной группы, что впоследствии позволяет получать триблоксополимеры в одну стадию. По этой причине данное соединение было выбрано для исследований.

Анализ кинетических кривых показал, что полимеризация как ОФПА, так и ГФИПА протекает с небольшим индукционным периодом, величина которого увеличивается с ростом концентрации агента обратимой передачи цепи – БТК – в системе. Скорость полимеризации незначительно уменьшается с увеличением содержания агента ОПЦ, однако в целом процесс протекает с высокой скоростью ($\approx 0.8 \text{ \%превр} \cdot \text{мин}^{-1}$), что соизмеримо со скоростью классической радикальной полимеризации. Установлено, что процесс протекает равномерно без автоускорения вплоть до глубокой конверсии. Зависимость конверсии в полулогарифмических координатах от времени (Рис. 8а) имеет линейный характер, что свидетельствует о первом порядке реакции полимеризации по мономеру. Радикальная полимеризация обоих мономеров в отсутствие агента ОПЦ характеризуется более высокой скоростью – за 30 мин достигается конверсия 100%.

Для оценки эффективности агентов ОПЦ было определено значение константы передачи цепи на исходный низкомолекулярный агент. Однако, сигналы протонов исходного БТК и полимерных агентов ОПЦ, образующихся по ходу процесса, в наших случаях плохо разделяются в ЯМР спектрах реакционной смеси. Значения C_{tr} , полученные этим методом, будут несколько занижены из-за перекрывающихся протонных сигналов мономера, полимера и БТК. По этой причине оценка C_{tr} в полимеризации ОФПА была проведена с помощью ГПХ. Данный метод не позволяет различить между собой различные полимерные агенты ОПЦ, но в этом случае возможно наблюдать за расходом БТК.

Определенная по приведенной ниже формуле C_{tr} на начальных конверсиях (2%) составила ≈ 14 .

$$C_{tr} = \frac{\ln(1-q_{\text{БТК}})}{\ln(1-q_m)},$$

где $q_{\text{БТК}}$ – конверсия агента ОПЦ (БТК), определенная методом ГПХ;

q_m – конверсия мономера, определенная методом ЯМР.

Полученное значение C_{tr} показывает, что БТК является относительно эффективным агентом ОПЦ в полимеризации ОФПА.

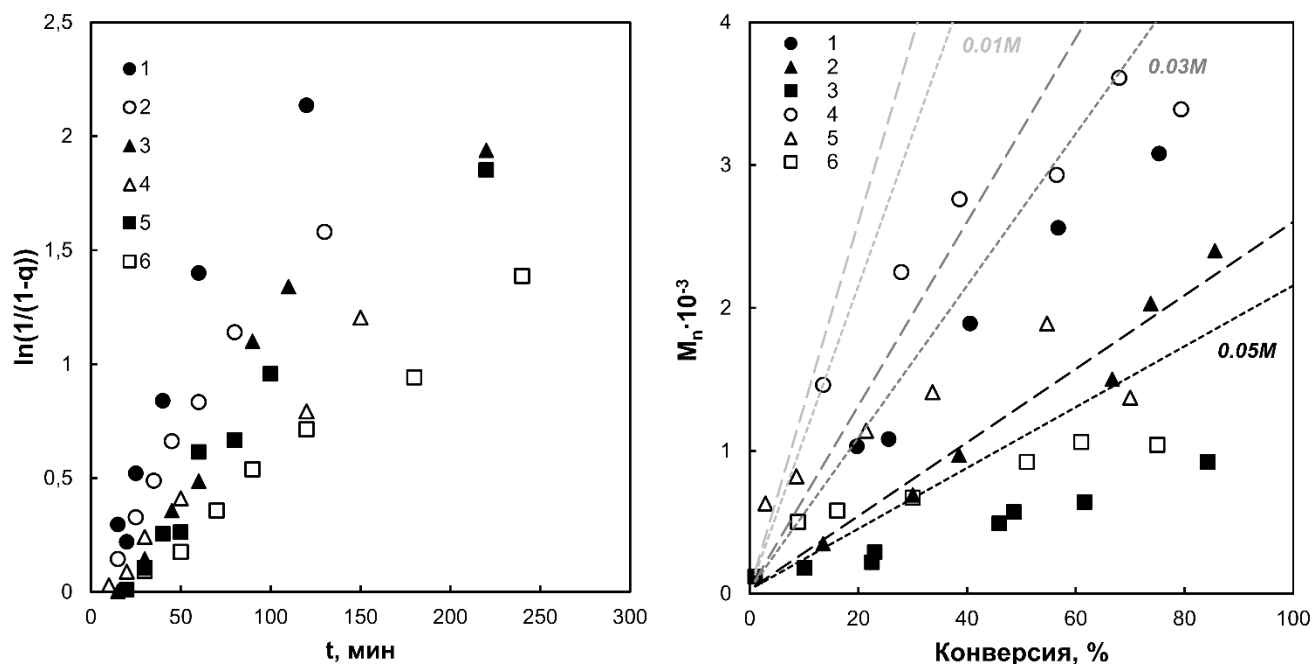


Рис. 8. (а) Зависимость конверсии ОФПА и ГФИПА в полулогарифмических координатах от времени полимеризации в присутствии различных концентраций БТК. $[BTK] = 0.01$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ (3, 4); 0.03 моль $\cdot$ л $^{-1}$ (5, 6); 0.05 моль $\cdot$ л $^{-1}$ (1, 2). (б) Зависимость среднечисловой ММ полимеров от конверсии ОФПА и ГФИПА в присутствии различных концентраций БТК (точки – экспериментальные значения, линии – теоретически рассчитанные).

$[ДАК] = 0.001$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, $T = 80^\circ\text{C}$.

Структурное расположение фторированных групп и их природа оказывают влияние на кинетику полимеризации. Электроноакцепторный эффект перфторированной цепи снижает активность мономера. Однако, чем дальше от двойной связи находятся атомы фтора, тем меньшее влияние они оказывают.

Сравнение кинетики полимеризации ОФПА и ГФИПА показало, что скорость полимеризации ГФИПА при идентичных температуре и концентрациях БТК и ДАК оказалась ниже скорости полимеризации ОФПА, что связано с наличием двух

коротких фторсодержащих фрагментов (акцепторов электронной плотности) у гидрированного углерода в молекуле ГФИПА. В свою очередь, гидрированный углеродный атом в ОФПА содержит лишь один фторсодержащий акцепторный заместитель. Атомы фтора в длинном заместителе ОФПА удалены от реакционного центра макромолекулы и не оказывают существенного влияния на реакционную способность мономера.

Для подтверждения контролируемого характера процессов гомополимеризации ОФПА и ГФИПА в присутствии различных концентраций БТК, были проанализированы молекулярно-массовые характеристики (**ММХ**) полученных полимеров (Таблица 3).

Таблица 3. Молекулярно-массовые характеристики ПОФПА и ПГФИПА, полученных при полимеризации в присутствии различных концентраций БТК, [ДАК] = 0.001 моль·л⁻¹, T = 80°C.

№	t, мин	q, %	M _n ·10 ⁻⁴	Đ	№	t, мин	q, %	M _n ·10 ⁻⁴	Đ
ОФПА					ГФИПА				
[БТК] = 0.01 моль·л ⁻¹									
О-1	20	19.7	1.03	1.63	Г-1	15	13.5	1.46	1.17
О-2	25	40.5	1.89	1.48	Г-2	25	27.9	2.25	1.17
О-3	40	56.8	2.56	1.40	Г-3	35	38.6	2.76	1.20
О-4	60	75.3	3.08	1.33	Г-4	45	48.4	2.14	1.58
О-5	120	88.2	3.09	1.45	Г-5	130	79.4	3.39	1.25
[БТК] = 0.02 моль·л ⁻¹									
О-6	30	13.5	0.35	2.12	Г-6	10	2.9	0.63	1.09
О-7	45	30.0	0.69	1.99	Г-7	20	8.6	0.82	1.11
О-8	60	38.5	0.97	1.71	Г-8	30	21.4	1.14	1.12
О-9	90	66.7	1.85	1.40	Г-9	50	33.6	1.41	1.13
О-10	110	73.8	2.03	1.34	Г-10	120	54.7	1.89	1.10
О-11	330	89.4	2.59	1.25	Г-11	150	75.0	1.37	1.23
[БТК] = 0.05 моль·л ⁻¹									
О-12	20	1.0	0.12	1.70	Г-12	30	8.9	0.50	1.09
О-13	30	10.1	0.18	1.82	Г-13	50	16.1	0.58	1.10
О-14	50	23.0	0.29	1.76	Г-14	70	30.1	0.67	1.10
О-15	60	45.9	0.49	1.83	Г-15	90	41.6	1.28	1.10
О-16	80	48.6	0.57	1.80	Г-16	120	51.0	0.92	1.11
О-17	100	61.6	0.64	1.58	Г-17	180	60.8	1.06	1.09
О-18	220	84.3	0.92	1.60	Г-18	240	75.1	1.04	1.12

Зависимости среднечисловой молекулярной массы от конверсии для всех концентраций БТК представлены на Рис. 8б. В случае гомополимеризации ОФПА, зависимость среднечисловой ММ от конверсии для всех концентраций имеет линейный характер, дисперсность уменьшается с ростом степени превращения. В случае ГФИПА, молекулярная масса полимера также увеличивается с ростом конверсии, однако при больших значениях степени превращения линейная зависимость нарушается, происходит скачок параметра дисперсности, уширение ММР и уменьшение среднечисловой ММ полимера, что характерно для полимеризации некоторых акрилатов. С увеличением концентрации агента ОПЦ эффективность контроля ММХ улучшается.

Были рассчитаны теоретические значения ММ:

$$M_{n(\text{теор})} = M(\text{БТК}) + \frac{[\text{мономера}]_0 \cdot q(\text{мономера}) \cdot M(\text{мономера})}{[\text{БТК}]_0},$$

где $M(\text{БТК}) = 290 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$;

$M(\text{ОФПА}) = 286.12 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$; $M(\text{ГФИПА}) = 222.09 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$;

$q(\text{мономера})$ – конверсия ОФПА или ГФИПА;

$[\text{БТК}]_0$ и $[\text{мономера}]_0$ – начальные концентрации БТК и мономера соответственно, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Принимается условия, что число цепей, полученных из ДАК, пренебрежимо мало, т.е.:

$$f \cdot [\text{ДАК}] \cdot (1 - e^{-k_{\text{dec}} \cdot t}) = 0.$$

При анализе зависимости среднечисловой ММ от конверсии видно, что M_n значительно отклоняется от теоретических значений. Данное несоответствие, скорее всего, связано с различием гидродинамических объёмов полистирола и полифторакрилатов, а также отклонением значения ММ, полученной при помощи УФ детектора, от реальной ММ из-за большей интенсивности низкомолекулярных пиков, содержащих группу агента ОПЦ [127]. При расчете ММ по данным ЯМР M_n оказывается ближе к теоретическому значению и в два раза больше, чем определенное с помощью ГПХ.

Кривые ММР ПОФПА, полученного в присутствии различных концентраций БТК, представлены на Рис. 9, из которого видно, что с повышением конверсии кривые молекулярно-массового распределения равномерно смещаются в

область больших ММ. При этом параметры дисперсности полимеров, полученных на глубоких конверсиях, лежат в пределах 1.25 – 1.6, что характерно для контролируемой радикальной полимеризации.

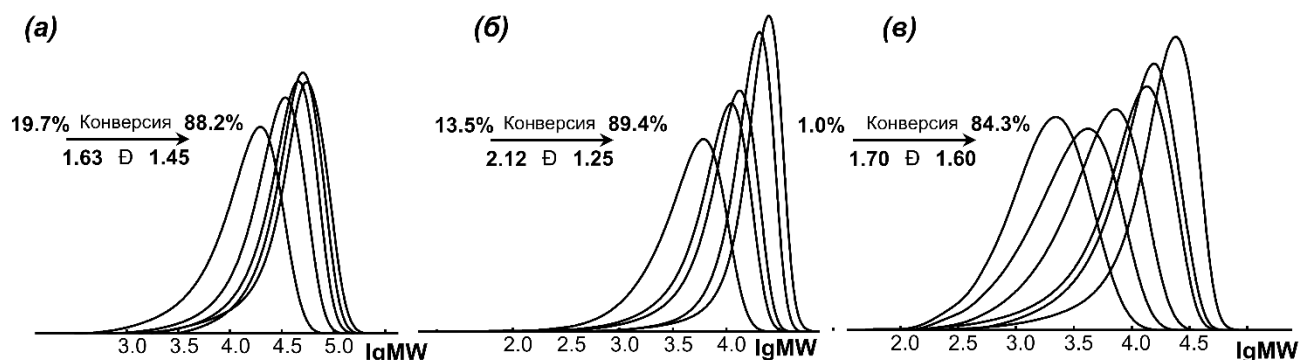


Рис. 9. Нормированные на единичную площадь кривые ММР полимеров, полученных при полимеризации ОФПА в присутствии $[БТК] = 0.01$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ (а); 0.02 моль $\cdot$ л $^{-1}$ (б); 0.05 моль $\cdot$ л $^{-1}$ (в) моль $\cdot$ л $^{-1}$. $[ДАК] = 0.001$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, $T = 80^{\circ}\text{C}$.

На Рис. 10 представлены кривые ММР ПГФИПА, полученного в присутствии различных концентраций БТК, из которых видно, что с ростом степени превращения, кривые молекулярно-массового распределения последовательно сдвигаются в сторону более высоких ММ. При этом среднечисловая ММ линейно увеличивается с конверсией, а параметры дисперсности лежат в пределах 1.09-1.12, что меньше дисперсности полученного ПОФПА.

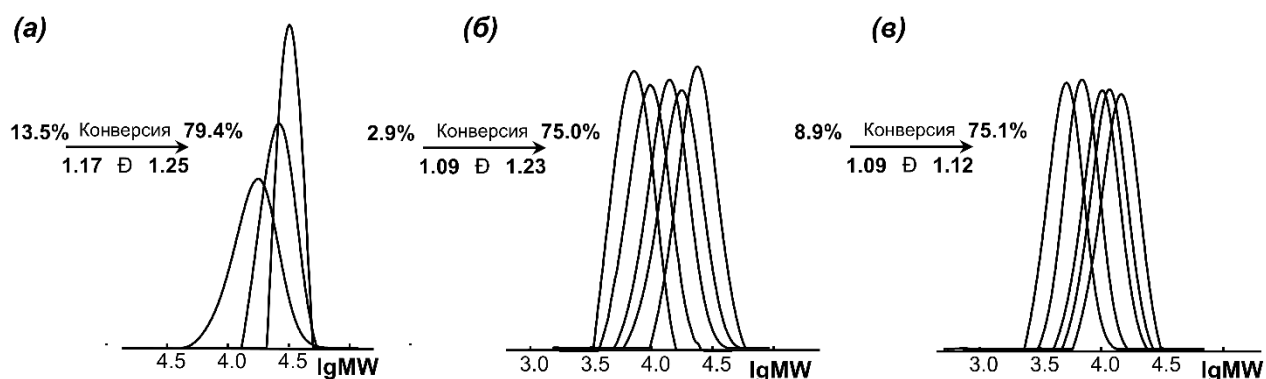


Рис. 10. Нормированные на единичную площадь кривые ММР полимеров, полученных при полимеризации ГФИПА в присутствии $[БТК] = 0.01$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ (а); 0.02 моль $\cdot$ л $^{-1}$ (б); 0.05 моль $\cdot$ л $^{-1}$ (в) моль $\cdot$ л $^{-1}$. $[ДАК] = 0.001$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, $T = 80^{\circ}\text{C}$.

Далее была проведена оценка влияния природы растворителя и его содержания в мономерной смеси на кинетику процесса полимеризации ГФИПА и

ММХ полученных полимеров. В качестве растворителей были выбраны растворители различных типов: бензол, диоксан и метанол. Концентрация агента $[БТК] = 0.02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, как оптимальная при гомополимеризации по результатам предыдущих экспериментов. Результаты кинетических и молекулярно-массовых исследований процессов полимеризации представлены в Таблице 4.

Зависимость конверсии в полулогарифмических координатах от времени для всех растворителей и соотношений имеет линейный характер (Рис. 11). Самая высокая скорость наблюдается в случае полимеризации ГФИПА в диоксане при соотношении мономер:растворитель равном 4:1. При увеличении доли растворителя в мономерной смеси кинетика процесса изменяется: скорость полимеризации уменьшается и приближается к скорости полимеризации в массе. При соотношении мономер:растворитель = 1:1 наибольшая скорость наблюдается при полимеризации в метаноле, она же выше скорости полимеризации в массе.

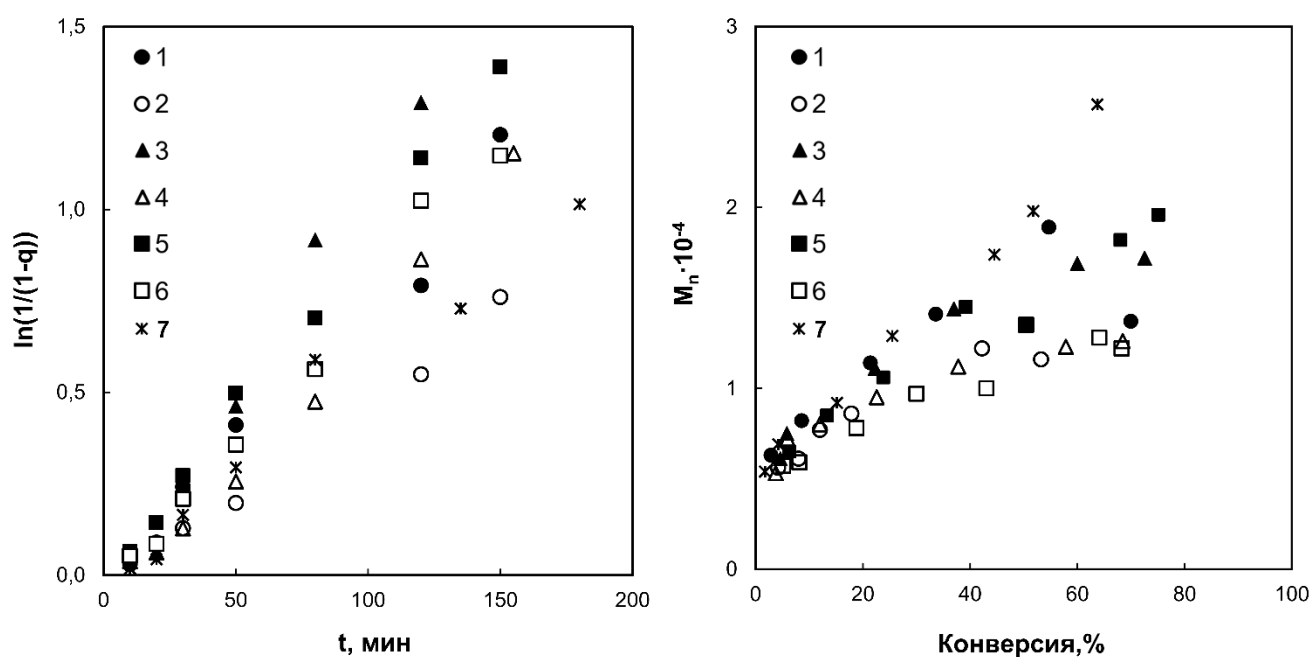


Рис. 11. (а) Зависимость конверсии ГФИПА в полулогарифмических координатах от времени полимеризации в присутствии различных растворителей. $V(\text{бензол}):V(\text{ГФИПА}) = 1:4$ (1); $1:1$ (2); $V(\text{диоксан}):V(\text{ГФИПА}) = 1:4$ (3); $1:1$ (4); $V(\text{метанол}):V(\text{ГФИПА}) = 1:4$ (5); $1:1$ (6); в отсутствие растворителя (7). (б) Зависимость среднечисловой ММ полимеров от конверсии ГФИПА в присутствии различных растворителей.

$[БТК] = 0.02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $[ДАК] = 0.001 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $T = 80^\circ\text{C}$.

Таблица 4. Молекулярно-массовые характеристики ПГФИПА полученного полимеризацией в различных растворителях, $[БТК]=0.02$ моль·л⁻¹, $[ДАК] = 0.001$ моль·л⁻¹, $T=80^{\circ}C$

№	t, мин	q, %	M _n ·10 ⁻⁴	Đ	№	t, мин	q, %	M _n ·10 ⁻⁴	Đ
V(р-ля):V(мономера) = 1:4					V(р-ля):V(мономера) = 1:1				
БЕНЗОЛ									
Г-37	10	2.9	0.63	1.09	Г-43	10	4.2	0.63	1.12
Г-38	20	8.6	0.82	1.11	Г-44	20	8.0	0.82	1.18
Г-39	30	21.4	1.14	1.12	Г-45	30	7.6	1.14	1.11
Г-40	50	33.6	1.41	1.13	Г-46	50	17.9	1.41	1.11
Г-41	120	54.7	1.89	1.10	Г-47	120	42.2	1.89	1.10
Г-42	150	40.3	1.37	1.23	Г-48	150	53.2	1.37	1.26
ДИОКСАН									
Г-49	10	4.6	0.61	1.09	Г-55	10	3.8	0.53	1.12
Г-50	20	5.8	0.75	1.17	Г-56	30	12.0	0.80	1.10
Г-51	30	22.3	1.11	1.10	Г-57	50	22.6	0.95	1.09
Г-52	50	40.0	1.44	1.15	Г-58	80	37.8	1.12	1.10
Г-53	80	81.3	1.69	1.09	Г-59	120	57.8	1.23	1.12
Г-54	120	72.5	1.72	1.17	Г-60	155	68.5	1.26	1.16
МЕТАНОЛ									
Г-61	10	6.3	0.65	1.08	Г-68	10	5.1	0.57	1.09
Г-62	20	13.3	0.85	1.13	Г-69	20	8.2	0.59	1.12
Г-63	30	23.8	1.06	1.20	Г-70	30	18.8	0.78	1.15
Г-64	50	39.2	1.45	1.10	Г-71	50	38.4	0.97	1.30
Г-65	80	50.5	1.35	1.30	Г-72	80	43.1	1.00	1.16
Г-66	120	68.0	1.82	1.22	Г-73	120	64.1	1.28	1.16
Г-67	150	75.1	1.96	1.17	Г-74	150	68.3	1.22	1.22
БЕЗ РАСТВОРИТЕЛЯ									
Г-75	10	1.8	0.54	1.12					
Г-76	20	4.2	0.69	1.13					
Г-77	30	15.2	0.92	1.22					
Г-78	50	25.5	1.29	1.19					
Г-79	80	44.5	1.74	1.19					
Г-80	135	51.8	1.98	1.22					
Г-81	180	63.7	2.57	1.11					

Зависимость среднечисловой ММ от конверсии линейно увеличивается при соотношении 1:1. Результаты ММ полимеров сопоставимы друг с другом. Более высокие значения достигнуты при полимеризации в массе, самые низкие при

равном объёмном соотношении растворителя и мономера в исходной смеси (Рис. 11). Величина дисперсности лежит в пределах 1.1-1.3.

Таким образом, при соотношении мономер:растворитель = 4:1 скорость полимеризации ГФИПА увеличивается по сравнению с полимеризацией в массе. При добавлении в систему растворителя до соотношения 1:1 скорость процесса снижается, а молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров ухудшаются. В целом, природа растворителя не оказывает существенного влияния на кинетику и ММХ.

3.1.2. Полимеризация 2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилата в присутствии тритиокарбонатов

Практически любой мономер, способный к радикальной полимеризации, может приводить к образованию узкодисперсного полимера с контролируемой ММ в условиях ОПЦ полимеризации, однако для каждого из них необходим агент ОПЦ определенного строения, в этом смысле, не существует универсальных агентов ОПЦ, одинаково эффективных для всех мономеров. Поэтому агенты ОПЦ не могут быть одинаково эффективны как в полимеризации акрилатов, так и метакрилатов. Поэтому для 2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилата (ТФПМА) был проведен модельный опыт с рядом агентов ОПЦ различного строения, позволяющий оценить способность передачи цепи на агент. Строение рассмотренных агентов представлено на Рис. 12.

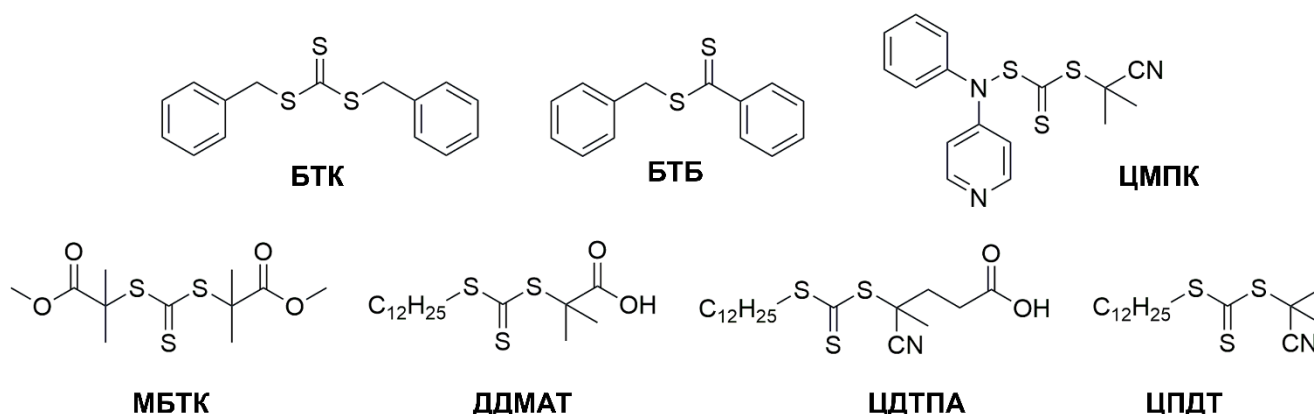


Рис. 12. Строение агентов ОПЦ, исследованных в гомополимеризации ТФПМА.

Среди перечисленных агентов ОПЦ, сообщалось об использовании ДДМАТ, ЦДТПА и ЦПДТ в контролируемой полимеризации гидрированных метакрилатов

[¹²⁸, ¹²⁹]. БТК и БТБ не позволяют эффективно контролировать ММ характеристики гидрированных метакрилатов. Исследований, касающихся использования приведенных выше агентов ОПЦ в полимеризации фторированных мономеров, не проводилось. Применение МБТК и ЦМПК в качестве агентов обратимой передачи цепи не описано в литературе вовсе.

Эффективность ряда агентов обратимой передачи цепи различного строения оценивалась методом гель-проникающей хроматографии. Для анализа молекулярно-массовых характеристик был использован УФ детектор, регистрирующий сигнал при $\lambda = 304$ нм (длина волны поглощения тритиокарбонатной группы). Поскольку ТФПМА не содержит групп, поглощающих при данной длине волны, наличие пика УФ детектора будет свидетельствовать о включении агента ОПЦ в полимерную цепочку.

Анализ ММ характеристик ПТФПМА, полученного на различных конверсиях в присутствии вышеуказанных агентов, показал, что только два из них (ЦПДТ и ЦДТПА) приводят к образованию узкодисперсного полимера, а также стоит отметить присутствие тритиокарбонатной группы агента в полимерной цепи (Таблица 5). Передачи цепи на БТК, БТБ и МБТК не происходит (сигнал полимера отсутствует на УФ детекторе), агент остается неизрасходованным, ТФПМА полимеризуется по классическому радикальному механизму [¹³⁰]. ЦМПК и ДДМАТ в процессе полимеризации встраиваются в полимерную цепь, но не позволяют осуществить эффективный контроль. По-видимому, константа передачи цепи на эти ОПЦ агенты имеет слишком низкие значения. Несмотря на то, что группа агента детектируется в полимерной цепи, значения дисперсности, полученные по УФ детектору, почти вдвое превышают определенные с использованием дифференциального рефрактометра. Это говорит о наличии большого количества олигомерных продуктов взаимодействия с агентом ОПЦ. Полимеризация ТФПМА в присутствии наиболее эффективных агентов (ЦПДТ и ЦДТПА) была изучена более детально.

Таблица 5. ММ характеристики ПТФПМА, полученного в присутствии различных агентов ОПЦ.

ОПЦ агент	t, мин	q, %	UV		RI	
			$M_n \cdot 10^{-4}$	PDI	$M_n \cdot 10^{-4}$	PDI
БТК	40	4.5	-	-	46.6	1.99
	110	18.0	-	-	53.9	1.75
БТБ	40	4.5	-	-	41.2	1.82
	110	16.0	-	-	-	-
ЦППД	90	35.3	1.82	2.88	6.21	1.56
	225	52.8	1.31	4.05	7.65	1.36
МБТК	90	16.3	-	-	9.27	1.64
	240	35.8	-	-	13.5	1.38
ДДМАТ	40	5.0	1.5	3.18	-	-
	110	15.4	1.3	3.71	6.23	1.49
ЦДТПА	90	11.4	0.56	2.37	1.27	1.6
	240	30.1	0.9	1.96	2	1.31
ЦПДТ	120	11.9	1.05	2.08	2.52	1.4
	630	58.1	1.4	1.89	3.27	1.26

Гомополимеризация ТФПМА проведена в присутствии различных концентраций ЦПДТ. Скорость полимеризации в случае содержания агента $[ЦПДТ] = 0.02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ сопоставима со скоростью классической радикальной полимеризации ТФПМА (Рис. 13а). Аналогичная ситуация наблюдается при полимеризации ММА в присутствии ЦПДТ ^[131]. Следует отметить, что увеличение концентрации агента ОПЦ в мономерной смеси до $0.05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ приводит к увеличению скорости протекания процесса. Во всех случаях кинетическая зависимость в полулогарифмических координатах имеет линейных характер, а индукционный период отсутствует. На следующем этапе была проведена гомополимеризация ТФПМА в присутствии ЦДТПА. Данный процесс протекает практически с одинаковой скоростью, независимо от содержания агента ОПЦ, сопоставимой со скоростью классической радикальной полимеризацией (Рис.

136). В этом смысле ЦДТПА является «идеальным» агентом обратимой передачи цепи в полимеризации ТФПМА.

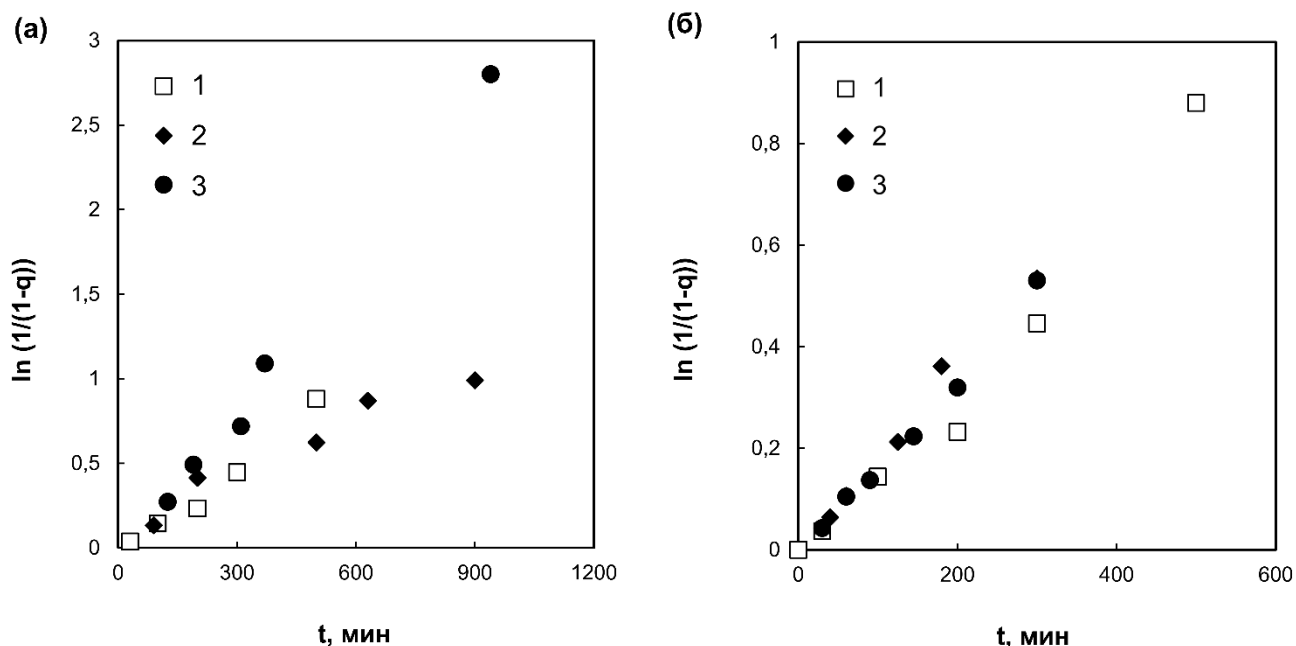


Рис. 13. Кинетические зависимости в полулогарифмических координатах полимеризации ТФПМА в присутствии различных концентраций (а) ЦПДТ; (б) ЦДТПА. [ОПЦ агента] = 0.01 моль·л⁻¹ (1); 0.03 моль·л⁻¹ (2); 0.05 моль·л⁻¹ (3); [ДАК] = 0.001 моль·л⁻¹; T = 70°C.

Для оценки эффективности расходования ЦПДТ в процессе полимеризации была изучена зависимость концентрации агента ОПЦ в реакционной смеси от конверсии ТФПМА методом ГПХ. Данная зависимость имеет линейный характер, ЦПДТ медленно расходуется в процессе полимеризации: к конверсии мономера $\approx 50\%$ в реакцию вступает лишь половина агента (Рис. 14). Значение константы передачи цепи составило $C_{tr} \approx 1.3$ на всех этапах превращения. Для ЦДТПА также была изучена зависимость концентрации агента ОПЦ в реакционной смеси от конверсии ТФПМА методом ГПХ. В этом случае она имеет иной вид: на начальных конверсиях расходование ЦДТПА происходит с большей скоростью. Так, к конверсии мономера 50% вступившим в превращение оказывается 84% агента. Константа передачи цепи в 3 раза выше, чем в случае использования ЦПДТ и составляет $C_{tr} \approx 4$.

