ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИМ. А.Н. НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Чекуров Кирилл Евгеньевич

" СИНТЕЗ АМФИФИЛЬНЫХ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ И ПОЛУЧЕНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ "

02.00.06 Высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

К.Х.Н.

Барабанова А.И.

Москва 2021

содержание

Оглавление
Список сокращений:
Введение
1. Литературный обзор9
1.1. Фторсодержащие полимеры9
1.2.1. Оценка эффективности ОПЦ-агентов
1.2.2. ЯМР-спектроскопия как способ изучения кинетики и оценки
эффективности ОПЦ-агентов20
1.3.Супергидрофобные покрытия
2. Экспериментальна часть
2.1 Исходные вещества
2.2. Синтез полимеров
2.2.1. Полимеризация ПФС в присутствии ЦПТБ
2.2.2. Полимеризация ГЭМА в присутствии ЦПТБ
2.2.3. Синтез ДС
2.2.4. Исследование кинетики полимеризации ПФС в присутствии ЦПТБ и
ПГЭМА-ОПЦ-агента
2.3. Нанесение полимерных покрытий
2.4. Методы исследования
3. Результаты и обсуждения
3.1. Синтез ДС
3.1.1. Полимеризация ПФС
3.1.3. Полимеризация ГЭМА в присутствии ЦПТБ
3.1.4 Синтез ДС

3.1.5. Исследование полимеризации ПФС в присутствии ПГЭМА-ОПЦ-агента60
3.2. Супергидрофобные покрытия на основе ДС66
3.2.1. Химический состав покрытий из ППФС и ДС, нанесенных на
хлопкополиэфирную ткань67
3.2.2. Поверхностные свойства и энергетические характеристики пленок из
ППФС и ДС, нанесенных на кремниевые пластины71
3.2.3. Морфология и поверхностные свойства покрытий из ППФС и ДС,
нанесенных на хлопкополиэфирную ткань74
Выводы
Список литературы

Список сокращений:

ΠΦC	2,3,4,5,6-пентафторстирол
ГЭМА	2-гидроксиэтилметакрилат
ДАК	динитрил азобисизомасляной кислоты
ЦПТБ	2-циано-2-пропил-дитиобензоат
ДЦ	гексаметилендиизоцианат
ДМФА	диметилформамид
ΤΓΦ	тетрагидрофуран
ДИ	дийодметан
ДС	диблок-сополимер
ВКУ	краевой угол смачивания по воде
дику	краевой угол смачивания по дийодметану
ГКУ	гистерезис краевого угла смачивания

Введение

Актуальность работы. В последнее время большое внимание уделяется созданию супергидрофобных покрытий, характеризующихся высокими значениями краевых углов (КУ) смачивания водой (КУ > 150 °) и низкими величинами гистерезиса КУ (ГКУ) (ГКУ < 10 °). Одним из подходов для создания таких покрытий является реализация состояния Касси, при котором внутри полостей рельефа поверхности стабилизированы пузырьки воздуха, сводящие к минимуму площадь поверхности контакта между жидкой и твердой фазами. Состояние Касси обычно возникает на наношероховатых поверхностях, покрытых материалом с низкой поверхностной энергией. Наношероховатость поверхности придают с помощью химического травления, литографии, лазерного микроструктурирования, нанесения наноэлементов различной природы (наночастиц, нановолокон и др.) и другими способами. Для снижения удельной свободной поверхностной энергии, поверхность до или после придания ей шероховатости, обрабатывают соединениями, содержащими неполярные группы, как -СН₂, -СН₃, -СF₂, -СF₃. Минимально возможные такие значения поверхностной энергии (6-7 мДж/м²), могут быть достигнуты при плотной упаковке -CF₃-групп, которая наиболее эффективно формируется в соединениях, содержащих длинные перфторалкильные фрагменты c числом атомов перфторированного углерода в мономерных звеньях более шести ($C_n F_{2n+1}$, где $n \ge 1$ 6). Однако длинные фторированные фрагменты не разлагаются в природе, а покрытий деструкция сопровождается выделением токсичных перфтороктансульфоновой и перфтороктановой кислот. В связи с этим чрезвычайно актуальным является создание супергидрофобных покрытий из полимеров с числом атомов фтора в мономерных звеньях меньше шести.

Новым подходом для достижения стабильного состояния Касси, предлагаемым в настоящей работе, является создание супергидрофобных покрытий нанесением на поверхность амфифильных диблок-сополимеров (ДС), состоящих ИЗ гидрофобных фторированных И гидрофильных якорных полимерных блоков. Такие ДС в результате микрофазного расслоения придадут наношероховатость покрытиям, что в сочетании с низкой поверхностной энергией

фторированных блоков обеспечит реализацию состояния Касси, и, как следствие, улучшит поверхностные свойства покрытий. Наличие гидрофильного якорного блока гарантирует химическое связывание ДС с обрабатываемой поверхностью в присутствии сшивающего агента.

В литературе исследованы в основном покрытия из ДС с разным химическим составом, имеющие одинаковую длину или фторированного, или блоков. К якорного полимерных настоящему времени известно, что поверхностные свойства пленок из таких сополимеров определяются только степенью покрытия обрабатываемой поверхности, которая, в свою очередь, зависит от концентрации сополимеров, и не зависят от химического состава ДС. При этом, поскольку наношероховатость поверхности возникает в результате микрофазного разделения ДС, можно ожидать, что изменение длин обоих полимерных блоков, определяемых их степенью полимеризации (P_n), или соотношение между длинами полимерных блоков в ДС, будет влиять на поверхностные свойства покрытий. В связи с этим актуальным является создание и изучение покрытий из ДС с разными длинами обоих полимерных блоков.

Целью работы является направленный синтез амфифильных ДC фторированных на основе 2,3,4,5,6-пентафторстирола (ПФС) и 2гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) двухстадийной полимеризацией с обратимой присоединения-фрагментации (ОПЦпередачей цепи ПО механизму полимеризация) с разными длинами как фторированного (поли(2,3,4,5,6пентафторстирол) (ППФС)), так и якорного (поли(2-гидроксиэтилметакрилат) (ПГЭМА)) полимерных блоков, и исследование поверхностных свойств покрытий из ДС на гладких (кремниевые пластины) и шероховатых (хлопкополиэфирная ткань) подложках.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

 исследована ОПЦ-полимеризация ПФС и ГЭМА с целью нахождения оптимальных условий синтеза ДС с разными длинами и соотношением между длинами ПГЭМА и ППФС блоков (*P*^{nПФС}/*P*^{nГЭМА}, где *P*^{nПФС} и *P*^{nГЭМА} – степень полимеризации ПФС и ГЭМА);

 исследованы химический состав, морфология, гидрофобные и олеофобные свойства покрытий из ДС с разными длинами ПГЭМА и ППФС, и *P*^{n ПФС}/*P*^{ГЭМА} на кремниевых пластинах и на хлопкополиэфирной ткани (65% хлопок, 35% ПЭ) для нахождения оптимальных условий получения супергидрофобных покрытий.

Научная новизна и практическая значимость. Работа характеризуется следующими основными результатами:

1. Впервые исследована полимеризация ПФС и ГЭМА в ДМФА при 60°С в присутствии ОПЦ-агента: 2-циано-2-пропил-дитиобензоата (ЦПТБ) и инициатора динитрила азобисизомасляной кислоты (ДАК). Найдены условия протекания полимеризация ПФС и ГЭМА по механизму ОПЦ-полимеризации: [ПФС] / [ЦПТБ] / [ДАК] = 740 / 1.9 / 1 и [ГЭМА] / [ЦПТБ] / [ДАК] = 250 / 2.5 / 1.

2. Исследована кинетика полимеризации ПФС в присутствии ЦПТБ и ПГЭМА-ОПЦ-агента с концевой дитиобензоатной группой *in situ* с помощью ¹Н ЯМР-спектроскопии. Установлено, что как низкомолекулярный, так и высокомолекулярный ОПЦ-агенты являются эффективными при полимеризации ПФС. Определена константа передачи цепи на ЦПТБ $C_{\Pi} = 77.4 \pm 2.2 >> 1$.

3. Показано, что полимеризация ПФС в присутствии ПГЭМА-ОПЦ-агента с концевой дитиобензоатной группой протекает практически без индукционного периода со скоростью, превышающей более чем в 1.5 раза скорость полимеризации ПФС в присутствии ЦПТБ.

4. Установлено, что возможной причиной увеличения скорости полимеризации ПФС в присутствии ПГЭМА-ОПЦ-агента является ассоциативное поведение макромолекул ДС, приводящее к повышению локальной концентрации ПФС в зоне реакции за счет солюбилизации ПФС в гидрофобных ядрах мицеллоподобных агрегатов, образованных макромолекулами ДС.

5. Обнаружено, что появление индукционного периода при полимеризации ПФС в присутствии ЦПТБ связано с формированием неактивных комплексов между мономером и низкомолекулярным ОПЦ-агентом.

6. Найдены условия получения узкодисперсных ДС, а именно: 1) определена последовательность стадий синтеза ДС путем полимеризации ПФС в

присутствии ПГЭМА-ОПЦ-агента 2) найдены соотношения между концентрациями ПГЭМА-ОПЦ-агента и инициатора ДАК [ПГЭМА] / [ДАК] = 4 ÷ 5 / 1, при которых полимеризация ПФС протекает контролируемым образом.

7. Показано, что основным фактором, определяющим превращение гидрофобных поверхностей в супергидрофобные и обеспечивающим стабилизацию состояния Касси, является соотношение длин ППФС и ПГЭМА блоков в ДС $P_n^{\Pi\Phi C}/P_n^{\Gamma \Im MA}$.

Апробация работы. Результаты диссертационного исследования были представлены на следующих конференциях: 4th International Conference on Bioinspired and Biobased Chemistry & Materials. (Ницца, Франция, 2018), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2019", (Москва, Россия, 2019), XXI Mendeleev congress of general and applied chemistry (Санкт-Петербург, Россия, 2019), Программа научных чтений "Основоположники и основатели ИНЭОС" (Москва, Россия, 2020).

Публикации. Результаты работы опубликованы в 5 статьях в журналах, рекомендованных ВАК, и в 3 тезисах к докладам на конференциях.

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии во всех этапах работы – в планировании и выполнении экспериментов, а также в обсуждении результатов, их анализе и оформлении публикаций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы (88 наименований). Работа изложена на 100 страницах, включая 17 схем, 32 рисунка и 8 таблиц.

Работа выполнена в ИНЭОС РАН в лаборатории физической химии полимеров и лаборатории компьютерного моделирования макромолекул в соответствии с планами научно-исследовательских работ ИНЭОС РАН при финансовой поддержке гранта Российского Научного Фонда (РНФ № 17-13-01359).

1. Литературный обзор

1.1. Фторсодержащие полимеры

Фторсодержащие полимеры в последнее время привлекают внимание исследователей не только благодаря их термической и химической стойкости, устойчивостью к износу и старению, но и плохой смачиваемостью в водных и органических средах. Низкая поверхностная энергия и высокие значения углов смачивания фторсодержащих полимеров делают их весьма перспективными для создания различных покрытий, обладающих способностью к самоочищению от неорганических и органических загрязнений, а также антиобледенительными свойствами [1]–[4]. Для создания покрытий, пленок и других изделий с требуемыми свойствами необходимы фторсодержащие (со)полимеры с точно известной структурой и молекулярно-массовыми (ММ) характеристиками.

Для направленного дизайна фторсодержащих (со)полимеров используют анионную и радикальную полимеризацию с обратимой дезактивацией (reversibledeactivation radical polymerization, RDRP) [5]-[9]. Относительно недавно Нишимура и соавт. сообщили об анионной полимеризации ПФС, инициированной s-BuLi [5], и об анионной сополимеризации ПФС и п-дивинилбензола, инициированной *i*-Pr₂NLi [6]. В настоящее время контролируемый синтез фторированных (со)полимеров осуществляется преимущественно методами радикальной полимеризацией с обратимой дезактивацией (радикальная ингибирования полимеризация условиях обратимого В В присутствии (nitroxide-mediated polymerization, контролируемая нитроксилов NMP). радикальная полимеризация переносом атома (atom transfer radical с polymerization, ATRP), ОПЦ-полимеризация, вследствие их большей простоты и универсальности [7]–[9]. По механизму полимеризации с участием стабильных нитроксильных радикалов, главным образом 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-*N*-сила (ТЕМПО), успешно полимеризуются лишь стиролы и акрилаты при очень высоких температурах (110-150°С) [8]. Наиболее перспективным подходом к получению фторсодержащих (со)полимеров, в том числе и блок сополимеров,

является ОПЦ-полимеризация. ОПЦ-полимеризация представляет собой наиболее простой и универсальный способ контролируемого синтеза, при этом данный процесс не требует таких жестких условий, которые предъявляет живая анионная полимеризация (допустимо присутствие незначительных количеств влаги и других примесей), протекает при относительно невысоких температурах, не требует использования металлоорганических катализаторов и подходит для мономеров, полимеризующихся по радикальному механизму [10]–[14].

ОПЦ-полимеризация

Механизм ОПЦ-полимеризации помимо привычных для радикальной полимеризации элементарных реакций инициирования, роста и обрыва цепи включает специфические для ОПЦ-процесса обратимые реакции передачи цепи:



$$P_{n}^{\cdot} + S = P_{m} \xrightarrow{k'_{np}} P_{n}^{\cdot} S = P_{m} \xrightarrow{k'_{np}} P_{n}^{\cdot} S = P_{m} \xrightarrow{k'_{np}} P_{m}^{\cdot} + S = S = P_{n}$$
(2)

$$M = U_{HT_{2}}^{\cdot} S = V_{m} \xrightarrow{k'_{np}} V_{m} = V_{m}^{\cdot} S = = V_{m}^{\cdot} S$$

Схема 1. ОПЦ-полимеризация.

Реакция полимеризации контролируется посредством добавления в систему специальных низкомолекулярных соединений (ОПЦ-агентов), как правило это дитио- или тритиосоединения (Схема 2). ОПЦ-агент переносится между активной и "спящей" полимерными цепями с помощью обратимой реакции присоединенияфрагментации. ОПЦ-агент имеет две функциональные группы Z и R (Схема 2). Z-группа является стабилизирующей, а R-группа представляет собой уходящую группу свободных радикалов, которая должна быть способна реинициировать полимеризацию.



Схема 2. Общие структурные формулы ОПЦ-агентов.

Химическая природа функциональных групп Z и R определяет как кинетику процесса, так и степень контроля ключевых параметров молекулярно-массового распределения (MMP) и архитектуры цепи.

ОПЦ-полимеризация фторсодержащих производных стирола

Работ, посвященных ОПЦ-полимеризации фторированных производных стирола (СТ), включая фторстиролы и их производные с заместителями в пара положении (Схема 3), пока не много [[15]–[23]].



Схема 3. Примеры стирольных мономеров.

Примеры ОПЦ-агентов, используемых в ОПЦ-полимеризации фтормономеров, показаны на Схеме 4.



Схема 4. Примеры ОПЦ-агентов.

Одно из первых исследований ОПЦ-полимеризации фторстиролов выполнили Гудипати и сотр. [15]. Они провели двухстадийный синтез амфифильного ДС на основе глицидилметакрилата (ГМА) и ПФС (Схема. 5) и показали, что полимеризация ПФС в присутствии полиглицидилметакрилатного ОПЦ-агента протекает контролируемым образом с образованием узкодисперсных сополимеров с $M_w/M_n < 1.2$, причем с ростом температуры реакции показатель полидисперсности ДС повышался: при 60°С $M_w/M_n < 1.2$, в то время как при 80°С этот показатель был < 1.5.



Схема 5. Синтез ДС (ПГМА-ППФС) [15].

Ма и сотр. синтезировали гомополимеры 4-(3'-бутен-1'-окси)-2,3,5,6тетрафторстирола (БОФС) в присутствии S-1-додецил-S'-(α, α' -диметил- α'' метилацетат)тритиокарбаната (ДДММАТ) (Схема 6) и ДАК в 2-бутаноне при 68°С при [БОФС] / [ОПЦ] / [ДАК] = 50 / 1 / 0.1, чередующиеся сополимеры БОФС с ПФС также в 2-бутаноне при 68°С и при [ПФС] / [БОФС] / [ОПЦ] / [ДАК] = 75 / 25 / 1 / 0.1 [16]. Гомополимеризация БОФС и его сополимеризация с ПФС протекают по псевдоживому механизму с формированием узкодисперсных гомополимеров ($M_w/M_n < 1.2$ при конверсии ниже 50% и $M_w/M_n = 1.35$ при конверсии 63%) и чередующихся сополимеров ($M_w/M_n = 1.19$). Авторы [16] также синтезировали узкодисперсные ДС ПФС и БОФС, используя в качестве полимерного ОПЦ-агента сополимер СТ и малеинового ангидрида (МАн), полученного сополимеризацией в присутствии ДДММАТ.