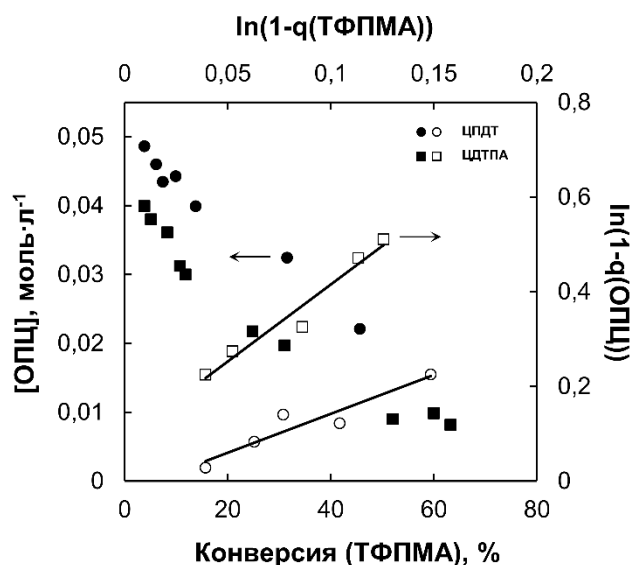


Рис. 14. Определение коэффициента передачи цепи на ЦПДТ и ЦДТПА в процессе полимеризации ТФПМА.

Кинетические и молекулярно-массовые характеристики ПТФПМА, полученные в присутствии различных концентраций агентов ОПЦ ЦПДТ и ЦДТПА, представлены в Таблице 6. Среднечисловая молекулярная масса полимеров линейно увеличивается с конверсией (Рис. 15а). Полученные значения ММ методом ГПХ превышают теоретически рассчитанные, что, по-видимому, связано с большим гидродинамическим объемом ПТФПМА по сравнению с ПММА. Причем с уменьшением концентрации ЦПДТ в исходной смеси, разница в ММ возрастает, что обусловлено частичной потерей контролируемого характера процесса.

Таблица 6. Молекулярно-массовые характеристики ПТФПМА, полученного в присутствии различных концентраций ЦПДТ и ЦДТПА, $[ДАК] = 0.001 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $T = 70^\circ\text{C}$

№	t, мин	q, %	M _n ·10 ⁻⁴	Đ	№	t, мин	q, %	M _n ·10 ⁻⁴	Đ
ЦПДТ					ЦДТПА				
[агент ОПЦ] = 0.02 моль·л ⁻¹									
T-1	90	12.5	2.77	1.57	T-11	40	6.2	1.00	1.81
T-2	200	33.9	3.23	1.45	T-12	60	10.1	1.03	1.83
T-3	350	57.2	3.96	1.33	T-13	125	19.1	1.26	1.68
T-4	500	46.3	3.6	1.40	T-14	180	30.3	1.44	1.54
T-5	900	62.9	4.44	1.28	T-15	300	41.4	1.87	1.37

[агент ОПЦ] = 0.05 моль·л ⁻¹									
T-6	125	23.7	1.28	1.51	T-16	30	4.2	0.43	2.03
T-7	190	38.8	1.12	1.72	T-17	60	9.9	0.42	2.05
T-8	310	51.2	1.16	1.69	T-18	90	12.8	0.48	1.92
T-9	370	66.4	1.43	1.50	T-19	200	27.3	0.79	1.52
T-10	940	94.0	1.73	1.37	T-20	300	41.2	0.74	1.65
Без агента ОПЦ									
T-21	30	3.6	6.8	1.68					
T-22	100	13.4	5.74	1.87					
T-23	200	20.7	5.18	2.06					
T-24	300	36.0	5.33	2.00					
T-25	500	58.4	6.32	2.01					

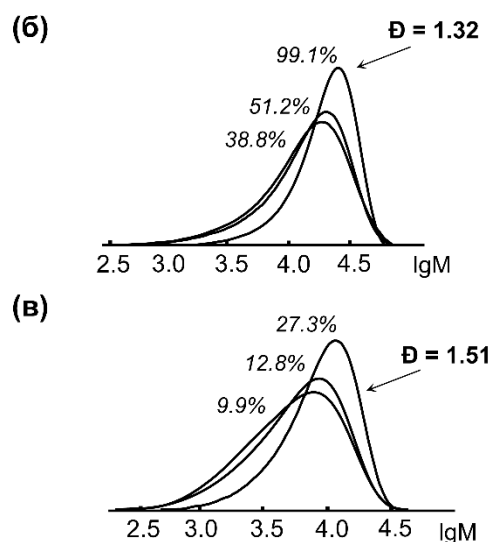
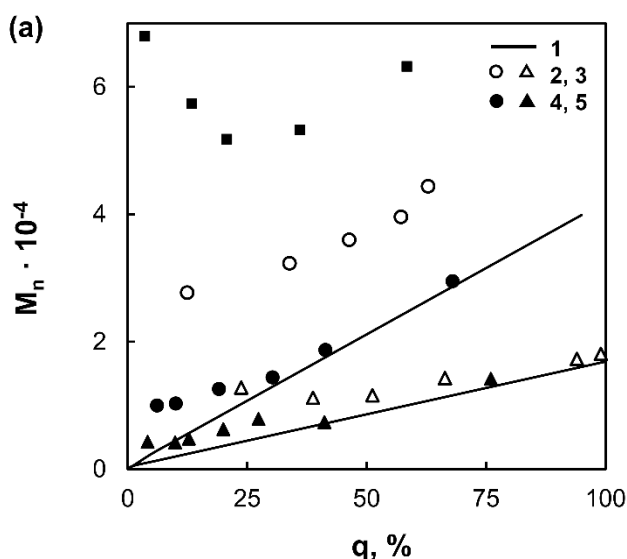


Рис. 15. (а) Зависимость среднечисловой молекулярной массы M_n от конверсии при полимеризации ТФПМА в отсутствие ОПЦ агента (1), в присутствии различных концентраций ЦПДТ (2, 3) и ЦДТПА (4, 5). [ОПЦ агента] = 0.01 моль·л⁻¹ (2, 4); 0.05 моль·л⁻¹ (3, 5); [ДАК] = 0.001 моль·л⁻¹; $T = 70^\circ\text{C}$. Точки – экспериментальные значения, линии – теоретически рассчитанные. Нормированные на единичную площадь кривые ММР ПТФПМА, полученных в присутствии 0.05 моль·л⁻¹ ЦПДТ (б) и ЦДТПА (в).

На Рис. 15б,в приведены нормированные к единичной площади кривые ММР ПТФПМА, полученного в присутствии ЦДТПА. Кривые молекулярно-массового распределения являются унимодальными и последовательно сдвигаются в область высоких молекулярных масс с ростом конверсии. При этом дисперсность полимеров по молекулярной массе, полученных на глубоких конверсиях, лежат в

пределах 1.2 – 1.4, что характерно для контролируемой радикальной полимеризации.

3.1.3. Влияние условия синтеза на положение тритиокарбонатной группы в полимерной цепи

Согласно классической схеме радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи, при использовании ЦПДТ в качестве агента ОПЦ в результате образуются макромолекулы, содержащие концевые тритиокарбонатные группы. Это связано с сильным различием в радикалах, образованных стабилизирующей и уходящей группой. Рост цепи может происходить только за счет отщепления цианизопропильного фрагмента. Механизм полимеризации в присутствии БТК несколько отличается от основной схемы ОПЦ полимеризации, поскольку стабилизирующая и уходящая группы имеют одинаковую структуру. Благодаря дополнительной стадии, рост цепи может происходить с обеих сторон тритиокарбонатной группы (Рис. 16). В начале полимеризации происходит накопление полимерного агента ОПЦ структуры **1** (ПОПЦ-1). После израсходования БТК, передача цепи осуществляется на полиОПЦ-1, образуется интермедиат с двумя полимерными и одним бензильным заместителями, для которого возможно два пути дальнейшего превращения: элиминирование полимерного заместителя с наименьшей длиной цепи (в таком случае реализуется «односторонний рост», вновь образуется ПОПЦ структуры **1**) или элиминирование бензильного радикала (происходит «двусторонний» рост полимерной цепи относительно тритиокарбонатной группы, образуется ПОПЦ структуры **2**). Так, тритиокарбонатная группа в полученных полимерах может располагаться в трех положениях: на конце цепи, в середине цепи или ассиметрично центру макромолекулы (в случае отличия степеней полимеризации n и m).

Для установления положения группы агента, полученные полимеры ПОФПА и ПГФИПА растворяли в смеси бензола и ТГФ со стократным мольным избытком ДАК, заполняли полученным раствором ампулу, дегазировали трехкратным перемораживанием в вакууме и нагревали в течение 2-х суток при 90°C. При нагревании полимера с избытком инициатора цианизопроопильные радикалы

взаимодействуют с тритиокарбонатной группой и образующимися в смеси радикалами. В системе возможно протекание реакций, представленных на Рис. 17. В случае расположения группы $-\text{SC}(\text{S})\text{S}-$ на конце цепи, ММ масса полимера до и после нагревания не будет различаться. При расположении группы агента в центре макромолекулы, будет наблюдаться уменьшение ММ примерно в 2 раза.

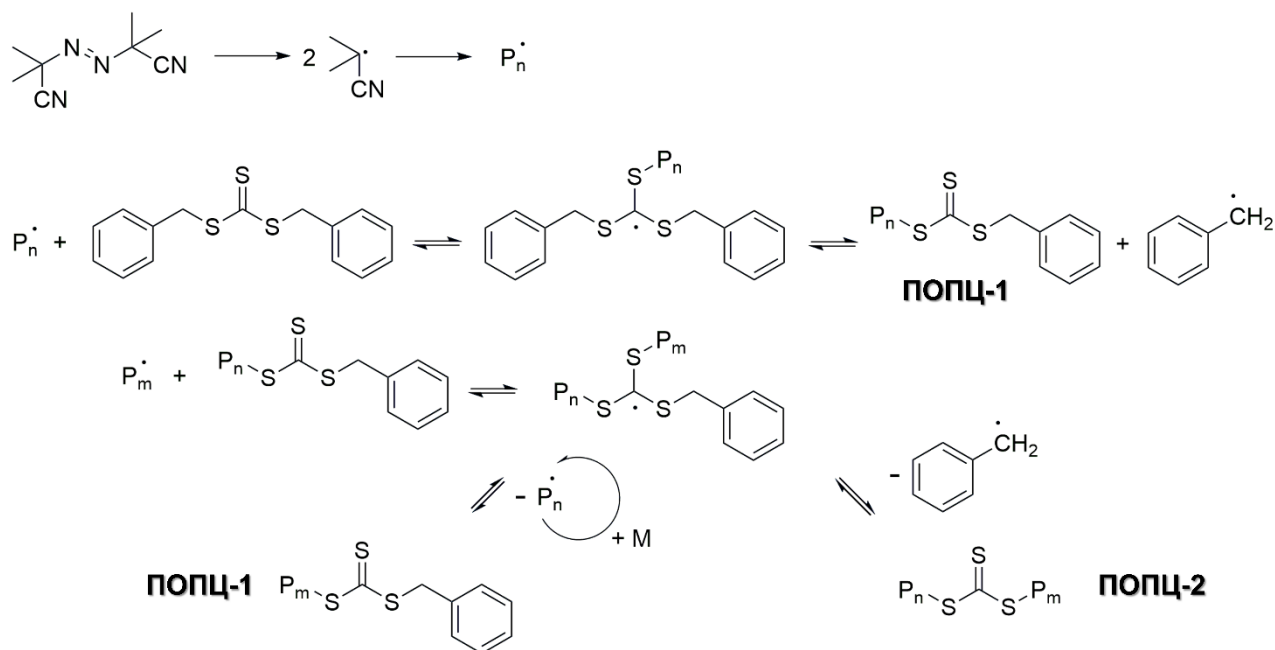


Рис. 16. Схема полимеризации в присутствии БТК.

Таблица 7. Результаты разложения ПОФПА и ПГФИПА при нагревании с ДАК.

Конверсия, %	$M_{\text{пик, до}}$	$M_{\text{пик, после}}$	$\Delta M_{\text{пик}}$	$\Delta M_{\text{пик}}/M_{\text{пик, до}} \cdot 100\%$
ПОФПА				
18.0	7500	7100	400	5.3
50.5	13500	11300	2200	16.3
68.2	21700	12900	8800	40.5
ПГФИПА				
4.9	5200	5200	0	0
13.5	16600	15000	1600	9.6
79.4	38600	33300	5300	13.7

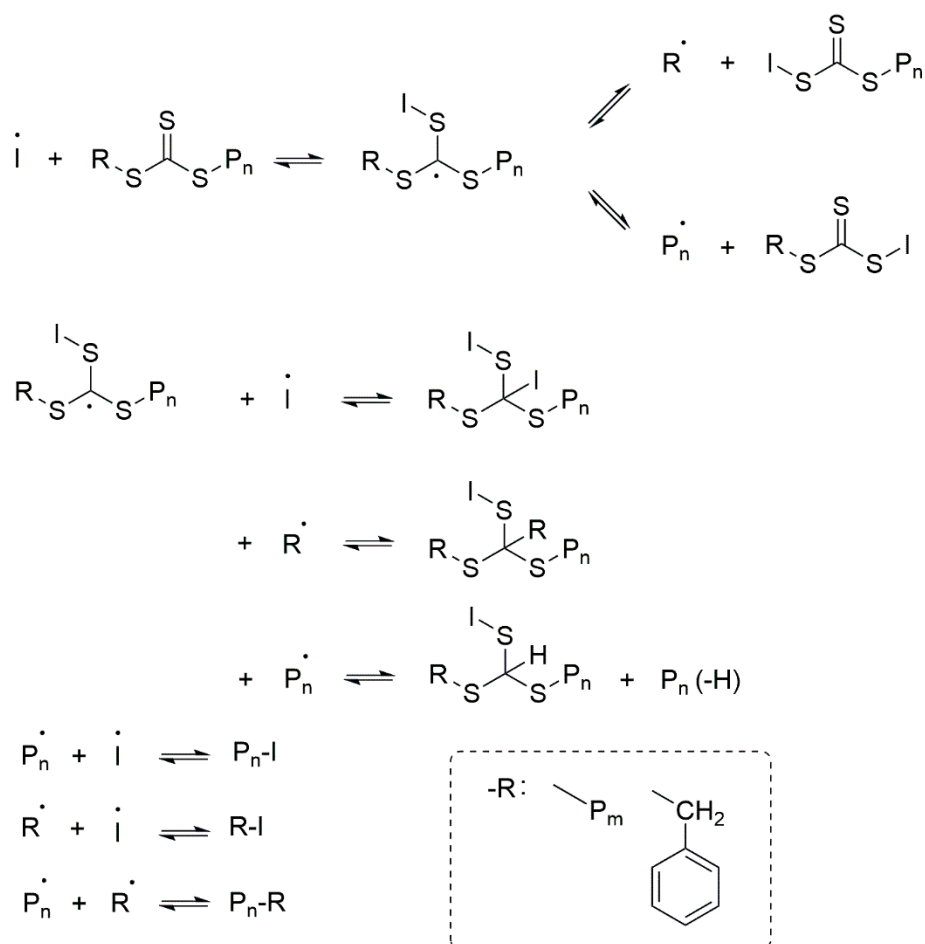


Рис. 17. Схема реакций, протекающий при нагревании полимера, содержащего тритиокарбонатную группу, с избытком инициатора ДАК.

Анализ изменения молекулярной массы ПОФПА, выделенного на различных степенях превращения, до и после нагревания с избытком ДАК показал, что тритиокарбонатная группа преимущественно располагается на конце цепи при низкой конверсии, т.к. ММ полимера практически не изменялась. В то время как при высокой конверсии (> 50%) тритиокарбонатная группа сдвигается в центр макромолекулы, но остается ассиметричной центру (Таблица 7, Рис. 18).

В таком случае на ассиметричный рост могут оказывать влияние как увеличение времени синтеза (с увеличением конверсии), так и рост молекулярной массы. Чтобы уменьшить время синтеза с сохранением при этом больших значений ММ полученных полимеров, был проведен синтез в присутствии полимерного агента ОПЦ и последующее разложение выделенных образцов.

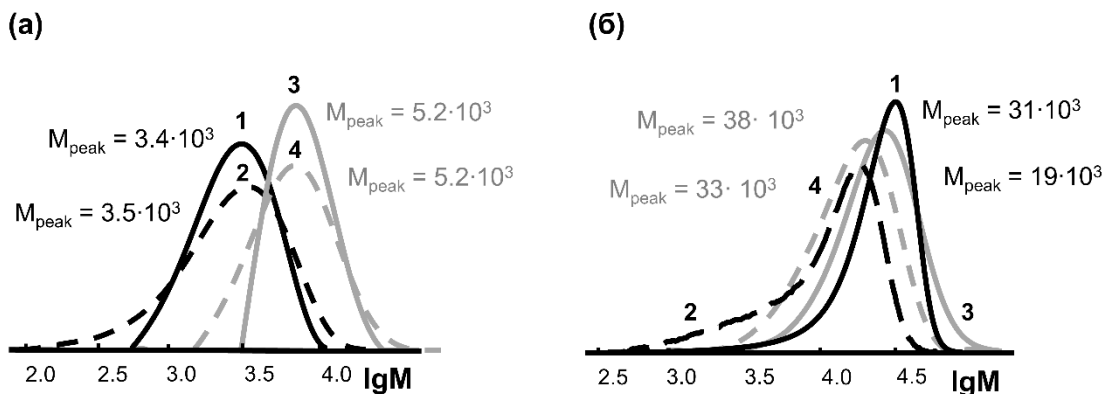


Рис. 18. Нормированные на единичную площадь кривые ММР ПОФА (1, 2) и ПФФИПА (3, 4). Сплошные линии – до нагревания (1, 3) с ДАК, пунктирные – после (2, 4).

Для подтверждения этого предположения разложению были подвергнуты образцы полифторакрилатов, полученные с использованием полимерного ОПЦ агента. Оказалось, что в случае использования высокомолекулярного ОПЦ агента рост полимерной цепи происходит с обеих сторон с начальных конверсий.

Таким образом, по экспериментальным данным можно сделать предположение, что рост макромолекулы с обеих сторон группы $-\text{SC}(\text{S})\text{S}-$ начинается при достижении уходящей полимерной группой определенной молекулярной массы, а на начальных конверсиях преимущественно протекают реакции «одностороннего» роста.

Одним из важных направлений изучения структуры высокомолекулярных соединений является вычислительная химия, которая способна определить вероятный механизм ОПЦ полимеризации, оценивая электронные эффекты уходящей и стабилизирующей групп в агенте. Обычно принимается допущение, что константы присоединения и фрагментации не зависят от длины цепи за пределами стадии димера/тримера. Поэтому для оценки наиболее выгодного пути превращения радикального интермедиата были рассмотрены два варианта его фрагментации: элиминирование макрорадикала или бензильного радикала.

Структуры рассмотренных интермедиатов представлены на Рис. 19. В составе интермедиата **1** с каждой стороны от тритиокарбонатной группы находится по одному молекулярному звену ГФИПА и бензильный фрагмент. Интермедиат **2** аналогичен первому, но, с одной стороны, относительно группы агента содержит три последовательно соединенных мономерных звена.

Расчет полной энергии показал, что наиболее выгодным вариантом является **4** - отщепление более высокомолекулярного фрагмента. Остальные варианты фрагментации обладают примерно одинаковой $\Delta E_{\text{полн}}$ реакции. Исходя из полученных данных, рост цепи идёт преимущественно в одну сторону. С увеличением длины заместителей интермедиата (т.е. с ростом ММ полимерных цепей) возникают стерические эффекты, обусловленные различными конформациями макромолекул (макромолекулярных клубков) в растворе, их взаимодействием, а также возможным взаимодействием растущих макрорадикалов и интермедиатов с молекулами растворителя и непрореагировавшего мономера. Для учета влияния всех вышеуказанных факторов требуются большие вычислительные мощности.

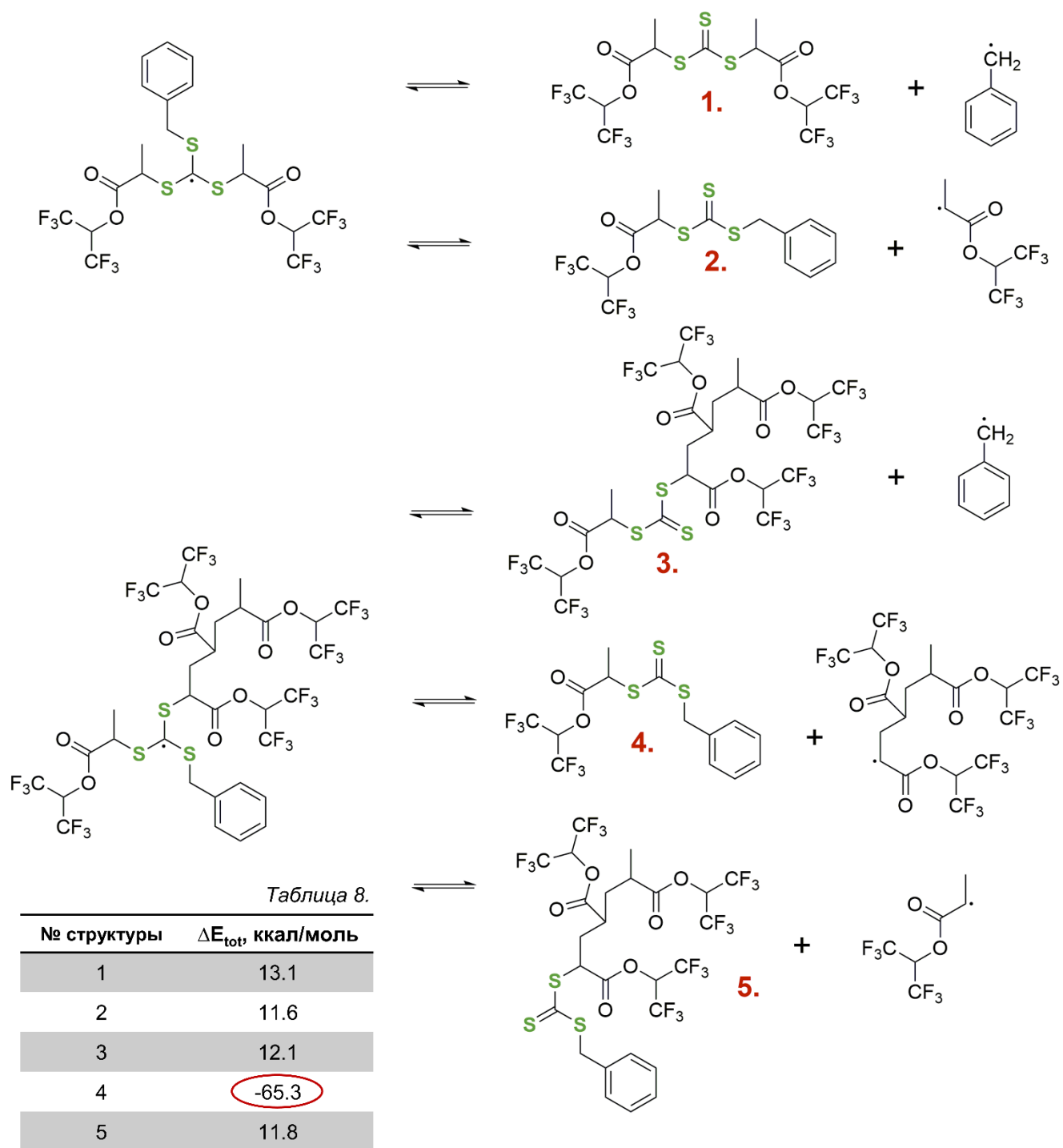


Рис. 19. Схема фрагментации промежуточных интермедиатов, рассмотренных в квантово-химических расчетах.

3.1.4. Особенности MALDI-TOF MS фторированных полимеров

Сделать вывод о направлении роста полимерной цепи можно оценив природу концевых групп полученных макромолекул. Для решение этой задачи применительно к полимерам, полученным путем контролируемой радикальной полимеризации, часто используется метод MALDI-TOF масс-спектрометрии [132]. Преимуществом метода MALDI-TOF MS для синтетических полимеров также является возможность определения точной молекулярной массы, что невозможно осуществить методами гель-проникающей хроматографии. Однако данный метод позволяет устанавливать достаточно точно молекулярную массу только узкодисперсных полимеров, какими обычно и являются образцы, полученные ОПЦ полимеризацией. Кроме того, возможно оценить наличие и природу макромолекул, образованных за счет протекания побочных реакций.

Метод MALDI-TOF MS является требовательным к пробоподготовке. Особое внимание было уделено выбору растворителя для анализа полимеров, полученных методом ОПЦ полимеризации, из-за наличия в них лабильных связей. Сообщалось, что использование ТГФ может приводить к окислению полимеров, присутствующими перекисями [133]. Кроме того, размер клубка и плотность упаковки макромолекул в нем зависит от природы растворителя. Влияние природы растворителя на вид и качество масс-спектров было рассмотрено на примере ПТФПМА. Для подготовки образцов ПТФПМА были использованы ацетон, ДМФА, ТГФ и метанол. Вначале было подобрано оптимальное соотношение компонентов (подробнее процесс пробоподготовки описан в экспериментальной части), которое в дальнейшем использовалось для всей серии. Оценка качества масс-спектра проводилась путем сравнения отношения сигнал/шум некоторых пиков. Результаты данного сравнения представлены в Таблице 9 и на Рис. 20.

Таблица 9. Отношение сигнал/шум для пиков масс-спектра ПТФПМА, полученного с использованием различных растворителей при пробоподготовке.

m/z	Р-ль	ТГФ		Ацетон		ДМФА		Метанол	
1091		1 ^a	4 ^b	3	1	2	1	22	4
2091		3	1	14	2	6	2	32	11
3091		9	-	56	3	12	2	77	9
4091		-	-	46	3	15	3	65	5

a – S/N для линейного режима, *b* – S/N для режима рефлектрона

Масс-спектр ПТФПМА, полученный с использованием ТГФ (Рис. 20 г, з) содержит пики побочных продуктов небольшой интенсивности, их природа точно не известна, скорее всего, они являются продуктами окисления. В случае использования ТГФ также наблюдается наименьшее соотношение сигнал/шум. Наибольшее значение данного соотношения при использовании метанола позволяет объяснить следующее предположение: макромолекулы в более полярном растворителе склонны принимать конформацию рыхлого клубка с меньшей плотностью упаковки, что облегчает проникновение молекул матрицы между полимерными цепями и после испарения растворителя приводит к образованию системы с равномерным взаимным распределением компонентов. Возможно, это связано с образованием водородных связей между гидроксильной группы метанола и атомами фтора ТФПМА. Вероятно, метанол можно рассматривать как более хороший растворитель для ПТФПМА по сравнению с ДМФА, ацетоном и ТГФ. Можно заключить, что качество масс-спектров в значительной степени определяется природой используемого растворителя.

Рассмотрим подробнее масс-спектр ПТФПМА с целью анализа концевых групп (Рис. 21). В масс-спектре ПТФПМА, полученного в присутствии ЦПДТ, в качестве основной серии выступают фрагменты $[M-Na]^+$. Однако, эти пики не могут соответствовать образованию «мертвых» цепей, т.к. выделенный полимер способен продолжать процесс полимеризации при добавлении новой порции мономера и инициатора и полностью расходуется уже на низких конверсиях (т.е. действует как эффективный агент ОПЦ). Отсутствие фрагмента агента ОПЦ может быть связано с тем, что $I_{\max}$ третиокарбонатной группы (308 нм) находится близко к используемой длине волны азотного лазера (337 нм).

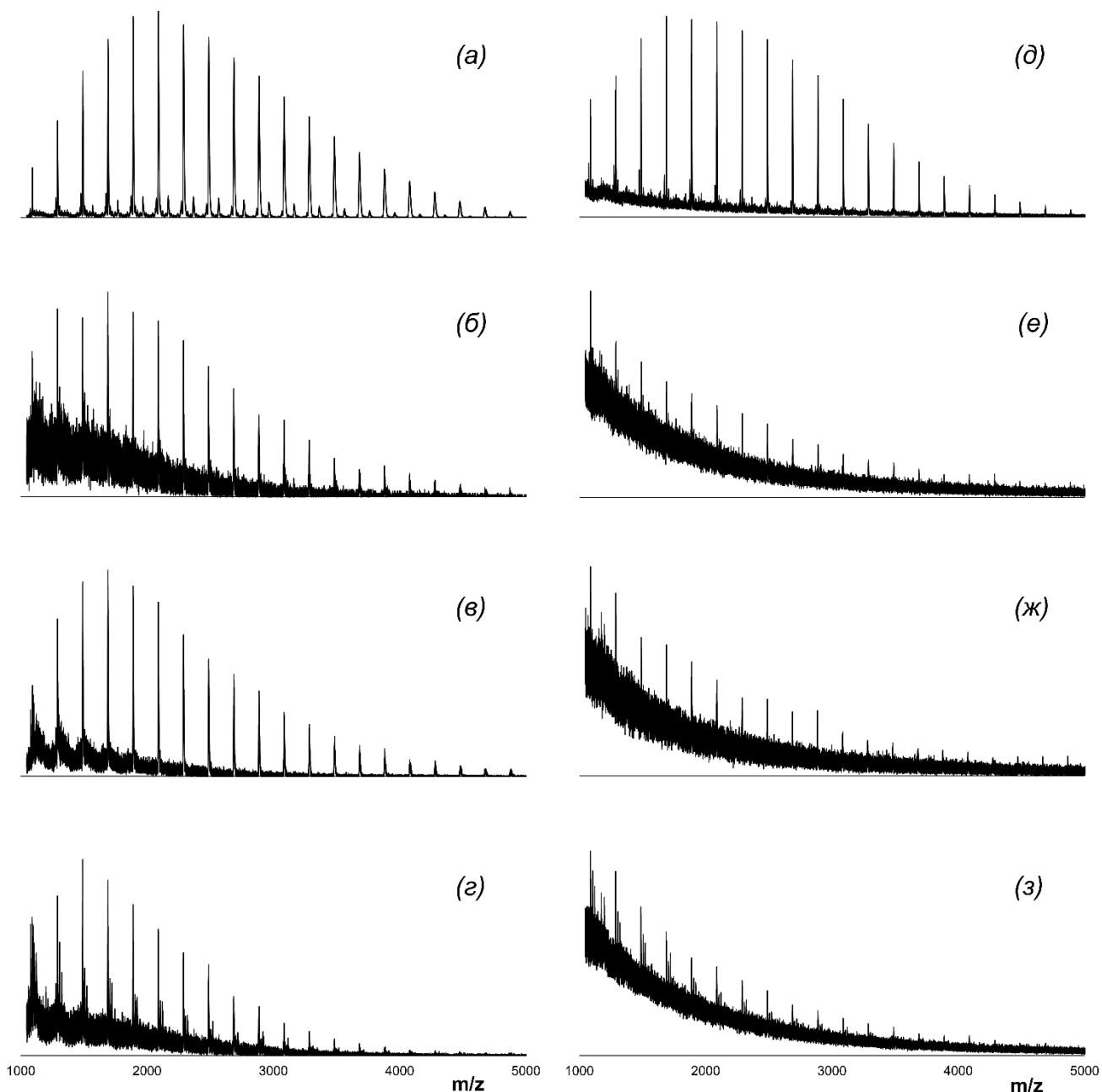


Рис. 20. MALDI-TOF MS ПТФПМА, полученные с использованием различных растворителей: метанол (а, д), ДМФА (б, е), ацетон (в, ж) и ТГФ (г, з).
В линейном режиме (а-г), режиме рефлектрон (д-з).

Поглощение большого количества энергии вызывает фрагментацию лабильных связей. Хотя большое число полиакрилатов, полученных методом ОПЦ полимеризации могут быть зарегистрированы в виде неповрежденных ионов в газовой фазе. Вторая, менее интенсивная, серии в масс-спектре ПТФПМА, сдвинутая на 77 массовых единиц, уже соответствует полимерным цепям, содержащим фрагменты ЦПДТ в качестве концевых групп. Больше информации

о природе концевых групп можно получить из данных MALDI-TOF MS/MS. Фрагментация основной серии подтверждает наличие цианизопропильных концевых групп (уходящая группа ЦПДТ). Второстепенная серия имеет слишком низкую интенсивность для сбора данных спектра MS/MS.

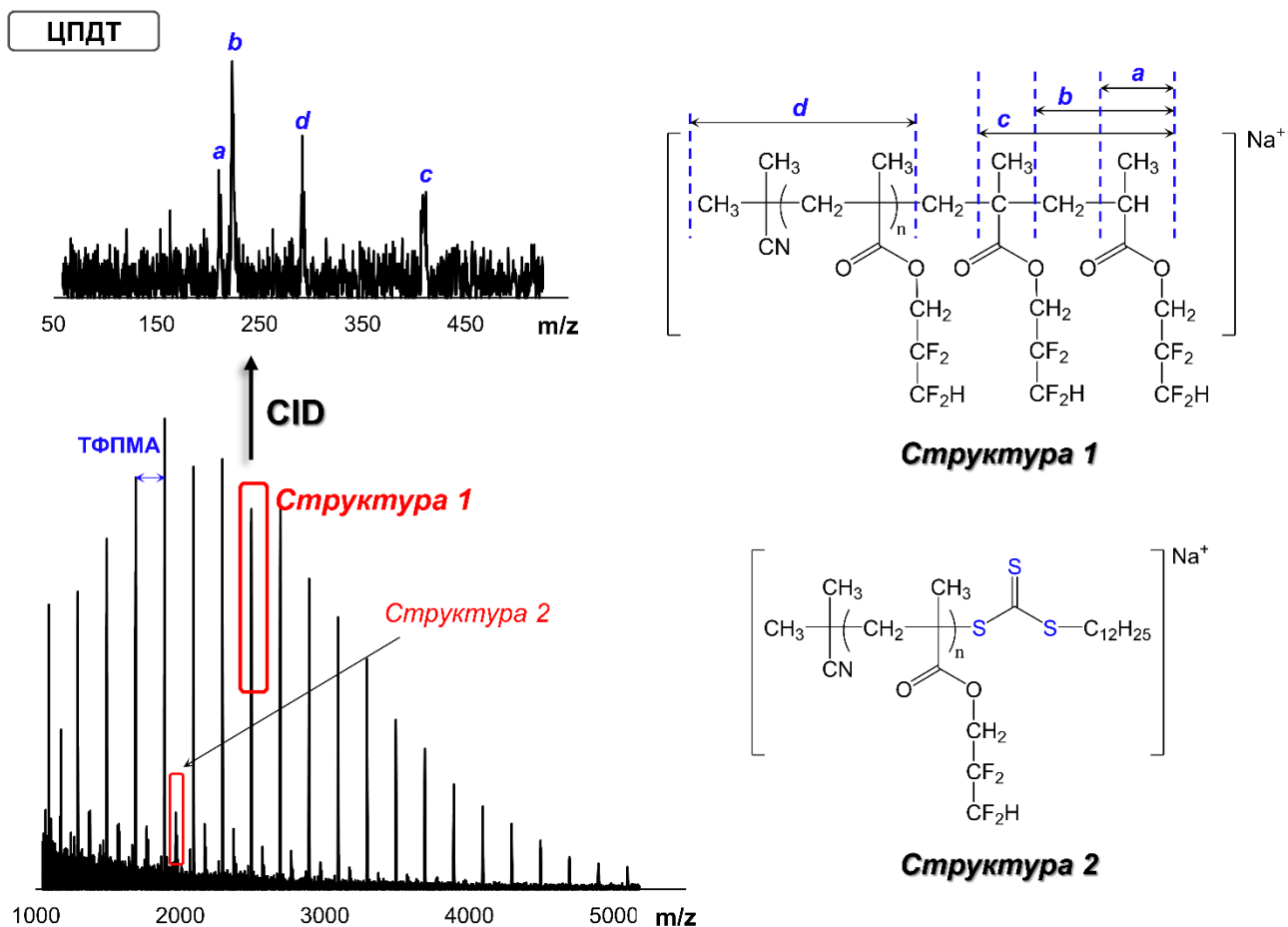


Рис. 21. MALDI-TOF MS и MS/MS ПТФПМА, полученного в присутствии ЦДТД.

В масс-спектре ПТФПМА, полученного в присутствии ЦДТПА (Рис. 22), наблюдается лишь одна серия, каждый пик которой соответствует фрагментам $[\text{M}-\text{Na}]^+$. Так, например, пик с массой 1951 соответствует цепи ПТФПМА, содержащей 7 мономерных звеньев с уходящей группой ЦДТПА (фрагмент $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) на α -конце, а тритиокарбонатный фрагмент на ω -конце отсутствует (как это было в случае с ЦПДТ). Наличие уходящей группы агента ОПЦ на конце полимерной цепи является дополнительным доказательством эффективного расходования ЦДТПА в процессе полимеризации.

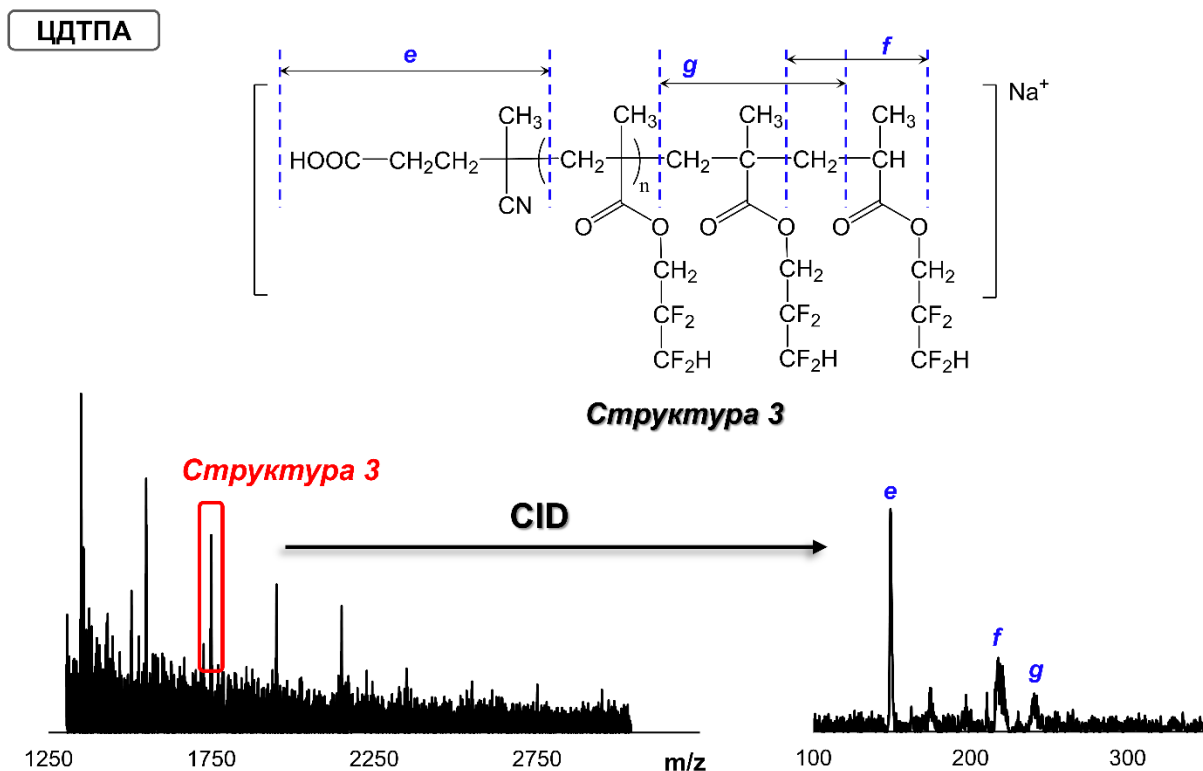


Рис. 22. MALDI-TOF MS и MS/MS ПТФПМА, полученного в присутствии ЦДТПА.

Как упоминалось выше, метод MALDI MS позволяет получить абсолютные молекулярные массы полимерных образцов. Для ПТФПМА, полученного в присутствии ЦПДТ: $M_{n, ГПХ} = 5.9 \cdot 10^3$, $\mathcal{D}_{ГПХ} = 1.68$, $M_{n, MALDI} = 2.4 \cdot 10^3$, $\mathcal{D}_{MALDI} = 1.13$, $M_{n, теор} = 3.3 \cdot 10^3$. То есть значения молярной массы, полученные с помощью ГПХ, превышают полученные с помощью MALDI-TOF MS более чем в два раза. Однако дисперсность, полученная с помощью MALDI TOF MS, может быть недооценена из-за значительных эффектов массовой дискриминации при анализе полимеров с высокой дисперсностью.

Далее был исследован полимер, полученный в БТК (третиокарбоната иного строения) – ПОФПА. Разница между пиками основной серии точно соответствует молекулярной массе мономерного звена – ОФПА. Пики с наибольшей интенсивностью соответствуют полимерной цепи, содержащей одну третиокарбонатную и две бензильные группы. Так, например, для пика с $m/z = 2030$:

$$2 \cdot MM(Bn) + MM(-SC(S)S-) + 6 \cdot MM(ОФПА) + MM(Na^+) =$$

$$= 2 \cdot 91 + 108 + 6 \cdot 286.12 + 23 = 2029.72$$

На масс-спектре, полученном в результате соударительной диссоциации пика с $m/z = 2030$, видны сигналы, соответствующие по массе с тритиокарбонатной группе, соединенной с бензильным фрагментом. Их наличие указывает на односторонний рост макромолекул исследованного образца и подтверждает предположение о том, что до достижения определенной ММ рост цепи при гомополимеризации ОФПА в присутствии БТК осуществляется в одну сторону от тритиокарбонатной группы (Рис. 23). К сожалению, гомополимеры с большей молекулярной массой не могут быть проанализированы в режиме соударительной диссоциации из-за ограничений метода, а общий вид масс-спектра не информативен для определения положения группы агента ОПЦ.

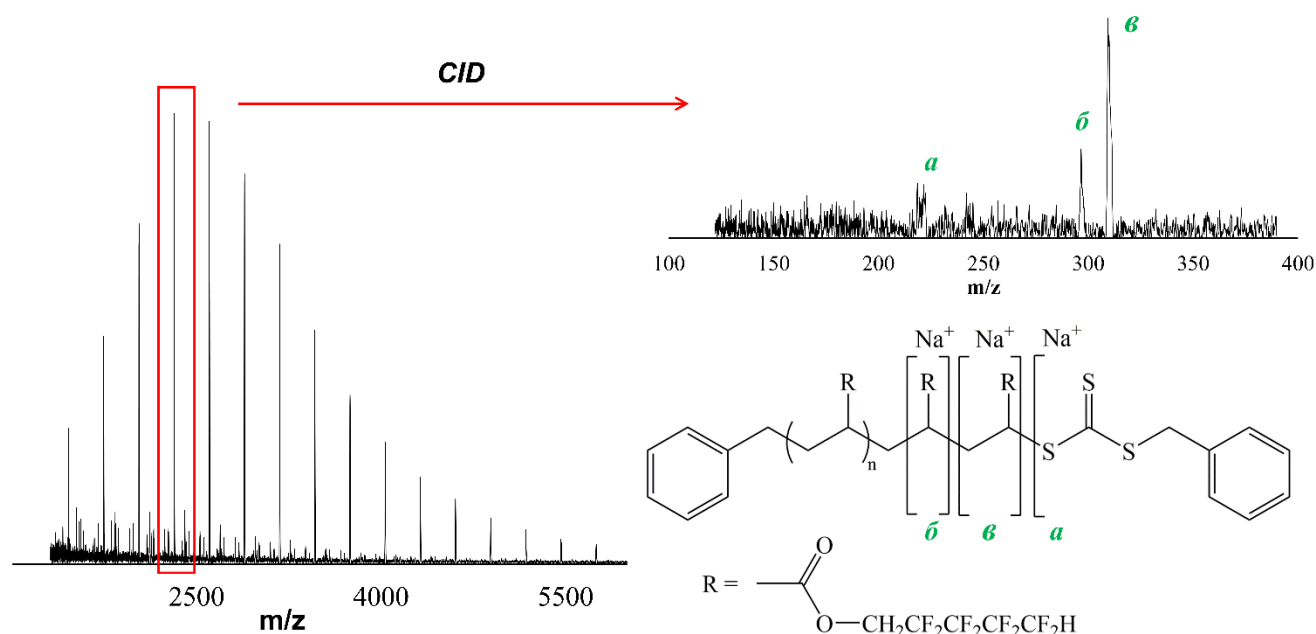


Рис. 23. MALDI-TOF MS и MS/MS ПОФПА, полученного в присутствии БТК.

Материал данного раздела опубликован в работе [134].

3.2. Полимеризация в присутствии полимерных агентов ОПЦ

Принципиальной особенностью ОПЦ полимеризации является возможность использования выделенного на любой конверсии полимера в качестве высокомолекулярного агента обратной передачи цепи. Использование такого агента в полимеризации с тем же мономером позволяет не только контролировать ММ характеристики, но и реализовать процесс с высокой

скоростью, сравнимой с классической радикальной полимеризацией, т.к. исключается стадия предравновесия.

Так, была исследована гомополимеризация фторакрилатов в присутствии полимерного ОПЦ-агента, а также получена серия блок-сополимеров на основе фтор(мет)акрилатов с различной природой.

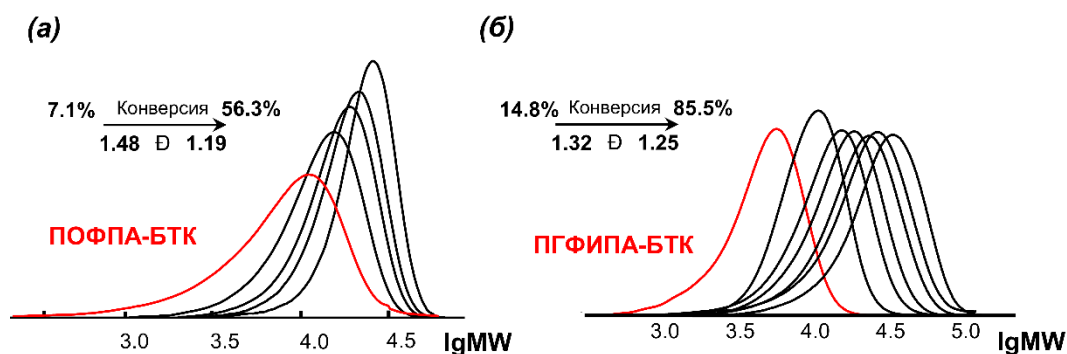


Рис. 24. Нормированные на единичную площадь кривые ММР ПОФПА (а) и ПГФИПА (б), полученных в присутствии соответствующих высокомолекулярных агентов ОПЦ.

$\omega(\text{ПОПЦ-БТК}) = 4.5\%$, $[\text{ДАК}] = 0.001 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $T = 80^\circ\text{C}$.

Во всех рассмотренных случаях с повышением конверсии кривые последовательно смещаются в область более высоких ММ, а среднечисловые молекулярные массы линейно растут с конверсией (Рис. 24). Как и ожидалось, полимерный агент ОПЦ позволяет осуществить лучший контроль ММ характеристик по сравнению с низкомолекулярным БТК и ЦПДТ. Для ГФИПА параметр полидисперсности находится в пределах от 1.17 до 1.32 при полимеризации под действием ПГФИПА-БТК и достигает более низких значений в присутствии ПГФИПА-ЦПДТ. Кроме того, использования ПГФИПА-ЦПДТ позволяет получить полимер с большей молекулярной массой.

В случае ПТФПМА кривые ММ распределения также являются унимодальными, что говорит о полном расходовании полимерного агента уже на начальных конверсиях. Зависимость среднечисловой ММ от конверсии имеет линейный характер, при этом значение параметра полидисперсности уменьшается. Все вышеперечисленное говорит о том, что ПТФПМА-ЦПДТ является эффективным агентом передачи цепи при полимеризации ТФПМА и позволяет получить более узкодисперсный полимер, чем низкомолекулярные агенты.

Полимерные агенты ОПЦ также могут быть использованы в полимеризации с другим мономером с образованием блок-сополимера, что является одним из способов получения амфифильных сополимеров. Введение блока фторакрилата позволяет модифицировать свойства полимерного материала.

Мы исследовали возможность использования полимерного агента ОПЦ на основе гомополимера ПОФПА, полученного в присутствии БТК (ПОФПА-БТК), для контроля молекулярно-массовых характеристик в полимеризации АК, ТБА и ИБА (Таблица 10). При анализе зависимостей ММ и дисперсности от конверсии видно, что ПОФПА-БТК также эффективен при полимеризации ТБА и АК, так как данный высокомолекулярный агент расходуется при низкой конверсии (около 5-10%). Это позволяет предположить, что минимальное значение константы передачи цепи составляет $C_{tr} = 150-200$. Следует отметить, что блок-сополимеризация ОФПА с использованием ПТБА-БТК (полимерный агент ОПЦ на основе ПТБА, полученный в присутствии БТК) показала худший контроль. ММ полученных полимеров оказалась вдвое меньше синтезированных из ТБА и ПОФПА-БТК, а значения дисперсности превышали 2. Полимеризация ОФПА в присутствии ПАК-БТК (полимерный агент ОПЦ на основе ПАК, полученный в присутствии БТК) вовсе оказалась неудачной, увеличение ММ с конверсией не наблюдалось (сохранялась около 3500, что сравнимо с исходным полимерным агентом ОПЦ), с ростом степени превращения кривые ММР становились полимодальными, что указывает на отсутствие контроля. ПОФПА-БТК оказался не эффективным и в полимеризации ИБА. ММ полимера, содержащего тритиокарбонатную группу, растет с увеличением конверсии, кривые ММР являются унимодальными (пик, соответствующий полимерному агенту ОПЦ ПОФПА-БТК отсутствует) и сдвигаются в область больших молекулярных масс, что свидетельствует о «нарастании» нового блока ПИБА на полифторакрилате. Однако значение параметра полидисперсности блок-сополимеров увеличивается с ростом степени превращения и составляет более 2 на глубоких конверсиях.

Таблица 10. Молекулярно-массовые характеристики блок-сополимеров, полученных в присутствии полимерных агентов ОПЦ на основе фторакрилатов, $[ДАК] = 0.001 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $T = 80^\circ\text{C}$.

t, мин	q, %	$M_n \cdot 10^{-4}$	$M_w \cdot 10^{-4}$	Đ
АК, $\omega(\text{ПОФПА-БТК}) = 4.5\%$				
10	29.0	0.25	0.73	2.85
20	52.3	0.95	1.32	1.38
25	56.1	1.30	1.57	1.21
28	71.4	1.61	2.05	1.28
60	80.7	1.56	1.89	1.21
85	95.0	1.70	2.13	1.19
ТБА, $\omega(\text{ПОФПА-БТК}) = 5.6\%$				
5	16.7	1.69	2.31	1.37
10	25.4	2.27	4.00	1.68
20	46.2	6.10	13.1	1.33
30	76.5	7.93	10.5	1.19
40	99.6	9.50	12.8	1.2
ИБА, $\omega(\text{ПОФПА-БТК}) = 7.6\%$				
30	3.9	2.46	3.16	1.28
40	8.3	2.52	3.31	1.31
50	17.1	5.42	8.29	1.53
60	20.2	5.58	7.58	1.43
70	44.9	6.17	9.58	1.55
285	88.5	8.79	18.85	2.14

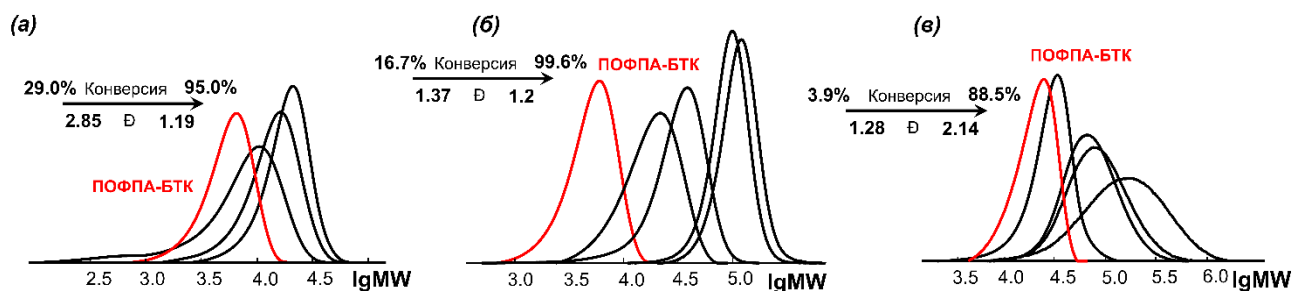


Рис. 25. Нормированные на единичную площадь кривые ММР образцов полученных полимеризацией (а) АК (б) ТБА (в) ИБА в присутствии ПОФПА-БТК.

Кривые, обозначенные красным цветом, соответствуют исходному ПОФПА-БТК.

Далее был синтезирован полимерный агент ОПЦ на основе ТФПМА в присутствии ЦПДТ – ПТФПМА-ЦПДТ ($M_n = 5900$, $M_w/M_n = 1.7$) и исследована

возможность его использования в полимеризации АК, МАК, ГМА (Таблица 11). Кривые ММР полученных блок-сополимеров являются унимодальными и сдвигаются в область больших молекулярных масс с увеличением конверсии (Рис. 26), для сравнения приведены кривые ММР исходного полимерного ОПЦ-агента. Сополимеры характеризуются низкими значениями параметра полидисперсности и составляют 1.1 – 1.2 на завершающих конверсиях. Таким образом, ПТФПМА-ЦПДТ эффективно контролирует ММ характеристики, не только ТФПМА, но и АК, МАК и ГМА.

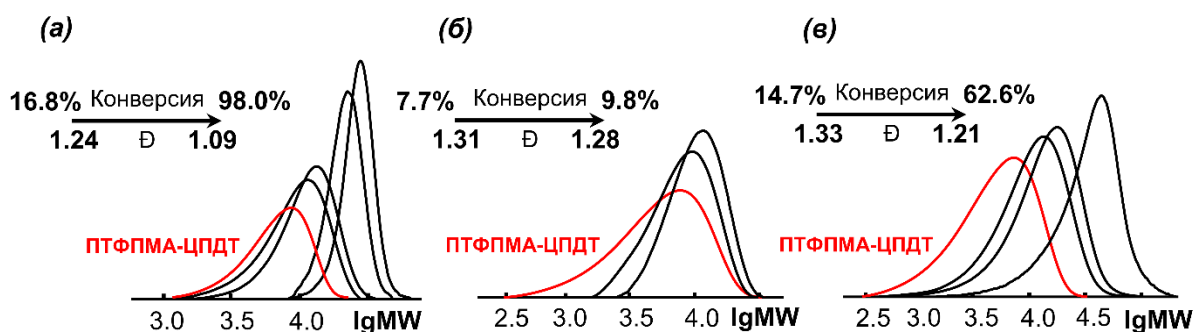


Рис. 26. Нормированные на единичную площадь кривые ММР образцов, полученных полимеризацией (а) АК (б) МАК (в) ГМА в присутствии ПТФПМА-ЦПДТ.

Таблица 11. Молекулярно-массовые характеристики блок-сополимеров, полученных в присутствии ПТФПМА-ЦПДТ, $[ДАК] = 0.001$ моль·л⁻¹, $T = 70^\circ\text{C}$.

t, мин	q, %	$M_n \cdot 10^{-4}$	$M_w \cdot 10^{-4}$	Đ
МАК, $\omega(\text{ПТФПМА-ЦПДТ}) = 9.4\%$				
40	7.7	0.85	1.11	1.31
80	9.8	0.98	1.26	1.28
АК, $\omega(\text{ПТФПМА-ЦПДТ}) = 8.5\%$				
20	26.8	1.05	1.30	1.24
30	35.1	0.83	1.08	1.31
90	81.9	2.10	2.30	1.09
160	98.0	2.64	2.84	1.08
ГМА, $\omega(\text{ПТФПМА-ЦПДТ}) = 4.8\%$				
20	14.7	1.56	2.08	1.33
40	21.9	1.98	2.56	1.29
60	34.1	3.00	3.57	1.19
140	62.2	4.53	5.48	1.21

3.3. Совместная полимеризация фторакрилатов в условиях обратимой передачи цепи

3.3.1. Сополимеризация с акриловой кислотой

Непосредственная сополимеризация акриловой кислоты и фторированных акрилатов является одним из методов синтеза амфифильных сополимеров. Сополимеризация АК и рассмотренных фторакрилатов в массе протекает гетерогенно для мономерных смесей с $f_1(\text{АК}) > 0.6$, поэтому для обеспечения гомогенности системы полимеризацию проводили в растворителе – ДМФА. Однако было показано, что ДМФА разрушает димеры АК и образует с ней водородные связи, и АК реагирует в виде Н-комплекса [135]. Классическая радикальная полимеризация мономерных пар ОФПА-АК и ГФИПА-АК не может быть в полной мере охарактеризована, поскольку фторированные акрилаты полимеризуются со скоростью, значительно превышающей таковую для АК. По этой причине ОПЦ полимеризация является удачным решением данной проблемы. В процессе сополимеризации может быть использован низкомолекулярный (БТК) или полимерный агент обратимой передачи цепи.

На первом этапе исследования сополимеризации с АК были построены кривые состава сополимеров, полученных в присутствии двух указанных выше агентов ОПЦ (в случае сополимеризации ОФПА полимерным агентом ОПЦ являлся ПОФПА-БТК, в случае ГФИПА – ПГФИПА-БТК), и рассчитаны относительные активности мономеров с использованием методов Файнмана-Росса (ФР), Келена-Тюдеша (КТ) и метода наименьших квадратов (МНК) [136, 137].

Рассмотрим мономерную пару ОФПА и АК. Независимо от типа агента, полученные коэффициенты активности мономеров имеют практически одинаковые значения, т.е. АК и ОФПА обладают примерно равной реакционной способностью в сополимеризации (Рис. 27). Следовательно, при любом составе исходной мономерной смеси состав сополимера не изменяется в ходе процесса, и он будет равен составу исходной мономерной смеси, т.е. реализуется азеотропная сополимеризация.

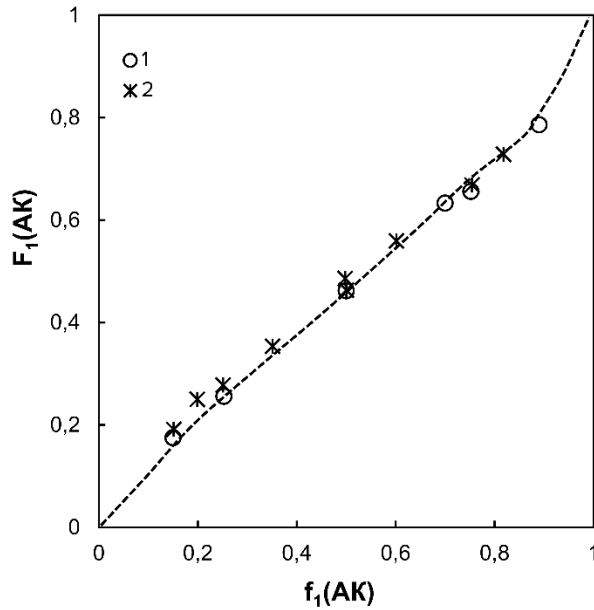


Таблица 12. Относительные активности
ОФПА и АК.

Агент ОПЦ	ОФПА-АК	
	ФР	КТ
БТК	$r_{AK} = 0.43$	$r_{AK} = 0.42$
	$r_{O\Phi\text{ПА}} = 0.73$	$r_{O\Phi\text{ПА}} = 0.70$
ПОФПА-БТК	$r_{AK} = 0.46$	$r_{AK} = 0.47$
	$r_{O\Phi\text{ПА}} = 0.63$	$r_{O\Phi\text{ПА}} = 0.64$

Рис. 27. Кривые состава сополимеров ОФПА-АК, полученных в присутствии
АК, полученных в присутствии
(1) $[БТК] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, (2) $\omega(\text{ПОФПА-БТК}) = 4.5\%$. $[ДАК] = 0.001$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, $T = 80^\circ\text{C}$.

Зависимости состава сополимеров от конверсии, полученные из разных исходных мономерных смесей, приведены на Рис. 28. Теоретический состав сополимеров рассчитывали, используя значения относительных активностей, полученных методом Файнмана-Росса.

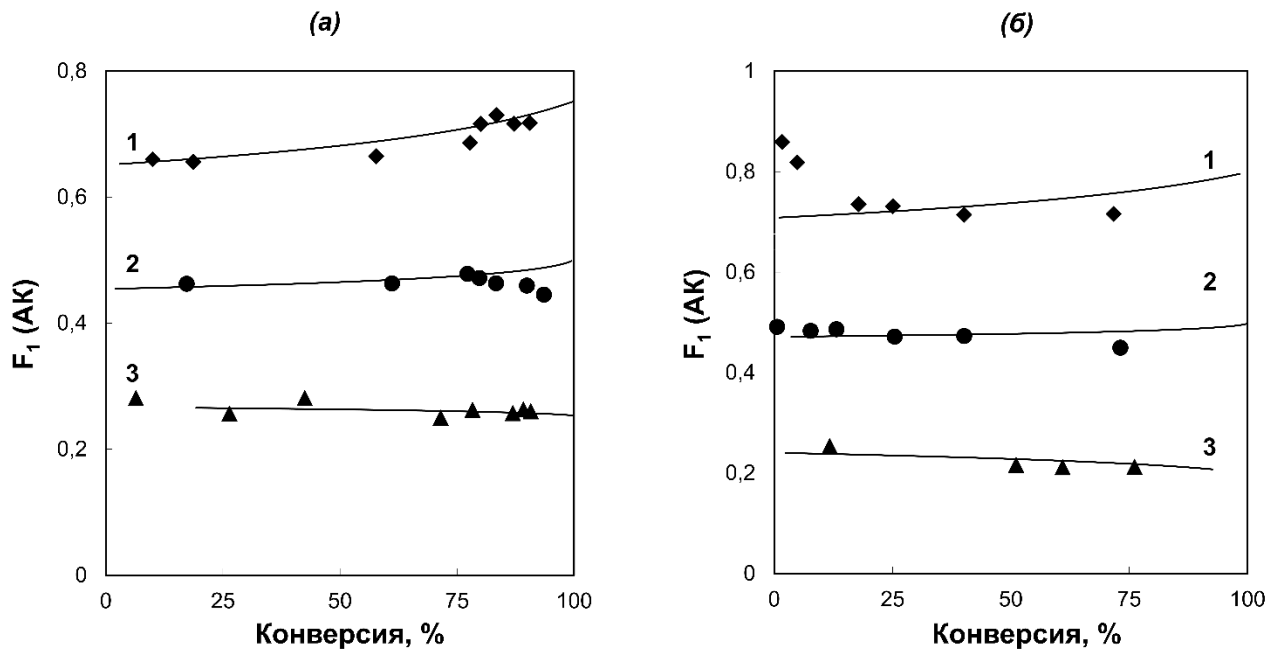


Рис. 28. Зависимость среднего состава сополимера от конверсии

при сополимеризации ОФПА и АК в ДМФА в присутствии (а) БТК; (б) ПОФПА-БТК.

$f_1(\text{АК}) = 0.8$ (1), 0.5 (2), 0.8 (3). Точки – экспериментальные значения, кривые – теоретические.

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров АК и ОФПА, полученных из смесей различного состава приведены в Таблице 13.

На Рис. 29 приведены нормированные к единичной площади кривые ММР сополимеров, полученных при сополимеризации АК и ОФПА в присутствии БТК и ПОФПА-БТК, для сравнения приведены кривые ММР исходного полимерного агента ОПЦ. Кривые молекулярно-массового распределения сополимеров, синтезированных с использованием БТК, являются унимодальными и последовательно сдвигаются в область высоких молекулярных масс.

Стоит отметить, что кривые ММР сополимеров ОФПА и АК, полученных в присутствии полимерного агента ОПЦ, являются бимодальными, когда мольная доля АК составляет 0.5 или 0.2. Бимодальность существует во всем среднем диапазоне конверсии в случае $f_1(\text{АК}) = 0.5$ и исчезает при низкой конверсии в случае $f_1(\text{АК}) = 0.2$.

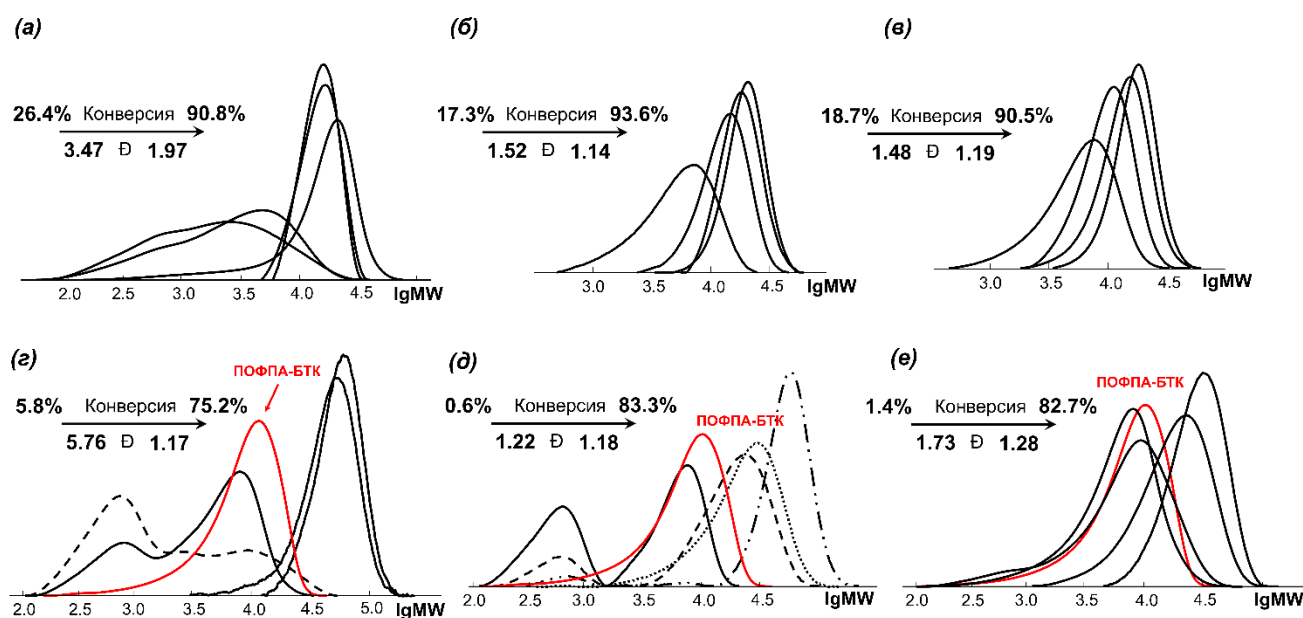


Рис. 29. Нормированные на единичную площадь кривые ММР образцов, полученных сополимеризацией ОФПА и АК в присутствии БТК (а, б, в) и ПОФПА-БТК (г, д, е). $f_1(\text{АК}) = 0.25$ (а, г); 0.5 (б, д); 0.75 (в); 0.8 (е). $[\text{БТК}] = 0.02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ или $\omega(\text{ПОПЦ}) = 4.5\%$. $[\text{ДАК}] = 0.001 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $T = 80^\circ\text{C}$.