Схема 6. Синтез сополимеров на основе ПФС и БОФС [16]

В работе тех же авторов [17] сообщается о синтезе амфифильных фторсодержащих блок сополимеров на основе фторстирольных мономеров, 4-(3'- пирролидон-1'-окси)-2,3,5,6-тетрафторстирола (ПОФС) и БОФС (Схема 7). Покрытия из подобных блок сополимеров показали высокую эффективность в защите морских судов от нарастания водорослей и ракушек.



Схема 7. Синтез ДС (ППОФС-ПБОФС) [17]

В работе [18] ППФС и высокомолекулярные ДС ПФС с гидрофильными сомономерами (производные метакрилата, 4-гидроксистирол, 4-винилпиридин) получали полимеризацией ПФС в присутствии ДАК и додецилтритиокарбоната изомасляной кислоты (ДДКИК) и сополимеризацией ПФС и гидрофильных сомономеров присутствии ЦПТБ. Установлено, ДДКИК В И что гомополимеризация ПФС в присутствии ДДКИК в полярном ДМФА протекает с большим выходом, чем в менее полярном анизоле при тех же условиях, при этом экспериментально определенные величины M_n (ГПХ) близки к теоретическим значениям, а индексы полидисперсности M_w/M_n составляют 1.09 (в анизоле) и 1.10 (в ДМФА). ДС ПФС с гидрофильными сомономерами синтезировали, начиная с гидрофильных блоков, полученных ОПЦ-полимеризацией соответствующих сомономеров в присутствии ДДКИК и ЦПТБ.

В работе [19] сообщается об успешной ОПЦ-полимеризации СТ с ПФС при [СТ] / [ПФС] = 50 / 50 мол.% в присутствии трех ОПЦ-агентов: ДДКИК, циано-4(тиобензоилтио)пентановая кислота (ЦБПК) и 2-циано-2-пропил-1пирролкарбодитиоат (ЦППКТ) в 1,4-диоксане при 65°С с формированием узкодисперсных чередующихся сополимеров с $M_w/M_n = 1.31$, 1.17 и 1.19, соответственно. Наиболее эффективными ОПЦ-агентами для данной системы являются ДДКИК и ЦБПК.

Недавно Рове и сотр. сообщили о получении узкодисперсных (*M*_w/*M*_n ≤ 1.26) чередующихся сополимеров ПФС с N-фенилмалеимидом с *M*_n = 9.8 ÷ 25 кДа сополимеризацией, инициированной ДАК, в присутствии ДДКИК [20].

Жу и сотр. сообщили о создании анионобменных мембран на основе фторсодержащих ДС [21]. Они получили узкодисперсные ДС ($M_w/M_n = 1.11 \div$ 1.31) ОПЦ-полимеризацией 4-фторстирола (4-ФС) и ПФС с исходным полиОПЦагентом на основе винилбензилхлорида (ВБХ), полученным полимеризацией ВБХ в присутствии ДДКИК. Схема синтеза показана ниже (Схема 8). Реакцию проводили при соотношении [полиОПЦ] / [ДАК] = 10 / 1 и 5 / 1.



Схема 8. Синтез ДС (ПВБХ-ПФС) и (ПВБХ-П(4-ФС)) [21].

Не так давно нами исследована ОПЦ-полимеризация ПФС и 2гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) в присутствии ЦБПК [22] (Схема 9). При полимеризации ПФС в присутствии ПГЭМА ОПЦ-агента при [ПГЭМА-ОПЦ] / [ДАК] = 2 образуются продукты, содержащие как ДС, так и незначительное количество ППФС - побочного продукта неконтролируемой радикальной полимеризации ПФС. При увеличении соотношения [ПГЭМА-ОПЦ] / [ДАК] = 5, образуется только ДС. Пленки из синтезированного ДС с содержанием ПФСзвеньев менее 40%, химически связанные с поверхностью нейлоновой ткани, улучшают ее гидрофобные и олеофобные свойства лучше, чем пленки из ППФС. Показано, что нейлоновая ткань, обработанная ДС, имеет более высокие КУ смачивания водой и ДИ $\theta^{H_2O} = 125 \pm 3^{\circ}$ и $\theta^{CH_2I_2} = 101 \pm 5^{\circ}$, чем пленки из ППФС ($\theta^{H_2O} = 102 \pm 2^{\circ}$ и $\theta^{CH_2I_2} = 74 \pm 1^{\circ}$).



Схема 9. Синтез ДС (ПГЭМА-ППФС) [22].

Работа [23] посвящена исследованию полимеризации диметилакриламида (ДМА) и ПФС в присутствии метилового эфира этилсульфанилтиокарбонилсульфанил изопропионовой кислоты (МЭСТКИК) (Схема 10), и изучению влияния условий синтеза на морфологию нанотрубок, образующихся в результате самоорганизации амфифильных сополимеров в процессе синтеза.



Схема 10. Синтез ДС (ПДМА-ППФС) [23].

Авторы изучили влияние температуры реакции (от 40 до 80°С) и природы растворителя (этанол и его смеси с 5 – 20 % сорастворителей, таких как ДМФА, толуол, диоксан и ТГФ) на способность ДС к самоорганизации, приводящей к образованию нанотрубок. Исследование показало, что в чистом этаноле при 70°С нанотрубки с шероховатой поверхностью образуются при $P_n^{\Pi\Phi C} = 180 \div 200$. Добавление 5% сорастворителей приводит к изменению морфологии нанотрубок, например, в случае добавления 5% ДМФА получаются нанотрубки с наиболее гладкой поверхностью. В смешанном растворителе образование нанотрубок происходит при температуре реакции, которая ниже или близка к температуре сольватированного стеклования (T_{cc}), когда ядрообразующий блок имеет ограниченную степень подвижности, и одномерное слияние везикул становится предпочтительным.

Таким образом, анализ литературы показал, что фторсодержащие производные стирола, включая ПФС, успешно полимеризуются по механизму ОПЦ-полимеризации: с ростом конверсии мономера M_n линейно растет, а M_w/M_n , наоборот, падает, в присутствии следующих ОПЦ-агентов: ДДКИК, МЭСТКСИК, ЦБПК, ЦПТБ, ЦППКТ, ДДММАТ. Однако количественного определения константы передачи на ОПЦ-агент C_{Π} , характеризующей эффективность ОПЦ-агента, до сих пор выполнено не было.

1.2.1. Оценка эффективности ОПЦ-агентов

отмечено ранее, Как было механизм ОПЦ-полимеризации помимо радикальной полимеризации привычных ДЛЯ элементарных реакций инициирования, роста и обрыва цепи включает специфические для ОПЦ-процесса обратимые реакции передачи цепи с участием ОПЦ-агента (Схема 1). ОПЦ-агент может вести себя как идеальный передатчик цепи, понижая M_n полимера, и в то же время не влияя на скорость полимеризации [24]. Однако чаще всего добавление ОПЦ-агента снижает общую скорость, хотя отличительные черты псевдоживой полимеризации: узкое ММР образующегося полимера, а также линейный рост M_n с конверсией, сохраняются.

Эффективность ОПЦ-агента определяется, во-первых, соотношением скоростей возможных процессов распада Инт1 (реакции I_a и I_b): чем легче и быстрее отщепляется уходящая R-группа, тем выше эффективность ОПЦ-агента. Во-вторых, скоростью присоединения радикала P_n· к ОПЦ-агенту: чем выше значение k_{np} , тем сильнее равновесие реакции (1) сдвинуто в сторону образования полимера. Если же равновесие реакции І_а сдвинуто в сторону исходного ОПЦагента, то ОПЦ-полимеризация сводится к обычной радикальной полимеризации. Таким образом, реакция передачи цепи на ОПЦ-агент является многоступенчатым процессом, скорости kΠ представляет собой функцию a константа соответствующих элементарных констант: $k_{\Pi} = k_{np}k_{\phi p}/(k_{-np}+k_{\phi p})$ [10], [11].

Полимерный ОПЦ-агент (поли-ОПЦ-агент), который образуется во время стадии (2), участвует в аналогичных обратимых реакциях присоединения и фрагментации (реакция (2)) с образованием интермедиата Инт₂. Поскольку оба направления распада Инт₂ кинетически эквивалентны при m >> 1 и n>> 1, то выражение для k_{Π} упрощается до $k_{\Pi}=k'_{\Pi p}/2$.

Псевдоживой характер полимеризации обусловлен многократным повторением стадии (2), в ходе которой происходит регенерация макрорадикалов (P_{m} ·), способных к участию в реакции роста цепи. Чем быстрее расходуется ОПЦагент и раньше начнется реакция (2), тем лучший контроль ММ и ММР полимера будет достигаться в процессе синтеза.

Эффективность ОПЦ-агентов оценивают по величине константы передачи цепи на ОПЦ-агент C_{Π} . В случае если можно пренебречь расходом как ОПЦ-агента, так и мономера, то для количественного определения C_{Π} используют метод Майо, описанный в работе [25]:

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{P'_n} + \frac{k_{\pi} [O\Pi \Pi]_0}{k_p [M]_0} = \frac{1}{P'_n} + C_{\pi} \frac{[O\Pi \Pi]_0}{[M]_0}$$
(1)

где P_n и P_n' - значения среднечисловой степени полимеризации в присутствии и в отсутствие ОПЦ-агента, $[M]_0$, $[ОПЦ]_0$ - начальные концентрации мономера и ОПЦ-агента, соответственно.

Если макромолекулы образуются в основном за счет реакции передачи цепи на ОПЦ-агент, и долей "мертвых" цепей можно пренебречь (при [I]₀<<[ОПЦ]₀), уравнение упрощается:

$$\frac{1}{P_n} \approx C_{\Pi} \frac{[O\Pi \Pi]_0}{[M]_0} \tag{2}$$

Если ОПЦ-агент расходуется на самых ранних конверсиях, для оценки C_{Π} применяется подход, описанный в работе [10]:

$$C_{\Pi} = \frac{k_{\Pi}}{k_{p}} \approx \frac{d(\ln[O\Pi \mathfrak{U}])}{d(\ln[M])}$$
(3)

Текущая концентрация мономера определяется из кинетики полимеризации, а текущая концентрация ОПЦ-агента из анализа ММ характеристик синтезированного полимера. Величину *С*_П можно определить по уравнению 4:

$$C_{\Pi} = \frac{\ln(1 - q_{\Pi \Pi})}{\ln(1 - q)} \tag{4}$$

Принято считать, что ОПЦ-агенты с *С*_П>> 1 являются эффективными.

1.2.2. ЯМР-спектроскопия как способ изучения кинетики и оценки эффективности ОПЦ-агентов

Мониторинг свободно радикальной полимеризации с помощью *in situ* записи спектров ¹Н ЯМР реакционной смеси представляет собой очень точный способ исследования кинетики реакции [26]–[29], потому что позволяет охарактеризовать мономерно-полимерную смесь в любой момент времени без отбора проб.

Работ, посвященных исследованию ОПЦ-полимеризации методом *in situ* записи спектров ¹Н ЯМР не много, в основном серия работ МакЛири, Клумпермана и соавт. [30]–[36].

Клумперман и соавт. использовали *in situ* ¹Н ЯМР эксперименты для исследования самых ранних стадий процесса ОПЦ-полимеризации СТ в присутствии ЦПТБ [31] и кумилдитиобензоата (КТБ) [32], а также метилакрилата (МА) с ЦПТБ [33]. Цель *in situ* ЯМР экспериментов состояла в нахождении

причин появления индукционного периода, наблюдаемого во время ОПЦполимеризации. Было установлено, что в начальный период полимеризации, ОПЦ-агент селективно превращается в первый мономерный аддукт со структурой AMD, где М – мономерное звено, А и D – фрагменты ОПЦ-агента, содержащие стабилизирующую и уходящую группы. Время, в течение которого исходный ОПЦ-агент полностью расходуется на превращение аддукта AMD, авторы назвали периодом инициализации. Только после исчерпания исходного ОПЦагента в период инициализации, начинается полимеризация мономера М. Лимитирующей стадией полимеризации является реакция присоединения радикала уходящей группы к мономеру. Ввиду того, что существует разница в скорости присоединения радикала уходящей группы к мономеру и растущего радикала к мономеру, период инициализации может напоминать индукционный период.

Аналогичное исследование полимеризации СТ провели Моад и соавт. [37]. Они обнаружили, что индукционный период существенно зависит от природы ОПЦ-агента и условий полимеризации. Так например, при [CT] = 4.3 М и [ОПЦ_i] = 0.5 М в зависимости от ОПЦ-агента получены совершенно разные результаты. В случае использования ЦПТБ и КТБ наблюдался селективный расход исходного ОПЦ-агента, в то время как для бензилдитиобензоата (БТБ) или 2-циано-2пропил-додецилтритиокарбоната (ЦПДТК) подобного явления не наблюдалось, поскольку БТБ обладает более слабой гомолитической уходящей группой, а ЦПДТК характеризуется низким значением C_{II} [37]. Однако в случае с ЦПДТК удавалось достичь селективной инициализации путем увеличения концентрации ОПЦ агента по отношению к СТ [38].

Таким образом, исследуя начальный этап ОПЦ-полимеризации методом *in situ* записи спектров ¹Н ЯМР, можно получить детальное представление о процессах, происходящих на ранних стадиях ОПЦ-полимеризации, и оценить величину C_{Π} .

1.3. Супергидрофобные покрытия.

Для создания супергидрофобных, т.е. характеризующихся высокими значениями КУ смачивания водой (ВКУ) ($\theta^{H_2O} > 150^\circ$) и низкими значениями ГКУ (ГКУ <10°), поверхностей, в настоящее время существует три подхода. Первый подход описан в работах Айзенберг [39]–[41]. Он заключается в импрегнации пористых поверхностей жидкостями. Это позволяет получать гладкие поверхности, самовосстанавливающиеся обладающие крайне низкими значениями ГКУ. Однако данный подход имеет существенный недостаток, заключающийся в том, что пропитывающая жидкость должна удовлетворять двум условиям: эффективно удерживаться в пористой матрице и не смешиваться с контактирующей жидкостью.

Второй подход заключается в иммобилизации с помощью ковалентной сшивки гибкоцепных соединений на гладкой поверхности [42], [43]. При нормальных условиях эти соединения представляют собой жидкости, а будучи ковалентно пришитыми, они не смываются контактирующими жидкостями и не растворяются. Недостатком подхода является неоднородность покрытий, обусловленная капиллярными эффектами подложки.

Третий подход заключается в локализации соединений, обладающих низкой поверхностной энергией, на наношероховатых поверхностях [44]–[48]. При таком подходе реализуется состояние Касси, в котором жидкость не может вытеснить воздух из впадин нанорельефа.

Для создания наношероховатого рельефа поверхности используют химическое травление [49], литографию [47], обработку лазером [50], нанесение на поверхность наночастиц [48], [51]–[53] или нановолокон различной природы [54], а также механическую обработку (например, прижим шероховатых шаблонов к поверхности [55], нанесение сажи на подложку [56] и др.). Для снижения свободной поверхностной энергии подложки перед или после предания ей нанорельефа, наносят вещества, содержащие неполярные группы, такие как -CH₂, -CH₃, -CF₂, -CF₃. Установлено, что минимально возможная величина поверхностной энергии - 6-7 мДж/м², обеспечивается при плотной упаковке -CF₃

групп на поверхности [1]. Плотная упаковка -CF₃ групп наиболее эффективно формируется в соединениях, имеющих длинные перфторированные алкильные фрагменты, при деструкции которых выделяются токсичные биоаккумулятивные перфтороктансульфоновые перфтороктановые или кислоты. обладающие длительным периодом выведения из организма человека и животных. В связи с этим, в нескольких странах, включая США и ЕС, введены в действие полное прекращение нормативные акты, направленные на производства соединений с фторированными цепями С8 и более [57], [58]. Поэтому разработка методов создания покрытий, эффективно отталкивающих как полярные, так и неполярные жидкости без использования опасных соединений с С8-С14 перфторалкильными группами, является крайне актуальной научной задачей, решению которой посвящено большое количество современных исследований.

Наиболее перспективным способом создания супергидрофобных покрытий является использование амфифильных фторированных блок сополимеров [59]– [64]. Фторсодержащие блоки обеспечат низкую поверхностную энергию покрытия. Наличие гидрофильных функциональных полимерных блоков приведет к микрофазному расслоению и, как следствие, к созданию наношероховатой поверхности, обеспечивающей достижение метастабильного состояния Касси и супергидрофобные свойства.

Детальное исследование поверхностных свойств пленок из фторированных блок сополимеров, нанесенных на гладкие поверхности (кремниевые пластины и стеклянные подложки), выполнено группой проф. Обера [60], [61]. Авторы поли(диметилсилоксана)-блоксообщили, что пленки ИЗ сополимеров поли(перфтороктилэтилакрилата) на кремниевых пластинах имеют ВКУ более 100°, причем найденные ВКУ практически не зависят от длины как поли(диметилсилоксана), так и фторированных блоков [60]. Те же авторы наблюдали независимость динамических краевых углов смачивания для пленок из блок сополимеров на основе тетрагидропиранилметакрилата и фторированных метакрилатов от их состава, при нанесении на кремниевые пластины [61].