Таблица 13. Молекулярно-массовые характеристики сополимеров ОФПА/ГФИПА и АК, полученных из смесей различного состава, в присутствии $[БТК] = 0.02$ моль·л⁻¹ или $\omega(ПОПЦ) = 4.5\%$. $[ДАК] = 0.001$ моль·л⁻¹, $T = 80^\circ\text{C}$.

№	t, мин	q, %	$M_n \cdot 10^{-4}$	Đ	№	t, мин	q, %	$M_n \cdot 10^{-4}$	Đ
ОФПА					ГФИПА				
<i>БТК, $f_1(АК) = 0.25$</i>					<i>БТК, $f_1(АК) = 0.20$</i>				
	30	26.4	0.15	3.47		7	7.9	0.34	1.49
	60	71.5	0.11	3.90		15	18.9	0.50	1.57
	80	78.3	1.48	1.15		30	37.7	0.53	1.42
	130	89.2	1.50	1.12		60	58.2	0.50	1.64
	230	90.8	1.06	1.97		120	92.5	0.76	1.41
<i>БТК, $f_1(АК) = 0.50$</i>					<i>БТК, $f_1(АК) = 0.50$</i>				
	20	17.3	0.45	1.52		7	13.8	0.19	1.48
	30	61.1	1.22	1.20		15	36.1	0.35	1.52
	70	79.8	1.63	1.22		30	66.5	0.79	1.32
	100	77.2	1.52	1.20		45	80.5	0.93	1.28
	180	89.9	1.79	1.14		90	93.2	0.98	1.24
	380	93.6	1.84	1.14		60	99.6	1.21	1.25
<i>БТК, $f_1(АК) = 0.75$</i>					<i>БТК, $f_1(АК) = 0.80$</i>				
	20	18.7	0.47	1.48		7	12.7	0.19	1.48
	30	57.7	0.62	1.25		15	40.5	0.35	1.52
	50	77.8	1.16	1.24		30	78.0	0.79	1.32
	65	80.1	1.17	1.19		45	88.0	0.93	1.28
	90	83.4	1.46	1.21		60	95.1	0.98	1.24
	300	90.5	1.57	1.19		90	100	1.21	1.25
<i>ПОФПА-БТК, $f_1(АК) = 0.25$</i>					<i>ПГФИПА-БТК, $f_1(АК) = 0.20$</i>				
	7	5.8	0.09	5.76		10	5.1	0.34	1.32
	10	11.2	1.09	1.96		15	16.4	0.90	1.65
	20	50.3	3.86	1.27		30	40.1	1.52	1.36
	27	60.3	4.58	1.20		45	64.6	2.97	1.28
	60	75.2	6.32	1.17		60	98.3	2.83	1.25
<i>ПОФПА-БТК, $f_1(АК) = 0.50$</i>					<i>ПГФИПА-БТК, $f_1(АК) = 0.50$</i>				
	5	0.6	0.60	1.22		5	12.0	0.52	1.62
	7	1.1	0.44	1.84		10	21.2	0.99	1.58
	15	18.1	1.76	1.37		15	35.7	1.25	1.44
	20	31.6	1.83	1.60		30	63.6	2.55	1.35
	30	47.0	3.55	1.19		60	98.2	2.60	1.3
	60	83.3	4.92	1.18					

ПОФПА-БТК, $f_1(АК) = 0.8$					ПГФИПА-БТК, $f_1(АК) = 0.8$				
	7	1.4	0.48	1.73		5	15.5	0.35	1.90
	10	4.7	0.46	2.29		10	18.0	0.80	1.40
	15	19.9	0.80	2.30		15	28.5	1.18	1.69
	20	28.2	1.50	1.51		30	79.0	2.01	1.28
	30	46.4	2.50	1.28		60	98.1	2.31	1.29
	60	82.7	2.07	2.07					

Однако бимодальность ММ кривых не может быть объяснена медленным расходом ПОФПА-БТК, поскольку он полностью реагирует с мономером при блок-сополимеризации при низкой конверсии (10%). Для объяснения данного факта стоит обратить внимание на структуру ПОФПА-БТК (Рис. 30). Принимая во внимание, что макрорадикал ПОФПА является лучшей уходящей группой, чем ПАК или R (олигомер с ~7 звеньями ОФПА), в первую очередь происходит элиминирование ПОФПА. По этой причине не удалось провести блок-сополимеризацию ОФПА в присутствии ПАК, полученной с использованием БТК (однако блок-сополимеризация оказалась успешной при использовании ПАК, полученной в присутствии бензилдитиобензоата). Таким образом, существует несколько возможных структур полимерных агентов ОПЦ. В случае $f_1(АК) = 0.2$ структуры с предположительно различными полимерными ОПЦ-2 представляются более вероятными. Для $f_1(АК) = 0.5$ в основном присутствуют ОПЦ-1 и ОПЦ-2 и для $f_1(АК) = 0.8$ – ОПЦ-1. Присоединенные на низких конверсиях $R_f^{\cdot}$ или $R_a^{\cdot}$ предположительно имеют меньшую молекулярную массу, чем требуется для появления сигнала детектора ГПХ в низкомолекулярной области при начальной конверсии в соответствии с кинетической схемой. Для подтверждения вышеприведенного утверждения, образцы различных составов и конверсий подвергали нагреванию с избытком ДАК. Исследование полученных хроматограмм показало наличие ОПЦ-1 и ОПЦ-2, т.е. при сополимеризации ОФПА и АК рост цепи преимущественно осуществляется в одну сторону от тритиокарбонатной группы. Существование нескольких структур полимерного ОПЦ с различными значениями ММ также может объяснить увеличение значения индекса полидисперсности при низкой конверсии. Бимодальность по всему среднему диапазону конверсии для $f_1(АК) = 0.5$ может быть объяснена более низкой концентрацией мономеров и, следовательно, более низкой скоростью

полимеризации. Однако, в случае $f_1(\text{AK}) = 0.8$ в области с более низкой молекулярной массой пик отсутствует. Это объясняется различием в гидродинамическом объеме макромолекул ПМА (модифицированного ПАК) и ПОФПА. Первый имеет больший гидродинамический объем, поэтому полимерные пики на кривых ММР не сдвигаются в низкомолекулярную область.

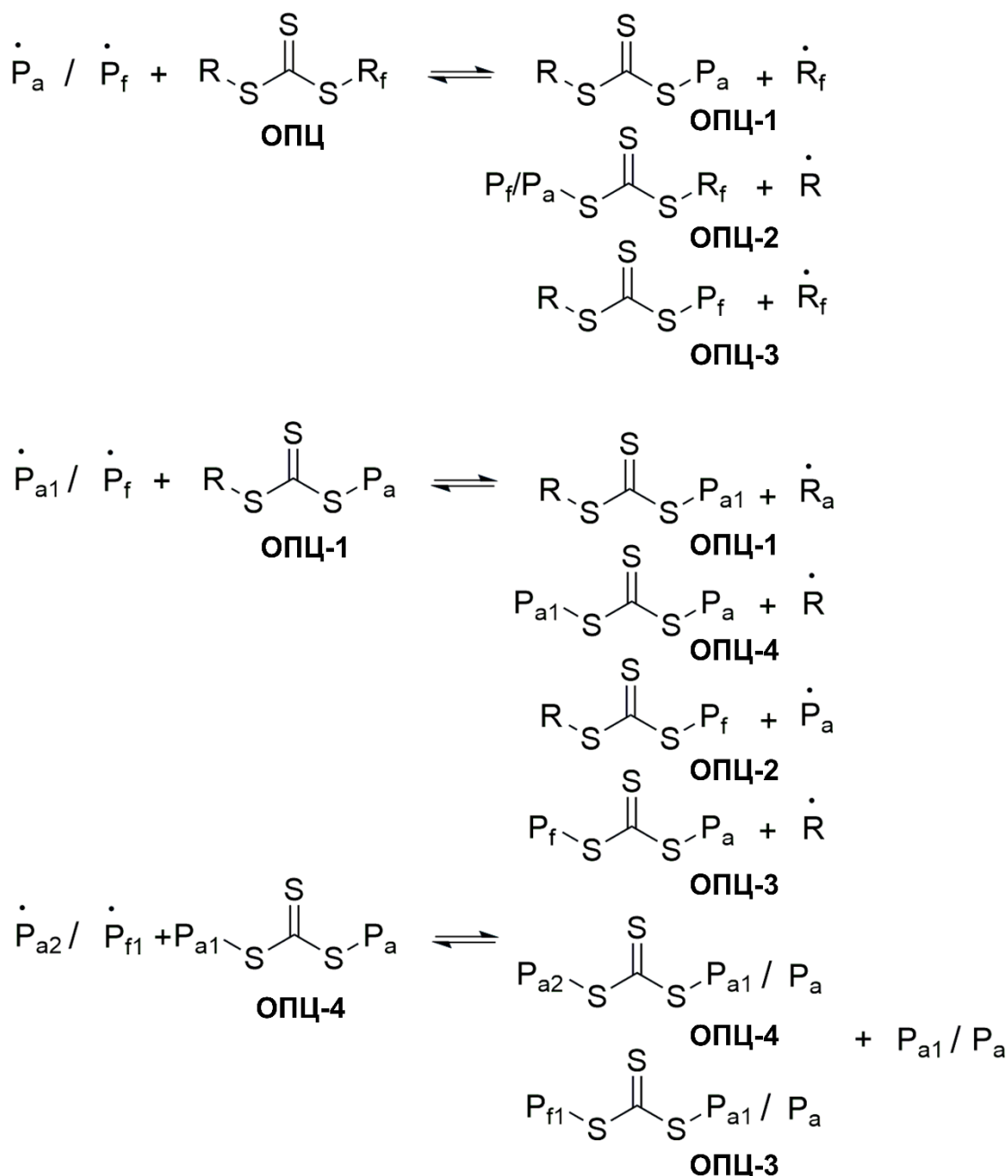


Рис. 30. Схема ОПЦ сополимеризации ОФПА и АК.

$P_a^\cdot$ - макрорадикал сополимера со звеном АК на конце;

$P_f^\cdot$ - макрорадикал сополимера со звеном ОФПА на конце;

$R \equiv (\text{ОФПА})_7$; $MM(P_{a2}) > MM(P_{a1}) > MM(P_a)$; $MM(P_{f1}) > MM(P_f)$.

После графического разделения мод для бимодальных кривых ММР были рассчитаны молекулярно-массовые характеристики основного продукта. На Рис. 31 представлены зависимости среднечисловой молекулярной массы M_n и полидисперсности $\bar{D}$ сополимеров. Во всех исследованных системах M_n линейно возрастает с увеличением конверсии. Образующиеся сополимеры характеризуются низкими значениями дисперсности на завершающих конверсиях ($\bar{D} = 1.1 - 1.5$).

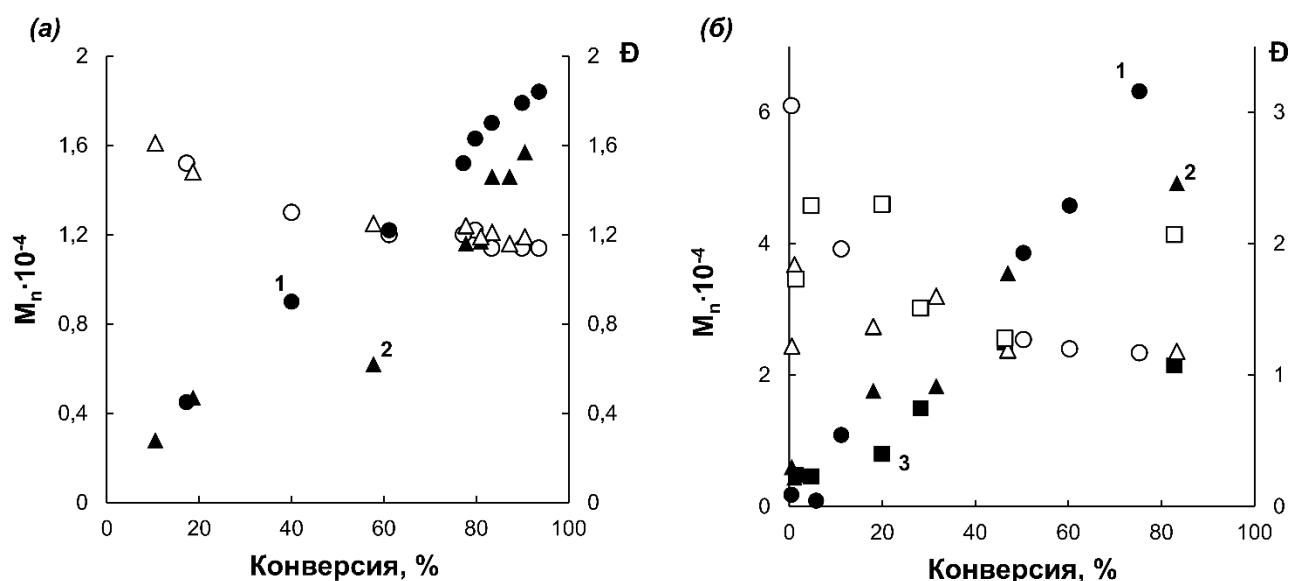


Рис. 31. Зависимость среднечисловой молекулярной массы M_n (черные точки) и дисперсности $\bar{D}$ (белые точки) от конверсии при сополимеризации АК и ОФПА в присутствии (а) БТК и (б) ПОФПА-БТК.

Таким образом, непосредственная сополимеризация АК и ОФПА в присутствии низкомолекулярного (БТК) или полимерного (ПОФПА-БТК) агента обратимой передачи цепи позволяет получать амфифильные сополимеры статистической микроструктуры в условиях азеотропной сополимеризации.

Далее рассмотрим мономерную пару ГФИПА и АК. Аналогично случаю с ОФПА, сополимеры ПГФИПА-со-ПАК были получены в присутствии низкомолекулярного (БТК) и высокомолекулярного агента на основе ГФИПА (ПГФИПА-БТК). Полученная кривая состава и относительные активности представлены на Рис. 32. В случае сополимеризации в присутствии БТК относительные активности мономеров имеют близкие значения,

сополимеризация протекает в азеотропном режиме, аналогично случаю с ОФПА-АК. Проведение полимеризации в присутствии ПГФИПА-БТК приводит к увеличению относительной активности ГФИПА из-за эффекта избирательной сольватации. Стоит отметить, что данный эффект не проявлялся в случае сополимеризации с ОФПА при аналогичных условиях.

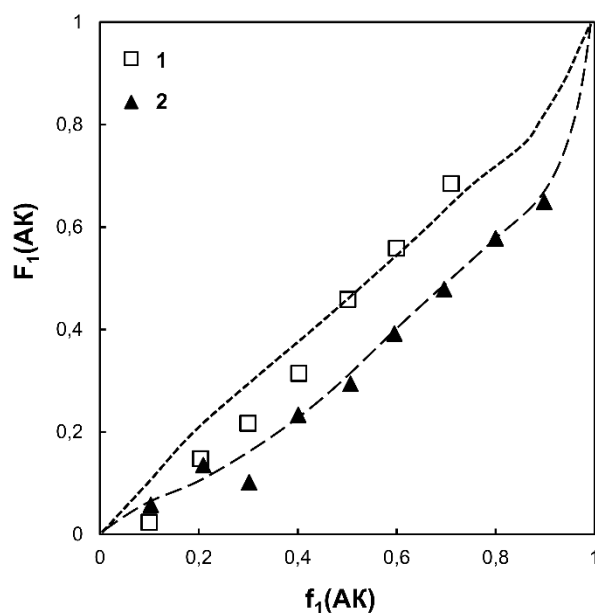


Таблица 14. Относительные активности ГФИПА и АК.

Агент ОПЦ	ГФИПА-АК	
	ФР	КТ
БТК	$r_{AK} = 1.18$	$r_{AK} = 1.21$
	$r_{ГФИПА} = 1.78$	$r_{ГФИПА} = 1.81$
ПГФИПА-БТК	$r_{AK} = 0.25$	$r_{AK} = 0.18$
	$r_{ГФИПА} = 1.76$	$r_{ГФИПА} = 1.62$

Рис. 32. Кривые состава сополимеров ГФИПА-АК, полученных в присутствии (1) $[БТК] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, (2) $\omega(ПГФИПА-БТК) = 4.5\%$. $[ДАК] = 0.001$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, $T = 80^\circ\text{C}$.

Сополимеризация протекает в контролируемом режиме для всех исследованных составов мономерной смеси, что подтверждается линейностью зависимости среднечисловой ММ от конверсии. Кривые молекулярно-массового распределения являются унимодальными. В случае сополимеризации в присутствии полимерного ОПЦ-агента, уже на начальных конверсиях исчезает мода, соответствующая ПГФИПА-БТК, что указывает на его быстрое расходование, и, следовательно, эффективность. Дисперсность полученных полимеров уменьшается с увеличением конверсии.

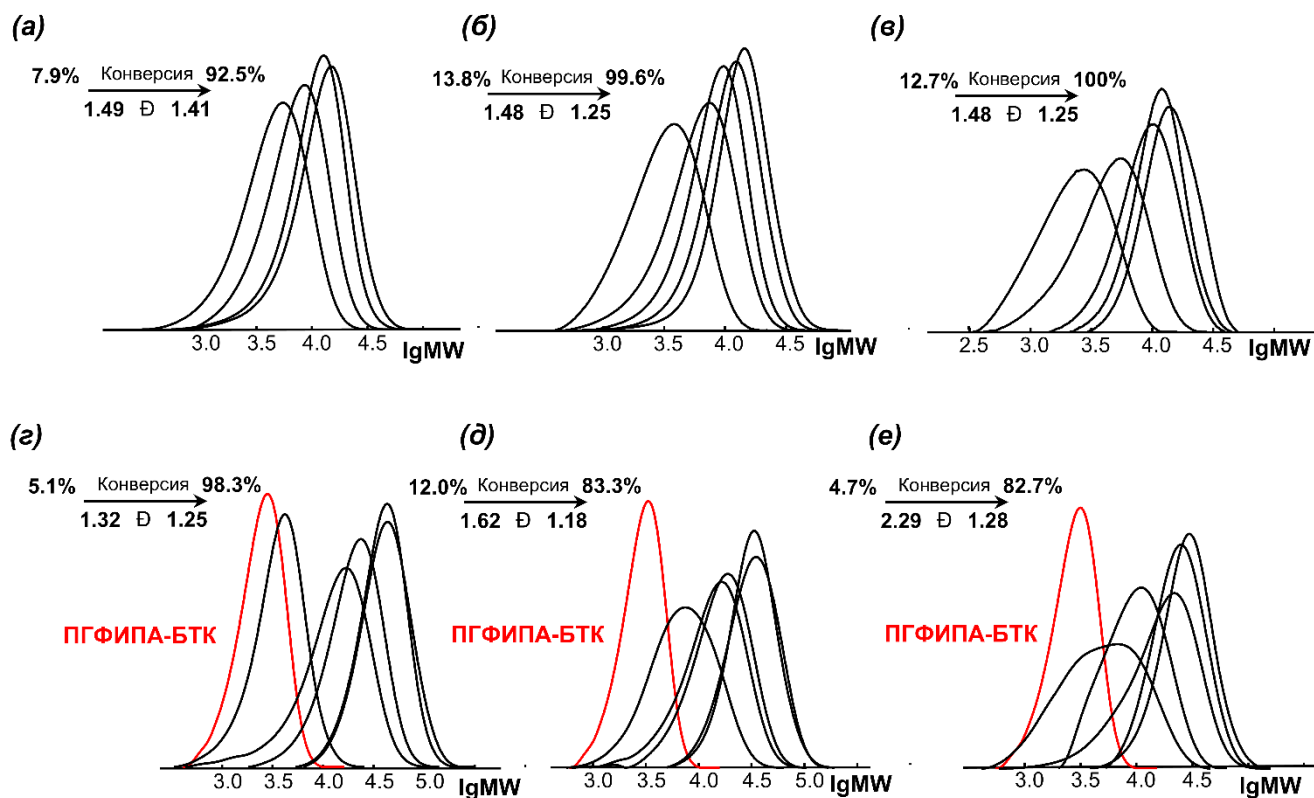


Рис. 33. Нормированные на единичную площадь кривые ММР образцов, полученных сополимеризацией ГФИПА и АК в присутствии БТК (а, б, в) и ПГФИПА-БТК (г, д, е). (а) $f_1(\text{АК}) = 0.25$; (б), (д) $f_1(\text{АК}) = 0.5$; (в) $f_1(\text{АК}) = 0.75$; (г) $f_1(\text{АК}) = 0.2$; (е) $f_1(\text{АК}) = 0.8$.

В полученных сополимерах П(ОФПА-со-АК) и П(ГФИПА-со-АК) было оценено положение тритиокарбонатной группы способом, описанным выше для гомополимеров (Рис. 33). В случае ГФИПА после нагревания молекулярная масса образца существенно изменилась, что говорит о двустороннем росте. При сополимеризации с ОФПА рост осуществлялся в одну сторону. По-видимому, ПОФПА является лучшей уходящей группой.

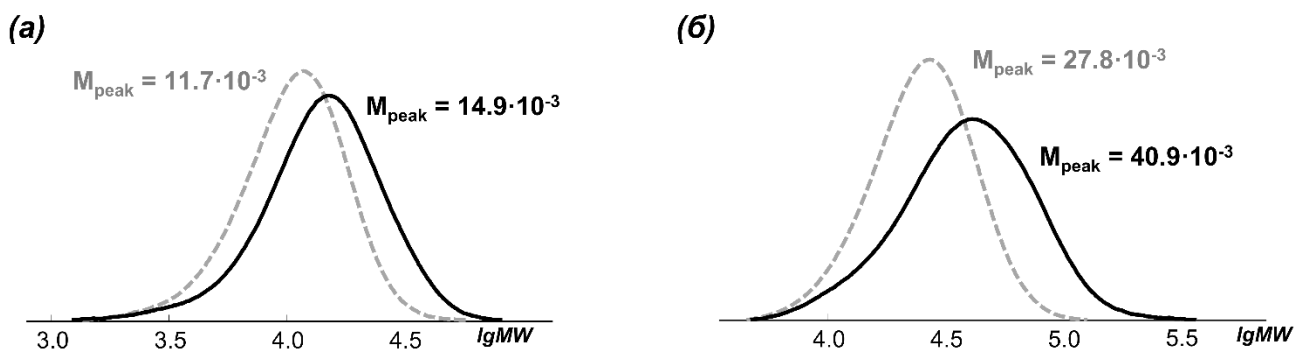


Рис. 33. Кривые ММР ПГФИПА-со-ПАК, нормированные на единичную. Соплимер получен в присутствии (а) БТК and (б) ПГФИПА-БТК. Черная кривая – исходный образец, серая – после нагревания с ДАК.

3.3.2. Сополимеризация с *трет.*бутилакрилатом

Исчерпывающий кислотный гидролиз *трет.*бутильных групп звеньев ТБА – еще один способ получения амфифильных сополимеров. Поэтому на первом этапе нами была исследована сополимеризация ОФПА и ТБА в массе в присутствии различных агентов обратимой передачи цепи – БТК, ПОФПА-БТК, ПТБА-БТК. Кривые состава сополимера, полученные для каждого случая, представлены на Рис. 34. Относительные активности мономеров рассчитаны с помощью методов Файнмана-Росса, Келена-Тюдеша и метода наименьший квадратов.

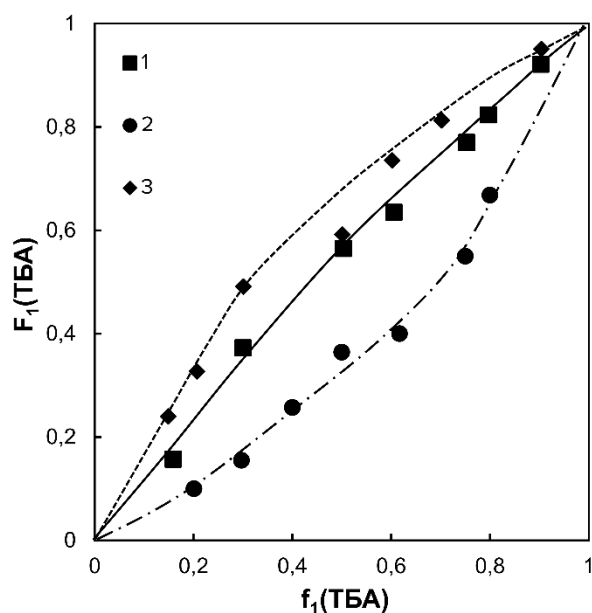


Таблица 15. Относительные активности ОФПА и ТБА.

Агент ОПЦ	ОФПА-ТБА	
	ФР	КТ
БТК	$r_{\text{ТБА}} = 1.31$	$r_{\text{ТБА}} = 1.20$
	$r_{\text{ОФПА}} = 1.06$	$r_{\text{ОФПА}} = 0.87$
ПОФПА-БТК	$r_{\text{ТБА}} = 0.54$	$r_{\text{ТБА}} = 0.44$
	$r_{\text{ОФПА}} = 2.27$	$r_{\text{ОФПА}} = 2.07$
ПТБА-БТК	$r_{\text{ТБА}} = 1.84$	$r_{\text{ТБА}} = 1.83$
	$r_{\text{ОФПА}} = 0.53$	$r_{\text{ОФПА}} = 0.53$

Рис. 34. Кривые состава сополимеров ОФПА-ТБА, полученных в присутствии
(1) $[\text{БТК}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, (2) $\omega(\text{ПОФПА-БТК}) = 4.5\%$; (3) $\omega(\text{ПТБА-БТК}) = 4.5\%$.
 $[\text{ДАК}] = 0.001 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $T = 80^\circ\text{C}$.

В случае низкомолекулярного ОПЦ агента, относительные активности мономеров имеют близкие значения. В этом случае имеет место азеотропная сополимеризация. Однако, относительные активности мономеров резко изменяются в присутствии полимерных агентов. ПОФПА-БТК увеличивает активность ОФПА, что приводит к неравномерному распределению мономерных звеньев в полимерной цепи. При низкой конверсии цепи растут в основном за счет присоединения ОФПА, обогащая конец макромолекул

фторакрилатом. Противоположная ситуация наблюдается при сополимеризации в присутствии ПТБА-БТК (концы макромолекул обогащены звеньями ТБА). Таким образом, определенный полимерный ОПЦ агент обладает сродством к полимеризации с собственным мономером. В обоих случаях на высоких конверсиях образуется градиентный сополимер. Изменение относительной активности может являться результатом избирательной сольватации макромолекул мономерами. Так, эффект избирательной сольватации был обнаружен ранее при ОПЦ сополимеризации АК и стирола, N,N-диметил-акриламида и 2-(N-бутилперфтороктанфторсульфонамид)этил акрилата [120, 138, 139]. Отсутствие этого эффекта при ОПЦ сополимеризации АК и ОФПА в присутствии ПОФПА-БТК можно объяснить присутствием растворителя ДМФА, который не является хорошим растворителем для ОФПА. Для АК, ДМФА проявляет свойства акцептора Н-связей, в то время как АК – и донора, и акцептора. Результат такого взаимодействия – образование димеров между АК и ДМФА и, как следствие, уменьшение относительной активности кислоты. Кроме того, макрорадикал со звеном АК на конце сольватируется ДМФА, что препятствует сольватации мономерами АК или ОФПА.

Экспериментально полученные зависимости состава сополимера от конверсии удовлетворительно согласуются с теоретически рассчитанными во всем диапазоне изученных составов (Рис. 35).

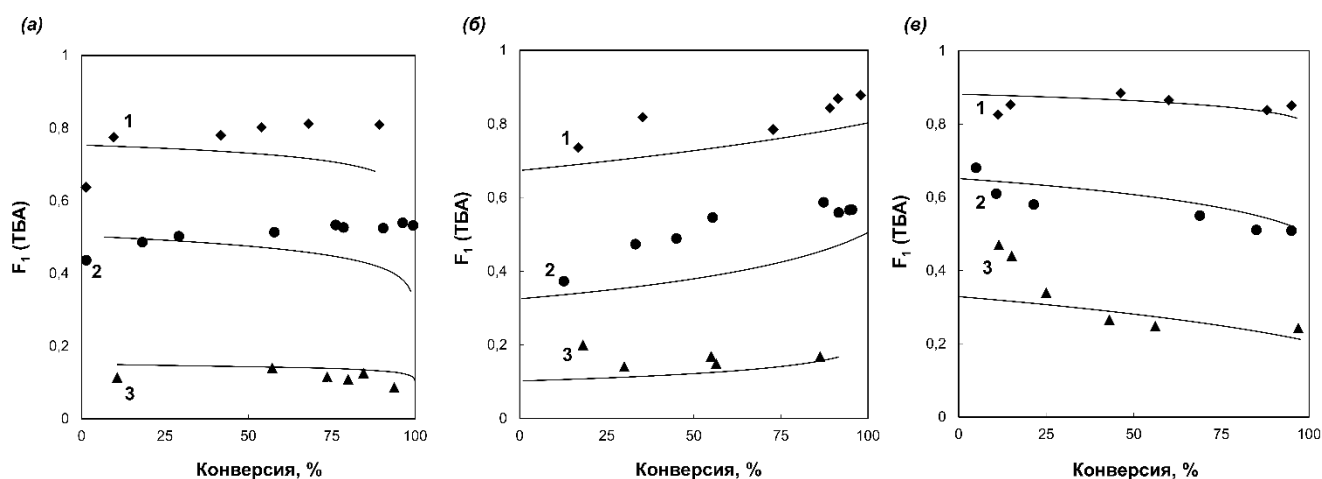


Рис. 35. Зависимость среднего состава сополимера от конверсии при сополимеризации ОФПА и ТБА в мольном соотношении $f_1(\text{ТБА})=0.8$ (1); 0.5 (2); 0.2 (3) в присутствии (а) БТК; (б) ПОФПА-БТК; (в) ТБА-БТК.

Точки – экспериментальные значения, линии – теоретические.

С целью исследования влияния растворителя на проявления эффекта избирательной сольватации, была проведена сополимеризация ТБА и ОФПА в ДМФА в присутствии трех агентов обратимой передачи цепи: БТК, ПОФПА-БТК и ПТБА-БТК. Полученные кривые состава сополимера представлены на Рис. 36. Относительные активности мономеров рассчитаны с помощью методов Файнмана-Росса, Келена-Тюдеша и метода наименьший квадратов.

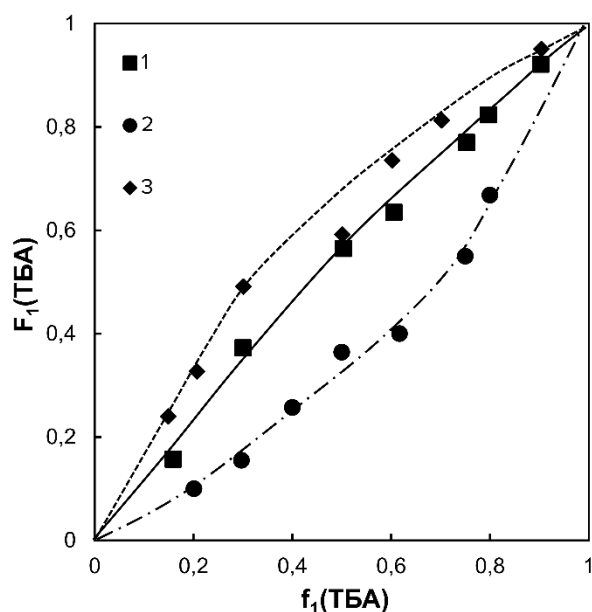


Таблица 16. Относительные активности ОФПА и ТБА при полимеризации в ДМФА.

Агент ОПЦ	ОФПА-ТБА	
	ФР	КТ
БТК	$r_{\text{ТБА}} = 1.34$	$r_{\text{ТБА}} = 1.12$
	$r_{\text{ОФПА}} = 1.89$	$r_{\text{ОФПА}} = 1.57$
ПОФПА-БТК	$r_{\text{ТБА}} = 0.42$	$r_{\text{ТБА}} = 0.45$
	$r_{\text{ОФПА}} = 0.98$	$r_{\text{ОФПА}} = 0.92$
ПТБА-БТК	$r_{\text{ТБА}} = 1.31$	$r_{\text{ТБА}} = 1.59$
	$r_{\text{ОФПА}} = 0.08$	$r_{\text{ОФПА}} = 0.09$

Рис. 36. Кривые состава сополимеров ОФПА-ТБА, полученных в ДМФА в присутствии (1) $[\text{БТК}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, (2) $\omega(\text{ПОФПА-БТК}) = 4.5\%$; (3) $\omega(\text{ПТБА-БТК}) = 4.5\%$. $[\text{ДАК}] = 0.001 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $T = 80^\circ\text{C}$.

ТБА не образует Н-связей с ДМФА, поэтому относительные активности мономеров при введении растворителя изменяются незначительно и, по-видимому, в большей степени за счет разбавления. Как и в случае сополимеризации в массе, в присутствии высокомолекулярных ОПЦ агентов можно наблюдать эффект избирательной сольватации, приводящий к образованию градиентных сополимеров, однако сольватация ПОФПА-БТК ОФПА выражена слабее. Возможно, имеет место образование водородных связей между атомами фтора ОФПА и атомами водорода ДМФА.

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров ТБА и ОФПА, полученных из смесей различного состава, приведены в Таблице 17. Анализ ММ

характеристик показал, что сополимеризация ТБА и ОФПА имеет следующие особенности. Независимо от природы используемого агента обратимой передачи цепи и состава мономерной смеси среднечисловая молекулярная масса M_n линейно возрастает с конверсией (Рис. 37).

Таблица 17. Молекулярно-массовые характеристики сополимеров ОФПА и ТБА, полученных из смесей различного состава, в присутствии $[БТК] = 0.02$ моль·л⁻¹ или $\omega(ПОПЦ) = 4.5\%$. $[ДАК] = 0.001$ моль·л⁻¹, $T = 80^\circ\text{C}$.

t, мин	q, %	$M_n \cdot 10^{-4}$	Đ	t, мин	q, %	$M_n \cdot 10^{-4}$	Đ
<i>БТК, $f_1(ТБА) = 0.15$</i>				<i>ПОФПА-БТК, $f_1(ТБА) = 0.8$</i>			
10	10.9	0.27	2.77	3	0.3	0.45	1.47
25	57.3	2.25	1.27	5	14.0	1.86	1.45
40	74.9	2.85	1.23	8	30.9	3.43	1.41
50	76.5	3.24	1.18	10	77.0	5.21	1.95
60	81.6	3.35	1.17	15	81.7	7.49	1.63
75	85.4	3.47	1.18	25	86.1	9.54	1.59
<i>БТК, $f_1(ТБА) = 0.50$</i>				<i>ТБА-БТК, $f_1(ТБА) = 0.2$</i>			
5	1.5	0.04	4.14	14	0.5	0.17	1.56
10	18.5	0.55	1.94	18	2.5	0.10	2.00
15	29.2	1.09	1.46	22	15.1	0.56	1.96
20	57.3	1.87	1.45	60	56.8	1.63	1.83
35	77.1	3.17	1.15	80	88.2	4.19	1.17
40	74.4	3.17	1.16	120	99.6	5.21	1.12
<i>БТК, $f_1(ТБА) = 0.75$</i>				<i>ТБА-БТК, $f_1(ТБА) = 0.5$</i>			
5	1.5	0.05	3.24	9	0.5	0.14	2.39
10	9.4	0.41	1.76	18	1.3	0.55	1.80
15	40.7	2.2	1.65	22	7.7	0.24	1.92
25	51.4	3.27	1.11	40	56.3	1.92	1.68
40	64.3	4.21	1.08	60	87.9	4.42	1.15
60	84.5	4.41	1.08	80	90.8	3.35	1.39
<i>ПОФПА-БТК, $f_1(ТБА) = 0.2$</i>				<i>ПГФИПА-БТК, $f_1(АК) = 0.20$</i>			
5	1.7	0.4	1.6	10	0.5	0.24	1.59
7	15.4	0.68	1.97	15	3.8	0.39	1.63
9	26.7	1.98	1.36	20	32.2	1.42	1.39
12	42.1	2.83	1.28	40	60.0	2.94	1.18
20	52.8	2.98	1.14	60	89.9	3.81	1.23
45	81.3	3.21	1.59	80	91.6	3.75	1.29

ПОФПА-БТК, $f_1(\text{ТБА}) = 0.5$			
2	2.0	0.49	1.42
4	8.7	1.21	1.54
8	28.9	2.42	1.55
12	40.3	3.3	1.66
17	76.4	7.36	1.22
20	85.8	9.03	1.24

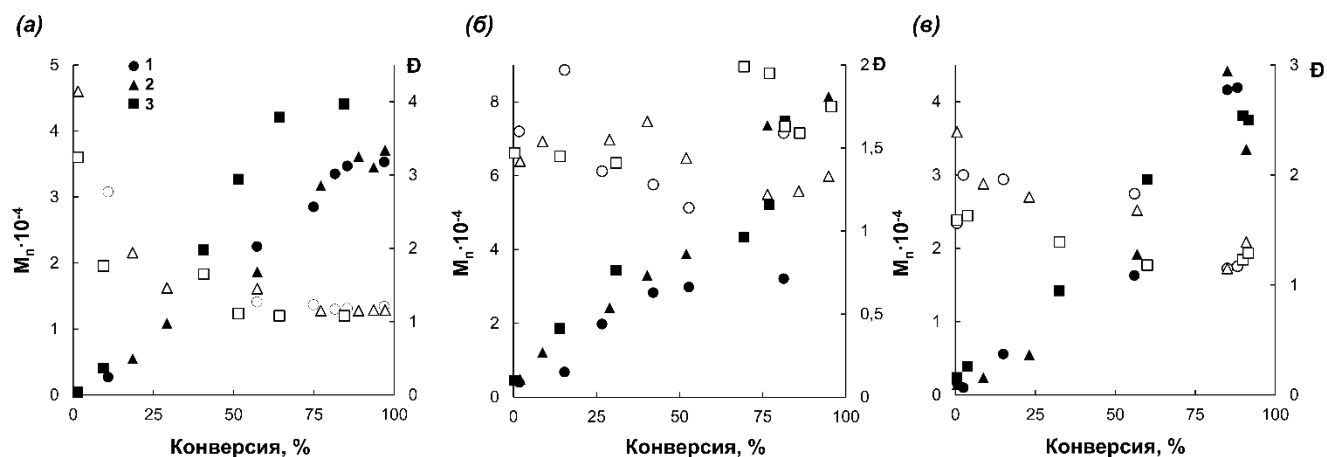


Рис. 37. Зависимость среднечисловой молекулярной массы M_n (черные точки) и дисперсности D (белые точки) от конверсии при сополимеризации ТБА и ОФПА в мольном соотношении $f_1(\text{ТБА}) = 0.2$ (1); 0.5 (2); 0.8 (3) в присутствии (а) БТК; (б) ПОФПА-БТК; (в) ПТБА-БТК.

Для всех исследованных составов мономерных смесей кривые ММР сополимеров являются унимодальными и с повышением конверсии систематически сдвигаются в область высоких молекулярных масс (Рис. 38).

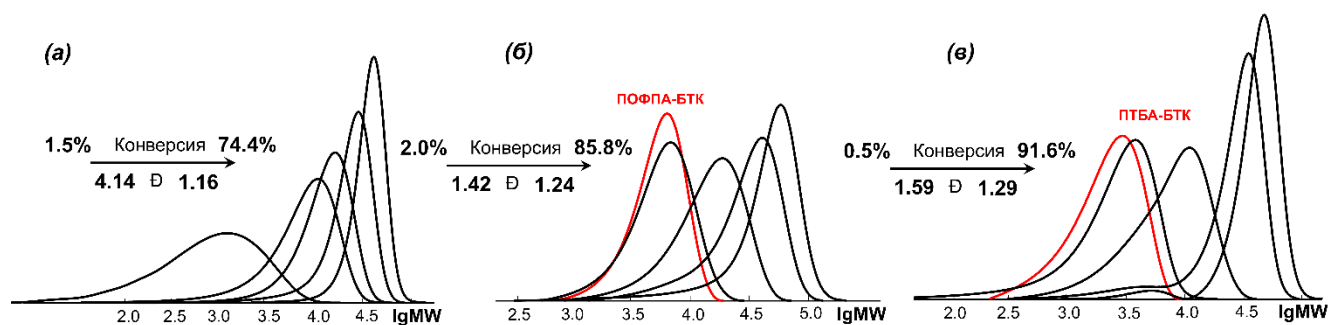


Рис. 38. Нормированные на единичную площадь кривые ММР образцов, полученных сополимеризацией ОФПА и ТБА в массе $f_1(\text{ТБА}) = 0.5$ в присутствии (а) БТК (б) ПОФПА-БТК (в) ПТБА-БТК. $[\text{ДАК}] = 0.001 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $T = 80^\circ\text{C}$.

Однако, кривые ММР сополимеров, полученные при помощи УФ и рефрактометрического детектора, различаются. Уширение ММР на УФ детекторе связано с наличием низкомолекулярных цепей, содержащих тритиокарбонатную группу. Такое сравнение нельзя провести для сополимеров с $F_2(\text{ОФПА}) \approx 0.75$, т.к. ОФПА имеет меньший показатель преломления, чем у ТГФ, что приводит к отрицательному пику на рефрактометре.

Аналогичные исследования были проведены для системы ТБА-ГФИПА. Кривые состава сополимеров П(ГФИПА-со-ТБА) и рассчитанные относительные активности мономеров представлены на Рис. 39 и в Таблице 18. В случае сополимеризации в присутствии БТК имеется тенденция к чередованию мономерных звеньев, кривая состава имеет S-образный вид. Проведение процесса в присутствии полимерных агентов ОПЦ наблюдался эффект избирательной сольватации, и, соответственно, резкое повышение значений относительной активности «своих» мономеров.

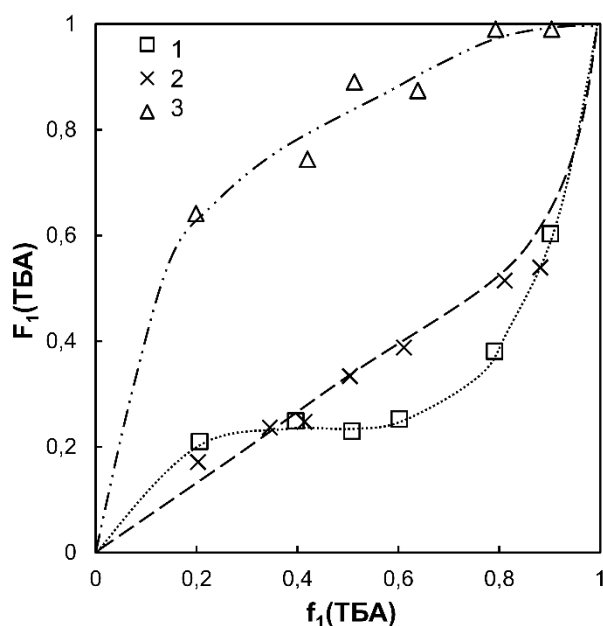


Таблица 18. Относительные активности ГФИПА и ТБА.

Агент ОПЦ	ГФИПА-ТБА	
	ФР	КТ
БТК	$r_{\text{ТБА}} = 0.26$	$r_{\text{ТБА}} = 0.25$
	$r_{\text{ГФИПА}} = 0.64$	$r_{\text{ГФИПА}} = 0.66$
ПГФИПА-БТК	$r_{\text{ТБА}} = 0.05$	$r_{\text{ТБА}} = 0.06$
	$r_{\text{ГФИПА}} = 0.99$	$r_{\text{ГФИПА}} = 1.19$
ПТБА-БТК	$r_{\text{ТБА}} = 7.39$	$r_{\text{ТБА}} = 7.64$
	$r_{\text{ГФИПА}} = 0.15$	$r_{\text{ГФИПА}} = 0.17$

Рис. 39. Кривые состава сополимеров ГФИПА-ТБА, полученных в присутствии (1) $[\text{БТК}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, (2) $\omega(\text{ПГФИПА-БТК}) = 4.5\%$; (3) $\omega(\text{ПТБА-БТК}) = 4.5\%$.
 $[\text{ДАК}] = 0.001 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $T = 80^\circ\text{C}$.

Далее была проведена оценка положения тритиокарбонатной группы в полимерной цепи. С начальных конверсий рост цепи осуществляется с обеих

сторон. Причем $-\text{SC}(\text{S})\text{S}-$ тем ближе сдвигается в центр, чем больше содержание ТБА в мономерной смеси. Для всех сополимеров П(ОФПА-со-ТБА) на конечных конверсиях серосодержащая группа располагается практически в центре макромолекулы (Рис. 40). Стоит отметить, что гомополимер ПТБА, полученный в присутствии БТК также уменьшает ММ в 2 раза после разложения.

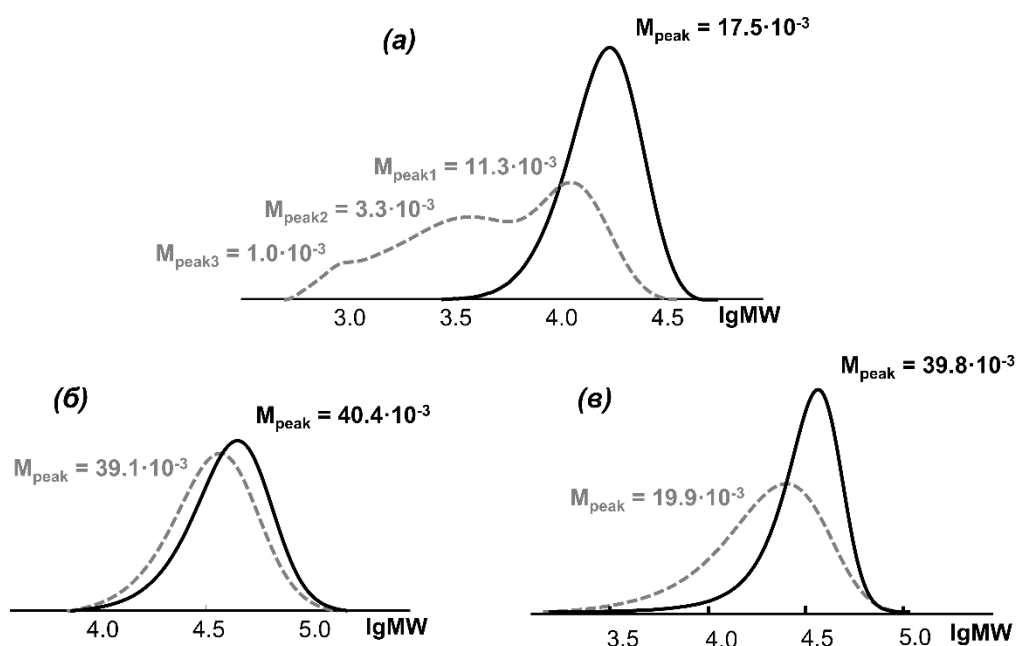


Рис. 40. Нормированные на единичную площадь кривые ММР сополимеров П(ГФИПА-со-ТБА) (а, б) и П(ОФПА-со-ТБА) (в). Сплошная линия – исходный образец полимера, пунктирная линия – после нагревания с избытком ДАК.

Материал данного раздела опубликован в работах [140, 141].

3.3.3. Сополимеризация фторакрилатов с N-винилпирролидоном

Тритиокарбонаты чаще всего используются при полимеризации мономеров акрилового ряда. Выше было показано, что БТК является высокоэффективным ОПЦ-агентом при полимеризации ОФПА и ГФИПА, кроме того, данный агент не может быть использован в гомополимеризации неактивных мономеров. Однако возможно его применение в сополимеризации активного и неактивного мономера. Так в качестве такого мономера был выбран N-винилпирролидон, который является гидрофильным мономером, обладающим основными свойствами, в противоположность звеньям АК.

В начале исследования были получены и проанализированы кривые состава сополимеров фторакрилата с N-винилпирролидоном в присутствии БТК, а также полимерных ОПЦ-агентов ПОФПА-БТК и ПГФИПА-БТК. Полученные зависимости представлены на Рис. 41. Во всех случаях они имеют S-образный характер с ярко выраженной областью плато, что говорит о тенденции к чередованию мономерных звеньев. Состав сополимера остается практически неизменным и составляет 40-45% НВП в широком интервале содержания НВП в исходной мономерной смеси.

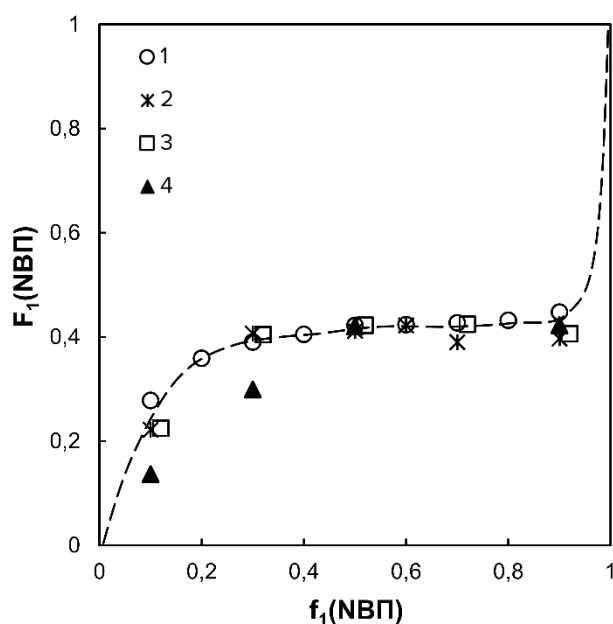


Рис. 41. Кривые состава сополимеров ОФПА-НВП (1,2) и ГФИПА-НВП (3,4), полученных в присутствии (1, 3) $[БТК] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, (2, 4) $\omega(ПГФИПА-БТК) = 4.5\%$; (3) $\omega(ПТБА-БТК) = 4.5\%$. $[ДАК] = 0.001$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, $T = 80^\circ\text{C}$.

Таблица 19. Относительные активности мономеров при сополимеризации фторакрилатов и акриловой кислоты

Используемый агент ОПЦ	ОФПА-НВП		ГФИПА-НВП	
	ФР	КТ	ФР	КТ
БТК	$r_{\text{НВП}} = 0.11$	$r_{\text{НВП}} = 0.08$	$r_{\text{НВП}} = 0.08$	$r_{\text{НВП}} = 0.12$
	$r_{\text{ОФПА}} = 0.23$	$r_{\text{ОФПА}} = 0.25$	$r_{\text{ГФИПА}} = 0.22$	$r_{\text{ГФИПА}} = 0.19$
полиОПЦ на основе ФА*	$r_{\text{НВП}} = 0.03$	$r_{\text{НВП}} = 0.01$	$r_{\text{НВП}} = 0.08$	$r_{\text{НВП}} = 0.23$
	$r_{\text{ОФПА}} = 0.49$	$r_{\text{ОФПА}} = 0.52$	$r_{\text{ГФИПА}} = 0.07$	$r_{\text{ГФИПА}} = 0.24$

*ПОФПА-БТК в случае сополимеризации ОФПА и АК; ПГФИПА-БТК в случае сополимеризации ГФИПА и АК

Полученные кривые можно объяснить с позиции Схемы Q-е Алфрея-Прайса. ГФИПА является электроноакцепторным мономером из-за наличия атомов фтора. По этой причине он имеет высокое положительное значение параметра e ($e \approx +1.5$). NBП имеет в своем составе π - r - π сопряжение, является неактивным, а также проявляет электронодонорные свойства. Данный мономер имеет отрицательное значение параметра e ($e = -1.14$) [142]. Таким образом, высокие значения полярных параметров с противоположными знаками говорят о чередующемся характере сополимеризации. Противоположные полярности стимулируют перекрестный рост при формировании сополимера.

Замена БТК на ПГФИПА-БТК не влияет на характер кривой. При смене БТК на ПОФПА-БТК наблюдается меньший рост мольной доли NBП в сополимере, однако при мольной доле NBП в исходной мономерной смеси 0.5 и выше кривые состава слабо отличаются друг от друга. Состав сополимера также остается неизменным в широком интервале мольной доли NBП в исходной мономерной смеси.

Как видно из Таблицы 19, относительные активности r_1 и r_2 для низкомолекулярного и высокомолекулярного агентов в случае поли(NBП-со-ГФИПА) мало различаются и близки к нулю. Это также подтверждает чередующийся характер сополимеризации. В случае П(NBП-со-ОФПА) при сополимеризации в присутствии ПОФПА-БТК относительные активности различаются сильнее, чем для низкомолекулярного агента. При содержании NBП в исходной смеси до 50% ОФПА активнее присоединяется к макрорадикалу, и его доля в сополимере больше в сравнении с сополимеризацией в присутствии БТК.

Далее была исследована кинетика сополимеризации NBП и ГФИПА/ОФПА с содержанием NBП в мономерной смеси 50 мол.% в массе, а также сополимеризации в присутствии полимерного ОПЦ-агента ПГФИПА-БТК/ПОФПА-БТК. Результаты исследования кинетики процесса и молекулярно-массовых характеристик приведены в Таблице 20. Из Рис. 42а следует, что скорость полимеризации в присутствии полимерного агента выше, чем при использовании низкомолекулярного БТК. На зависимостях конверсии в полулогарифмических координатах от времени при сополимеризации NBП и ГФИПА наблюдается линейная зависимость, что является одним из признаков контролируемого

режима протекания процесса. Однако для сополимеризации в присутствии БТК в качестве ОПЦ-агента характерно небольшое отклонение от линейности в области высоких конверсий и замедление полимеризации, связанное с обрывом цепей, но процесс при этом продолжает оставаться контролируемым, о чем свидетельствуют молекулярно-массовые характеристики полученных сополимеров.

Таблица 20. Молекулярно-массовые характеристики сополимеров П(НВП-со-ОФПА) и П(НВП-со-ГФИПА), полученных в присутствии [БТК] = 0.02 моль·л⁻¹ и ω (ПОПЦ-БТК) = 5%, $f_1(\text{НВП}) = 0.5$, [ДАК] = 0.001 моль·л⁻¹, T=80°C.

t, мин	q, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	Đ	t, мин	q, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	Đ
НВП-ГФИПА, БТК				НВП-ОФПА, БТК			
20	6	19.9	1,43	30	6	8.3	1.32
30	35	25.0	1,29	40	29	13.3	1.21
40	53	29.8	1,23	50	40	14.6	1.23
50	61	33.0	1,31	60	60	15.9	1.24
60	65	34.9	1,20	70	67	18.2	1.22
80	72	37.0	1,16	90	78	19.7	1.28
НВП-ГФИПА, ПГФИПА-БТК				НВП-ОФПА, ПОФПА-БТК			
15	1	7.2	1.17	15	31	18.4	1.19
40	52	32.7	1.16	25	50	23.7	1.17
50	67	35.9	1.17	35	75	33.8	1.12
60	88	39.6	1.17	60	96	35.2	1.12

Как и в случае поли(НВП-со-ГФИПА), при сополимеризации НВП и ОФПА наблюдаются линейные зависимости конверсии в полулогарифмических координатах от времени, а также среднечисловой ММ от конверсии, что подтверждает протекание сополимеризации в контролируемом режиме. Методом гель-проникающей хроматографии были изучены молекулярно-массовые характеристики сополимеров на различных степенях превращения. Зависимости среднечисловой молекулярной массы от конверсии представлены на Рис. 42б. Видно, что среднечисловая молекулярная масса линейно возрастает с

конверсией, при этом дисперсность сополимеров понижается и лежит в пределах 1.06-1.43. Все это говорит о контролируемом характере процесса сополимеризации.

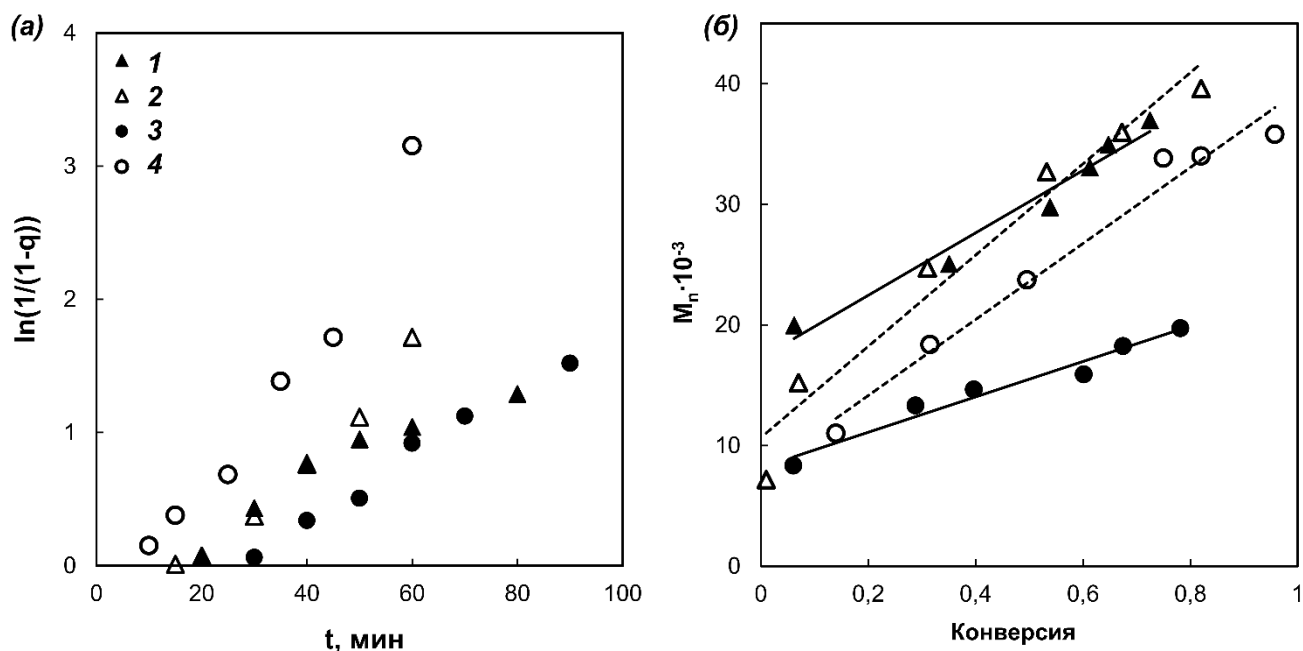


Рис. 42. (а) Кинетические зависимости в полулогарифмических координатах и (б) зависимость среднечисловой молекулярной массы от конверсии для продуктов сополимеризации ГФИПА и НВП (1, 2), ОФПА и НВП (3, 4) в присутствии $[БТК] = 0.02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (1, 3); ω (ПОПЦ) = 5% (2, 4); $[ДАК] = 0.001 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $T = 80^\circ\text{C}$.

В качестве примера на Рис. 43 приведены кривые ММР для сополимеров поли(НВП-со-ГФИПА), полученных в присутствии БТК и ПГФИПА-БТК. В обоих случаях кривые сдвигаются в область более высоких ММ, среднечисловые молекулярные массы линейно растут с конверсией.

В случае поли(НВП-со-ОФПА) с повышением конверсии кривые ММР последовательно смещаются в область более высоких ММ. Параметр дисперсности находится в пределах от 1.18 до 1.32 и от 1.12 до 1.19 при сополимеризации под действием БТК и ПОФПА-БТК, соответственно. Дисперсность достигает более низких значений в присутствии ПОФПА-БТК, поэтому наблюдается более узкое ММР.

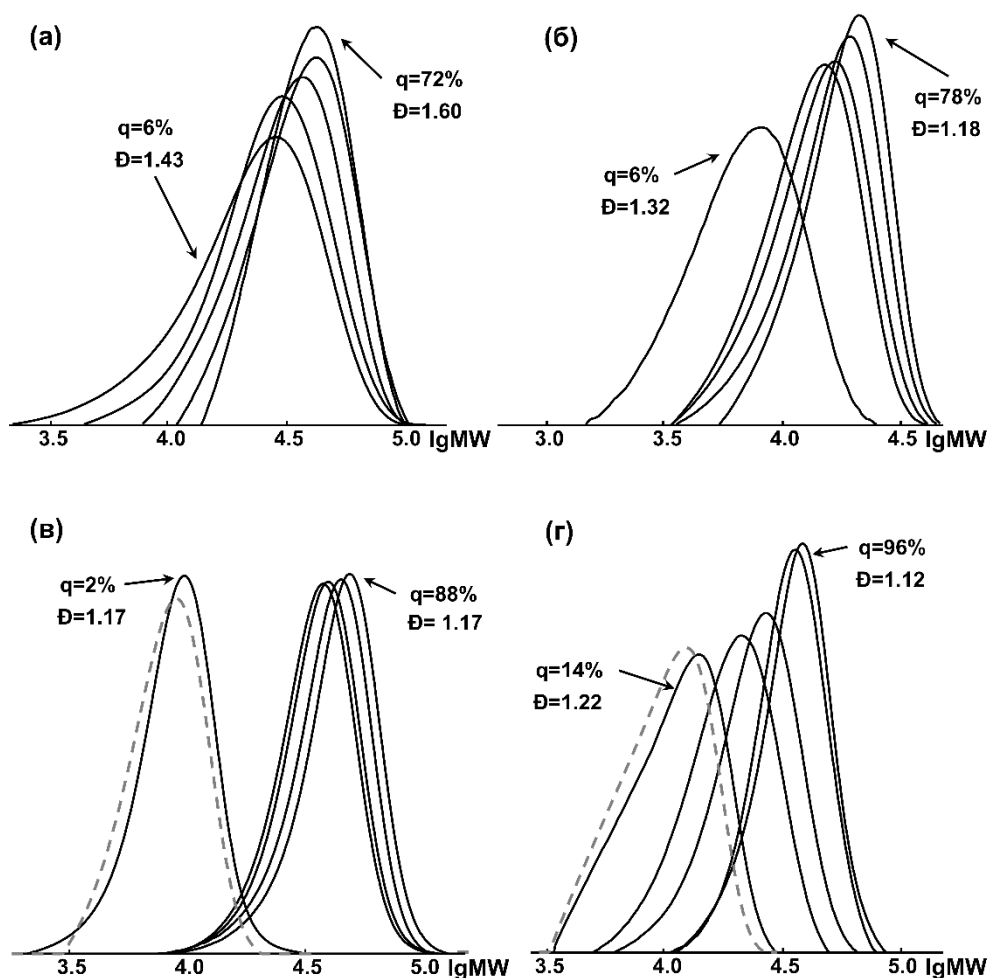


Рис. 43. Нормированные на единичную кривые MMP полимеров, полученных сополимеризацией НВП и ГФИПА (а, в) и НВП и ОФПА (б, г) в присутствии $[БТК]=0.02$ моль·л⁻¹ (а, б) и $\omega(\text{ПОПЦ})=5\%$ (в, г). $f_1(\text{НВП}) = 0.5$; $[ДАК] = 0.001$ моль·л⁻¹, $T = 80^\circ\text{C}$.

3.4. Поведение амфифильных сополимеров на основе фторакрилатов на границе раздела фаз вода/воздух

3.4.1. Амфифильные сополимеры на основе фторакрилатов и акриловой кислоты

3.4.1.1. Влияние состава сополимера

Одним из факторов, оказывающих влияние на способность амфифильных макромолекул к самоорганизации, является соотношение гидрофильных и гидрофобных участков в таких соединениях. Поэтому на первом этапе было изучено влияние содержания гидрофильных звеньев акриловой кислоты на устойчивость монослоя.

Рассмотрим сополимеры на основе ОФПА и АК. Как было ранее показано, природа используемого агента ОПЦ не оказывает влияние на активность мономеров в процессе сополимеризации, образуются статистические сополимеры. Однако в случае использования полимерного ОПЦ-агента сополимер имеет блок-статистическое строение и содержит в своем составе гидрофобный блок ПОФПА. Тем не менее, наличие гидрофобного блока не сказывается на виде изотерм поверхностного давления. Они имеют одинаковый вид как для статистического, так и блок-статистического сополимера. Причем они остаются схожими и при изменении состава сополимера.

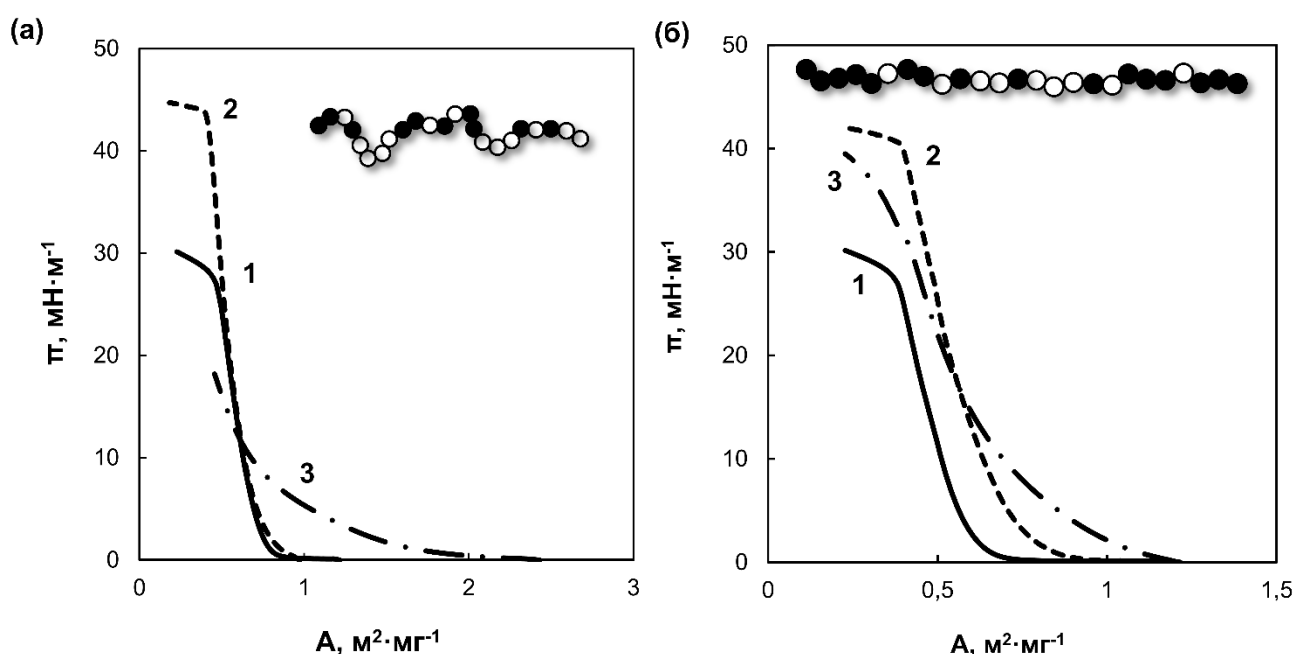


Рис. 44. Изотермы поверхностного давления статистических (а) и градиентных (б) сополимеров различного состава $F_1(AK)=0.2$ (1); 0.5 (2); 0.8 (3).

В случае статистических сополимеров (Рис. 44а) наибольшей стабильностью обладают монослои, образованные сополимером с $F_1(AK) \approx 0.5$, независимо от способа его получения. Это обусловлено преобладанием триад АФА и ФАФ (где А – звенья акриловой кислоты, Ф – звенья ОФПА) и сильным различием в гидрофильности мономерных звеньев. При увеличении содержания ОФПА или АК во фрагментах макромолекулы наблюдается преобладание гидрофильных или гидрофобных участков, приводящее к чрезмерному погружению макромолекулы в субфазу или выталкиванию из нее и, тем самым, к дестабилизации монослоя.