He так лавно 3oy И соавт. сообшили 0 супергидрофобных хлопчатобумажных тканях с ВКУ ~163° и ГКУ по воде ~3° на основе ДС гидрофильного якорного поли(глицедил)метакрилатного (ПГМА) блока и 2,2,2трифторэтилметакрилата (ТФЭМА), полученных последовательной радикальной полимеризацией с переносом атома ATRP [62]. Зоу и соавт. показали, что если длина якорных ПГМА-блоков остается постоянной, а длина фторированного блока увеличивается, это не влияет на величину ВКУ тканевых покрытий. Репеллентность определяется только степенью покрытия обрабатываемой поверхности ткани, которая в свою очередь зависит от концентрации сополимера.

Похожие результаты получили Ли и соавт. [64], однако авторы, напротив, варьировали длину фторированного блока в ДС на основе гексафторбутилметакрилата и ПГМА, синтезированных с помощью ATRP.

В работе [65] сообщается 0 синтезе амфифильного ДC 2,2,2трифторэтилакрилата (ТФЭА) и полиэтиленоксида (ПЭО) ОПЦ-полимеризацией в с концевой присутствии ПЭО-ОПЦ-агента дитиобензоатной группой. Полученные ДС вводили в эпоксидную смолу для получения термореактопластов. Величины ВКУ и КУ смачивания этиленгликолем покрытий из 40 вес % ДС в эпоксидной смоле, составили: $\theta^{H_2O} = 101.2^{\circ}$ и $\theta^{C_2H_2O} = 84.5^{\circ}$, соответственно, по сравнению с исходными величинами в $\theta^{H_2O} = 74.3^{\circ}$ и $\theta^{C_2H_2O} = 60.7^{\circ}$; а величина свободной поверхностной энергии уменьшилась с 29.4 мДж/м² до 14.9 мДж/м². В другой своей работе [66] авторы также вводили в эпоксидную смолу ДС, но уже в сочетании ТФЭА с другим сомономером – ГМА при использовании ЦПДТК (Схема 11).



Схема 11. Синтез ДС (ПГМА-ПТФЭА) [66].

Ли с сотр. провели синтез амфифильных триблок-сополимеров (ТС) на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ), сополимера МА и 4-азофенилметакрилата (АФМ), а также 2,2,3,4,4,4-гексафтортубитакрилата (ГкФБА) [67], используя в качестве исходного ПЭГ-ОПЦ-агент с концевой додецилтритиокарбонатной группой (Схема 12).



Схема 12. ТС (ПЭГ-(МА-со-АФМ)-ГкБФА) [67]

Полученные TC применяли в качестве супергидрофобных покрытий на хлопковой ткани с $\theta^{\rm H}{}_2^{\rm O} = 155^{\circ}$ и ГКУ = 2°.

Еще одно исследование, посвященное изучению поверхностных свойств покрытий на основе фторсодержащего амфифильного TC, выполнено Гуан и сотр. [68]. Авторы [68] синтезировали сополимеры на основе полидиметилсилоксана

(ПДМС), 2,2,3,3,4,4,4-гептафтортбутилметакрилата (ГпФБМА) и полистирола (ПС) (ПДМС-ГпФБМА-ПС) ОПЦ-полимеризацией. Реакция протекала в толуоле при 60°С, а в качестве ОПЦ-агента использовался О-этилксантан калия. Из растворов полученных сополимеров в ТГФ отливали пленки на стеклянные подложки. Исследование тонких пленок из ТС с помощью ПЭМ показало, что микроструктура ТС представляет собой червеобразные домены из ПС с длиной порядка 3 нм и периодом в 5 нм, диспергированные в матрице из ПДМС-ГпФБМА. Методом АСМ установлено, что пленка из ТС характеризуется наношероховатостью со средней высотой выступающей области около 9.78 нм. Показано, что в результате процесса самоорганизации, поверхностные свойства покрытий на основе ТС превосходят аналогичные показатели для ДС, так, например, для пленки из ТС $\theta^{H_2O} = 122^\circ$ и значение поверхностной энергии $\gamma_{SV} = 10.64 \text{ мДж/м}^2$ по сравнению с $\theta^{H_2O} = 107^\circ$ при $\gamma_{SV} = 18.72 \text{ мДж/м}^2$ для пленки из ДС.

Таким образом, анализ литературы показал, что исследованы в основном покрытия из ДС с разным химическим составом, имеющие одинаковую длину или фторированного, или якорного полимерных блоков. Поверхностные свойства пленок из таких ДС определяются только степенью покрытия обрабатываемой поверхности, которая, в свою очередь, зависит от концентрации и не зависят от химического состава ДС. При этом, поскольку наношероховатость поверхности возникает в результате микрофазного разделения ДС, можно ожидать, что изменение длин обоих полимерных блоков и соотношения между длинами полимерных блоков в ДС, будет влиять на поверхностные свойства покрытий. В связи с этим актуальным является создание и изучение покрытий из ДС с разными длинами обоих полимерных блоков.

Целью настоящего исследования было изучение влияния длины как фторированного, так и якорного блоков амфифильных фторированных ДС на основе ПФС и ГЭМА на поверхностные свойства покрытий из ДС, нанесенных на хлопкополиэфирную ткань. ПФС был выбран в качестве сомономера, поскольку он коммерчески доступен, а его гомополимер лучше растворяется в большинстве органических растворителей, чем другие фторированные полимеры [69]. Гидроксильные группы ГЭМА-звеньев использовали для ковалентного присоединения ДС к гидроксильным группам волокон ткани в присутствии сшивающего агента - гексаметилендиизоцианата (ДЦ) [4] и для образования внутримолекулярных сшивок между ПГЭМА-блоками.

2. Экспериментальна часть

2.1 Исходные вещества

Мономеры ПФС (ПИМ-ИНВЕСТ, Россия) и ГЭМА (98% "ZL Chemical", Китай) перед использованием перегоняли в вакууме (P = 0.1 мбар, T = 63°C и 105°C для ПФС и ГЭМА, соответственно). Инициатор полимеризации динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК) (98%, "Sigma-Aldrich", Германия) дважды перекристаллизовывали из метанола. ОПЦ-агент ЦПТБ (> 97%, "Sigma-Aldrich", Германия) и сшивающий агент для полимерных пленок с поверхностью подложки - ДЦ (> 99%, "Sigma-Aldrich", Германия), использовали без предварительной очистки. Растворители очищали в соответствии с общепринятыми методиками.

В качестве подложек использовали кремниевые пластины и хлопкополиэфирную ткань. Хлопкополиэфирную ткань, состоящую из 65% хлопка и 35% полиэфира, приобрели в ближайшем магазине. Волокна ткани представляют собой гладкие цилиндры с диаметром Ø = 10 ± 2 µм (Рис.23).

2.2. Синтез полимеров

2.2.1. Полимеризация ПФС в присутствии ЦПТБ

Поли-2,3,4,5,6-пентафторстиролы (ППФС-ОПЦ-агенты) синтезировали полимеризацией ПФС ([ПФС] = 2.0 моль/л) при мольном соотношении [ЦПТБ] / [ДАК] = 1.9 и концентрации инициатора [ДАК] = 2.7 × 10⁻³ моль/л в ДМФА при 60°С в пробирках Шленка объемом 15-20 см³ в вакууме (остаточное давление 0.1 мбар). Перед полимеризацией реакционную смесь освобождали от воздуха многократным повторением циклов замораживание-размораживание в вакууме. Образовавшиеся полимеры (ППФС-ОПЦ-агенты) выделяли из реакционной смеси избытке двукратным осаждением В метанола, с последующим центрифугированием в течение 10 мин при 11000 об/мин (Rotina R38, Германия). Выделенные полимеры сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянного веса. Конверсию определяли гравиметрически.

2.2.2. Полимеризация ГЭМА в присутствии ЦПТБ

Поли-2-гидроксиэтилметакрилаты (ПГЭМА-ОПЦ-агенты) синтезировали полимеризацией ГЭМА ([ГЭМА] = 2.0 моль/л) при концентрации [ДАК] = 0.8 × 10^{-3} моль/л и мольном соотношении [ЦПТБ] / [ДАК] = $2.5 \div 5$ в ДМФА при 60°С в пробирках Шленка объемом 15-20 см³ в вакууме (остаточное давление 0.1 мбар). освобождали Перед полимеризацией реакционную смесь ОТ воздуха многократным повторением циклов замораживание-размораживание в вакууме. ПГЭМА-ОПЦ-агенты Образовавшиеся выделяли ИЗ реакционной смеси хлороформа, двукратным осаждением В избытке с последующим центрифугированием в течение 10 мин при 11000 об/мин (Rotina R38, Германия). Выделенные полимеры сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянного веса. Конверсию определяли гравиметрически.

2.2.3. Синтез ДС

ДС синтезировали полимеризацией ПФС ([ПФС] = 2 моль/л) в присутствии ПГЭМА-ОПЦ-агента под действием термического распада ДАК ([ДАК] = 1×10^{-3} моль/л) при [ПГЭМА] / [ДАК] = 2 и 5 в ДМФА при 60°С. По окончании реакции продукт не менее двух раз переосаждали в 10-15 кратном избытке хлороформа с последующим центрифугированием в течение 10 мин при 11000 об/мин (Rotina R38, Германия) и сушили в вакууме до постоянного веса. Состав определяли элементным анализом. Конверсию оценивали гравиметрически.

Для обозначения ПГЭМА, ППФС и ДС использовали шифры: "H_i", "F_j" и "H_i-F_j", где буквы "H" и "F"означают мономерные звенья ГЭМА и ПФС, а подстрочечные индексы "i" и "j" указывают степень полимеризации соответствующего мономера. Например, шифр "H₇₈-F₈₅" означает, что ДС состоит из 78 звеньев ГЭМА и 85 звеньев ПФС. Степень полимеризации P_n^{ГЭМА} определяли как $M_n/130$, где M_n – среднечисловая молекулярная масса ПГЭМА, определенная методом ¹Н ЯМР-спектроскопии, а 130 – молярная масса ГЭМА. Степень полимеризации P_n^{ПФС} определяли как $M_n/194$, где M_n – среднечисловая

молекулярная масса ППФС, определенная методом ¹Н ЯМР-спектроскопии, а 194 – молярная масса ПФС. Степень полимеризации ПФС (P_n^{ПФС}) в ДС рассчитывали с учетом содержания ПФС звеньев в сополимере по уравнению (1):

$$P_n^{\Pi\Phi C} = P_n^{\Gamma \to MA} \times m_{\Pi\Phi C} / m_{\Gamma \to MA}$$
(5)

где m_{ПФС} и m_{ГЭМА} содержание звеньев ПФС и ГЭМА в ДС, согласно данным элементного анализа.

2.2.4. Исследование кинетики полимеризации ПФС в присутствии ЦПТБ и ПГЭМА-ОПЦ-агента

Детальное исследование кинетики полимеризации ПФС в присутствии ЦПТБ ([ПФС] = 2 моль/л, при концентрации [ДАК] = 2.7×10^{-3} моль/л и мольном соотношении [ЦПТБ] / [ДАК] = 1.9) и ПГЭМА-ОПЦ-агента ($M_n = 23.5 \times 10^3$, $M_{\rm w}/M_{\rm n} = 1.24$ по данным ГПХ, [ПФС] = 2 моль/л, [ДАК] = 1 × 10⁻³ моль/л, $[\Pi \Gamma \Im MA] / [\square AK] = 4.0$) проводили с помощью спектроскопии ¹Н ЯМР в ампулах, предназначенных для записи спектров в вакууме или в инертном газе, непосредственно в спектрометре AvanceTM 600. Перед полимеризацией исходную реакционную смесь освобождали от воздуха четырехкратным повторением замораживание-размораживание Спектры $^{1}\mathrm{H}$ ЯМР шиклов В вакууме. реакционных мономерно-полимерных смесей записывали через определенные промежутки времени вплоть до конверсии (q) ПФС $q \sim 30$ %. Концентрацию ПФС и ЦПТБ в реакционной смеси в процессе реакции рассчитывали относительно общей интегральной интенсивности всех протонов. Точность измерения интегральной интенсивности составляла ~ 5 %. Предлагаемый подход позволяет на малых глубинах превращения определить конверсию ПФС и ОПЦ-агентов.

2.3. Нанесение полимерных покрытий

Пленки на гладкие поверхности (кремниевые пластины) наносили методом *spin-coating* с режимом работы 15 сек при 1000 об/мин и 60 сек при 3000 об/мин и 50 мг/мл растворов ППФС и ДС в ТГФ и в ДМФА, соответственно. После

нанесения полимера образцы сушили в вакуумном шкафу (ЛабТех, $P = 6 \times 10^{-2}$ Па) при 40°С в течение 24 ч.

Перед нанесением пленок кремниевые пластины обрабатывали кипячением в 30% растворе H_2O_2 (T = 107°C) в течение 50 мин для формирования поверхностных силанольных SiOH групп [70]. Приготовленные образцы сушили в вакууме (P = 6 × 10⁻² Па) при 40°C в течение 24 ч.

Полимерные покрытия на шероховатых подложках (хлопкополиэфирная ткань) готовили погружением образцов (1.5 см × 1.5 см) в раствор (2 мл) ППФС и ДС в ТГФ и ДМФА, соответственно, в присутствии и в отсутствие сшивающего агента ДЦ. Концентрацию полимеров варьировали от 1 до 50 мг/мл. После 3-х часовой пропитки, образцы 6 ч сушили при комнатной температуре на воздухе, а затем 1 ч прокаливали в вакуумном шкафу (ЛабТех, $P = 6 \times 10^{-2}$ Па) при 110°С. Для удаления несвязанного полимера, образцы не менее двух раз промывали в ДМФА с последующим центрифугированием при 8000 об/мин. Отмытые образцы сушили на воздухе, а затем прокаливали под вакуумом ($P = 6 \times 10^{-2}$ Па) при 110°С в течение 1 ч.

2.4. Методы исследования

Спектры ¹Н ЯМР регистрировали на спектрометре Avance[™] 600 фирмы Bruker (Германия), рабочая частота по протонам 600.22 МГц. Химические сдвиги определены относительно остаточного сигнала CHCl₃ в CDCl₃ (7.28 м.д.), а также ДМФА в ДМФА-d7 (8.04, 2.92 и 2.75 м.д.) и пересчитаны к ТМС. Точность определения химических сдвигов не хуже 0.001 м.д..

Молекулярно-массовые (ММ) характеристики (M_n , M_w и M_w/M_n) полимеров (ППФС, ПГЭМА и ДС) определяли с помощью гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на жидкостном хроматографе Agilent 1200, снабженном рефрактометрическим детектором, в режиме ГПХ и системой съема и обработки данных Chem Station 1200 (Agilent). Для анализа ППФС использовали колонку PLmixC (Agilent) в ТГФ при температуре 25°C и скорости потока 1 мл/мин. Для анализа ПГЭМА и ДС использовали колонку G-gel (сферический макропористый

сорбент на основе гидролизованного сополимера глицидилметакрилата с этилендиметакрилатом) при температуре 30°С и скорости потока элюента 0.5 мл/мин. В качестве элюента для ПГЭМА использовали 0.03 М LiBr в ДМФА, для анализа ДС и сравнения с исходным ПГЭМА-ОПЦ-агентом использовали смесь ТГФ : 0.03 М LiBr в ДМФА (50 : 50 об.%). Калибровку прибора проводили по полистирольным стандартам Waters и Merck.

Величины *M*_n ППФС определяли также из соотношения интегральных интенсивностей сигналов –СН-группы основной полимерной цепи 2.35 и 2.80 м.д. и сигналов протонов фенильной группы ЦПТБ при 7.35 и 7.75 м.д. в спектрах ¹Н ЯМР ППФС (Рис. 3) используя уравнение (6):

$$M_n^{\mathcal{R}MP} = \frac{H_C m_{\Pi \Phi C}}{5H_F} \tag{6}$$

где H_C и H_F – интегральные интенсивности сигналов -СН-группы основной полимерной цепи ППФС и сигналов протонов фенильной группы ЦПТБ, $m_{\Pi \Phi C}$ – молекулярная масса ПФС. При этом предполагали, что все полимерные цепи содержат концевые фенильные группы ОПЦ-агента.

Экспериментальные значения M_n сравнивали с теоретической среднечисловой молекулярной массой (M_n^{meop}) полимера, рассчитанной по уравнению 7:

$$M_n^{\text{reop}} = M_{\text{ЦПТБ}} + \frac{q[M]_0 \times m_M}{[\text{ЦПТБ}]_0}$$
(7)

где $m_{\Pi\Pi TE}$ и m_M молекулярные массы ЦПТБ и мономера (ГЭМА или ПФС), [ЦПТБ]₀ и [М]₀ исходные концентрации ЦПТБ и мономера, q – конверсия мономера.