При высоком содержании АК стабильность монослоя значительно снижается вследствие «растекания» макромолекул по поверхности субфазы.

Для градиентных сополимеров (Рис. 44б) наблюдается та же закономерность – максимальное поверхностное давление для сополимеров с содержанием АК 50%. Стоит отметить, что от состава градиентного сополимера зависит не только устойчивость монослоя, но и занимаемая им площадь. Увеличение доли гидрофильных звеньев увеличивает площадь макромолекулы, вступающую в контакт с поверхностью субфазы [¹⁴³].

3.4.1.2. Влияние микроструктуры сополимера

Помимо содержания гидрофильных звеньев, было изучено влияние микроструктуры цепи на поверхностные свойства. Статистический сополимер, полученный сополимеризацией ТБА и ОФПА в присутствии БТК, и градиентный сополимер, полученный сополимеризацией ТБА и ОФПА в присутствии ПОФПА-БТК, имеют различную среднюю площадь, приходящуюся на 1 мг полимера. Площадь, занимаемая градиентным сополимером меньше, чем занимаемая статистическим, что может быть связано с «растягиванием» макромолекул последнего на границе раздела фаз лишь с частичным погружением гидрофильных звеньев. Также в случае градиентного сополимера характерно образование надмолекулярных структур, сформированных конденсированными мицеллами. Размер мицелл составляет 30-40 нм. Наличие которых было подтверждено методом АСМ.

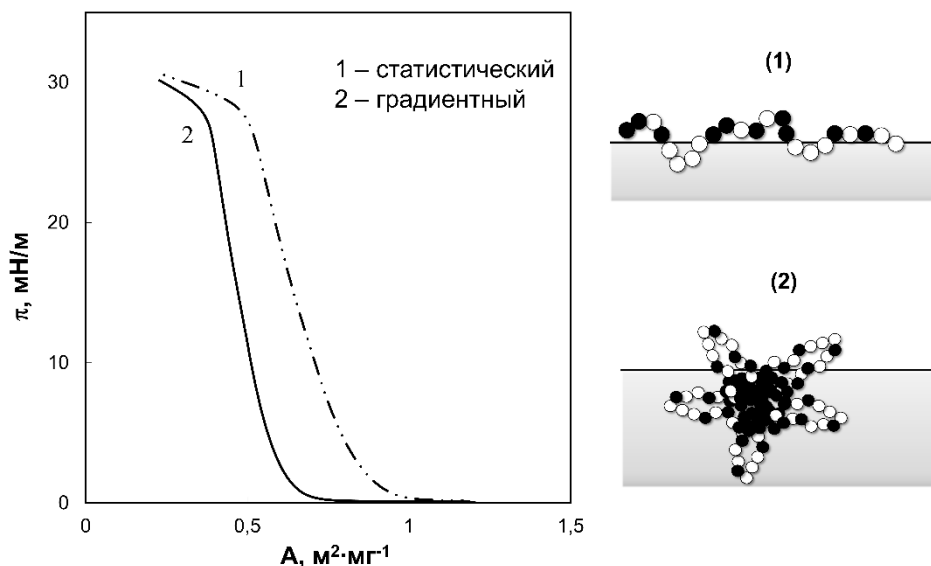


Рис. 45. Влияние микроструктуры сополимера на изотермы поверхностного давления.

3.4.1.3. Влияние строения гидрофобного фрагмента

Для оценки влияния строения гидрофобного фрагмента были синтезированы блок-сополимеры акриловой кислоты и фторированных (мет)акрилатов одинакового состава ПФА-б-ПАК (Рис. 46).

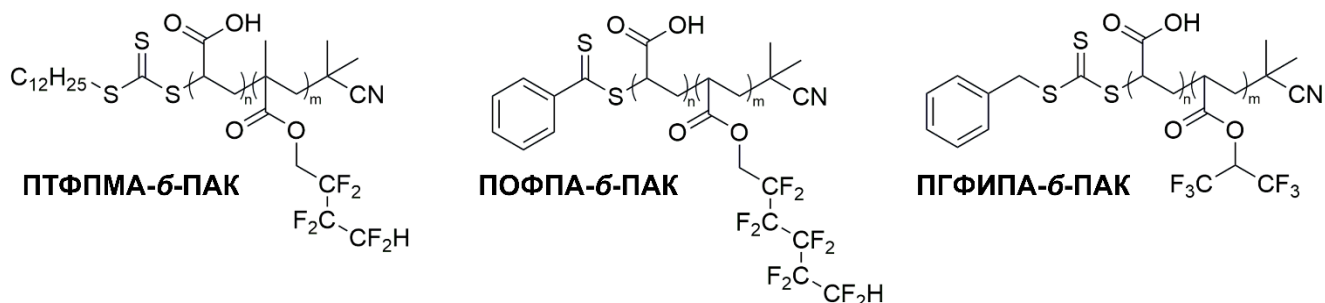


Рис. 46. Строение исследуемых блок-сополимеров.

На границе раздела воздух/вода амфифильные сополимеры ПФА-б-ПАК имеет тенденцию к образованию изолированных сферических мицелл, состоящих из гидрофобного ядра ПФА и гидрофильной короны ПАК, как и другие типичные системы, такие как ПСт-б-ПАК и ПнБА-б-ПАК. При нанесении раствора полимера на границу раздела фаз вода/воздух, гидрофобные блоки ПФА оказываются на поверхности воды из-за их отталкивания как от субфазы, так и от блоков ПАК. И далее за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий объединяются в ядра мицелл. При условии, что сополимеры ПФА-б-ПАК имеют одинаковый

состав и одинаковую молекулярную массу, размер мицелл, образуемых такими блок-сополимерами, определяется размером гидрофобного ядра.

На Рис. 47 представлены π -A-изотермы блок-сополимеров ПФА-*b*-ПАК с при 25°C и pH=6.7. В начальной точке блоки ПАК расположены на поверхности субфазы и образуют короны мицелл (в англоязычной литературе данное состояние имеет название «pancake» конформация). Концентрация мицелл еще слишком мала для того, чтобы они контактировали друг с другом. При сжатии барьеров возникает отталкивание между коронами ПАК и увеличивается поверхностное давление. Мицеллы на поверхности перестраиваются, чтобы избежать обширного перекрытия гидрофильных блоков, происходит так называемый переход «pancake-to-brush», наблюдается квазиplateau при $\sim 3 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$. Однако в случае сополимеров ПОФПА-*b*-ПАК и ПГФИПА-*b*-ПАК это квазиplateau практически вырождено и имеет вид постепенного подъема. Возможно, это связано с тем, что одновременно с перестроением гидрофильных корон происходит и уплотнение цепей гидрофобного ядра. При дальнейшем сжатии близко расположенные блоки ПАК перепутываются друг с другом, что приводит к образованию агрегатов. Это справедливо для всех рассмотренных случаев. Например, топография и 3D-изображение пленки ПОФПА-*b*-ПАК, перенесенной из чистой воды при $10 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$, полученные методом АСМ показаны на Рис. 45б. Отчетливо видны небольшие сферические мицеллы, объединенные в агрегаты. Их высота не превышает 5 нм, а средний диаметр около 50 нм.

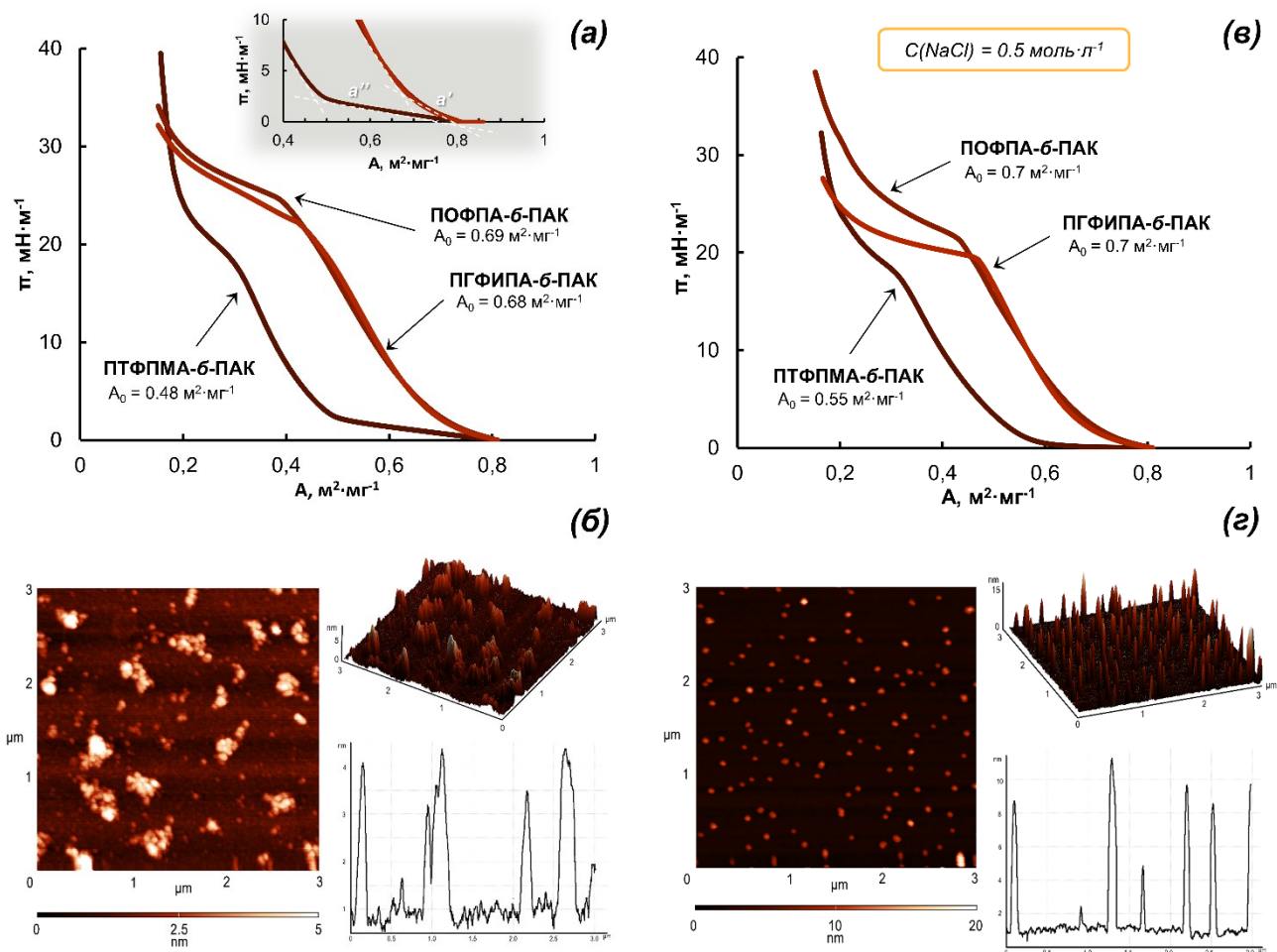


Рис. 47. π -A изотермы сополимеров ПФА-б-ПАК в отсутствие соли (а) и в присутствии $C(\text{NaCl})=0.5\text{M}$ (б); $T=25^\circ\text{C}$ и $\text{pH}=6.7$. АСМ изображения мономолекулярных пленок, сформированных сополимером ПОФПА-б-ПАК методом Ленгмюра-Блоджет из субфазы с ионной силой 0 (б) и в присутствии $C(\text{NaCl})=0.5\text{M}$ (г).

Затем поверхностное давление резко возрастает из-за прямого контакта между гидрофобными фторированными ядрами. Все изотермы сополимеров ПФА-б-ПАК имеют соответствующий перегиб и квазиплато при около $20\text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$, но разную площадь поверхности, занимаемой сополимером. Подобный вид зависимостей π -A для всех сополимеров до перегиба обусловлен взаимодействием цепей ПАК. Как следствие, A_0 определяется строением мономерных звеньев, образующих гидрофобное ядро, и плотностью их упаковки. Наименьшую площадь занимает блок-сополимер с коротким и линейным заменителем ПТФПМА-б-ПАК. Остальные занимают большие площади, что обусловлено более длинными (ОФПА) и разветвленными (ГФИПА) заместителями, образующими плосколежащие структуры. Структура

фторированного блока влияет не только на площадь, занимаемую сополимером, но и на протяженность псевдоплато. Для диблок-сополимера поли((перфторгексил)этилметакрилата)-*b*-поли(этиленоксида) процессы, происходящие на данном плато описывались как горизонтальная перестройка гибкой гидрофобной цепи фторметакрилата на границе раздела фаз вода/воздух [144].

3.4.1.4. Влияние pH субфазы

Гидрофильный блок рассмотренных сополимеров является полиэлектролитом, он способен к диссоциации в водных средах, поэтому изменение кислотности субфазы может влиять на самоорганизацию таких полимеров. Изменение характера изотерм поверхностного давления при увеличении pH связаны с увеличением доли ионизованных карбоксильных групп. При pH 12 карбоксильные группы в звеньях акриловой кислоты считаются полностью ионизованными. Это упрощает процесс погружения гидрофильных блоков в субфазу еще до сжатия барьеров. На Рис. 48 представлены π -A-изотермы монослоев ПФА-*b*-ПАК при различной кислотности субфазы при 25°C. Видно, что на изотерме ПТФПМА-*b*-ПАА в щелочной среде (pH 12.0) отсутствует переход «pancake-to-brush», а в случае с сополимерами другого строения наблюдается перегиб в этой области. Площадь поверхности, занимаемая всеми диблок-сополимерами в щелочной среде, принимает минимальное значение. Аналогичная ситуация наблюдалась для блок-сополимеров ПнБА-*b*-ПАК при высоком pH или для сополимера поли(лаурилакрилат)-*b*-поли(N-изопропилакриламида) при низком pH. В последнем случае полная ионизация аминогрупп происходит в кислой среде. Кроме того, протяженность второго псевдоплато на изотерме ПГФИПА-*b*-ПАК уменьшается по сравнению с нейтральной и кислой субфазой, по-видимому, за счет перпендикулярной ориентации гексафторизопропильных групп на границе воздух/вода и, как следствие, меньшей сжимаемости. Октафторпентильные гидрофобные цепи ПОФПА слишком длинные, чтобы непреднамеренно ориентироваться перпендикулярно, кроме того, как ОФПА, так и ТФПМА имеют частично фторированную концевую группу -CF₂H сложноэфирного заместителя, в отличие

от ГФИПА. В случае коротких фторированных заменителей ПТФПМА-б-ПАК изменения длины квазиплато не происходит.

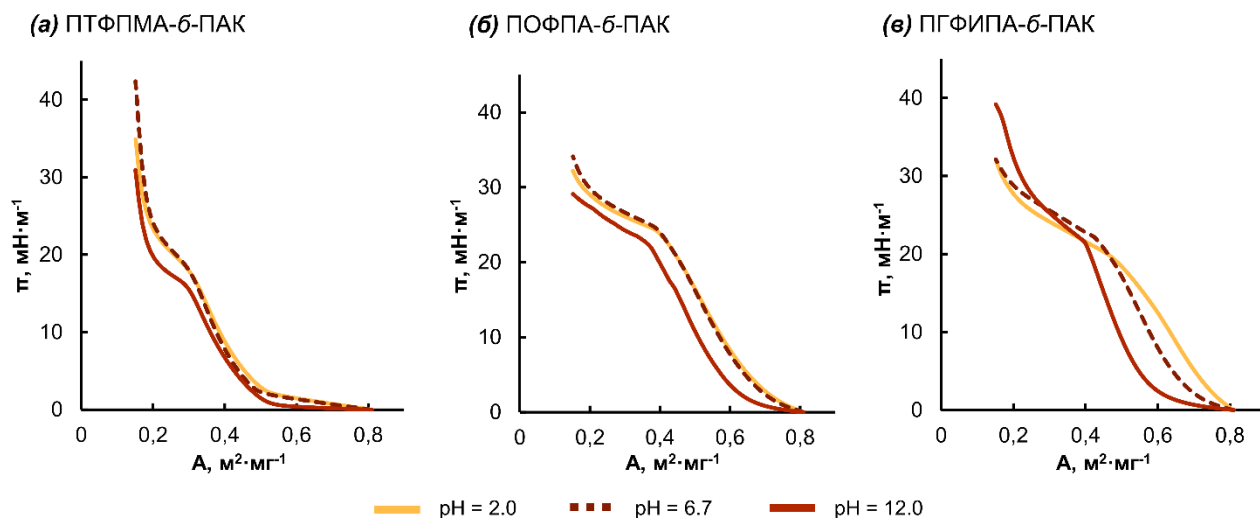


Рис. 48. π -A изотермы сополимеров ПФА-б-ПАК, полученные с использованием субфазы с различной кислотностью. $\text{pH}=6.7$, $T=25^\circ\text{C}$.

В нейтральных ($\text{pH } 6.7$) и кислых ($\text{pH } 2.0$) средах изотермы поверхностного давления блок-сополимеров довольно похожи из-за одинаковой степени диссоциации и гидратации блоков ПАК. Разница в площади поверхности имеет место только в случае с ПГФИПА-б-ПАК. Гидрофильные блоки из-за неполной диссоциации или вовсе ее отсутствия лишь частично погружены в субфазу, цепи полиакриловой кислоты вытягиваются на поверхности субфазы. Это приводит к разрыхлению гидрофобного ядра и, следовательно, к увеличению протяженности верхнего плато.

3.4.1.5. Влияние ионной силы субфазы

Изменение ионной силы субфазы влияет на электростатические взаимодействия между заряженными группами. Следовательно, поверхностные мицеллы, образованные амфифильными сополимерами, могут быть чувствительны к этим изменениям.

Изменение ионной силы осуществлялось путем введения в субфазу различных концентраций индифферентного электролита – хлорида натрия. Так, использовались концентрации 0, 0.1 и 0.5 $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ растворы NaCl. Рассмотрим поведение блок-сополимеров в нейтральной среде ($\text{pH } 6.7$). Оценим изменение

площади, приходящейся на 1 мг сополимера, с увеличением ионной силы (Рис. 49, Таблица 21).

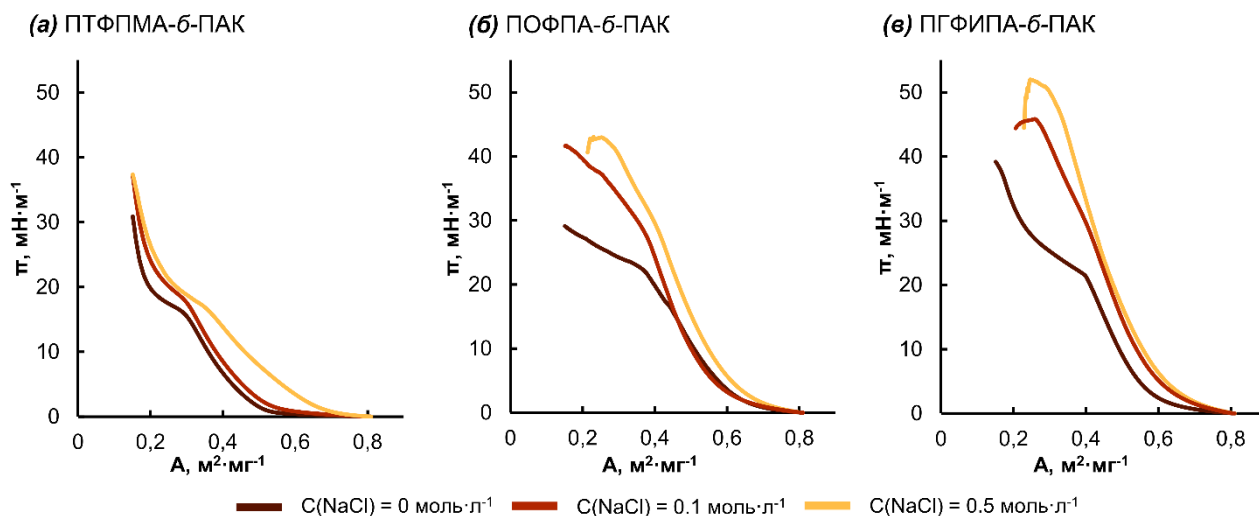


Рис. 49. π -A изотермы сополимеров ПФА-б-ПАК, полученные с использованием субфазы разной ионной силы. pH 12, $T=25^\circ\text{C}$

Таблица 21. Площадь поверхности, приходящаяся на 1 мг сополимера ПФА-б-ПАК (A_0 , $\text{м}^2\cdot\text{мг}^{-1}$) при различных значениях pH и ионной силы субфазы.

Блок-сополимер	pH 6.7		pH 12.0		
	C(NaCl)				
	0 моль·л ⁻¹	0.5 моль·л ⁻¹	0 моль·л ⁻¹	0.1 моль·л ⁻¹	0.5 моль·л ⁻¹
ПТФПМА-6-ПАК	0.48	0.55	0.48	0.50	0.64
ПОФПА-6-ПАК	0.69	0.70	0.63	0.57	0.61
ПГФИПА-6-ПАК	0.68	0.70	0.57	0.60	0.63

В случае с ПОФПА-б-ПАК и ПГФИПА-б-ПАК изменение площади не существенное, оно более заметно для ПТФПМА-б-ПАК. Мало изменяющаяся площадь, но отличающийся характер изотерм после перегиба, позволяет предположить, что мицеллы имеют схожее строение при любой ионной силе субфазы, но меняется характер их взаимодействия друг с другом. Так, псевдоплата становится более пологим и затем имеется выраженный подъем поверхностного давления для ПОФПА-б-ПАК и ПГФИПА-б-ПАК. Вероятно, это связано с тем, что ионы соли экранируют карбоксильные группы и уменьшают электростатические взаимодействия между звеньями акриловой кислоты. При сжатии барьеров при концентрации соли $0.5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ гидрофильные цепи, формирующие корону мицеллы, более склонны погружаться в субфазу, чем

контактировать с близлежащими гидрофильными цепями соседних мицелл. Это предположение подтверждают АСМ-изображения пленок, полученных методом Ленгмюра-Блоджетт, сформированных из блок-сополимеров (Рис. 50). На пленке, перенесенной с субфазы при отсутствии соли наблюдается формирование агрегатов. При анализе пленки, полученной с использованием субфазы с $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ индифферентного электролита, можно заметить изолированные сферические мицеллы, не вступающие в контакт друг с другом. В случае ПОФПА-б-ПАК мицеллы имеют средний диаметр около 70 нм и высоту около 8 нм.

Таким образом, при рН 6.7 количество диссоциированных карбоксильных групп недостаточно для наблюдения каких-либо существенных изменений в характере изотерм. Влияние ионной силы будет более заметным, если все карбоксильные группы звеньев акриловой кислоты имеют заряд, т. е. в щелочной среде.

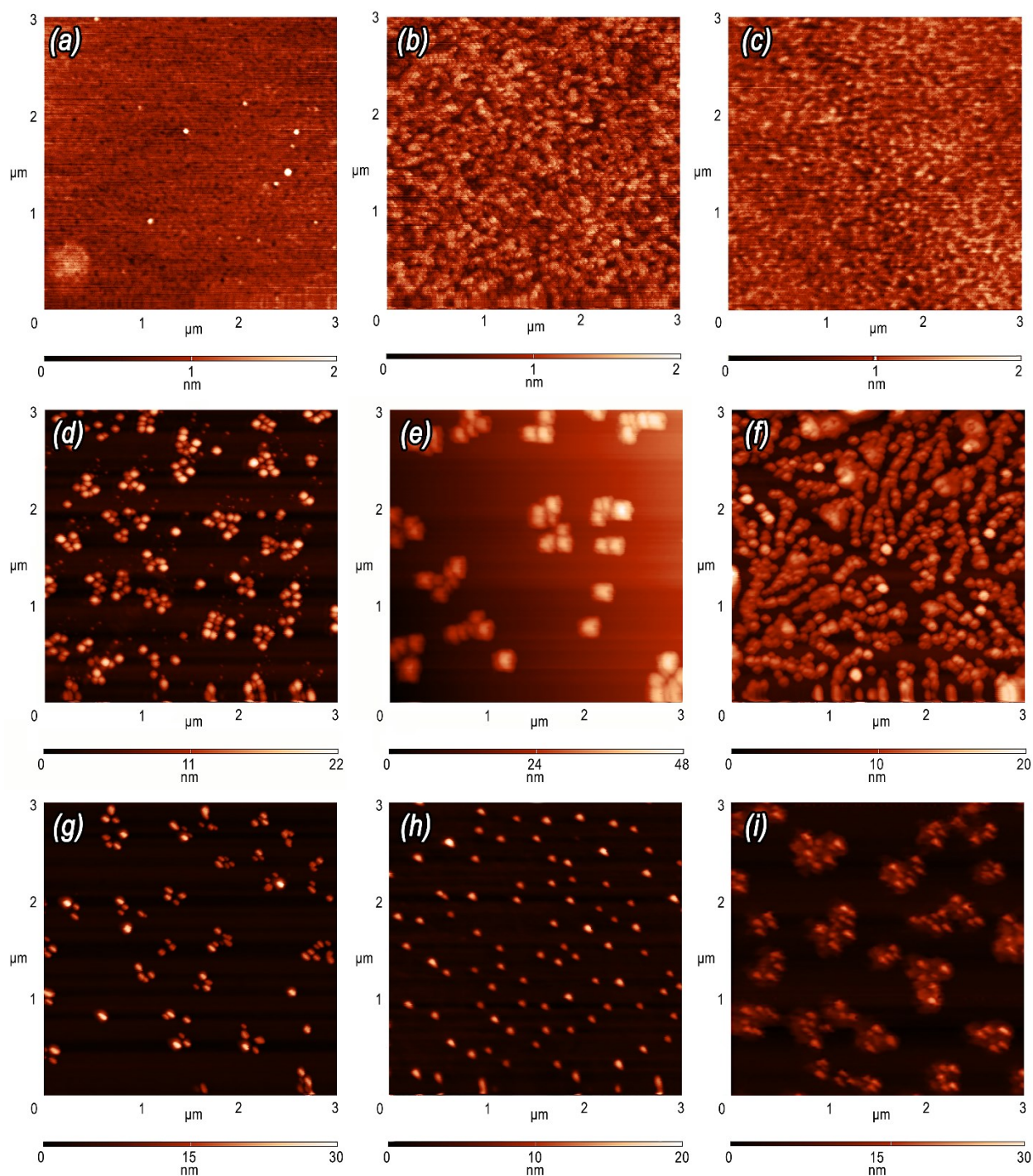


Рис. 50. АСМ изображения мономолекулярных пленок блок-сополимеров, полученные методом Ленгмюра блоджетт. ПТФМА-б-ПАК (а, d, g), ПОФПА-б-ПАК (b, e, h), ПГФИПА-б-ПАК (с, f, i). В отсутствии соли (а, b, с), 0.1М хлорида натрия в субфазе (d, e, f), 0.5М хлорида натрия в субфазе (g, h, i). рН=12, T=25 °С.

Значения площади поверхности, занимаемой исследованными блок-сополимерами, приведены в Таблице 21. Данная величина увеличивается с ростом ионной силы для всех рассмотренных сополимеров. С одной стороны,

уменьшение электростатического отталкивания вызывает уменьшение размера короны мицеллы, с другой – увеличение агрегационного числа и, соответственно, увеличение размера гидрофобного ядра. Погруженные в субфазу гидрофильные блоки, по-видимому, заставляют фторсодержащие цепи занимать перпендикулярную ориентацию. Поэтому верхнее плато исчезает с ростом концентрации солей. Оставшееся плато в случае ПТФПМА может быть результатом стерических затруднений, вызванных метильными группами основной цепи полимера. Кроме того, изотермы всех трех сополимеров имеют наибольшее значение максимального поверхностного давления при высокой ионной силе ($0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$). Для ПОФПА-б-ПАК и ПГФИПА-б-ПАК в этих условиях также наблюдается коллапс, что говорит о формировании мономолекулярного слоя и его разрушении после падения поверхностного давления. Наибольшей стабильностью обладает монослой, сформированный ПГФИПА-б-ПАК. По-видимому, это связано с перфторированным строением концевых групп заместителя.

Материал данного раздела опубликован в работе [145].

3.4.2. Амфифильные сополимеры на основе фторакрилатов и N-винилпирролидона

3.4.2.1. Влияние состава сополимера

В начале было исследовано влияние состава сополимера на поверхностные свойства. Сравнение проводили для статистических сополимеров, полученных в присутствии БТК.

Рассмотрим П(НВП-со-ГФИПА). При содержании гидрофильного мономера $F_1(\text{НВП}) = 0.19$, макромолекулы слабо взаимодействуют с субфазой. Преобладающие фторированные группы не погружаются в раствор, а претерпевают перегруппировку во избежание контакта с водой, в следствие этого площадь, занимаемая сополимером, уменьшается. С увеличением доли гидрофильных звеньев в макромолекуле возрастает ее взаимодействие с субфазой, НВП стремится погрузиться в субфазу, сополимер «растягивается» по поверхности, площадь, занимаемая полимером, растёт. В начальный момент времени сжатие барьеров вызывает сближение растянутых на поверхности

макромолекул, давление резко возрастает. На всех изотермах имеется излом, отвечающий перестроению и взаимодействию гидрофобных фрагментов на границе раздела фаз. Поверхностное давление этого процесса различно для сополимеров различного состава, оно увеличивается с ростом доли ГФИПА, протяженность плато также возрастает.

В случае с П(НВП-со-ОФПА) наблюдается аналогичная закономерность: увеличение занимаемой сополимером площади с ростом доли гидрофильных мономерных звеньев. Наибольшей стабильностью обладает монослой с $F_1(\text{НВП}) = 0.25$.

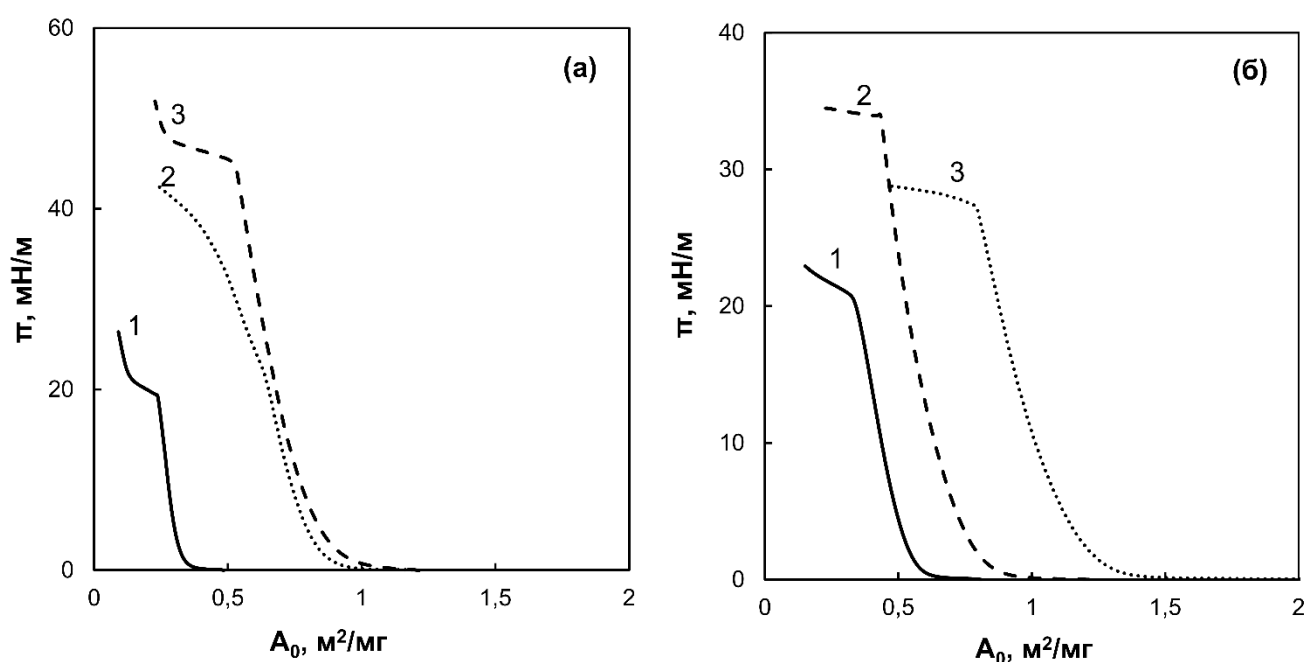


Рис. 51. Изотермы поверхностного давления (а) П(ГФИПА-со-НВП): $F_1(\text{НВП})=0.19$ (1), 0.32 (2), 0.49 (3); (б) П(ОФПА-со-НВП): $F_1(\text{НВП})=0.08$ (1), 0.25 (2), 0.53 (3).

Для оценки взаимосвязи энергетических свойств полимерных пленок и смачивания поверхности различными жидкостями проведен приближенный расчет аддитивной величины поверхностной энергии Гиббса $\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d$ (γ_s^p и γ_s^d полярная и дисперсионная составляющая соответственно) был использован подход, в англоязычной литературе Wendt-Good-Kaelbly-Dan-Fowkes. Решалась система уравнений:

$$\begin{cases} \gamma_{\text{CH}_2\text{I}_2} \cdot (1 + \cos\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}) = (\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^d \cdot \gamma_s^d)^{1/2} + (\gamma_{\text{CH}_2\text{I}_2}^p \cdot \gamma_s^p)^{1/2} \\ \gamma_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (1 + \cos\theta_{\text{H}_2\text{O}}) = (\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^d \cdot \gamma_s^p)^{1/2} + (\gamma_{\text{CH}_2\text{I}_2}^p \cdot \gamma_s^p)^{1/2} \end{cases}$$

при условии $-\Delta G_{sl} = W_{adh} = 2\gamma_l(1 + \cos\theta_l)$. θ_{H_2O} и $\theta_{CH_2I_2}$ контактные углы смачивания водой и диодметаном соответственно, находящиеся в равновесии с парами смачивающей жидкости, и ΔG_{sl} изменение энергии Гиббса на границе раздела фаз жидкость/твердое вещество.