Исследование методом динамического рассеяния света (ДРС) выполнено на гониометре ALV DLS/SLS-SP 5022F (Германия) с помощью ALV 5000/E коррелятора. Измерения проводили при 60°C при λ = 632.8 нм (Не-Ne лазер). Для обработки спектров применяли метод CONTIN и рассчитывали гидродинамические радиусы каждой моды по формуле Стокса-Эйнштейна:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta_0 R_h} \tag{8}$$

где D – коэффициент диффузии, $R_{\rm h}$ – гидродинамический радиус, η_0 – вязкость растворителя.

ИК-спектры записывали на Фурье-спектрометре Bruker Vertex 70v (Германия) с разрешением 4 см⁻¹ в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), используя приставку PIKE Glady ATR (США) с алмазным рабочим элементом НПВО.

Химический состав поверхности пленок выполняли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) на энерго-дисперсионном спектрометре Oxford Instruments X-max (Англия).

Морфологию поверхности полимерных покрытий на хлопкополиэфирной ткани изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (СЭМ) на электронном микроскопе Hitachi SU8000 (Япония). Перед съемкой образцы помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 25 мм, фиксировали при помощи углеродной липкой ленты, и напыляли на них проводящий слой углерода толщиной 7 нм по технологии, описанной в работе [71]. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 2 кВ и рабочем расстоянии 8-10 мм. Морфология образцов исследовалась с учетом поправки на поверхностные эффекты напыления проводящего слоя.

Морфологию пленок, нанесенных на кремниевые пластины, изучали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и атомной силовой микроскопии (ACM). ПЭМ-изображения регистрировали с помощью микроскопа LEO912 ABOMEGA. Ультратонкие срезы толщиной 100-200 нм готовили с помощью алмазного ножа на ультратоме Ultracut (Австрия) со скоростью 1 мм/с. Срезы пленок наносили на 200 mesh медную сетку с углеродным покрытием. Эксперименты ACM проводили на многомодовом микроскопе с головкой MMAFM-2 и контроллером NanoScope-IIIa (Digital Instruments, CIIIA). Использовались кантилеверы в режиме постукивания (NanoWorld, Швейцария).

Поверхностные свойства пленок на гладких и шероховатых подложках оценивали по статическому КУ смачивания водой (θ^{H_2O}) и дийодметаном ($\theta^{CH_2I_2}$) методом сидящей капли (объемом 1.5 мкл) на приборе Kruss DSA 25 (Германия), точность 1°. Для каждого образца проводили измерения не менее 6 раз, полученные результаты усредняли. Величины ГКУ определялись по разности углов натекания и оттекания.

Значения удельной свободной поверхностной энергии (γ_{SV}), ее полярной (γ_{SV}^{p}) и дисперсионной (γ_{SV}^{d}) составляющих рассчитывали по уравнению Оуэнса-Вендта (ур. 9) [72]–[74]:

$$1 + \cos \theta = \frac{2\sqrt{\gamma_{SV}^d} \cdot \sqrt{\gamma_{LV}^d}}{\gamma_{LV}} + \frac{2\sqrt{\gamma_{SV}^p} \cdot \sqrt{\gamma_{LV}^p}}{\gamma_{LV}}$$
(9)

где θ – КУ по воде или по ДИ, γ_{LV}^{p} и γ_{LV}^{d} – полярная и дисперсионная составляющие поверхностного натяжения жидкости γ_{LV} . Точность определения величины γ_{SV} составляет 1 мДж/м². Значения полярных и дисперсионных компонент поверхностного натяжения для тестовых жидкостей (вода и ДИ) приведены в Табл. 1.

Таблица 1. Значения поверхностной энергии, дисперсионной и полярной составляющих поверхностной энергии тестовых жидкостей, использовавшиеся в расчетах свободной поверхностной энергии тонких полимерных пленок.

Тестовая жидкость	γ^p_{SV} , мДж/м ²	γ^d_{SV} ,мДж/м ²	γ _{SV} , мДж/м ²
Вода	50.8	21.8	72.6
Дийодметан	2.3	48.5	50.8

Устойчивость состояния Касси исследовали методом испаряющейся капли [74], [75]. Каплю тестовой жидкости (бидистиллированная вода) с начальным объемом 10 мкл помещали на поверхность покрытия при комнатной температуре и атмосферном давлении. Во время испарения капли фиксировали изменение ее радиуса, КУ и диаметр основания от времени. За испарением наблюдали с помощью установки FemtoScan Radian (Россия). Шкала времени была нормирована к полному времени испарения.

Химическую стойкость тканевых покрытий оценивали погружением образцов ткани в различные органические растворители (ДМФА, ТГФ) на 24 ч. при постоянном перемешивании. Механическую стойкость определяли после 5 циклов стирки в стиральной машине Siemens advantiq IQ 300 (Германия) с порошком Losk color при полной загрузке. Образцы после испытаний на химическую и механическую стойкость сушили при комнатной температуре на открытом воздухе, с последующим отжигом в вакуумном шкафу при 40°C в течение 24 ч.

3. Результаты и обсуждения

3.1. Синтез ДС

Для нахождения оптимальных условий получения ДС разного состава с разными MM характеристиками двухстадийной ОПЦ полимеризацией нужно, вопервых, найти ОПЦ-агент, эффективный при полимеразации как ПФС, так и ГЭМА; во-вторых, подобрать условия реакции (концентрации сомономеров, ОПЦ-агента и инициатора, а также продолжительность реакции), при которых полимеризация проходит контролируемым образом; и, в-третьих, определить последовательность стадий получения ДС.

3.1.1. Полимеризация ПФС

Как было отмечено в литературном обзоре, работ, посвященных ОПЦполимеризации ПФС не много [16], [18]–[20], [22], [75]. В настоящее время известно, что полимеризация ПФС протекает по механизму ОПЦ-полимеризации в присутствии трех низкомолекулярных ОПЦ-агентов: ДДКИК [16], [18], ЦБПК и ЦППТК [19], [22]. Ввиду того, что протекание реакции по механизму ОПЦполимеризации определяется в значительной степени природой ОПЦ-агента, поиск наиболее эффективных ОПЦ-агентов постоянно продолжается.

В настоящей работе впервые исследована полимеризация ПФС в присутствии ЦПТБ в качестве ОПЦ-агента. Условия полимеризации ПФС показаны в Табл. 2.

Образец	[ЦПТБ] / [ДАК],	Время, ч	<i>q</i> , %	$M_n \times 10^{-3}$			M_w/M_n
	моль / моль			теор	¹ Н ЯМР	ГПХ	
	0	24	53	-	-	21	1.97
F ₆₁	1.9	8	12	9.0	11.0	11.9	1.41
F ₇₈	1.9	10	19	14.1	13.5	15.1	1.33
F ₁₃₁	1.9	18	33	24.3	19.6	25.4	1.23

Таблица 2. Условия полимеризации ПФС и MM характеристики ППФС¹⁾
F ₁₅₁	1.9	24	47	34.3	25.0	29.3	1.17
		0 7 1 0 3	1 60		E . A		

¹⁾ [ПФС]= 2 моль/л; [ДАК] = 2.7×10^{-3} моль/л; 60°С; ДМФА.

Синтезированные ППФС были охарактеризованы с помощью ГПХ и ¹Н ЯМР-спектроскопии.

На Рис. 1 показаны кривые ММР для F₆₁, F₇₈, F₁₃₁ и F₁₅₁. Видно, что все кривые ММР являются симметричными и унимодальными, и с ростом конверсии мономера сдвигаются в сторону более высоких молекулярных масс.



Рис. 1. Сравнение кривых ММР ППФС: F₆₁ (1), F₇₈ (2), F₁₃₁ (3) и F₁₅₁ (4).

Экспериментальные значения $M_n(\Gamma\Pi X)$ ППФС близки к теоретическим величинам $M_n(\text{теор})$ и линейно растут с конверсией мономера (Рис. 2, Табл. 1). Более высокие значения $M_n(^1\text{H } \text{ЯМР})$ при q < 20 % по сравнению как с $M_n(\text{теор})$, так и с $M_n(\Gamma\Pi X)$ обусловлены, скорее всего, неполным расходованием ОПЦагента. Коэффициенты полидисперсности всех ППФС значительно ниже, чем в классической радикальной полимеризации, и уменьшаются с конверсией мономера от 1.41 до 1.17 (Табл. 2, Рис. 2). Наблюдаемое изменение M_n и M_w/M_n указывает на псевдоживой характер реакции полимеризации ПФС в присутствии ЦПТБ.



Рис. 2. Зависимости M_n (теор) (1), M_n (ГПХ) (2) и M_w/M_n (3) от конверсии ПФС. [ПФС] = 2.0 моль/л, [ДАК] = 2.7 × 10⁻³ моль/л, [ЦПТБ] = 5.8 × 10⁻³ моль/л, ДМФА, Т=60°С.

На Рис. 3 показаны ¹Н ЯМР-спектры ЦПТБ (Рис. 3а) и ППФС (Рис. 3б). В спектре ЦПТБ наблюдается сигнал при 1.97 м.д., соответствующий шести протонам *N*-метильных групп (Рис. 3а). Сигналы протонов фенильной группы проявляются в виде дублета при 7.94 м.д. (два орто-протона), псевдотриплета при 7.42 м.д. (два мета-протона) и триплета при 7.59 м.д. (один пара-протон). В спектре ¹Н ЯМР ППФС (Рис. 3б) сигналы при 2.05, 2.35 и 2.8 м.д. характеризуют протоны –СН- и –СН₂-групп основной полимерной цепи. Пять фенильных протонов стабилизирующей группы ЦПТБ появляются в ¹Н ЯМР-спектре ППФС при 7.35 и 7.75 м.д. в виде уширенных сигналов, что характерно для высокомолекулярных соединений (Рис. 3б).



Рис. 3. Спектры ¹Н ЯМР ЦПТБ (а) и ППФС, полученного ОПЦ полимеризацией (б), в CDCl₃.

Таким образом, полимеризация ПФС в присутствии ЦПТБ в выбранных условиях ([ЦПТБ] / [ДАК] = 1.9; [ПФС]= 2 моль/л; [ДАК] = 2.7×10^{-3} моль/л; 60 °С; ДМФА) протекает по механизму ОПЦ-полимеризации: с ростом конверсии ПФС от 12 до 47 % наблюдается увеличение молекулярной массы (M_n = 11.9 до 29.3×10^3 г / моль) и снижение полидисперсности (от M_w/M_n = 1.41 до 1.17) ППФС; структура ППФС-ОПЦ-агентов доказана с помощью спектроскопии ¹Н ЯМР.

Для того чтобы количественно оценить активность ЦПТБ в реакции полимеризации ПФС, мы определили значение эффективной константы передачи цепи C_{Π} . Величина C_{Π} определяется соотношением скоростей двух возможных процессов распада интермедиата Инт1 (реакции I_a и I_b) (Схема 13): $C_{\Pi} = \frac{k_{\Pi}}{k_{p}}$, где k_{n} и k_{p} – константы скоростей реакции передачи и роста цепи соответственно [12].



Схема 13. Схема реакции обратимой передачи цепи по механизму присоединенияфрагментации.

Для оценки C_{Π} исследовали радикальную полимеризацию ПФС в присутствии ЦПТБ на самых ранних стадиях процесса с помощью спектроскопии ¹Н ЯМР. Текущие концентрации мономера и ОПЦ-агента определяли без предварительного выделения ППФС из реакционной смеси, записывая спектры ¹Н ЯМР непосредственно в ходе полимеризации через разные промежутки времени и оценивая количество непрореагировавших ПФС и ЦПТБ.

На Рис. 4 (а, б) приведены фрагменты ¹Н ЯМР-спектров мономернополимерных реакционных смесей, образующихся в ходе полимеризации при различных конверсиях ПФС.



Рис. 4. Увеличенные фрагменты спектров ¹Н ЯМР реакционных мономернополимерных смесей в интервале хим. сдвигов от 8.04 до 7.44 м.д. (а), а также от 6.71 до 5.79 м.д. (б) до полимеризации q = 0 % и после полимеризации ПФС вплоть до q = 30.4 %. [ПФС] = 2 моль/л, [ДАК] = 2.7×10^{-3} моль/л, [ЦПТБ] = 5.3×10^{-3} моль/л, 50°С, ДМФА-d7.

В ¹Н ЯМР-спектре ПФС при q = 0 % (Рис. 4, а) имеются сигналы с хим. сдвигами 6.90 – 5.75 м.д., относящиеся к трем протонам винильной группы (СН=, CH₂=). Интегральная интенсивность сигналов пропорциональна концентрации ПФС в мономерно-полимерной смеси. Для расчета количества непрореагировавшего ПФС и q можно использовать интегральные интенсивности каждого из сигналов CH₂= и CH=, однако для повышения точности мы использовали их сумму.

Резонансы в области слабого поля спектра, характеризующего мономерную смесь при q = 0 % (Рис. 4, б), относятся к протонам ЦПТБ: дублет при 7.96 и 7.94

м.д., триплет при 7.69, 7.68 и 7.67 м.д. и псевдотриплет при 7.51, 7.50 и 7.49 м.д. Видно, что на ранних стадиях процесса с ростом конверсии ПФС (q = 0.28, 0.38 и 0.58 %) интенсивность дублета уменьшается, в то время как интенсивности сигналов триплета и псевдотриплета, а также их положение, не меняются, хотя некоторое уширение сигналов происходит. Одновременно с уменьшением интенсивности дублета появляются два новых сигнала: один при 7.98 м.д., а второй при 7.93 м.д., причем с ростом конверсии ПФС интенсивность этих сигналов сначала увеличивается, а, начиная с q = 0.58 %, уменьшается. Когда конверсия ПФС достигает 0.7 % все сигналы в интервале от 7.98 до 7.93 м.д. полностью исчезают и появляется уширенный сигнал при 7.89 м.д.. С дальнейшим увеличением конверсии ПФС от 0.83 % до 30.4 % (Рис. 4, б) происходит небольшое повышение интенсивности сигналов всех протонов фенильной группы. Можно полагать, что сигналы при 7.98 и 7.93 м.д. характеризуют орто-протоны фенильной группы продукта селективного превращения исходного ЦПТБ в продукт присоединения с одной молекулой ПФС (AMD на Cxeme 14), который образуется в самом начале полимеризации в интервале q от 0.18 до 0.83 %. Похожую картину наблюдали в работе [31] при исследовании полимеризации СТ в присутствии ЦПТБ. После полного ОПЦ-агента начинается полимеризация ΠΦC. расходования 0 чем свидетельствует появление широкого сигнала при 7.89 м.д., интенсивность которого растет с конверсией.

Поскольку ЦПТБ расходуется на реакцию передачи цепи, для оценки C_{Π} на ЦПТБ в можно использовать уравнение 10 [10]:

$$C_{\Pi} \approx \frac{d\ln[\mathcal{U}\Pi T \mathcal{E}]}{d\ln[\Pi \Phi C]},\tag{10}$$

где [ПФС] и [ЦПТБ] – текущие концентрации ПФС и ЦПТБ, соответственно.

Текущую концентрацию ЦПТБ определяли двумя способами: 1) по изменению интенсивности сигналов стабилизирующей фенильной группы (*Z-группа*) и 2) по изменению интенсивности уходящей цианоизопропильной группы (*R-группа*).

1) *Z-группа:* концентрацию непрореагировавшего ЦПТБ определяли по уменьшению интегральной интенсивности сигнала дублета орто-протонов фенильной группы ЦПТБ с хим. сдвигом при 7.96 и 7.94 м.д..

$$[\Pi\Pi\Pi\bar{}\,] = \frac{I_{\rm opto}}{I_{0,\rm opto}} \times 100\%$$
(11)

Благодаря электроотрицательного заместителя ΠΠΦC. появлению _ сигналы орто-протонов ЦПТБ и ППФС-ОПЦ-агента хорошо разделены, в отличие от сигналов мета- и пара-протонов при 7.46 и 7.66 м.д. ЦПТБ, которые накладываются на уширенные сигналы протонов ППФС-ОПЦ-агента. Зависимости q и q_{ЦПТБ} от времени реакции приведены на Рис. 5 (а, б). Из Рис. 5 (б) видно, что в начале реакции (в интервале времени от 0 до ~ 80 мин) скорости расходования мономера и ЦПТБ практически совпадают, что свидетельствует в пользу ранее сделанного предположения о том, что сигналы при 7.98 и 7.93 м.д. характеризуют продукт присоединения (аддукт) ЦПТБ и ПФС.



43



Рис. 5. Зависимость конверсии ЦПТБ и ПФС от времени полимеризации до 1170 мин (а) и до 142 мин (б). [ПФС] = 2 моль/л, [ДАК] = 2.7×10^{-3} моль/л, [ЦПТБ] = 5.3×10^{-3} моль/л, 50°С, ДМФА-d7.

2) *R-группа:* концентрацию непрореагировавшего ЦПТБ определяли также, используя интегральную интенсивность *N*-метильных протонов цианоизопропильной группы ЦПТБ с хим. сдвигом при 2.00 м.д..

[ЦПТБ] =
$$\frac{I_{\text{метил}}}{I_{0,\text{метил}}} \times 100\%$$
 (12)

На Рис.6. представлены фрагменты спектров ¹Н ЯМР реакционных мономерно-полимерных смесей. Сигнал при 2.00 м.д. протонов уходящей группы ЦПТБ не перекрывается с другими сигналами и наблюдается четкое изменение его интенсивности в ходе реакции.



Рис. 6. Увеличенные фрагменты спектров ¹Н ЯМР реакционных мономернополимерных смесей в интервале хим. сдвигов 6.75 ÷ 5.75 м.д. и 2.01 ÷ 1.98 м.д..

Зависимости рассчитанных q и $q_{\text{ЦПТБ}}$ от времени реакции приведены на Рис. 7 (а, б). Видно, что ЦПТБ практически полностью расходуется уже при конверсии ПФС q = 0.68 %.



(a)



Рис. 7. Зависимость конверсии ЦПТБ и ПФС от времени полимеризации в интервалах времени от 0 до 1170 мин (а) и от 0 до 134 мин (б). [ПФС] = 2 моль/л, [ДАК] = 2.7×10^{-3} моль/л, [ЦПТБ] = 5.3×10^{-3} моль/л, 50° С, ДМФА-d7.

Для количественной оценки C_{Π} использовали *q* и $q_{\Pi\Pi T F}$, рассчитанные на самых ранних конверсиях, когда можно пренебречь вкладом полиОПЦ-агента в образование цепей. C_{Π} определяли по тангенсу угла наклона зависимости $\ln[\Pi T F] = f(\ln[\Pi \Phi C])$, полученной логарифмированием уравнения (10). Логарифмическая зависимость концентрации ЦПТБ от концентрации П ΦC приведена на Рис. 8.



Рис. 8. Логарифмическая зависимость [ЦПТБ] от [ПФС] в расчете по –Z (1) и –R (2) группам при полимеризации в ДМФА-d7 при 50°С. [ПФС] = 2 моль/л, [ДАК] = 2.7×10^{-3} моль/л, [ЦПТБ] = 5.3×10^{-3} моль/л.

Константа передачи цепи на ЦПТБ, рассчитанная по стабилизирующей Zгруппе при q < 1 %, составляет $C_{\Pi} = 77.4 \pm 2.2$ и практически не отличается от величины, рассчитанной по уходящей R-группе $C_{\Pi} = 82.5 \pm 5.4$. Поскольку найденное значение $C_{\Pi} >>1$, то ЦПТБ можно считать эффективным ОПЦ-агентом в полимеризации ПФС. Для сравнения величина константы передачи на ЦПТБ для полимеризации метилметакрилата (ММА) составляет $C_{\Pi} = 25$ [11].

In situ исследована полимеризация ПФС в присутствии ЦПТБ с помощью спектроскопии ¹Н ЯМР. Установлено, что ЦПТБ расходуется полностью на

ранних стадиях полимеризации ПФС (при q = 0.83 %) и является эффективным ОПЦ агентом с $C_{\Pi} = 77.4 \pm 2.2$ (из расчета по Z-группе). In situ мониторинг полимеризации ПФС позволяет определить конверсию ЦПТБ и мономера в данный момент времени, делая определяемое в данной работе значение эффективной константы передачи достоверным.

Как видно из Рис. 7, полимеризация ПФС в присутствии ЦПТБ протекает с индукционным периодом $\tau = 150$ мин. Наличие индукционного периода является характерной особенностью ОПЦ-полимеризации в присутствии дитиобензоатов [37]. Ранее Клумперман и соавт., исследовавшие методом ¹Н ЯМР-спектроскопии полимеризацию СТ [31], [32] и МА [33] в присутствии дитиобензоатов, установили, что причиной появления индукционного периода является формирование в ходе ОПЦ-полимеризации неактивных аддуктов мономера и ОПЦ-агента со структурой АМ_nD (n=0, 1, ...) [31]. Возможно, похожие аддукты являются причиной появления индукционного периода при полимеризации ПФС в присутствии ЦПТБ. Для проверки этого предположения мы повторили исследование полимеризации ПФС в присутствии ЦПТБ на самых ранних конверсиях (до 2.5%), записывая ¹Н ЯМР-спектры через каждые 5-10 минут. Предполагаемая структура аддуктов ПФС и ЦПТБ показана на Схеме 14.



ЦПТБ (AD)

AMD

 AM_2D

Схема 14. Структура ЦПТБ и предполагаемая структура аддуктов ЦПТБ с одним звеном ПФС (AMD) и с двумя звеньями ПФС (AM₂D).

Увеличенные фрагменты спектров ¹Н ЯМР реакционных мономернополимерных смесей, зарегистрированных в ходе полимеризации ПФС в присутствии ЦПТБ при конверсиях ПФС от 0 до 2.36 %, показаны на Рис. 9.

В начале реакции при q = 0 % в области сильного поля на спектре ¹Н ЯМР присутствует только сигнал при 2.00 м.д., относящийся к *N*-метильным протонам уходящей группы ЦПТБ (AD). Однако уже при q = 0.08 %, заметно появление двух сигналов при 1.57 и 1.47 м.д., которые относятся к R- и S-конфигурациям, характерным для пары энантиомеров первого аддукта со структурой AMD [36]. С увеличением продолжительности реакции интенсивность сигналов при 1.57 и 1.47 м.д. растет, при этом наблюдается снижении интенсивности сигнала уходящей группы ЦПТБ при 2.00 м.д.. При q = 0.24 % заметно появление четырех новых сигналов при 1.45, 1.38, 1.35 и 1.33 м.д., которые характерны для RR-, RS-, SR- и SS-конфигураций пары диастереомеров второго аддукта со структурой AM₂D [36]. Когда конверсия достигает q = 0.48%, сигнал уходящей группы ЦПТБ при 2.00 м.д.. практически полностью исчезает, а интенсивность сигналов, AMD, достигает максимального относящихся к аддукту значения, что свидетельствует о высокой селективности реакции образования аддукта AMD (Рис. 10). При дальнейшем увеличении конверсии интенсивность сигналов аддукта AMD начинает плавно снижаться, в то время как интенсивность сигналов второго AM₂D продолжает расти вплоть до q = 0.62 %. Уширение и сдвиг в область сильного поля сигналов при 1.36 и 1.28 м.д. после достижения q = 0.62 % указывает на образование полимерного аддукта.



Рис. 9. Увеличенные фрагменты спектров ¹Н ЯМР реакционных мономернополимерных смесей в интервале хим. сдвигов 2.01 ÷ 1.20 м.д. до полимеризации q= 0 % и после полимеризации ПФС вплоть до q = 2.36 %. [ПФС] = 2 моль/л, [ДАК] = 2.7 × 10⁻³ моль/л, [ЦПТБ] = 5.3 × 10⁻³ моль/л, 50°С, ДМФА-d7.

Поскольку сигналы метильных протонов аддуктов AMD и AM_2D не перекрываются, то по изменению их интегральной интенсивности можно рассчитать текущие концентрации исходного ОПЦ агента, первого мономерного аддукта AMD (n=1) и второго мономерного аддукта AM₂D (n=2), используя уравнение 13:

$$AM_n D = \frac{I_{\text{метил},n}}{I_{0,\text{метил}}} \times 100\%$$
(13)

где AM_nD – процентное содержание исходного ОПЦ-агента или мономерных аддуктов, I_{метил,n} – интегральная интенсивность метильных протонов уходящей группы для трех различных частиц, I_{0,метил} – интегральная интенсивность метильных протонов уходящей группы в начальный момент времени.

На рис.10. показана зависимость концентраций ЦПТБ (AD), первого и второго аддуктов от времени реакции. Видно, что исходный ЦПТБ расходуется в основном на образования аддукта с одним мономерным звеном (AMD). Аддукты с большим числом звеньев ПФС (AM₂D) начинают формироваться только после того как в реакционной смеси не останется ЦПТБ, и концентрация AMD станет максимальной. Однако с образованием AM₂D формируются аддукты с большим числом мономерных звеньев (с большей молекулярной массой), что приводит к перекрыванию сигналов в спектрах ЯМР и, следовательно, к завышению количества образовавшегося аддукта AM₂D.



Рис. 10. Зависимость концентрации ЦПТБ (AD) и аддуктов AMD и AM₂D от времени полимеризации ПФС в присутствии ЦПТБ [ПФС] = 2 моль/л, [ДАК] = 2.7 $\times 10^{-3}$ моль/л, [ЦПТБ] = 5.3 $\times 10^{-3}$ моль/л, 50°С, ДМФА-d7.

полимеризации Таким образом, детальное исследование ΠФС В присутствии ЦПТБ показало, что реакция протекает с индукционным периодом, который может быть обусловлен образованием неактивных продуктов присоединения ЦПТБ и ПФС.

3.1.3. Полимеризация ГЭМА в присутствии ЦПТБ

Из литературных данных известно, что ГЭМА полимеризуется по механизму ОПЦ-полимеризации в присутствии ЦПТБ [75], [76], КТБ [77], 4циано-4-(бутилсульфанилтиокарбонил)сульфанилпентановой кислоты и этиленгликольди((1-бутил)сульфанилтиокарбонилсульфанил-4-цианопентаноата) [78].

В настоящей работе для получения ПГЭМА-ОПЦ-агентов мы выбрали в качестве ОПЦ-агента ЦПТБ, который является эффективным в полимеризации ПФС [75]. Условия полимеризации ГЭМА в присутствии ЦПТБ показаны в Табл. 3.

Образец1)	[ЦПТБ] /	Время,	a %		M/M			
ооризец	[ДАК]	Ч	9, 70	теор.	теор. ¹ Н ЯМР Г			
H ₅₄	2.5 / 1	3	13	2.0	7.0	11.5	1.36	
H ₃₈	2.5 / 1	3	14	2.0	4.9	7.5	1.35	
H ₅₈	2.5 / 1	4	32	4.4	7.6	14.4	1.34	
H ₆₄	2.5 / 1	5	40	5.4	8.4	15.2	1.3	
H ₆₅	2.5 / 1	6	44	6.0	8.5	15.8	1.29	
H ₇₈	2.5 / 1	18	91	12	10.2	19.1	1.24	
H ₃₂	5 / 1	3	12	1.7	4.1	6.5	1.23	

Таблица 3.Условия получения и ММ характеристики ПГЭМА¹⁾

¹⁾[ГЭМА]= 2 моль/л; [ДАК] = 8×10^{-3} моль/л; 60°С; ДМФА.

На Рис. 11 показан спектр ¹Н ЯМР ПГЭМА, полученного полимеризацией в присутствии ЦПТБ (H₇₈, Табл. 3). Сигналы при 0.95, 1.1 и 1.94 м.д. характеризуют пять протонов -CH₃ и -CH₂-групп основной полимерной цепи ПГЭМА, а сигналы при 3.76 и 4.05 м.д. относятся к -CH₂-группам боковой цепи. На вставке показан увеличенный фрагмент спектра с орто-протонным сигналом при 7.96 м.д., парапротонным сигналом при 7.54 м.д. и мета-протонным сигналом при 7.22 м.д. концевой фенильной группы ЦПТБ. Для расчета $M_n^{\Pi\Gamma \Im MA}$ (Табл. 3) использовали интегральные интенсивности трех протонов –CH₃-группы ЦПТБ при 7.96 м.д.



Рис. 11. ¹Н ЯМР-спектр ПГЭМА (Н₇₈) в ДМФА-d7.

Полученные ПГЭМА имеют довольно узкое ММР, а M_n увеличивается с конверсией (Табл. 3, Рис. 12). Из Рис. 12 видно, что кривые ММР для ПГЭМА, синтезированных в разные периоды времени, являются унимодальными и смещаются в сторону более высоких масс с увеличением q. На Рис. 13, видно, что в ходе реакции наблюдается линейный M_n , а значения M_w/M_n снижаются с увеличением конверсии.

Наблюдаемый рост M_n (ГПХ) с конверсией мономера и низкие значения коэффициента полидисперсности (M_w / M_n = 1.24 - 1.36) указывают на контролируемый характер полимеризации.



Рис. 12. Кривые ММР для ПГЭМА с различной конверсией *q* = 13 (1), 32 (2), 44 (3) и 91 % (4), [ЦПТБ] / [ДАК] = 2.5 / 1 (Табл. 3).



Рис. 13 Зависимости M_n (1) и M_w/M_n (2) от конверсии ГЭМА при полимеризации в ДМФА. [ГЭМА] = 2.0 моль/л, [ДАК] = 8.0 × 10⁻³ моль/л, [ЦПТБ] = 2.0 × 10⁻² моль/л, Т = 60°С.

Таким образом, найдены условия полимеризации ГЭМА по механизму ОПЦ-реакции: ([ЦПТБ] / [ДАК] = $2.5 \div 5$ / 1; [ГЭМА] = 2 моль/л; [ДАК] = 8×10^{-3} моль/л; 60°С; ДМФА).

Синтезирована серия ПГЭМА-ОПЦ-агентов с разной молекулярной массой $(M_n = 6.5 \div 19.1 \times 10^3 \Gamma / \text{моль}).$

3.1.4 Синтез ДС

ДС можно синтезировать либо полимеризацией ГЭМА в присутствии ППФС-ОПЦ-агента, либо полимеризацией ПФС в присутствии ПГЭМА-ОПЦ-агента.

Полимеризация ГЭМА, инициируемая ДАК, ингибируется ППФС-ОПЦагентом, полученным полимеризацией ПФС в присутствии ЦПТБ [79]. Неспособность ППФС-ОПЦ-агентов реинициировать полимеризацию ГЭМА, вероятно, связана с высокой устойчивостью интермедиатов Инт₂ к фрагментации (Схема 15).



Схема 15. Схема синтеза ДС полимеризацией ГЭМА в присутствии ППФС-ОПЦ-агента.

ГПХ анализ показал, что продукт полимеризации ПФС в присутствии ППФС-ОПЦ-агента характеризуется двумя модами (Рис. 14). Первая мода относится к исходному ППФС-ОПЦ-агенту, а вторая мода характеризует ПГЭМА, полученный радикальной полимеризацией. Образование ПГЭМА указывает на устойчивость к фрагментации интермедиата Инт₂ и на смещение равновесия реакции в сторону протекания радикальной полимеризации ГЭМА.



Рис. 14. Кривая ММР продукта полимеризации ПГЭМА в присутствии ППФС. При [ГЭМА] = 2.0 моль/л, [ДАК] = 1.0×10^{-3} моль/л, [ППФС] / [ДАК] = 2 / 1, Т = 60°С, ДМФА : ТГФ = 1 : 1 (по объему).

Поэтому ДС синтезировали полимеризацией ПФС ([ПФС] = 2 моль / л) в присутствии ПГЭМА-ОПЦ-агентов. Реакцию проводили при 60°С в ДМФА в присутствии ДАК ([ДАК] = 1×10^{-3} моль / л) при двух отношениях [ПГЭМА] / [ДАК] = 2 и 5. Схема синтеза показана ниже.



Схема 16. Синтез ПГЭМА (I) и ДС (II) методом ОПЦ полимеризации

Условия синтеза ДС полимеризацией ПФС в присутствии ПГЭМА-ОПЦагентов, синтезированных с ЦПТБ, показаны в Табл. 4.

			ДС					
Образец1)	[ПГЭМА]/[ДАК]	$q, \%^{1)}$	ГПХ		Состав мол. %			
			$M_{\rm n} \times 10^{-3}$	$M_{ m w}/M_{ m n}$	ГЭМА	ПФС		
H ₂₃₆ -F ₂₃₆	2 / 1	17	34.7	1.53	50	50		
H ₂₃₆ -F ₄₃₈	2 / 1	27	61.6	1.40	35	65		
H ₇₈ -F ₈₅	4 / 1	29	36.6	1.30	48	52		
H ₇₈ -F ₁₀₃	4 / 1	43	41.7	1.25	43	57		
H ₃₈ -F ₁₂₀	5 / 1	40	35.8	1.22	24	76		
H ₃₂ -F ₁₁₃	5 / 1	32	31.3	1.08	22	78		
H ₃₂ -F ₁₂₈	5 / 1	45	33	1.04	20	80		
H ₃₂ -F ₁₉₇	5 / 1	46	40	1.05	14	86		

Таблица 4. Условия синтеза и ММ характеристики ДС.

¹⁾ Конверсия была оценена гравиметрически.

На кривых ММР продуктов полимеризации ПФС при [ПГЭМА] / [ДАК] = 2 / 1 в течение 18 и 24 ч, можно видеть плечо (Рис. 15., кривые 2 и 3), появление которого связано, вероятно, с образованием ППФС в результате радикальной полимеризации, причем, с ростом продолжительности реакции, как основной пик, так и плечо на кривых ММР сдвигаются в сторону более высоких ММ. Рассчитанные из этих кривых коэффициенты полидисперсности превышают значения, характерные для ОПЦ-полимеризации.