Расчитанные значения поверхностной энергии Гиббса, ее полярной и дисперсионной составляющих для пленок сополимеров различного состава, полученных методом Ленгмюра-Блоджетт представлены в Таблице 22.

Таблица 22. Энергетические характеристики мономолекулярных пленок сополимеров П(ГФИПА-со-NBP) и П(ОФПА-со-NBP).

$F_1(NVP)$	$\theta_{H_2O}(\pm 1)$	$\theta_{CH_2I_2}(\pm 1)$	$\gamma_s^p(\pm 1.5) \frac{mJ}{m^2}$	$\gamma_s^d(\pm 1.5) \frac{mJ}{m^2}$	$\gamma_s(\pm 1.5) \frac{mJ}{m^2}$
П(ГФИПА-со-NBP)					
0.19	36	73	44.1	15.2	59.3
0.32	49	69	31.8	17.8	49.5
0.49	45	67	34.2	18.8	53.0
0.43*	80	96	17.5	7.4	24.9
П(ОФПА-со-NBP)					
0.08	51	58	26.2	24.0	50.2
0.25	38	64	37.9	20.2	58.1
0.42	52	63	26.5	21.5	48.0
0.53	56	62	23.4	22.6	46.0
0.60	56	62	23.8	22.6	46.4

* Пленка была получена методом полива из раствора в ТГФ

Для пленок, сформированных сополимером П(NBP-со-ГФИПА) величина γ_s составляет 50-60 мДж·м⁻², и в случае П(NBP-со-ОФПА) составляет 45-55 мДж·м⁻². Такие значения не позволяют характеризовать пленку как низкоэнергетическую, как это ожидалось для фторсодержащих полимеров. Полярная составляющая поверхностной энергии Гиббса γ_s^p имеет достаточно высокое значение, что может быть связано равномерным распределением макромолекул на границе раздела фаз вода/воздух. Вероятно, гидрофильные звенья NBP частично погружены в субфазу, но и частично обращены к воздуху. Кроме того, возможно протекание процессов реорганизации макромолекул в полимерной пленке под действием капель жидкости. Энергию Гиббса

поверхности можно понизить в два раза, используя для получения пленки метод полива из раствора в ТГФ. ТГФ плохой растворитель для NBП и возможно формирование структур в растворе, в которых обращенными к растворителю оказываются фторированные фрагменты.

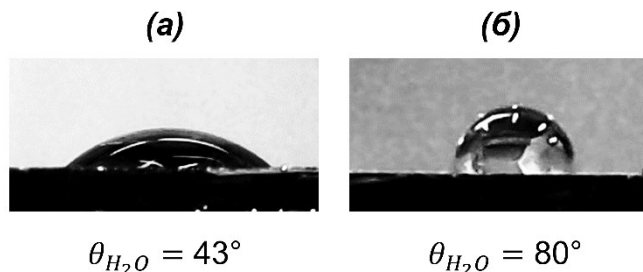


Рис. 52. Определение контактного угла смачивания водой пленки, сформированной из сополимера П(ГФИПА-со-NBП) $F_1(NBП) = 0.43$, полученной методом Ленгмюра-Блоджетт (а) и методом полива (б).

3.4.2.2. Влияние микроструктуры сополимера

Сополимеризация фторакрилатов и NBП позволяет получать полимеры со склонностью к чередованию мономерных звеньев. Формирование блок-сополимеров и градиентных сополимеров оказывается невозможным. Однако, при использовании полимерного агента ОПЦ образуется сополимер блок-статистического строения с гидрофобной фторированной цепью на конце макромолекулы. Поведение этих двух типов сополимеров (статистический и блок-статистический) на границе раздела фаз были рассмотрены.

Рассмотрим случай блок-статистического сополимера ПГФИПА-б-П(NBП-со-ГФИПА). При нанесении на границу раздела фаз макромолекулы сополимера равномерно распределяются на поверхности воды и не контактируют друг с другом. Сжатие барьеров приводит к контакту между молекулами. Поверхностное давление начинает расти при уменьшении площади, приходящейся на одну макромолекулу. Далее при ~ 20 мН/м наблюдается первый излом, он отвечает реорганизации звеньев гидрофобного блока ПГФИПА, находящимся на конце сополимера. Звенья выстраиваются перпендикулярно границе раздела фаз. Данный излом отсутствует на изотерме статистического сополимера П(NBП-со-ГФИПА), его макромолекулы не организуются на поверхности субфазы и равномерно сжимаются при сближении барьеров. При дальнейшем росте

давления при ~ 40 мН/м образуется второе плато. Его наличие связано с погружением гидрофильных фрагментов НВП в субфазу и переходом гидрофобных звеньев ГФИПА из горизонтального в перпендикулярное положение. Подъем давления в конце связан с взаимодействиями между гидрофобными фторированными звеньями.

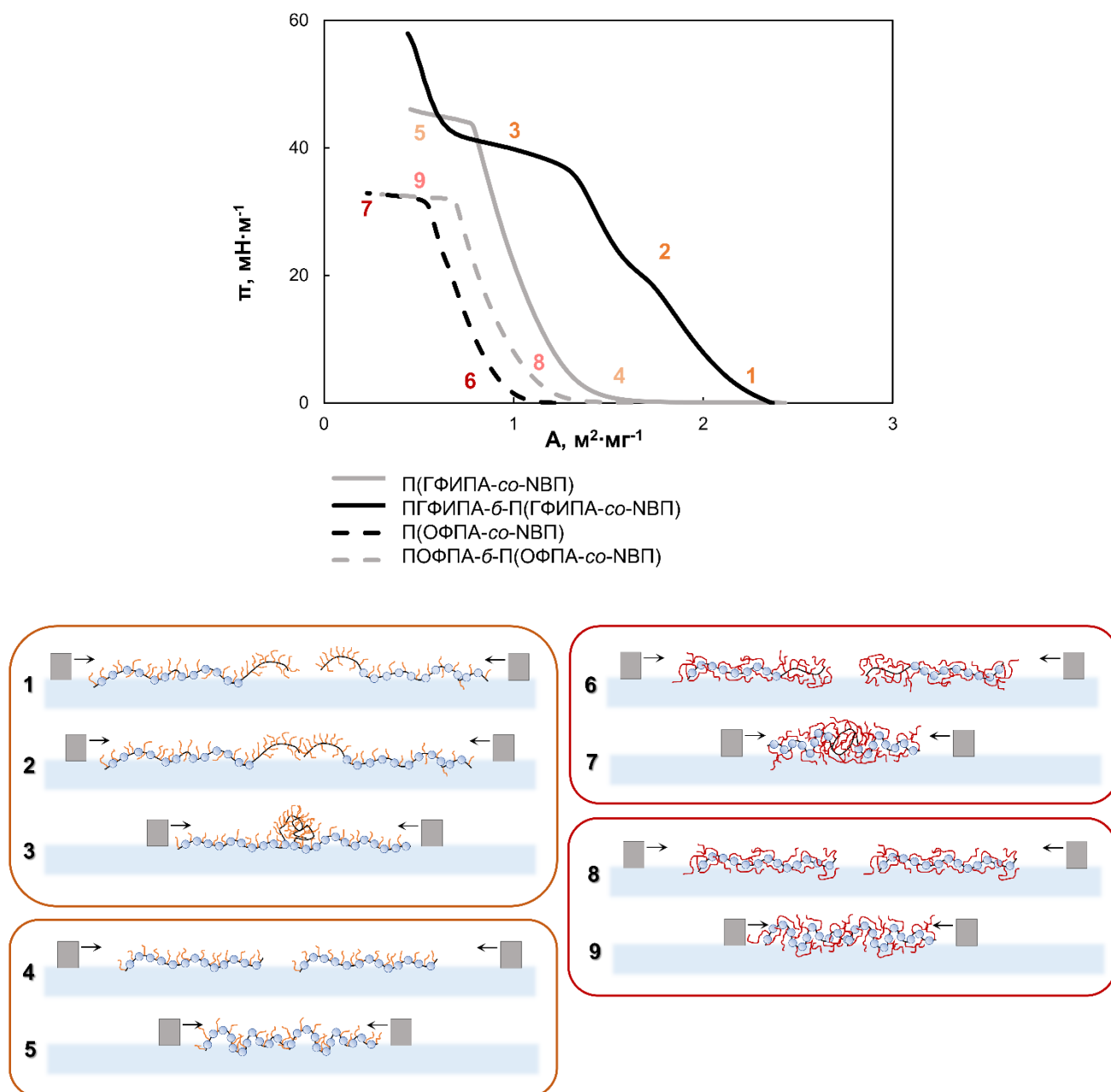


Рис. 53. (а) Изотермы поверхностного давления П(НВП-со-ГФИПА) и П(НВП-со-ОФПА); (б) схема поведения сополимеров на границе раздела фаз вода/воздух. рН 6.7, $T=25^{\circ}\text{C}$.

В случае сополимера П(НВП-со-ОФПА) изотерма не имеет перегибов и области плато. По-видимому, это связано с различным строением

фторакрилатной части мономера. ОФПА имеет более длинную цепь в заместителе, а ГФИПА – разветвленную, причем его концевая группа является полностью фторированной. Поскольку полученные сополимеры имеют склонность к чередованию мономерных звеньев, в случае с П(НВП-со-ОФПА) возможно «перекрывание» гидрофильных звеньев НВП длинными фторированными цепями, что препятствует взаимодействию гидрофильных фрагментов с водной субфазой. Подъем давления объясняется взаимодействиями между гидрофобными фторированными звеньями.

3.4.2.3. Влияние pH субфазы

Поскольку НВП обладает основными свойствами, следует ожидать и влияния pH субфазы на поверхностные свойства сополимеров.

Для сополимеров ПГФИПА-б-П(ГФИПА-со-НВП) сохраняется плато при изменении pH, что соответствует погружению гидрофильных звеньев в водную субфазу и реорганизации гидрофобных фторированных фрагментов (Рис. 54). Однако поверхностное давление этого процесса различно. В кислой среде (pH 2) звенья НВП реагируют с H^+ и полностью ионизируются. В результате перед сжатием все единицы НВП погружены в субфазу. Благодаря этому поверхностное давление образования плато, соответствующее погружению гидрофильных единиц, невелико. В нейтральной среде (pH 6.7) происходит лишь частичная ионизация атома азота; соответственно, меньшая часть единиц НВП погрузится в субфазу до сжатия барьеров. Следовательно, увеличится давление процесса образования плато. В щелочных условиях (pH 12.2) единицы НВП электронейтральны, не могут быть ионизованы, и, по этой причине, не могут спонтанно погружаться в субфазу. Таким образом, плато образуется при более высоких поверхностных давлениях.

Затем были рассмотрены изотермы для сополимера ПОФПА-б-П(ОФПА-со-НВП). Изменение среды на кислую (pH 2) не влияет на форму изотерм, что подтверждает «экранирование» звеньев НВП длинными фторированными цепями, препятствующими взаимодействию гидрофильных фрагментов с субфазой. В щелочных условиях (pH 12.2) давление плато возрастает. Отсутствует спонтанное погружение фрагментов с НВП в субфазу. Таким

образом, для начала погружения должны быть достигнуты большие значения поверхностного давления. По этой причине плато на изотерме расположено выше.

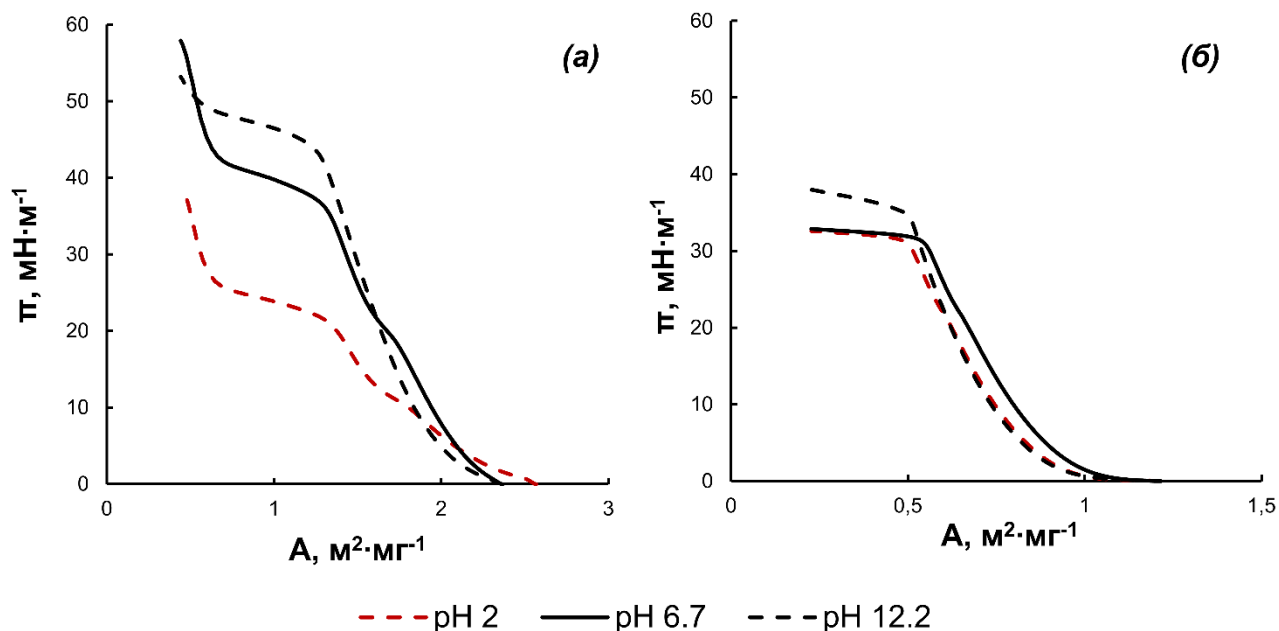


Рис. 54. Изотермы поверхностного давления (а) $P(NBP\text{-}co\text{-}GFIPA)$ и (б) $P(NBP\text{-}co\text{-}OPFA)$ при различных pH субфазы $T=25^\circ C$.

На Рис. 55 показаны изотермы сжатия-растяжения для ПГФИПА-б-П(ГФИПА-со-NBP). Отчетливо прослеживаются различные пути прямых и обратных процессов. Это можно объяснить агрегацией или запутыванием макромолекул при сжатии. В результате увеличения поверхностного давления, гидрофильные цепи макромолекул взаимодействуют друг с другом. При возвращении барьеров в исходное положение, макромолекулы не успевают реорганизоваться. Степень гистерезиса можно выразить как ΔA_0 , которая равна разнице между площадями на мг макромолекул при сжатии и расширении [146].

В нейтральной среде наблюдается наибольшее различие. Это связано с тем, что сжатие происходило до поверхностного давления образования плато.

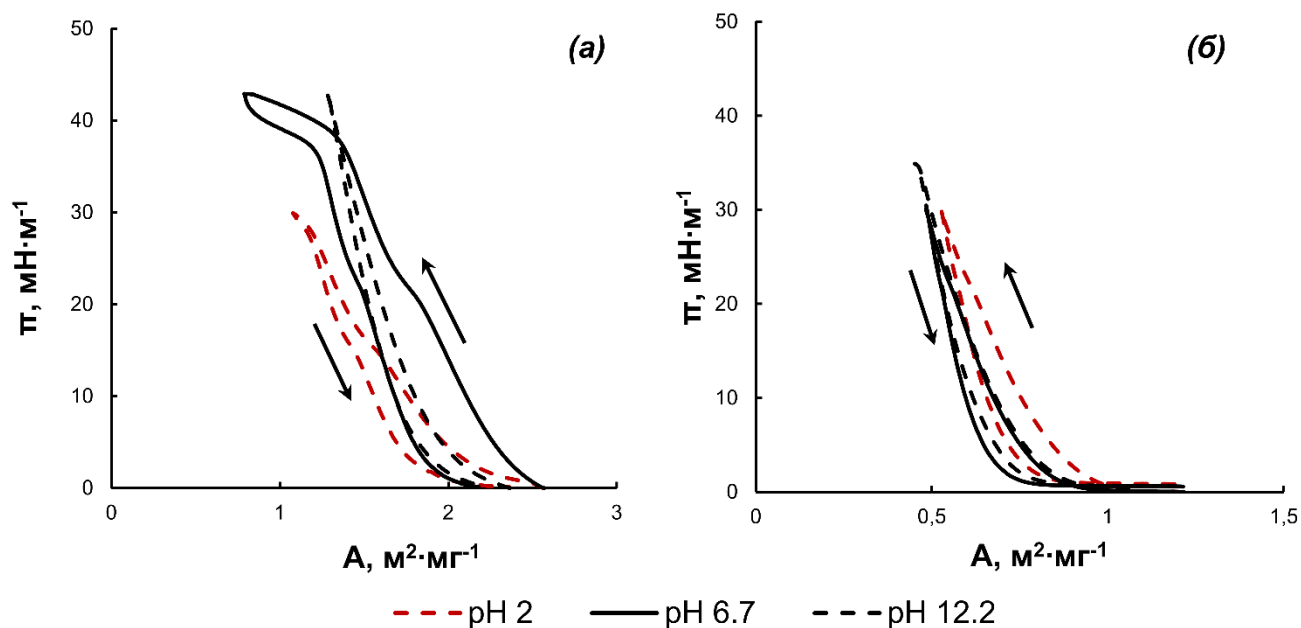


Рис. 55. π - A изотермы сжатия-растяжения сополимеров (а) ПГФИПА-б-П(ГФИПА-со-НВП) и (б) ПОФПА-б-П(ОФПА-со-НВП) при различных pH субфазы, $T=25^{\circ}\text{C}$.

Сравнивая кислую и щелочную среды, видно, что степень гистерезиса больше при pH 2. Во многом это связано с протонированием НВП. Блоки легче погружаются в воду и в большей степени «связываются» друг с другом.

Рассмотрим кривые гистерезиса для сополимеров ПОФПА-б-П(ОФПА-со-НВП) при различной кислотности. Сжатие проводилось также до поверхностного давления плато на изотерме. Аналогично сополимерам с ГФИПА, заметны разные пути сжатия и растяжения. Однако степени гистерезиса при разных значениях pH близки и составляют 0.14, 0.11 и 0.08 при pH 2, 6.7 и 12.2 соответственно. Что также говорит в пользу «экранирования» звеньев НВП длинными фторированными цепями. Тем не менее степень гистерезиса в кислой среде несколько больше, чем в других, а в щелочной среде - минимальная.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что дибензилтритиокарбонат является эффективным агентом обратимой передачи цепи в полимеризации 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата и 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилакрилата, о чем свидетельствует ряд характерных признаков – линейный рост среднечисловой молекулярной массой с увеличением конверсии, низкие значения дисперсности полимеров, полученных на глубоких степенях превращения. Строение фторакрилата оказывает влияние на кинетику процесса.
2. Показана возможность синтеза сополимеров блочного строения с использованием полимерных агентов обратимой передачи цепи на основе фторакрилатов.
3. Впервые реализована ОПЦ-сополимеризация следующих мономерных пар: ОФПА-АК, ОФПА-ТБА, ОФПА-НВП, ГФИПА-АК, ГФИПА-ТБА, ГФИПА-НВП. Использование полимерного ОПЦ агента в сополимеризации существенно изменяет относительные активности мономеров, что связано с эффектом избирательной сольватации макромолекул мономерами. Синтезирован широкий спектр амфифильных сополимеров различного строения.
4. При изучении процессов самоорганизации амфифильных сополимеров на основе фторакрилатов и акриловой кислоты установлено, что наибольшей стабильностью характеризуются мономолекулярные пленки, сформированные сополимерами с 50% содержанием гидрофильного мономера.
5. Показано влияние изменения pH и ионной силы субфазы на характер изотерм поверхностного давления синтезированных амфифильных сополимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- (1) Discovery and History of Fluoropolymers. In *Introduction to Fluoropolymers*; Elsevier, 2013; pp 17–35. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-7442-5.00003-6>.
- (2) Banerjee, S.; Tawade, B. V.; Ladmiral, V.; Dupuy, L. X.; MacDonald, M. P.; Améduri, B. Poly(Fluoroacrylate)s with Tunable Surface Hydrophobicity via Radical Copolymerization of 2,2,2-Trifluoroethyl α -Fluoroacrylate and 2-(Trifluoromethyl)Acrylic Acid. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (12), 1978–1988. <https://doi.org/10.1039/C7PY00209B>.
- (3) Giese, B. Formation of CC Bonds by Addition of Free Radicals to Alkenes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22* (10), 753–764. <https://doi.org/10.1002/anie.198307531>.
- (4) Yamada, B.; Kontani, T.; Yoshioka, M.; Otsu, T. Determination of Absolute Rate Constants for Free Radical Polymerization of Ethyl α -Fluoroacrylate and Characterization of the Polymer. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1984**, *22* (10), 2381–2393. <https://doi.org/10.1002/pol.1984.170221009>.
- (5) Alric, J.; David, G.; Boutevin, B.; Rousseau, A.; Robin, J.-J. Evaluation of the Termination Mode in the Radical Polymerization of 2,2,2-Trifluoroethyl α -Fluoroacrylate. *Polym. Int.* **2002**, *51* (2), 140–149. <https://doi.org/10.1002/pi.819>.
- (6) Boguslavskaya, L. S.; Panteleeva, I. Y.; Morozova, T. V.; Kartashov, A. V.; Chuvatkin, N. N. α -Fluoroacrylates: Synthesis, Properties and Use. *Russ. Chem. Rev.* **1990**, *59* (9), 906–917. <https://doi.org/10.1070/RC1990v059n09ABEH003563>.
- (7) Kurata, S.; Yamazaki, N. Mechanical Properties of Poly(Alkyl α -Fluoroacrylate)s as Denture-Base Materials. *J. Dent. Res.* **1989**, *68* (3), 481–483. <https://doi.org/10.1177/00220345890680030901>.
- (8) Cracowski, J.-M.; Montembault, V.; Hardy, I.; Bosc, D.; Améduri, B.; Fontaine, L. Free Radical Copolymerization of 2,2,2-Trifluoroethyl α -Fluoroacrylate and *Tert*-Butyl α -Trifluoromethylacrylate: Thermal and Optical Properties of the Copolymers: Free Radical Copolymerization of Fatrife. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2008**, *46* (13), 4383–4391. <https://doi.org/10.1002/pola.22761>.
- (9) Cracowski, J.-M.; Montembault, V.; Bosc, D.; Améduri, B.; Odobel, F.; Fontaine, L. Free Radical Copolymerization of α -Fluoroacrylates for Optical Materials:

- Synthesis and Characterization. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2009**, *47* (5), 1403–1411. <https://doi.org/10.1002/pola.23249>.
- (10) Cracowski, J.-M.; Montembault, V.; Améduri, B. Free-Radical Copolymerization of 2,2,2-Trifluoroethyl Methacrylate and 2,2,2-Trichloroethyl α -Fluoroacrylate: Synthesis, Kinetics of Copolymerization, and Characterization. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2010**, *48* (10), 2154–2161. <https://doi.org/10.1002/pola.23983>.
- (11) Pittman, C. U.; Chen, C.-Y.; Ueda, M.; Helbert, J. N.; Kwiatkowski, J. H. Synthesis and Radiation Degradation of Vinyl Polymers with Fluorine: Search for Improved Lithographic Resists. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1980**, *18* (12), 3413–3425. <https://doi.org/10.1002/pol.1980.170181208>.
- (12) Patil, Y.; Ameduri, B. Advances in the (Co)Polymerization of Alkyl 2-Trifluoromethacrylates and 2-(Trifluoromethyl)Acrylic Acid. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38* (5), 703–739. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.09.005>.
- (13) Ito, H.; Giese, B.; Engelbrecht, R. Radical Reactivity and Q-e Values of Methyl α -(Trifluoromethyl)Acrylate. *Macromolecules* **1984**, *17* (10), 2204–2205. <https://doi.org/10.1021/ma00140a056>.
- (14) Shirai, M.; Takashiba, S.; Tsunooka, M. F2 Resist Based on Methacrylonitrile/2-Trifluoromethylacrylate Copolymers. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2003**, *16* (4), 545–548. <https://doi.org/10.2494/photopolymer.16.545>.
- (15) Guyot, B.; Ameduri, B.; Boutevin, B.; Melas, M.; Viguier, M.; Collet, A. Kinetics of Homopolymerization of Fluorinated Acrylates, 5. Influence of the Spacer between the Fluorinated Chain and the Ester Group. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199* (9), 1879–1885. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3935\(19980901\)199:9<1879::AID-MACP1879>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3935(19980901)199:9<1879::AID-MACP1879>3.0.CO;2-D).
- (16) Xu, A.; Zhang, L.; Ma, J.; Ma, Y.; Geng, B.; Zhang, S. Preparation and Surface Properties of Poly(2,2,2-Trifluoroethyl Methacrylate) Coatings Modified with Methyl Acrylate. *J. Coat. Technol. Res.* **2016**, *13* (5), 795–804. <https://doi.org/10.1007/s11998-016-9793-5>.
- (17) Wei, Z.; Ling, H.; Junyan, L.; Gang, C.; Na, W. Preparation and Properties of Core-Shell Nanosilica/Poly(Methyl Methacrylate-Butyl Acrylate-2,2,2-Trifluoroethyl Methacrylate) Latex. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *120* (2), 1152–1161. <https://doi.org/10.1002/app.33000>.

- (18) Barman, T.; Chen, H.; Liu, J.; Yang, G.; Zhao, W.; Peng, C.; Hou, X. Synthesis and Characterization of Styrene-Based Polyfluoroacrylate Film for Hydrophobic/Icephobic Applications. *Thin Solid Films* **2019**, 687, 137462. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137462>.
- (19) Krstina, J.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Winzor, C. L.; Berge, C. T.; Fryd, M. Narrow Polydispersity Block Copolymers by Free-Radical Polymerization in the Presence of Macromonomers. *Macromolecules* **1995**, 28 (15), 5381–5385. <https://doi.org/10.1021/ma00119a034>.
- (20) *Handbook of RAFT Polymerization*, 1st ed.; Barner-Kowollik, C., Ed.; Wiley, 2008. <https://doi.org/10.1002/9783527622757>.
- (21) Banerjee, S.; Chakrabarty, A.; Singha, N. K.; Ameduri, B. 6. Recent Advances in the Reversible Deactivation Radical (Co)Polymerization of Fluorinated Alkenes/Acrylates/ Methacrylates/Styrenes. In *Reversible Deactivation Radical Polymerization*; Singha, N. K., Mays, J., Eds.; De Gruyter, 2019; pp 183–220. <https://doi.org/10.1515/9783110643695-006>.
- (22) Koiry, B. P.; Moukwa, M.; Singha, N. K. Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization of 2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorobutyl Acrylate (HFBA). *J. Fluor. Chem.* **2013**, 153, 137–142. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2013.04.005>.
- (23) Gibson, M. I.; Fröhlich, E.; Klok, H.-A. Postpolymerization Modification of Poly(Pentafluorophenyl Methacrylate): Synthesis of a Diverse Water-Soluble Polymer Library. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2009**, 47 (17), 4332–4345. <https://doi.org/10.1002/pola.23486>.
- (24) Zhang, Q.; Wang, Q.; Luo, Z.; Zhan, X.; Chen, F. Conventional and RAFT Miniemulsion Copolymerizations of Butyl Methacrylate with Fluoromethacrylate and Monomer Reactivity Ratios. *Polym. Eng. Sci.* **2009**, 49 (9), 1818–1824. <https://doi.org/10.1002/pen.21419>.
- (25) Chen, S.; Binder, W. H. Controlled Copolymerization of N-Butyl Acrylate with Semifluorinated Acrylates by RAFT Polymerization. *Polym. Chem.* **2015**, 6 (3), 448–458. <https://doi.org/10.1039/C4PY01084A>.

- (26) Koiry, B. P.; Klok, H.-A.; Singha, N. K. Copolymerization of 2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorobutyl Acrylate with Butyl Acrylate via RAFT Polymerization. *J. Fluor. Chem.* **2014**, *165*, 109–115. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2014.06.016>.
- (27) Zaitsev, S. D.; Semchikov, Yu. D.; Chernikova, E. V. Controlled Radical Copolymerization of N-Vinylpyrrolidone with 1,1,1,3,3,3-Hexafluoroisopropyl- α -Fluoroacrylate. *Polym. Sci. Ser. B* **2009**, *51* (3–4), 84–88. <https://doi.org/10.1134/S1560090409030026>.
- (28) Guo, L.; Jiang, Y.; Qiu, T.; Meng, Y.; Li, X. One-Pot Synthesis of Poly(Methacrylic Acid)-b-Poly(2,2,2-Trifluoroethyl Methacrylate) Diblock Copolymers via RAFT Polymerization. *Polymer* **2014**, *55* (18), 4601–4610. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.07.018>.
- (29) Grignard, B.; Vaillant, A.; de Coninck, J.; Piens, M.; Jonas, A. M.; Detrembleur, C.; Jerome, C. Electrospinning of a Functional Perfluorinated Block Copolymer as a Powerful Route for Imparting Superhydrophobicity and Corrosion Resistance to Aluminum Substrates. *Langmuir* **2011**, *27* (1), 335–342. <https://doi.org/10.1021/la102808w>.
- (30) Li, G.; Xu, A.; Geng, B.; Yang, S.; Wu, G.; Zhang, S. Synthesis and Characterization of Fluorinated Diblock Copolymer of 2,2,2-Trifluoroethyl Methacrylate and Methyl Methacrylate Based on RAFT Polymerization. *J. Fluor. Chem.* **2014**, *165*, 132–137. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2014.06.029>.
- (31) Yi, F.; Yu, R.; Zheng, S.; Li, X. Nanostructured Thermosets from Epoxy and Poly(2,2,2-Trifluoroethyl Acrylate)-Block-Poly(Glycidyl Methacrylate) Diblock Copolymer: Demixing of Reactive Blocks and Thermomechanical Properties. *Polymer* **2011**, *52* (24), 5669–5680. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.09.055>.
- (32) Koiry, B. P.; Chakrabarty, A.; Singha, N. K. Fluorinated Amphiphilic Block Copolymers via RAFT Polymerization and Their Application as Surf-RAFT Agent in Miniemulsion Polymerization. *RSC Adv.* **2015**, *5* (20), 15461–15468. <https://doi.org/10.1039/C4RA14151B>.
- (33) Skrabania, K.; Berlepsch, H. v.; Böttcher, C.; Laschewsky, A. Synthesis of Ternary, Hydrophilic–Lipophilic–Fluorophilic Block Copolymers by Consecutive

- RAFT Polymerizations and Their Self-Assembly into Multicompartment Micelles. *Macromolecules* **2010**, *43* (1), 271–281. <https://doi.org/10.1021/ma901913f>.
- (34) Marsat, J.-N.; Heydenreich, M.; Kleinpeter, E.; Berlepsch, H. v.; Böttcher, C.; Laschewsky, A. Self-Assembly into Multicompartment Micelles and Selective Solubilization by Hydrophilic–Lipophilic–Fluorophilic Block Copolymers. *Macromolecules* **2011**, *44* (7), 2092–2105. <https://doi.org/10.1021/ma200032j>.
- (35) Chakrabarty, A.; Singha, N. K. Tailor-Made Polyfluoroacrylate and Its Block Copolymer by RAFT Polymerization in Miniemulsion; Improved Hydrophobicity in the Core–Shell Block Copolymer. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *408*, 66–74. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.07.031>.
- (36) Chen, H.; Luo, Y. Facile Synthesis of Nanocapsules and Hollow Nanoparticles Consisting of Fluorinated Polymer Shells by Interfacial RAFT Miniemulsion Polymerization: Facile Synthesis of Nanocapsules and Hollow Nanoparticles *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212* (7), 737–743. <https://doi.org/10.1002/macp.201000664>.
- (37) Chen, Y.; Luo, W.; Wang, Y.; Sun, C.; Han, M.; Zhang, C. Synthesis and Self-Assembly of Amphiphilic Gradient Copolymer via RAFT Emulsifier-Free Emulsion Polymerization. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *369* (1), 46–51. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.12.005>.
- (38) Wang, H.; Zhou, H.; Chen, Y.; Zhang, C. Synthesis of Fluorinated Gradient Copolymers by RAFT Emulsifier-Free Emulsion Polymerization and Their Compatibilization in Copolymer Blends. *Colloid Polym. Sci.* **2014**, *292* (11), 2803–2809. <https://doi.org/10.1007/s00396-014-3310-0>.
- (39) Liu, X.; Chen, J.; Sun, P.; Liu, Z.-W.; Liu, Z.-T. Grafting Modification of Ramie Fibers with Poly(2,2,2-Trifluoroethyl Methacrylate) via Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide. *React. Funct. Polym.* **2010**, *70* (12), 972–979. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2010.10.007>.
- (40) Yang, K.; Huang, X.; Huang, Y.; Xie, L.; Jiang, P. Fluoro-Polymer@BaTiO₃ Hybrid Nanoparticles Prepared via RAFT Polymerization: Toward Ferroelectric Polymer Nanocomposites with High Dielectric Constant and Low Dielectric Loss for Energy

- Storage Application. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (11), 2327–2338. <https://doi.org/10.1021/cm4010486>.
- (41) Barth, J.; Siegmann, R.; Beuermann, S.; Russell, G. T.; Buback, M. Investigations Into Chain-Length-Dependent Termination in Bulk Radical Polymerization of 1H, 1H, 2H, 2H-Tridecafluorooctyl Methacrylate. *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213* (1), 19–28. <https://doi.org/10.1002/macp.201100479>.
- (42) Martinelli, E.; Galli, G.; Glisenti, A. Surface Behavior of Modified-Polystyrene Triblock Copolymers with Different Macromolecular Architectures. *Eur. Polym. J.* **2014**, *60*, 69–78. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.08.016>.
- (43) He, G.; Zhang, G.; Hu, J.; Sun, J.; Hu, S.; Li, Y.; Liu, F.; Xiao, D.; Zou, H.; Liu, G. Low-Fluorinated Homopolymer from Heterogeneous ATRP of 2,2,2-Trifluoroethyl Methacrylate Mediated by Copper Complex with Nitrogen-Based Ligand. *J. Fluor. Chem.* **2011**, *132* (9), 562–572. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.05.027>.
- (44) Singha, N. K.; Gibson, M. I.; Koiry, B. P.; Danial, M.; Klok, H.-A. Side-Chain Peptide-Synthetic Polymer Conjugates via Tandem “Ester-Amide/Thiol–Ene” Post-Polymerization Modification of Poly(Pentafluorophenyl Methacrylate) Obtained Using ATRP. *Biomacromolecules* **2011**, *12* (8), 2908–2913. <https://doi.org/10.1021/bm200469a>.
- (45) Lee, M. Y.; Jeong, Y. T.; Lim, K. T.; Choi, B.-C.; Kim, H. G.; Gal, Y. S. Multiple Morphologies of Self-Assembled Amphiphilic Poly(FOMA- *b* -EO) Diblock Copolymers. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2009**, *508* (1), 173/[535]-182/[544]. <https://doi.org/10.1080/15421400903060565>.
- (46) Jiang, B.; Zhang, L.; Liao, B.; Pang, H. Self-Assembly of Well-Defined Thermo-Responsive Fluoropolymer and Its Application in Tunable Wettability Surface. *Polymer* **2014**, *55* (21), 5350–5357. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.08.050>.
- (47) Jiang, B.; Zhang, L.; Shi, J.; Zhou, S.; Liao, B.; Liu, H.; Zhen, J.; Pang, H. Synthesis, Characterization and Bulk Properties of Well-Defined Poly(Hexafluorobutyl Methacrylate)-Block-Poly(Glycidyl Methacrylate) via Consecutive ATRP. *J. Fluor. Chem.* **2013**, *153*, 74–81. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2013.05.012>.