Рис. 15. Сравнение кривых ММР для ПГЭМА (H₂₃₆) (1) и продуктов полимеризации ПФС в присутствии ПГЭМА при различных *q*: 17 (H₂₃₆-F₂₃₆) (2) и 27% (H₂₃₆-F₄₃₈) (3) при [ПГЭМА] / [ДАК] = 2 / 1.

На Рис. 16 приведено сравнение кривых ММР ПГЭМА и продуктов полимеризации ПФС. Показано, что кривые ММР для ДС, синтезированных в присутствии ПГЭМА ($M_n = 6.6 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.23$) при [ПГЭМА] / [ДАК] = 5 / 1, являются унимодальными, симметричными и полностью сдвигаются с ростом q от исходной ПГЭМА к более высоким молекулярным массам, что указывает на то, что полимеризация ПФС протекает по механизму ОПЦ-полимеризации без образования побочных продуктов радикальной полимеризации ПФС. Относительно низкая полидисперсность (M_w / $M_n = 1.04 \div 1.30$) подтверждает контролируемый характер полимеризации ПФС в присутствии ПГЭМА (Табл. 4).



Рис. 16. Сравнение кривых ММР ПГЭМА (H_{32}) (1) и продуктов полимеризации ПФС в присутствии ПГЭМА при различных *q*: 32 (H_{32} - F_{113}) (2), 45 (H_{32} - F_{128}) (3) и 46 % (H_{32} - F_{197}) (4).

ДС охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии. На Рис. 17 показаны ИК-спектры ППФС, ПГЭМА и ДС. Появление в ИК-спектре ДС полос при 1522, 1495 и 1459 см⁻¹, характерных для перфторированного ароматического кольца, и полосы при 980 см⁻¹, относящейся к валентным колебаниям С-F-связи в ароматических соединениях, наряду с полосами сложноэфирной группы при 1718 см⁻¹ и валентных колебаний ОН при 3400 см⁻¹ (Рис. 17, а), в сочетании с данными ГПХ, позволяет предположить, что продукт полимеризации ПФС в присутствии ПГЭМА-ОПЦ-агента является диблок-сополимером, а не смесью двух гомополимеров: ППФС и ПГЭМА.



Рис. 17.Сравнение ИК-спектров ПГЭМА (а), ПФС (б) и H₇₈-F₈₅ (в).

Таким образом, найдены условия направленного синтеза ДС двухстадийной ОПЦ-полимеризацией, а именно: 1) определена последовательность стадий синтеза: ДС получены полимеризацией ПФС в присутствии ПГЭМА-ОПЦ-агента; 2) найдены соотношения [ПГЭМА] / [ДАК] = 4 ÷ 5 / 1, при которых полимеризация ПФС протекает контролируемым образом; 3) синтезированы ДС с $M_n = 31.3 \div 41.7 \times 10^3$ г/моль разного состава ([ППФС] от 37 до 86 мол.%).

3.1.5. Исследование полимеризации ПФС в присутствии ПГЭМА-ОПЦ-агента

Кинетику полимеризации ПФС в присутствии ПГЭМА-ОПЦ-агента изучали с помощью ¹Н ЯМР-спектроскопии *in situ* в ходе процесса. Схема реакции показана ниже.



Схема 17. ОПЦ полимеризация ПФС в присутствии ПГЭМА-ОПЦ агента

На Рис.18 приведены фрагменты ¹Н ЯМР-спектров мономерно-полимерных реакционных смесей, образующихся в ходе полимеризации при различных конверсиях ПФС в ДМФА-d7. В ¹Н ЯМР-спектре при q = 0 % (Рис. 18, спектр 1) имеются сигналы с хим. сдвигами при 6.67 – 5.82 м.д., относящиеся к трем протонам винильной группы (CH=, CH₂=). При записи спектров в ДМФА-d7 эти Интегральная сигналы не перекрываются. интенсивность сигналов пропорциональна концентрации ПФС в мономерно-полимерной смеси. Для расчета количества непрореагировавшего ПФС и *q* можно использовать интегральные интенсивности каждого из сигналов CH₂= и CH=, однако для повышения точности мы использовали их сумму. Уширенные сигналы между 2.7 и 2.1 м.д. относятся к ППФС блоку в ДС. Интенсивность этих сигналов растет с увеличением конверсии мономера от 7.8 до 27.2 % (Рис. 18, спектры 2-4).



Рис. 18. ¹Н ЯМР-спектры реакционных мономерно-полимерных смесей до полимеризации и после полимеризации ПФС в интервале q от 7.8 до 27.2 %. [ПФС] = 2 моль/л, [ДАК] = 1 × 10⁻³ моль/л, [ПГЭМА] = 4 × 10⁻³ моль/л, 50°С, ДМФА-d7.

Полулогарифмическая зависимость ln([M]₀/[M]) от времени реакции в присутствии ПГЭМА-ОПЦ-агента приведена на Рис. 19 (кривая 1). Для сравнения на Рис. 19 показана кинетическая кривая (кривая 2) полимеризации ПФС в присутствии ЦПТБ – агента передачи цепи, который применяли для синтеза ПГЭМА-ОПЦ-агента. Линейная зависимость ln([M]₀/[M]) от времени реакции указывает на первый порядок обеих реакций полимеризации по мономеру.



Рис. 19. Зависимость конверсии ПФС от времени полимеризации, инициированной ДАК, в присутствии ПГЭМА-ОПЦ-агента (1) и ЦПТБ (2). [ПФС] = 2.0 моль/л, [ДАК] = $1.0 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$, [ЦПТБ] / [ДАК] = 1.9, [ПГЭМА] / [ДАК] = $4.0.50^{\circ}$ С, ДМФА-d7.

Из Рис. 19 можно видеть, что полимеризация ПФС в присутствии ЦПТБ протекает с индукционным периодом ($\tau \approx 150$ мин), что является вполне обычным для полимеризации различных мономеров в присутствии дитиобензоатов [80]. Появление индукционного периода и замедление скорости реакции объясняют либо медленной фрагментацией радикальных интермедиатов, либо существованием реакций обрыва на радикальных интермедиатах [80].

Другая картина наблюдается при полимеризации ПФС в присутствии ПГЭМА-ОПЦ-агента. Полимеризация начинается практически сразу при нагревании реакционной смеси и протекает с более высокой скоростью, чем аналогичная реакция в присутствии ЦПТБ, несмотря на более высокую концентрацию ПГЭМА-ОПЦ-агента и более низкую концентрацию ДАК ([ПГЭМА] / [ДАК] = 4.0 по сравнению с [ЦПТБ] / [ДАК] = 1.9).

Причиной более высокой скорости полимеризации ПФС в присутствии ПГЭМА-ОПЦ-агента может быть ассоциативное поведение диблок-

макромолекул, формирующихся ДМФА-d7 сополимерных В BO время полимеризации. Очевидно, в ходе реакции при 50°С в ДМФА-d7, селективном ПГЭМА, при достижении определенной диблокрастворителе для a сополимерные растущие радикалы образуют межцепные полимерные ассоциаты (агрегаты), в которых гидрофобные ППФС-блоки в компактизированных конформациях окружены сольватированными ПГЭМА-блоками. Гидрофобный ПФС, вероятно, солюбилизируется внутри таких агрегатов, что приводит к увеличению его локальной концентрации внутри агрегатов и, как следствие, к более высокой скорости полимеризации по сравнению с полимеризацией в присутствии ЦПТБ. Такое поведение является характерным для процессов самоорганизации, вызванной полимеризацией [81]-[83].

Для проверки предположения о формировании межцепных агрегатов в процессе полимеризации ПФС мы исследовали поведение разбавленного раствора H₁₈₀-F₁₉₅ (Табл.5) при [H₁₈₀-F₁₉₅] = 1 мг/мл в ДМФА при 60°С методом ДРС.

Таблица 5.	Условия пол	учения и ММ х	арактеристики	ПГЭМА и Д	ДC
,		2		,	1

Образец	[ОПЦ] /	Время,	<i>a</i> . %	$M_{\rm n} \times 10^{-3}$		$M_{ m w}/M_{ m p}$	Состав ДС, мол. %	
	[ДАК]	Ч	9,70	теор	ГПХ	1/1 w/ 1/1 li	ГЭМА	ПФС
H ₁₈₀	2.5 / 1	18	91	12.0	23.5	1.24	100	0
H_{180} - F_{195}	4 / 1	24	29	51.2	36.6	1.30	48	52

Исследованный образец разбавленном растворе В находится В агрегированном состоянии. На кривой распределения интенсивности рассеяния света по размеру частиц (Рис. 20) наблюдается два пика: минорный пик при R_h = 13.5 и основной пик при 100 нм, которые можно отнести к макромолекулам и соответственно. В условиях проведения полимеризации ΠФС агрегатам, концентрация полимеров существенно выше, например, исходная концентрация ПГЭМА-ОПЦ-агента в реакционной смеси при синтезе H₁₈₀F₁₉₅ составляет примерно 80 мг/мл, что в 80 раз превышает концентрацию H₁₈₀F₁₉₅ в образце, который исследовали методом ДРС. На растворимость образующегося полимера в среде синтеза оказывает положительное влияние присутствие мономера ПФС.



Рис. 20. Зависимость интенсивности рассеяния света под углом 150⁰ от радиуса частиц ("невзвешенное" распределение) для раствора H₁₈₀-F₁₉₅ в ДМФА при 60°С. [H₁₈₀-F₁₉₅] = 1 мг/мл.

Проведенные модельные эксперименты демонстрируют полное молекулярное растворение (контроль методом ДРС) ППФС при концентрации 1% в среде ПФС / ДМФА = 40 / 60 (по объему) при температуре 25°С, которое сменяется на частичную растворимость (осадок / коллоидный раствор с $R_h = 1$ мкм) при уменьшении содержания мономера до ПФС / ДМФА =30 / 70. Все эти данные согласуются с предположением о том, что по мере формирования ППФС-блока и уменьшения количества мономера ПФС в реакционной смеси начинается микрофазное расслоение системы с образованием мицеллоподобных агрегатов с гидрофобным ядром из ППФС и гидрофильной оболочкой из ПГЭМА.

ΠФС в присутствии ПГЭМА-ОПЦ-агента Полимеризация протекает практически без индукционного периода и с более высокой скоростью, чем скорость полимеризации ПФС в присутствии ЦПТБ. Наблюдаемое повышение полимеризации вероятно, скорости связано, с увеличением локальной концентрации ΠФС внутри гидрофобных ППФС-ядер мицеллоподобных

ассоциатов из диблок-сополимерных радикалов, формирующихся при полимеризации.

3.2. Супергидрофобные покрытия на основе ДС

В настоящей работе исследовано влияние длины как фторированного (ППФС), так и якорного (ПГЭМА) полимерных блоков амфифильных ДС на химический состав, энергетические характеристики и поверхностные свойства полимерных покрытий, нанесенных на гладкую (кремниевые пластины) и шероховатую (хлопкополиэфирная ткань) подложки.

Покрытия из ППФС и ДС различного состава готовили погружением (*dipcoating*) образцов хлопкополиэфирной ткани в раствор полимеров в ДМФА с добавлением сшивающего агента ДЦ или без него. Условия получения полимерных покрытий показаны в Табл. 6.

Таблица 6. Условия приготовления и процентное содержание элементов из данных СЭМ-ЭДС хлопкополиэфирных тканей, покрытых ППФС и ДС.

Образец	Рецептура приготовления		Процентное содержание атомов С, О и F на						
			поверхности хлопкополиэфирной ткани						
	покрытий			эксп.		теор.			
	ДС	[ОН]/[ДЦ]	C, %	O,%	F, %	C, %	O,%	F, %	
1	-	-	58.2	41.8	-	-	-	-	
5	F ₁₅₁	-	77.2	31.3	1.5	50.0	0	50.0	
6	H ₇₈ -F ₈₅	-	-	-	-	-	-	-	
7	H ₇₈ -F ₈₅	78 / 1	71.8	27.7	0.5	52.0	14.0	30.0	
7-2	H ₇₈ -F ₁₀₃	78 / 1	-	-	-	-	-	-	
8	H ₃₈ -F ₁₂₀	38 / 1	-	-	-	-	-	-	
8-3	H_{38} - F_{120}	1 / 1	60.9	38.4	0.8	50.5	6.5	40.4	
10-1	H ₃₂ -F ₁₁₃	1 / 1	57	41.1	1.8	50.4	5.9	41.2	
10-2	H_{32} - F_{128}	1 / 1	62.2	34.1	3.7	50.3	5.3	42.0	
10-3	H_{32} - F_{197}	1 / 1	68.1	12.1	19.7	50.0	3.6	44.0	

Благодаря наличию ОН-групп в ПГЭМА-блоках в отсутствие ДЦ сополимеры связываются с гладкой и шероховатой подложками за счет формирования слабых водородных связей. В присутствии сшивающего агента ДС ковалентно пришиваются к поверхности подложки. Более того, ДЦ может связывать ОН-группы соседних ПГЭМА блоков сополимеров, создавая тем самым сшитое покрытие из ДС после отжига.

3.2.1. Химический состав покрытий из ППФС и ДС, нанесенных на хлопкополиэфирную ткань

Химический состав покрытий из ППФС и ДС разного состава, нанесенных на хлопкополиэфирную ткань, оценивали с помощью ИК-спектроскопии и СЭМ-ЭДС.

На Рис. 21 показаны ИК-спектры исходной хлопкополиэфирной ткани, Н₃₂-F₁₉₇ и хлопкополиэфирной ткани, модифицированной нанесением H₃₂-F₁₉₇. Сильная полоса при 3300 см⁻¹на ИК-спектре ткани (Рис. 21, а) относится к валентным колебаниям ОН-групп, а полоса при 2891 см⁻¹ характеризует валентные колебания -СН-группы [84]. Ha ИК-спектре образца модифицированной хлопкополиэфирной ткани появляется новая полоса поглощения при 1524 см⁻¹, характеризующая валентные колебания С-F-групп в ароматических соединениях [85]. Полосы при 1495 и 1459 см⁻¹ перекрываются обусловленной колебаниями широкой полосой, валентными C=C В ароматическом кольце и деформационным колебаниям –СН- групп в полиэфире при 1504 и 1472 см⁻¹, соответственно [86], и поэтому на ИК-спектре модифицированного образца не видны. Появление полосы при 1524 см⁻¹ доказывает химическое связывание ДС с поверхностью подложки (Рис. 21, в).



Рис. 21.Сравнение ИК-спектров исходной хлопкополиэфирной ткани (а), H₃₂-F₁₉₇ (б) и хлопкополиэфирной ткани, модифицированной нанесением H₃₂-F₁₉₇ в присутствии ДЦ (в). Увеличенное изображение ИК-спектров в диапазоне колебаний фторированного ароматического кольца при 1522 и 1495 см⁻¹ показано справа.

Результаты количественной оценки содержания атомов C, O и F на поверхности исходной хлопкополиэфирной ткани, а также образцов хлопкополиэфирной ткани, покрытой ППФС и H₃₂-F₁₁₃, H₃₂-F₁₂₈ и H₃₂-F₁₉₇ в присутствии ДЦ при [OH] / [ДЦ] = 1 / 1, методом СЭМ-ЭДС, показаны на Рис. 22 и в Табл. 6. На спектре СЭМ-ЭДС исходной хлопкополиэфирной ткани (Рис. 22, а) можно видеть два элемента: углерод и кислород. В спектрах СЭМ-ЭДС хлопкополиэфирных тканей, модифицированных ППФС и ДС (Рис. 22, б-г, Табл. 5), наряду с элементами С и О заметно появление атомов F.



Рис. 22. СЭМ-ЭДС спектры исходной хлопкополиэфирной ткани (a) и тканей, модифицированных H_{32} - F_{113} (б), H_{32} - F_{128} (в) и H_{32} - F_{197} (г). [OH] / [ДЦ] = 1 / 1.

Из Табл. 6 видно, что покрытие на основе ППФС (F₁₅₁) обогащено атомами С (77.2 %) и О (31.3 %) и содержит небольшое количество атомов F (1.5 %). Отношение C / F, оцененное из спектров СЭМ-ЭДС, составляет C / F= 77.2 / 1.5, что намного превышает отношение теоретического содержания углерода к фтору C / F = 50 / 50 в ППФС. Такое низкое содержание фтора, а также наличие кислорода на поверхности покрытия из ППФС, свидетельствуют о том, что не вся поверхность ткани покрыта полимером. Из Рис. 23 (а) ясно видно, что после нанесения ППФС процентное содержание непокрытых участков, которые проявляются на СЭМ-изображениях в виде более темных областей, является значительным, а ППФС распределен неравномерно по поверхности волокон.



Рис. 23. СЭМ-изображение хлопкополиэфирной ткани, покрытой ППФС (F₁₅₁) в масштабе 100 (а) и 2.00 мкм (б).