- (48) Peng, H.; Blakey, I.; Dargaville, B.; Rasoul, F.; Rose, S.; Whittaker, A. K. Synthesis and Evaluation of Partly Fluorinated Block Copolymers as MRI Imaging Agents. *Biomacromolecules* **2009**, *10* (2), 374–381. <https://doi.org/10.1021/bm801136m>.
- (49) Zhou, Y.-N.; Cheng, H.; Luo, Z.-H. Fluorinated AB Diblock Copolymers and Their Aggregates in Organic Solvents. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2011**, *49* (16), 3647–3657. <https://doi.org/10.1002/pola.24804>.
- (50) Guo, W.; Tang, X.; Xu, J.; Wang, X.; Chen, Y.; Yu, F.; Pei, M. Synthesis, Characterization, and Property of Amphiphilic Fluorinated Abc-Type Triblock Copolymers: Fluorinated Amphiphilic Triblock Copolymers. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2011**, *49* (7), 1528–1534. <https://doi.org/10.1002/pola.24573>.
- (51) Rabnawaz, M.; Liu, G. Preparation and Application of a Dual Light-Responsive Triblock Terpolymer. *Macromolecules* **2012**, *45* (13), 5586–5595. <https://doi.org/10.1021/ma3006476>.
- (52) Qiang, X.; Ma, X.; Li, Z.; Hou, X. Synthesis of Star-Shaped Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Fluorinated Acrylates for Hydrophobic Honeycomb Porous Film Application. *Colloid Polym. Sci.* **2014**, *292* (7), 1531–1544. <https://doi.org/10.1007/s00396-013-3157-9>.
- (53) Samanta, S. R.; Sun, H.-J.; Anastasaki, A.; Haddleton, D. M.; Percec, V. Self-Activation and Activation of Cu(0) Wire for SET-LRP Mediated by Fluorinated Alcohols. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (1), 89–95. <https://doi.org/10.1039/C3PY01007D>.
- (54) Samanta, S. R.; Levere, M. E.; Percec, V. SET-LRP of Hydrophobic and Hydrophilic Acrylates in Trifluoroethanol. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (11), 3212. <https://doi.org/10.1039/c3py00289f>.
- (55) Samanta, S. R.; Cai, R.; Percec, V. SET-LRP of Semifluorinated Acrylates and Methacrylates. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (18), 5479–5491. <https://doi.org/10.1039/C4PY00635F>.
- (56) Samanta, S. R.; Cai, R.; Percec, V. A Rational Approach to Activated Polyacrylates and Polymethacrylates by Using a Combination of Model Reactions and SET-LRP of Hexafluoroisopropyl Acrylate and Methacrylate. *Polym. Chem.* **2015**, *6* (17), 3259–3270. <https://doi.org/10.1039/C5PY00082C>.

- (57) Bouilhac, C.; Chirat, M.; Joly-Duhamel, C.; Lacroix-Desmazes, P. Reverse Iodine Transfer Polymerization (RITP) of 1,1,2,2-Tetrahydroperfluorodecyl Acrylate in Supercritical Carbon Dioxide. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214* (20), 2259–2265. <https://doi.org/10.1002/macp.201300385>.
- (58) Clerc, S.; Tonnar, J.; Lacroix-Desmazes, P. Controlled Radical Polymerization of 1,1,2,2-Tetrahydroperfluorodecyl Acrylate by Reverse Iodine Transfer Polymerization (RITP). *Eur. Polym. J.* **2013**, *49* (3), 682–692. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.12.018>.
- (59) *Self Organized Nanostructures of Amphiphilic Block Copolymers II*; Müller, A. H. E., Borisov, O., Eds.; Advances in Polymer Science; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2011; Vol. 242. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-22297-9>.
- (60) Karayianni, M.; Pispas, S. Self-Assembly of Amphiphilic Block Copolymers in Selective Solvents. In *Fluorescence Studies of Polymer Containing Systems*; Procházka, K., Ed.; Springer Series on Fluorescence; Springer International Publishing: Cham, 2016; Vol. 16, pp 27–63. https://doi.org/10.1007/978-3-319-26788-3_2.
- (61) Fukuda, K.; Shibasaki, Y.; Nakahara, H. Polymerizabilities of Amphiphilic Monomers with Controlled Arrangements in Langmuir-Blodgett Films. *Thin Solid Films* **1988**, *160* (1–2), 43–52. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(88\)90045-4](https://doi.org/10.1016/0040-6090(88)90045-4).
- (62) Ringsdorf, H.; Schmidt, G.; Schneider, J. Oriented Ultrathin Membranes from Monomeric and Polymeric Amphiphiles: Monolayers, Liposomes and Multilayers. *Thin Solid Films* **1987**, *152* (1–2), 207–222. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(87\)90417-2](https://doi.org/10.1016/0040-6090(87)90417-2).
- (63) Bruno, A. Controlled Radical (Co)Polymerization of Fluoromonomers. *Macromolecules* **2010**, *43* (24), 10163–10184. <https://doi.org/10.1021/ma1019297>.
- (64) Yang, X.; Zhu, L.; Zhang, Y.; Chen, Y.; Bao, B.; Xu, J.; Zhou, W. Surface Properties and Self-Cleaning Ability of the Fluorinated Acrylate Coatings Modified with Dodecafluoroheptyl Methacrylate through Two Adding Ways. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *295*, 44–49. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.177>.

- (65) Koike, K.; Koike, Y. Design of Low-Loss Graded-Index Plastic Optical Fiber Based on Partially Fluorinated Methacrylate Polymer. *J. Light. Technol.* **2009**, 27 (1), 41–46. <https://doi.org/10.1109/JLT.2008.928543>.
- (66) Balazs, D. J.; Hollenstein, C.; Mathieu, H. J. Fluoropolymer Coating of Medical Grade Poly(Vinyl Chloride) by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition Techniques. *Plasma Process. Polym.* **2005**, 2 (2), 104–111. <https://doi.org/10.1002/ppap.200400039>.
- (67) Gladysz, J.; Curran, D.; Horváth, I. *Handbook of Fluorous Chemistry*; Wiley, 2005.
- (68) Koiry, B. P.; Singh, L. K.; Chakraborty, A.; Nath, R. K. Non-Ionic Fluorinated Amphiphilic Block Copolymer via RAFT Polymerization and Their Application as Surfactant in Emulsion Polymerization. *Mater. Today Proc.* **2018**, 5 (1), 2040–2048. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.09.199>.
- (69) Choi, D.; Yeom, E. H.; Park, M.; Kim, J. K.; Kim, B. C. Preparation and Properties of Methyl Methacrylate and Fluoroacrylate Copolymers for Plastic Optical Fiber Cladding. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 93 (5), 2082–2089. <https://doi.org/10.1002/app.20680>.
- (70) Kabanov, A. V.; Batrakova, E. V.; Alakhov, V. Y. Pluronic® Block Copolymers as Novel Polymer Therapeutics for Drug and Gene Delivery. *J. Controlled Release* **2002**, 82 (2–3), 189–212. [https://doi.org/10.1016/S0168-3659\(02\)00009-3](https://doi.org/10.1016/S0168-3659(02)00009-3).
- (71) Kataoka, K.; Harada, A.; Nagasaki, Y. Block Copolymer Micelles for Drug Delivery: Design, Characterization and Biological Significance. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2001**, 47 (1), 113–131. [https://doi.org/10.1016/S0169-409X\(00\)00124-1](https://doi.org/10.1016/S0169-409X(00)00124-1).
- (72) York, A.; Kirkland, S.; McCormick, C. Advances in the Synthesis of Amphiphilic Block Copolymers via RAFT Polymerization: Stimuli-Responsive Drug and Gene Delivery☆. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2008**, 60 (9), 1018–1036. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2008.02.006>.
- (73) Rösler, A.; Vandermeulen, G. W. M.; Klok, H.-A. Advanced Drug Delivery Devices via Self-Assembly of Amphiphilic Block Copolymers. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2012**, 64, 270–279. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.09.026>.
- (74) Guerre, M.; Lopez, G.; Améduri, B.; Semsarilar, M.; Ladmiral, V. Solution Self-Assembly of Fluorinated Polymers, an Overview. *Polym. Chem.* **2021**, 12 (27), 3852–3877. <https://doi.org/10.1039/D1PY00221J>.

- (75) He, L.; Hineiroso, J. P.; Pickel, J. M.; Zhang, S.; Bucknall, D. G.; Kilbey II, S. M.; Mays, J. W.; Hong, K. Fluorine-Containing Linear Block Terpolymers: Synthesis and Self-Assembly in Solution: Fluorine-Containing Linear Block Terpolymers. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2011**, *49* (2), 414–422. <https://doi.org/10.1002/pola.24453>.
- (76) Peng, H.; Thurecht, K. J.; Blakey, I.; Taran, E.; Whittaker, A. K. Effect of Solvent Quality on the Solution Properties of Assemblies of Partially Fluorinated Amphiphilic Diblock Copolymers. *Macromolecules* **2012**, *45* (21), 8681–8690. <https://doi.org/10.1021/ma3019188>.
- (77) Wang, K.; Peng, H.; Thurecht, K. J.; Puttick, S.; Whittaker, A. K. PH-Responsive Star Polymer Nanoparticles: Potential ^{19}F MRI Contrast Agents for Tumour-Selective Imaging. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (16), 4480. <https://doi.org/10.1039/c3py00654a>.
- (78) Muraro, P. I. R.; de Freitas, A. G. O.; Trindade, S. G.; Giacomelli, F. C.; Bonvent, J.-J.; Schmidt, V.; dos Santos, F. P.; Giacomelli, C. Easy Access to ^{19}F -Labeled Nanoparticles for Use as MRI Contrast Probes via Self-Assembly of Fluorinated Copolymers Synthesized by Sequential RAFT Polymerization. *J. Fluor. Chem.* **2014**, *168*, 251–259. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2014.10.017>.
- (79) Zhang, Q.; Lei, L.; Zhu, S. Gas-Responsive Polymers. *ACS Macro Lett.* **2017**, *6* (5), 515–522. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.7b00245>.
- (80) Chen, Y.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Sun, C.; Zhang, C. Synthesis, Characterization, and Self-Assembly of Amphiphilic Fluorinated Gradient Copolymer. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *127* (3), 1485–1492. <https://doi.org/10.1002/app.37556>.
- (81) Xu, Y.; Wang, W.; Wang, Y.; Zhu, J.; Uhrig, D.; Lu, X.; Keum, J. K.; Mays, J. W.; Hong, K. Fluorinated Bottlebrush Polymers Based on Poly(Trifluoroethyl Methacrylate): Synthesis and Characterization. *Polym. Chem.* **2016**, *7* (3), 680–688. <https://doi.org/10.1039/C5PY01514F>.
- (82) Du, W.; Nyström, A. M.; Zhang, L.; Powell, K. T.; Li, Y.; Cheng, C.; Wickline, S. A.; Wooley, K. L. Amphiphilic Hyperbranched Fluoropolymers as Nanoscopic ^{19}F Magnetic Resonance Imaging Agent Assemblies. *Biomacromolecules* **2008**, *9* (10), 2826–2833. <https://doi.org/10.1021/bm800595b>.

- (83) Liu, H.; Zhao, Y.; Dreiss, C. A.; Feng, Y. CO₂-Switchable Multi-Compartment Micelles with Segregated Corona. *Soft Matter* **2014**, *10* (34), 6387–6391. <https://doi.org/10.1039/C4SM01207K>.
- (84) Liu, H.; Guo, Z.; He, S.; Yin, H.; Feng, Y. Synthesis and Self-Assembly of ABC Linear Triblock Copolymers to Target CO₂-Responsive Multicompartment Micelles. *RSC Adv.* **2016**, *6* (89), 86728–86735. <https://doi.org/10.1039/C6RA18826E>.
- (85) Liu, G.; Li, X.; Xiong, S.; Li, L.; Chu, P. K.; Yeung, K. W. K.; Wu, S.; Xu, Z. Fluorine-Containing PH-Responsive Core/Shell Microgel Particles: Preparation, Characterization, and Their Applications in Controlled Drug Release. *Colloid Polym. Sci.* **2012**, *290* (4), 349–357. <https://doi.org/10.1007/s00396-011-2558-x>.
- (86) Jiang, B.; Pang, H. Synthesis and Self-Assembly of Thermoresponsive Block-Graft Fluoropolymer as Well as Its Tunable Wettability Surface. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2016**, *54* (7), 992–1002. <https://doi.org/10.1002/pola.27936>.
- (87) Yu, L.; Qiu, J.-J.; Cheng, H.; Luo, Z.-H. Facile Preparation of Gold Nanoparticles Using the Self-Assembled ABC Non-Amphiphilic Fluorosilicone Triblock Copolymer Template. *Mater. Chem. Phys.* **2013**, *138* (2–3), 780–786. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.12.060>.
- (88) Chen, J.; Li, J.-J.; Luo, Z.-H. Synthesis, Surface Property, Micellization and PH Responsivity of Fluorinated Gradient Copolymers. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2013**, *51* (5), 1107–1117. <https://doi.org/10.1002/pola.26473>.
- (89) Mao, J.; Ni, P.; Mai, Y.; Yan, D. Multicompartment Micelles from Hyperbranched Star-Block Copolymers Containing Polycations and Fluoropolymer Segment. *Langmuir* **2007**, *23* (9), 5127–5134. <https://doi.org/10.1021/la063576w>.
- (90) He, J.; Ni, P.; Liu, C. Synthesis and Characterization of Amphiphilic Fluorinated Pentablock Copolymers Based on Pluronic F127. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2008**, *46* (9), 3029–3041. <https://doi.org/10.1002/pola.22641>.
- (91) Hao, Y.; Zhang, M.; Xu, J.; Liu, C.; Ni, P. Synthesis and Micellization of Triblock Copolymers Containing MePEG-*b*-PDMAEMA and Fluoropolymer: Effect of Block Lengths on Self-Assembly. *J. Macromol. Sci. Part A* **2010**, *47* (9), 941–951. <https://doi.org/10.1080/10601325.2010.501658>.

- (92) Li, S.; He, J.; Zhang, M.; Wang, H.; Ni, P. Multicompartment Morphologies Self-Assembled from Fluorinated ABC Triblock Terpolymers: The Effects of Flexible and Rigid Hydrophobic Moieties. *Polym. Chem.* **2016**, *7* (9), 1773–1781. <https://doi.org/10.1039/C5PY02017D>.
- (93) Liu, X.; Ding, Y.; Liu, J.; Lin, S.; Zhuang, Q. Evolution in the Morphological Behaviour of a Series of Fluorine-Containing ABC Miktoarm Star Terpolymers. *Eur. Polym. J.* **2019**, *116*, 342–351. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.04.020>.
- (94) Liu, J.; Ding, Y.; Liu, X.; Lin, S.; Zhuang, Q. Self-Assembly of Tunable ABC Miktoarm Terpolymers with Semi-Fluorinated Segment for the Discovery of a Rich Diversity of Multicompartment Micelles. *Eur. Polym. J.* **2019**, *118*, 465–473. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.06.017>.
- (95) Houvenagel, S.; Moine, L.; Picheth, G.; Dejean, C.; Brûlet, A.; Chennevière, A.; Faugeras, V.; Huang, N.; Couture, O.; Tsapis, N. Comb-Like Fluorophilic-Lipophilic-Hydrophilic Polymers for Nanocapsules as Ultrasound Contrast Agents. *Biomacromolecules* **2018**, *19* (8), 3244–3256. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.8b00506>.
- (96) Matsumoto, K.; Ishizuka, T.; Harada, T.; Matsuoka, H. Association Behavior of Fluorine-Containing and Non-Fluorine-Containing Methacrylate-Based Amphiphilic Diblock Copolymer in Aqueous Media. *Langmuir* **2004**, *20* (17), 7270–7282. <https://doi.org/10.1021/la049371+>.
- (97) Wang, W.; Zhang, J.; Li, C.; Huang, P.; Gao, S.; Han, S.; Dong, A.; Kong, D. Facile Access to Cytocompatible Multicompartment Micelles with Adjustable Janus-Cores from A-Block-B-Graft-C Terpolymers Prepared by Combination of ROP and ATRP. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2014**, *115*, 302–309. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.12.026>.
- (98) Hussain, H.; Busse, K.; Kressler, J. Poly(Ethylene Oxide)- and Poly(Perfluorohexylethyl Methacrylate)-Containing Amphiphilic Block Copolymers: Association Properties in Aqueous Solution. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204* (7), 936–946. <https://doi.org/10.1002/macp.200390070>.
- (99) Hwang, H. S.; Kim, H. J.; Jeong, Y. T.; Gal, Y.-S.; Lim, K. T. Synthesis and Properties of Semifluorinated Copolymers of Oligo(Ethylene Glycol) Methacrylate

- and 1 *H*, 1 *H*, 2 *H*, 2 *H* -Perfluorooctyl Methacrylate. *Macromolecules* **2004**, 37 (26), 9821–9825. <https://doi.org/10.1021/ma048371d>.
- (100) Koda, Y.; Terashima, T.; Sawamoto, M. Multimode Self-Folding Polymers via Reversible and Thermoresponsive Self-Assembly of Amphiphilic/Fluorous Random Copolymers. *Macromolecules* **2016**, 49 (12), 4534–4543. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00998>.
- (101) Ko, J. H.; Bhattacharya, A.; Terashima, T.; Sawamoto, M.; Maynard, H. D. Amphiphilic Fluorous Random Copolymer Self-assembly for Encapsulation of a Fluorinated Agrochemical. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2019**, 57 (3), 352–359. <https://doi.org/10.1002/pola.29187>.
- (102) Lee, M. Y.; Kim, S. H.; Kim, J. T.; Kim, S. W.; Lim, K. T. Ordering Transitions of Semifluorinated Diblock Copolymers. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, 8 (9), 4864–4868. <https://doi.org/10.1166/jnn.2008.IC51>.
- (103) Xu, S.; Liu, W. Aggregates of Amphiphilic Fluorinated Copolymers and Their Encapsulating and Unloading Homopolymer Behaviors. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2008**, 46 (11), 1000–1006. <https://doi.org/10.1002/polb.21432>.
- (104) Dong, X.; He, L.; Wang, N.; Liang, J.-Y.; Niu, M.-J.; Zhao, X. Diblock Fluoroacrylate Copolymers from Two Initiators: Synthesis, Self-Assembly and Surface Properties. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22 (43), 23078. <https://doi.org/10.1039/c2jm35400d>.
- (105) Zhang, Y.; Wang, L.; Zhang, Z.; Zhang, Y.; Tuo, X. Synthesis and Simultaneous Self-Assembly of Multiblock Fluorinated Polyurethane in Iniferter Polymerization. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2013**, 51 (10), 2161–2170. <https://doi.org/10.1002/pola.26619>.
- (106) Imae, T.; Tabuchi, H.; Funayama, K.; Sato, A.; Nakamura, T.; Amaya, N. Self-Assemblies of Block Copolymer of 2-Perfluorooctylethyl Methacrylate and Methyl Methacrylate. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2000**, 167 (1–2), 73–81. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00484-7](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00484-7).
- (107) Skrabania, K.; Laschewsky, A.; Berlepsch, H. v.; Böttcher, C. Synthesis and Micellar Self-Assembly of Ternary Hydrophilic–Lipophilic–Fluorophilic Block Copolymers with a Linear PEO Chain. *Langmuir* **2009**, 25 (13), 7594–7601. <https://doi.org/10.1021/la900253j>.

- (108) Berlepsch, H. v.; Böttcher, C.; Skrabania, K.; Laschewsky, A. Complex Domain Architecture of Multicompartment Micelles from a Linear ABC Triblock Copolymer Revealed by Cryogenic Electron Tomography. *Chem. Commun.* **2009**, No. 17, 2290. <https://doi.org/10.1039/b903658j>.
- (109) Gao, Y.; Li, X.; Hong, L.; Liu, G. Mesogen-Driven Formation of Triblock Copolymer Cylindrical Micelles. *Macromolecules* **2012**, 45 (3), 1321–1330. <https://doi.org/10.1021/ma202084m>.
- (110) Jin, B.; Sano, K.; Aya, S.; Ishida, Y.; Gianneschi, N.; Luo, Y.; Li, X. One-Pot Universal Initiation-Growth Methods from a Liquid Crystalline Block Copolymer. *Nat. Commun.* **2019**, 10 (1), 2397. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10341-7>.
- (111) Yang, J.; Li, Z.; Zhou, Y.; Yu, G. Construction of a Pillar[5]Arene-Based Linear Supramolecular Polymer and a Photo-Responsive Supramolecular Network. *Polym Chem* **2014**, 5 (23), 6645–6650. <https://doi.org/10.1039/C4PY01042F>.
- (112) Адамсон, А. *Физическая Химия Поверхностей*; Издательство “Мир”: Москва, 1979.
- (113) Arslanov, V. V. Polymer Monolayers and Langmuir-Blodgett Films. The Influence of the Chemical Structure of the Polymer and of External Conditions on the Formation and Properties of Organised Planar Assemblies. *Russ. Chem. Rev.* **1994**, 63 (1), 1–39. <https://doi.org/10.1070/RC1994v063n01ABEH000069>.
- (114) Hironaka, S.; Meguro, K. Monolayers Studies on Partially Saponified Poly-n-Butyl Acrylate. *J. Colloid Interface Sci.* **1971**, No. 35, 367.
- (115) Wang, Y.; Wen, G.; Pispas, S.; Yang, S.; You, K. Effects of Subphase PH, Temperature and Ionic Strength on the Aggregation Behavior of PnBA-b-PAA at the Air/Water Interface. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, 512, 862–870. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.11.002>.
- (116) Currie, E. P. K.; Sieval, A. B.; Fleeer, G. J.; Stuart, M. A. C. Polyacrylic Acid Brushes: Surface Pressure and Salt-Induced Swelling. *Langmuir* **2000**, 16 (22), 8324–8333. <https://doi.org/10.1021/la991528o>.
- (117) Guennouni, Z.; Cousin, F.; Fauré, M.-C.; Perrin, P.; Limagne, D.; Konovalov, O.; Goldmann, M. Self-Organization of Polystyrene- *b* -Polyacrylic Acid (PS- *b* -PAA) Monolayer at the Air/Water Interface: A Process Driven by the Release of the

- Solvent Spreading. *Langmuir* **2016**, 32 (8), 1971–1980. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02652>.
- (118) Turshatov, A. A.; Semchikov, Yu. D.; Zaitsev, S. D.; Smirnova, L. A. Langmuir Monolayers of Styrene Copolymers with Acrylic and Methacrylic Acids. *Vysokomol. Soedin. SerB* **1998**, No. 40, 1238–1241.
- (119) Turshatov, A. A.; Pastukhov, M. O.; Semchikov, Yu. D. Langmuir Monolayers of Statistical Copolymers with Hydrophilic and Hydrophobic Units. *Vysokomol. Soedin. SerA* **1999**, No. 41, 841–845.
- (120) Borisova, O.; Billon, L.; Zaremski, M.; Grassl, B.; Bakaeva, Z.; Lapp, A.; Stepanek, P.; Borisov, O. Synthesis and PH- and Salinity-Controlled Self-Assembly of Novel Amphiphilic Block-Gradient Copolymers of Styrene and Acrylic Acid. *Soft Matter* **2012**, 8 (29), 7649. <https://doi.org/10.1039/c2sm25625h>.
- (121) Chen, H.; Wen, G.; Chrysostomou, V.; Pispas, S.; Pan, W.; Zuo, J.; Li, M.; Li, H.; Sun, Z. Effects of Copolymer Composition and Subphase PH/Temperature on the Interfacial Aggregation Behavior of Poly(2-(Dimethylamino)Ethyl Methacrylate)-Block -Poly(Lauryl Methacrylate). *J. Phys. Chem. C* **2020**, 124 (8), 4563–4570. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10673>.
- (122) Claro, P. C. dos S.; Coustet, M. E.; Diaz, C.; Maza, E.; Cortizo, M. S.; Requejo, F. G.; Pietrasanta, L. I.; Ceolín, M.; Azzaroni, O. Self-Assembly of PBzMA-b-PDMAEMA Diblock Copolymer Films at the Air–Water Interface and Deposition on Solid Substrates via Langmuir–Blodgett Transfer. *Soft Matter* **2013**, 9 (45), 10899. <https://doi.org/10.1039/c3sm52336e>.
- (123) Armarego, W. L. F.; Chai, C. L. L. *Purification of Laboratory Chemicals*, 7th ed.; Elsevier/Butterworth-Heinemann: Amsterdam : London, 2013.
- (124) Chernikova, E. V.; Terpugova, P. S.; Garina, E. S.; Golubev, V. B. Controlled Radical Polymerization of Styrene and N-Butyl Acrylate Mediated by Trithiocarbonates. *Polym. Sci. Ser. A* **2007**, 49 (2), 108–119. <https://doi.org/10.1134/S09655445X07020022>.
- (125) Chernikova, E. V.; Tarasenko, A. V.; Garina, E. S.; Golubev, V. B. Controlled Radical Polymerization of Styrene Mediated by Dithiobenzoates as Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer Agents. *Polym. Sci. Ser. A* **2006**, 48 (10), 1046–1057. <https://doi.org/10.1134/S09655445X06100051>.

- (126) Davis, K. A.; Matyjaszewski, K. Atom Transfer Radical Polymerization of *Tert* - Butyl Acrylate and Preparation of Block Copolymers. *Macromolecules* **2000**, *33* (11), 4039–4047. <https://doi.org/10.1021/ma991826s>.
- (127) Zhou, J.; Zhang, L.; Ma, J. Fluorinated Polyacrylate Emulsifier-Free Emulsion Mediated by Poly(Acrylic Acid)-*b*-Poly(Hexafluorobutyl Acrylate) Trithiocarbonate via Ab Initio RAFT Emulsion Polymerization. *Chem. Eng. J.* **2013**, *223*, 8–17. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.117>.
- (128) Hojjati, B.; Charpentier, P. A. Synthesis and Kinetics of Graft Polymerization of Methyl Methacrylate from the RAFT Coordinated Surface of Nano-TiO₂. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2008**, *46* (12), 3926–3937. <https://doi.org/10.1002/pola.22724>.
- (129) Derry, M. J.; Fielding, L. A.; Armes, S. P. Polymerization-Induced Self-Assembly of Block Copolymer Nanoparticles via RAFT Non-Aqueous Dispersion Polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **2016**, *52*, 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.10.002>.
- (130) Skrabania, K.; Miasnikova, A.; Bivigou-Koumba, A. M.; Zehm, D.; Laschewsky, A. Examining the UV-Vis Absorption of RAFT Chain Transfer Agents and Their Use for Polymer Analysis. *Polym. Chem.* **2011**, *2* (9), 2074. <https://doi.org/10.1039/c1py00173f>.
- (131) Polozov, E. Yu.; Zaitsev, S. D.; Semchikov, Yu. D. Low-Temperature Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization of Methyl Methacrylate. *Russ. J. Appl. Chem.* **2014**, *87* (9), 1294–1299. <https://doi.org/10.1134/S1070427214090171>.
- (132) Zhou, G.; Harruna, I. I. Interpretation of Reversible Addition–Fragmentation Chain-Transfer Polymerization Mechanism by MALDI-TOF-MS. *Anal. Chem.* **2007**, *79* (7), 2722–2727. <https://doi.org/10.1021/ac061930p>.
- (133) Charles, L. MALDI of Synthetic Polymers with Labile End-groups. *Mass Spectrom. Rev.* **2014**, *33* (6), 523–543. <https://doi.org/10.1002/mas.21403>.
- (134) Grigoreva, A.; Polozov, E.; Zaitsev, S. Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization of 2,2,3,3-Tetrafluoropropyl Methacrylate: Kinetic and Structural Features. *J. Fluor. Chem.* **2020**, *232*, 109484. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2020.109484>.

- (135) Vishnevetskii, D. V.; Plutalova, A. V.; Yulusov, V. V.; Zotova, O. S.; Chernikova, E. V.; Zaitsev, S. D. Controlled Radical Copolymerization of Styrene with Acrylic Acid and Tert-Butyl Acrylate under Conditions of Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: Control of the Chain Microstructure. *Polym. Sci. Ser. B* **2015**, *57* (3), 197–206. <https://doi.org/10.1134/S1560090415030094>.
- (136) Fineman, M.; Ross, S. D. Linear Method for Determining Monomer Reactivity Ratios in Copolymerization. *J. Polym. Sci.* **1950**, *5* (2), 259–262. <https://doi.org/10.1002/pol.1950.120050210>.
- (137) Kelen, T.; Tüdös, F.; Turcsányi, B. Confidence Intervals for Copolymerization Reactivity Ratios Determined by the Kelen-Tüdös Method. *Polym. Bull.* **1980**, *2* (1), 71–76. <https://doi.org/10.1007/BF00275556>.
- (138) Chernikova, E. V.; Yulusov, V. V.; Garina, E. S.; Kostina, Yu. V.; Bondarenko, G. N.; Nikolaev, A. Yu. Controlled Synthesis of Styrene-*n*-Butyl Acrylate Copolymers with Various Chain Microstructures Mediated by Dibenzyl Trithiocarbonate. *Polym. Sci. Ser. B* **2013**, *55* (3–4), 176–186. <https://doi.org/10.1134/S1560090413040027>.
- (139) Pai, T. S. C.; Barner-Kowollik, C.; Davis, T. P.; Stenzel, M. H. Synthesis of Amphiphilic Block Copolymers Based on Poly(Dimethylsiloxane) via Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization. *Polymer* **2004**, *45* (13), 4383–4389. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.04.041>.
- (140) Grigoreva, A.; Polozov, E.; Zaitsev, S. Controlled Synthesis and Self-Assembly of Amphiphilic Copolymers Based on 2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluoropentyl Acrylate and Acrylic Acid. *Colloid Polym. Sci.* **2019**, *297* (11–12), 1423–1435. <https://doi.org/10.1007/s00396-019-04559-6>.
- (141) Grigoreva, A.; Tarankova, K.; Zaitsev, S. RAFT (Co)Polymerization of 1,1,1,3,3,3-Hexafluoroisopropyl Acrylate as the Synthesis Technique of Amphiphilic Copolymers. *Macromol. Res.* **2021**, *29* (8), 524–533. <https://doi.org/10.1007/s13233-021-9066-8>.
- (142) Zaitsev, S. D.; Semchikov, Yu. D.; Vasil'eva, E. V.; Kurushina, L. V. Controlled Radical (Co)Polymerization of (Meth)Acrylic Esters via the Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer Mechanism. *Polym. Sci. Ser. B* **2012**, *54* (3–4), 205–214. <https://doi.org/10.1134/S1560090412040070>.

- (143) Grigoreva, A. O.; Polozov, E. Y.; Zaitsev, S. D. Effect of Chain Microstructure and Subphase PH on the Surface Properties and Aggregation Behavior of Amphiphilic Copolymers Based on Fluoroacrylates. *Key Eng. Mater.* **2019**, 816, 312–317. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.816.312>.
- (144) Busse, K.; Peetla, C.; Kressler, J. Water Surface Covering of Fluorinated Amphiphilic Triblock Copolymers: Surface Pressure–Area and X-Ray Reflectivity Investigations. *Langmuir* **2007**, 23 (13), 6975–6982. <https://doi.org/10.1021/la0637059>.
- (145) Grigoreva, A.; Tarankova, K.; Zamyshlyayeva, O.; Zaitsev, S. Aggregation Behaviour of Poly(Fluoro(Meth)Acrylate)-Block-Poly(Acrylic Acid) Copolymers at the Air /Water Interface. *J. Polym. Res.* **2021**, 28 (7), 267. <https://doi.org/10.1007/s10965-021-02629-4>.
- (146) Zhu, J.; Eisenberg, A.; Lennox, R. B. Interfacial Behavior of Block Polyelectrolytes. 5. Effect of Varying Block Lengths on the Properties of Surface Micelles. *Macromolecules* **1992**, 25 (24), 6547–6555. <https://doi.org/10.1021/ma00050a025>.