Сигналы атомов С, О и F наблюдались на поверхности хлопкополиэфирных тканей, покрытых ДС различного состава (Табл.6, Рис. 22, спектры б – г). Эти результаты подтверждают, что все сополимеры успешно нанесены на поверхность волокон. Наименьшее содержание фтора демонстрировали ткани, модифицированные H₇₈-F₈₅ и H₃₈-F₁₂₀. Для последних относительное содержание фтора составило [F] = 0.5 и 0.8 % по сравнению с теоретическими величинами [F] = 30.0 и 40.4 %, рассчитанными из элементного состава ДС (Табл. 6). Подобная разница может быть обусловлена как неполным покрытием волокон ткани полимерами, так и тем, что глубина проникновения электронного пучка в эксперименте ЭДС превышает толщину покрытия. Действительно, согласно гравиметрическим данным, расчетная толщина покрытия должна составлять

порядка 200 нм, в то время как глубина проникновения электронного луча при ускоряющем напряжении в 10 кВ ожидается в диапазоне от 0.5 до 1 мкм. Это усложняет количественное сравнение образцов, но позволяет качественно проиллюстрировать влияние состава ДС на содержание атомов фтора на поверхности покрытия. Максимальное и наиболее близкое (но все же более низкое) к теоретическому значению [F] = 44.0 % содержание фтора на поверхности [F] = 19.7 %, было достигнуто при нанесении на ткань H_{32} - F_{197} .

Таким образом, увеличение длины ППФС-блока в ДС значительно (более чем в 20 раз) повышает содержание атомов F на поверхности полимерных покрытий. Вероятно, это связано с тем, что увеличение длины фторированного блока в ДС облегчает миграцию фтора на поверхность модифицированных хлопкополиэфирных тканей, что имеет решающее значение для приготовления супергидрофобных покрытий с низкой поверхностной энергией.

Наиболее высокое содержание фтора наблюдается в случае нанесения на поверхность хлопкополиэфирной ткани сополимера H₃₂-F₁₉₇.

Нанесение ДС на хлопкополиэфирную ткань обеспечивает получение однородного, бездефектного покрытия благодаря наличию якорного ПГЭМАблока, который ковалентно связывается с подложкой в присутствии ДЦ.

3.2.2. Поверхностные свойства и энергетические характеристики пленок из ППФС и ДС, нанесенных на кремниевые пластины

КУ смачивания водой θ^{H_2O} и ДИ $\theta^{CH_2I_2}$ поверхности полимерных пленок, нанесенных на кремниевые пластины, определяли методом сидящей капли. Капли воды и ДИ растекаются на поверхности предварительно гидрофилизированных (покрытых силанольными SiOH-группами) кремниевых пластин вследствие полного смачивания. После нанесения ППФС и ДС пластины становятся гидрофобными (Рис. 24), причем величина θ^{H_2O} пленки, нанесенной из раствора ДС в присутствии сшивающего агента ДЦ, составляет 108 ± 2°, что на 10 ° выше, чем θ^{H_2O} для тонкой пленки из ППФС ($\theta^{H_2O} = 98 \pm 1^\circ$), несмотря на то, что ДС содержит лишь 86 мол. % гидрофобных звеньев ПФС. Статические КУ смачивания ДИ (объем капли 1.5 мкл) пленок из ППФС и ДС, составляют $\theta^{CH_2I_2} = 74 \pm 1^\circ$ и 83 ± 1°, соответственно (Табл. 7). Похожие значения КУ наблюдаются и для пленок из ДС, приготовленных ДЦ: $\theta^{H_2O} = 106 \pm 1^\circ$ и $\theta^{CH_2I_2} = 82 \pm 1^\circ$.



Рис. 24. Фотоизображения капель воды и ДИ (V = 1,5 мкл) на поверхности пленок ППФС (а, г), ДС H₃₂-F₁₉₇ без ДЦ (б, д) и с ДЦ (в, е) на кремниевых пластинах.

Наблюдаемое улучшение репеллентных свойств пленок из ДС по сравнению с соответствующими параметрами для пленок из ППФС может быть связано с более высокой адгезией сополимера H₃₂-F₁₉₇ к поверхности подложки [22], [75], [79]. В ППФС нет функциональных групп, реакционноспособных по отношению к SiOH-группам на поверхности кремниевых пластин, что приводит к низкой адгезии полимера и, как следствие, к формированию дефектной пленки. Благодаря наличию OH-групп в ПГЭМА блоках, ДС связывается с подложкой за счет формирования слабых водородных (в отсутствие ДЦ) или сильных ковалентных (в присутствие ДЦ) связей, и это приводит к получению более однородных и менее дефектных покрытий.
Значения полярных и дисперсионных составляющих поверхностного натяжения для воды и ДИ, а также свободной поверхностной энергии, рассчитанные по данным измерения КУ по воде и ДИ θ^{H_2O} и $\theta^{CH_2I_2}$, приведены в Табл. 7.

Таблица 7. КУ смачивания водой и ДИ, и значения поверхностной энергии, а также дисперсионной и полярной составляющих поверхностной энергии пленок из ППФС и ДС.

Образец	$\theta^{\rm H}{}_2^{\rm O}$	$\theta^{\mathrm{CH_{2^{2}}}}$	γ_{SV}^p , мДж/м ²	γ^d_{SV} ,мДж/м 2	<i>γ_{SV}</i> , мДж/м ²
ППФС	98	74	2.4	18.6	21.0
H_{32} - F_{197}	106	82	1.3	15.3	16.6
Н ₃₂ -F ₁₉₇ + ДЦ	108	83	1.0	15.0	16.0

Из Табл. 7 видно, что на поверхности пленок из ППФС и Н₃₂-F₁₉₇, приготовленных как в присутствии, так и в отсутствие ДЦ, преимущественно сосредоточены фторированные фрагменты. Действительно, рассчитанные значения свободной поверхностной энергии для пленки из ППФС $\gamma_{SV} = 21.0$ мДж/м², ниже $\gamma_{SV} = 25.6$ мДж/м², характерной для политетрафторэтилена (ПТФЭ) [87], и выше $\gamma_{SV} = 6 - 7$ мДж/м², характерной для плотной упаковки –CF₃-групп [1]. Важно отметить, что наличие гидрофильного ПГЭМА блока в составе ДС не привело к повышению поверхностной энергии, а, напротив, снизило ее значения, в сравнении со значениями, полученными для пленок из ППФС. Это может быть обусловлено микрофазным разделением ДС в пленках и формированием доменов с преимущественным наноразмерных содержанием одного ИЗ полимерных блоков.

Морфологию пленок из ДС на гладких подложках исследовали с помощью ПЭМ и АСМ. Исследование покрытия из H₇₈-F₁₀₃ на стекле с помощью ПЭМ показало, что для него характерна сферическая морфология из ППФС сфер с диаметром 30 нм, диспергированных в матрице из ПГЭМА (Рис. 25 а). На Рис. 25 (б) показано двухмерное АСМ-изображение пленки из сополимера H₃₂-F₁₉₇, химически пришитого на стекло. Видно, что нанесение ДС делает поверхность

стекла наношероховатой, что является необходимым условием для создания супергидрофобного покрытия.



Рис.25. ПЭМ-изображение пленки из H₇₈-F₁₀₃ (а) и ACM-изображение H₃₂-F₁₉₇ (б) на стекле.

Суммарная поверхностная энергия, ее дисперсионная и полярная компоненты для пленки из H₃₂-F₁₉₇, приготовленной с ДЦ, незначительно выше соответствующих параметров для пленок, приготовленных без ДЦ. Это может быть связано с тем, что ДС, ковалентно связанный с гладкой поверхностью, полностью ее покрывает, создавая тем самым более энергетически однородную поверхность.

Таким образом, наличие гидрофильного блока ПГЭМА в ДС не только обеспечивает равномерное и однородное нанесение сополимера на гидрофильную поверхность кремниевых пластин, но и снижает удельную свободную поверхностную энергию полученного покрытия за счет микрофазного разделения ДС, приводящего к локализации фторированных групп на поверхности, и улучшает тем самым его репеллентные свойства по отношению к воде и ДИ.

3.2.3. Морфология и поверхностные свойства покрытий из ППФС и ДС, нанесенных на хлопкополиэфирную ткань

В работе исследована морфология полимерных покрытий на шероховатых подложках (хлопкополиэфирная ткань) и изучены их поверхностные свойства

измерением статических и динамических КУ смачивания водой и ДИ. Оценка энергетических характеристик поверхности полимерных пленок, нанесенных на шероховатые подложки (хлопкополиэфирная ткань) по уравнению Оуэнса-Вендта (ур. 9) [[72]–[74]] является недостоверной из-за сложного микрорельефа поверхности самой ткани, и поэтому не проводилась.

Морфологию поверхности исходной хлопкополиэфирной ткани и ткани, модифицированной нанесением ППФС и ДС различного состава с или без ДЦ, исследовали с помощью СЭМ. Поверхности исходной ткани и образца, обработанного H₇₈-F₈₅ без ДЦ, выглядят достаточно гладкими (Рис. 26 a, б). Наличие гидрофильных блоков ПГЭМА в H₇₈-F₈₅, вероятно, способствует более равномерному распределению ДС на гидрофильной тканевой подложке, чем это происходит в случае нанесения на ткань гидрофобного ППФС, формирующего дефектное покрытие (Рис. 23 a, б).

С другой стороны, покрытия хлопкополиэфирных волокон с химически связанными ДС (т.е. приготовленными в присутствии ДЦ) имеют более шероховатую поверхность. На Рис. 26 (в), представлено увеличенное СЭМ изображение хлопкополиэфирного волокна, покрытого H₇₈-F₈₅ в присутствии сшивающего агента. На данном изображении четко видно наличие бороздок, вытянутых вдоль волокон ткани, со средним расстоянием между ними, изменяющимся в диапазоне от 250 нм до 4 мкм, и создающих таким образом шероховатость поверхности на субмикронном уровне. Размер бороздок изменялся в зависимости от длины (степени полимеризации, P_n) ПГЭМА блока в ДС при одной и той же длине ППФС блока. На Рис. 26 (г, д) показаны СЭМ-изображения поверхности тканей, покрытых ДС с более короткими ПГЭМА-блоками: H₃₈-F₁₂₀ и H₃₂-F₁₁₃.



Рис. 26. СЭМ-изображения волокон исходной хлопкополиэфирной ткани (a), а также образцов ткани, покрытых H₇₈-F₈₅ без ДЦ (б), и H₇₈-F₈₅ (в), H₃₈-F₁₂₀ (г), H₃₂-F₁₁₃ (д), H₃₂-F₁₂₈ (е), H₃₂-F₁₉₇ с ДЦ (ж).

Можно видеть, что уменьшение длины ПГЭМА-блока от $P_n = 78$ до 38 создает шероховатую поверхность, характеризующуюся наличием наноструктур с меньшей шириной: от 170 до 400 нм. Покрытие ДС с самым коротким ПГЭМА-блоком H_{32} - F_{113} имеет шероховатую поверхность с наноразмерными структурами с шириной ~ 150 нм.

Присутствие гидрофильных звеньев ГЭМА в H₃₂-F₁₉₇, вероятно, способствует более полному покрытию гидрофильной тканевой подложки (Рис 26 ж), чем в случае гидрофобного ППФС, который образует дефектное покрытие, что коррелирует с низким процентным содержанием фтора на поверхности ткани по результатам СЭМ-ЭДС (Табл.6).

Таким образом, покрытия из ДС характеризуются в зависимости от состава сополимера шероховатостью поверхности на субмикронном и наноуровнях.

Покрытие ДС с самым коротким ПГЭМА-блоком, H₃₂-F₁₁₃, имеет шероховатую поверхность с наноразмерными структурами с шириной ~150 нм.

Результаты исследования морфологии поверхности, полученные с помощью СЭМ, в совокупности с данными исследования полимерных пленок на гладких подложках с помощью ПЭМ и АСМ показывают, что нанесение ДС создает на волокнах ткани наношероховатое покрытие, возможно, за счет образования сферических структур.

Исследование поверхностных свойств полимерных покрытий на хлопкополиэфирной ткани

Поверхностные свойства покрытий были проанализированы с помощью измерения статических (θ^{H_2O} и $\theta^{CH_2I_2}$) и динамических КУ в зависимости от состава и ММ характеристик ДС, а также от концентрации ДЦ.

Измерение статических КУ смачивания водой и дийодметаном

Измерения θ^{H_2O} и $\theta^{CH_2I_2}$ хлопкополиэфирных тканей, обработанных ППФС и ДС, показаны в Табл. 8. Хлопкополиэфирная ткань, обработанная ПГЭМА,

быстро поглощает как воду, так и ДИ благодаря капиллярным эффектам. Обработка хлопкополиэфирной ткани ППФС делает ее поверхность гидрофобной с $\theta^{H_2O} = 102 \pm 2^{\circ}$ и $\theta^{CH_2I_2} = 80 \pm 2^{\circ}$ (Табл. 8). Найденные значения статических КУ близки к литературным данным [52].

Таблица 8. Условия приготовления и статические КУ смачивания водой и ДИ покрытий из ППФС и ДС, нанесенных с и без ДЦ на хлопкополиэфирную ткань¹⁾

N⁰	Рецепт	ура приготовле	ения покрытий	Статический КУ, °	
	Полимер	$P_n^{\Pi\Phi C}/P_n^{\Gamma \Im MA}$	[ГЭМА]/[ДЦ]	$\theta^{\mathrm{H_2O}}$	$\theta^{\operatorname{CH}_{2^{I_{2}}}}$
2	F ₁₅₁	-	-	102 ± 2	80 ± 2
3	H ₇₈ -F ₈₅	1.1	_	117 ± 5	91 ±2
4	H ₇₈ -F ₈₅	1.1	78 / 1	120 ± 6	93±2
5	H ₇₈ -F ₁₀₃	1.3	78 / 1	123 ± 6	93 ±2
6	H ₃₈ -F ₁₂₀	3.2	38 / 1	142 ± 3	105±3
7	H ₃₈ -F ₁₂₀	3.2	1 / 1	146 ± 4	105±3
8	H ₃₂ -F ₁₁₃	3.5	1 / 1	154 ± 4	104±2
9	H ₃₂ -F ₁₂₈	4.0	1 / 1	156 ± 3	107 ±3
10	H ₃₂ -F ₁₉₇	6.2	1 / 1	158 ± 4	107 ±3

¹⁾ [Полимер] = 50 мг/мл.

Из данных Табл. 8 можно увидеть, что присутствие ДЦ не оказывает существенного влияния на смачиваемость покрытий из ДС. Покрытия из H₇₈-F₈₅, приготовленные без ДЦ, характеризуются практически такими же значениями θ^{H_2O} и $\theta^{CH_2I_2}$ как и покрытия, приготовленные с использованием ДЦ (без ДЦ $\theta^{H_2O} = 117 \pm 5^\circ$, $\theta^{CH_2I_2} = 91 \pm 2^\circ$ и с ДЦ $\theta^{H_2O} = 120 \pm 6^\circ$, $\theta^{CH_2I_2} = 93 \pm 2^\circ$). Такая же тенденция наблюдалась и для образцов хлопкополиэфирной ткани, покрытых H₃₈-F₁₂₀. Значения КУ для этой серии образцов не менялись при увеличении отношения [ДЦ] / [OH] с 1:1 до 38:1 (Табл. 8, образцы 6 и 7). Очевидно, что изменение концентрации сшивающего агента в основном влияет на прочность связи покрытия ДС с подложкой и не влияет на его поверхностные свойства.

На Рис. 27 представлены зависимости θ^{H_2O} образцов хлопкополиэфирной ткани, покрытых H_{78} - F_{103} и H_{32} - F_{113} , от концентрации ДС. С ростом [ДС] значения θ^{H_2O} сначала увеличиваются, однако, начиная с предельной концентрации ДС, перестают меняться. Эти предельные концентрации составили 10 и 25 мг/мл для H_{32} - F_{113} и H_{78} - F_{103} , соответственно.

Химическая стойкость тканевых покрытий из H_{78} - F_{103} и H_{32} - F_{113} оценивалась на основании измерений θ^{H_2O} после обработки в ТГФ и ДМФА. Как показано на Рис. 27 (кривые 3 и 5) значения θ^{H_2O} немного (на 4 ± 2°) снизились, после того как модифицированные ткани были погружены в ТГФ на 24 часа. В случае ДМФА оценивались образцы с концентрацией 50 мг/мл.



Рис. 27. Зависимость θ^{H_2O} тканевых покрытий, с нанесенными H_{32} - F_{113} (кривые 1-3) и H_{78} - F_{103} (кривые 4-6) от концентрации ДС до (сплошная линия) и после 5 циклов стирки (точечная линия), а также после воздействия на ткань ТГФ (пунктирная линия) и ДМФА (ромбы).

Исследование устойчивости тканевых покрытий из H_{32} - F_{113} и H_{78} - F_{103} к механическому воздействию показала, что значения КУ по воде снижаются незначительно: $\theta^{H_2O} = 150 \pm 4 \circ u \ \theta^{H_2O} = 121 \pm 3 \circ$ соответственно. (Рис. 27, кривые

2 и 6). Высокая устойчивость обусловлена локальным расположением ОН-групп в ПГЭМА-блоке, усиливающим связывание ДС с хлопкополиэфирной подложкой.

Чтобы исключить влияние концентрации ДС, зависимость поверхностных свойств покрытий (θ^{H_2O} и $\theta^{CH_2I_2}$) от состава ДС, оценивали для покрытий, приготовленных нанесением покрытия на ткань из растворов ДС с концентрацией 50 мг/мл. Использование такой концентрации также гарантирует химическую стойкость покрытий из ДС.

Из Табл. 8 видно, что все покрытия из ДС характеризуются заметно более высокими показателями КУ смачивания водой и ДИ, по сравнению с соответствующими значениями для покрытий из ППФС. Действительно, значение θ^{H_2O} ткани, обработанной H_{78} - F_{85} ($\theta^{H_2O} = 117 \pm 5^\circ$), выше на 15°, чем КУ по воде ткани, пропитанной ППФС ($\theta^{H_2O} = 102 \pm 2^\circ$), несмотря на то, что ДС содержит только 52 моль.% гидрофобных звеньев ПФС. КУ по ДИ (объем капли 1.5 мкл) для тканей, обработанных H_{78} - F_{85} , увеличивается с $80 \pm 2^\circ$ для ППФС до $101 \pm 5^\circ$.

Наблюдаемое увеличение КУ смачивания водой и ДИ пленок из ДС по сравнению со значениями, полученными для пленок из ППФС, связано с более полным покрытием гидрофильной ткани сополимером из-за слабого водородного (в отсутствии ДЦ) или сильного ковалентного связывания (в присутствии ДЦ) с подложкой, чем в случае гидрофобного ППФС (Рис. 23). Второй причиной увеличения как θ^{H_2O} так и $\theta^{CH_2I_2}$ может быть появление наноразмерной шероховатости, обеспечиваемое микрофазным разделением ДС, которое должно минимизировать площадь контакта между жидкой и твердой фазами (т.е. реализовать состояние Касси) и тем самым увеличить угол смачивания.

Сравнение относительного содержания фтора на поверхности покрытия из ППФС ([F] = 0.015) с хлопкополиэфирными тканями, покрытыми H₇₈-F₈₅ ([F] = 0.014) и H₃₈-F₁₂₀ ([F] = 0.019), и значений КУ, можно сделать вывод о том, что увеличение как θ^{H_2O} , так и $\theta^{CH_2I_2}$ при уменьшении содержания фтора на поверхности, связано с микрофазным разделением, присущим ДС.

Увеличение $P_n^{\Pi\Phi C}/P_n^{\Gamma\Im MA}$ от 1.1 до 3.5 (H₇₈-F₈₅ и H₃₂-F₁₁₃) приводит к росту значений КУ смачивания водой θ^{H_2O} от 120 ± 6° до 154 ± 4° (Табл. 8, рис 28). С

увеличением $P_n^{\Pi\Phi C}/P_n^{\Gamma\Im MA}$ от 1.1 до 3.5 наблюдается также повышение КУ смачивания покрытий ДИ от $\theta^{CH_2I_2} = 93 \pm 2^\circ$ до 104 $\pm 2^\circ$, и таким образом улучшаются олеофобные свойства покрытий. При дальнейшем увеличении $P_n^{\Pi\Phi C}/P_n^{\Gamma\Im MA}$ вплоть до 6.2, значения θ^{H_2O} и $\theta^{CH_2I_2}$ незначительно повышаются, достигая предельных значений, несмотря на то, что процентное содержание фтора на поверхности хлопкополиэфирной ткани увеличивается с 1.8 до 19.7 %. Наибольшие значения $\theta^{H_2O} = 158 \pm 4^\circ$ и $\theta^{CH_2I_2} = 107 \pm 3^\circ$ были достигнуты при нанесении H_{32} - F_{197} на поверхность ткани (Табл. 8)

Следует отметить, что длина ППФС блока в ДС практически не влияет на поверхностные свойства покрытий. Величины КУ как для воды, так и для ДИ изменяются незначительно при увеличении $P_n^{\Pi\Phi C}$ от 85 до 103 (Табл. 8, образцы 4 и 5) и от 113 до 197 (Табл. 8, образцы 8-10).



Рис. 28. Зависимость $\theta^{H_2O}(1)$ и $\theta^{CH_2I_2}(2)$ хлопкополиэфирной ткани, покрытой ДС в присутствии ДЦ от соотношения $P_n^{\Pi\Phi C}/P_n^{\Gamma\Im MA}$. [ДС] = 50 мг/мл.

Для оценки гидрофобного поведения был измерен ГКУ на поверхности покрытия H₃₂-F₁₉₇. При угле натекания в 158° и угле отекания 153°, ГКУ для

данного образца составил 5 ± 2°. Таким образом, покрытие на основе H₃₂-F₁₉₇ отвечает требованиям супергидрофобной поверхности.



Рис. 29. Мгновенные изображения последовательности растущих и уменьшающихся капель для покрытия H₃₂-F₁₉₇.

Таким образом, соотношение длины гидрофильного ПГЭМА-блока и гидрофобного ППФС-блока является основным фактором, определяющим переход гидрофобных покрытий в супергидрофобные. Чем выше соотношение $P_n^{\Pi\Phi C}/P_n^{\Gamma \Im MA}$, тем больше углы смачивания и лучше поверхностные свойства покрытий.

Супергидрофобные свойства покрытия на основе H₃₂-F₁₉₇ обусловлены реализации состояния Касси за счет высокого содержания фтора на поверхности [F] = 19.7 %, снижающего свободную поверхностную энергию, и наношероховатости поверхности волокон, благодаря микрофазному расслоением ДС.

Динамика испарения капли на поверхности хлопкополиэфирной ткани, покрытой

ДС

Изучение динамики медленного испарения капли на поверхности позволяет экспериментально наблюдать за устойчивостью состояния Касси. Состояние Касси является метастабильным. Под действием давления, которое превышает давление Лапласа, или если размер капли жидкости становится меньше, чем расстояние между выступами наношероховатой поверхности, жидкость проникает между наношероховатостями. При этом состояние Касси переходит в состояние Венцеля, что сопровождается существенным уменьшением величин КУ и увеличением ГКУ.

Данные о динамике изменения КУ во время испарения неподвижной капли воды на поверхности покрытий из ДС разного состава на хлопкополиэфирной ткани, показанные на Рис. 30, коррелируют с результатами измерений статических ВКУ. Чем больше величина отношения между длинами блоков ППФС и ПГЭМА, тем больше величина θ_d во время испарения, что объясняется более высоким содержанием фтора на поверхности (Табл. 7) и значит более низкой свободной поверхностной энергии. Действительно, образец 10, содержащий 19.7 % атомов фтора на поверхности, показывает в среднем на 12° больше θ_d , чем образец 7, имеющий менее 1% фтора на поверхности.





Рис. 30. Усредненная динамика изменения КУ (а) и ширины площадки контакта (б) капли на хлопкополиэфирной ткани, покрытой H₃₈-F₁₂₀ без ДЦ (6) и с ДЦ (7), H₃₂-F₁₁₃ (8), H₃₂-F₁₂₈ (9) и H₃₂-F₁₉₇ (10) с ДЦ.

Динамика испарения на всех образцах качественно похожа. Площадь контакта капли с покрытием уменьшается в течение как минимум четверти периода испарения, в то время как ВКУ остается относительно высоким из-за реализации состояния Касси. Площадь пятна контакта ступенчато уменьшается за счет прилегания линии контакта к поверхности отдельных волокон ткани.

На более поздних стадиях испарения, когда размер капли уже достаточно мал, состояние Касси нарушается и происходит переход в состояние Венцеля, при этом вода заполняет пространство между волокнами. Этот переход хорошо виден на Рис. 30. Уменьшение площади контакта капли с покрытием замедляется, а ВКУ начинает быстро уменьшаться. Соответствующее изменение наклона зависимости диаметра площади контакта от времени можно наблюдать на рисунке 31.



Рис. 31. ВКУ и ширина пятна контакта капли воды с супергидрофобной поверхностью ткани, покрытой H₃₂-F₁₉₇ с ДЦ.

Переход из состояния Касси в состояние Венцеля во время испарения капель с поверхности был тщательно изучен в работе [88]. Переход происходит, когда размер капли уменьшается ниже уровня, при котором осуществляется состояние Касси. Данный уровень зависит от состава ДС. Образцы 8-10 демонстрируют более поздний переход в состояние Венцеля, наблюдаемый в интервале между 0.7-0.8 относительного полного времени испарения капли, в то время как образцы 6-7 демонстрируют более ранний переход при 0.4 относительного полного времени испарения. Наблюдаемая стабилизация состояния Касси, вероятно, связана с более высоким содержанием фтора на поверхности образца 10 и, следовательно, более низкой свободной поверхностной энергией. Это означает, что более высокое соотношение P_n^{ПФС}/P_n^{ГЭМА} приводит не только к более высокому ВКУ во время испарения капель, но также стабилизирует состояние Касси.

Изображения испаряющейся капли 10 мкл (начальный объем) на поверхности сшитой хлопкополиэфирной ткани H₃₂-F₁₉₇ (образец 10-3 в Табл. 6) показаны на рисунке 32.



Рис.32. Мгновенные изображения испаряющейся капли (V_i= 10 мкл) на поверхности образца 10-3. Представленные снимки слева направо соответствуют началу, 1/4, 1/2 и 3/4 полного времени испарения соответственно.

Таким образом, нанесение на хлопкополиэфирную ткань ДС с более высоким отношением $P_n^{\Pi \Phi C}/P_n^{\Gamma \Im M A}$ приводит к увеличению значений КУ смачивания водой на поверхности покрытия и стабилизирует состояние Касси во время испарения капель.

Выводы

1. Исследована полимеризация ПФС и ГЭМА в присутствии ЦПТБ. Показано, что выбранный ОПЦ-агент является эффективным, и полимеризация обоих мономеров протекает по механизму ОПЦ-полимеризации. Установлено, в полимеризации ПФС низкомолекулярный ОПЦ-агент расходуется полностью на ранних стадиях (при q < 0.8 %) и является эффективным ОПЦ агентом с $C_{\Pi} = 77.4 \pm 2.2$.

2. Найдены условия получения узкодисперсных ДС, а именно: 1) определена последовательность стадий синтеза; 2) найдены соотношения концентрации полимерного ОПЦ-агента и инициатора (4 ÷ 5 / 1), при которых полимеризация протекает по механизму ОПЦ-полимеризации; 3) синтезированы ДС с содержанием ППФС от 37 до 86 мол.%.

3. Установлено, что увеличение скорости полимеризации ПФС в присутствии полимерного ОПЦ-агента более чем в 1.5 раза, обусловлено повышением локальной концентрации ПФС в зоне реакции вследствие ассоциативного поведения диблок-сополимерных макромолекул, формирующихся в реакционной смеси во время полимеризации.

4. Исследованы химический состав и морфология образцов исходной хлопкополиэфирной ткани, и ткани, обработанной нанесением ДС разного состава. Показано, что покрытия из ДС являются однородными и характеризуются наношероховатостью. Увеличение длины ППФС блока приводит к повышению содержания атомов F на поверхности покрытия. Максимальное содержание фтора [F] = 19.7 % наблюдается при нанесении на ткань H₃₂-F₁₉₇.

5. Исследование репеллентных свойств покрытий из ППФС и ДС разного состава показало, что основным фактором, определяющим превращение гидрофобных поверхностей в супергидрофобные и обеспечивающим стабилизацию состояния Касси, является соотношение длин ППФС и ПГЭМА блоков $P_n^{\Pi\Phi C}/P_n^{\Gamma \Im MA}$. Переход покрытий из гидрофобных в супергидрофобные происходит при $P_n^{\Pi\Phi C}/P_n^{\Gamma \Im MA} > 3.5$. Максимальные значения $\theta^{H_2O} = 158 \pm 4 \circ и$ $\theta^{CH_{22}} = 107 \pm 3 \circ$ для покрытия из ДС (H₃₂-F₁₉₇) превышают аналогичные

характеристики для покрытий из ППФС на 56 и 30°, соответственно, несмотря на то, что ДС содержит 14 мол. % гидрофильных ГЭМА звеньев.

Список литературы

- [1] Nishino T., Meguro M., Nakamae K., Matsushita M., and Ueda Y., The lowest surface free energy based on -CF₃ alignment // Langmuir. 1999. V. 15. № 13.
 P. 4321–4323.
- [2] Privett B.J., Youn J., Hong S.A., Lee J., Han J., Shin J.H., Schoenfisch M.H., Antibacterial fluorinated silica colloid superhydrophobic surfaces // Langmuir.
 -2011. - V. 27. - № 15. - P. 9597–9601.
- [3] Kondratenko M. S., Anisenko S. A., Elmanovich I. V., Stakhanov A. I., Gallyamov M. O., Khokhlov A. R., Hydrophobic properties of thin films of combshaped perfluorohexylethyl methacrylate-polydimethylsiloxane copolymers deposited from supercritical carbon dioxide solutions // Polym. Sci. - Ser. A. -2018. - V. 60. - № 4. - P. 451–458.
- [4] Zefirov V.V., Lubimtsev N.A., Stakhanov A.I., Elmanovich I.V., Kondratenko M.S., Lokshin B.V., Gallyamov M.O., Khokhlov A.R., Durable crosslinked omniphobic coatings on textiles via supercritical carbon dioxide deposition // J. Supercrit. Fluids. -2017. - V. 133. - P. 30–37.
- [5] Nishimura S., Nagai A., Takahashi A., Narita T., Hamana H., Anionic polymerization of 2,3,4,5,6-pentafluorostyrene // Polym. J. 1990. V. 22. № 2. P. 171-174.
- [6] Nishimura S., Nagai A., Takahashi A., Narita T., Anionic copolymerization // J.
 Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 1993. V. 31. №.1. P. 135-139.
- [7] Souzy R., Ameduri B., Boutevin B., Synthesis and (co)polymerization of monofluoro, difluoro, trifluorostyrene and ((trifluorovinyl)oxy)benzene // Prog. Polym. Sci. 2004. V. 29. № 3. P. 75-106.
- [8] Natanya M.L. Hansen, Jankova K., Hvilsted S., Fluoropolymer materials and architectures prepared by controlled radical polymerizations // Eur. Polym. J. -2007. - V. 43. - № 2. - P. 255–293.

- [9] Bruno A., Controlled radical (Co)polymerization of fluoromonomers // Macromolecules - 2010. - V. 43. - № 24. - P. 10163–10184.
- [10] Chiefari J., Mayadunne R.T.A., Moad C.L., Moad G., Rizzardo E., Postma A., Skidmore M.A., Thang S.H., Thiocarbonylthio compounds (S=C(Z)S-R) in free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization). Effect of the activating Group Z // Macromolecules. -2003. - V. 36. - № 7. - P. 2273-2283.
- [11] Chong Y-K., Krstina J. Le T.P.T., Moad G., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H., Thiocarbonylthio compounds [S=C(Ph)S-R) in free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization). Role of the free-radical leaving group (R) // Macromolecules. - 2003. - V. 36. - № 7. - P. 2256–2272.
- [12] Moad G., Rizzardo E., Thang S.H., Living radical polymerization by the RAFT process A second update // Aust. J. Chem. - 2009. - V. 62. - P. 1402-1472.
- [13] C. Barner-Kowollik, Handbook of RAFT polymerization. -Weinheim: Wiley-VCHH Verlag Gmbh & Co., - 2008. - p 548.
- [14] Chernikova E.V., Sivtsov E.V., Reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization: Fundamentals and use in practice // Polym. Sci., Ser. B 2017. V. 59. № 2. P. 117–146.
- [15] Gudipati C. S., Tan M. B. H., Hussain H., Liu Y., He C., Davis T.P., Synthesis of poly(glycidyl methacrylate)-block-poly(pentafluorostyrene) by RAFT: Precursor to novel amphiphilic poly(glyceryl methacrylate)-block- poly(pentafluorostyrene) // Macromol. Rapid Commun. 2008. V. 29. № 23. P. 1902–1907.
- [16] Ma J., Cheng C., Sun G., Wooley K.L., Well-defined polymers bearing pendent alkene functionalities via selective RAFT polymerization // Macromolecules. -2008. - V. 41. - №.23. - P. 9080–9089.

- [17] Ma J., Bartels J. W., Li Z., Zhang K., Cheng C., Wooley K. L., Synthesis and solution-state assembly or bulk state thiol-ene crosslinking of pyrrolidinone- and alkene-functionalized amphiphilic block fluorocopolymers: From functional nanoparticles to anti-fouling coatings // Aust. J. Chem., - 2010. - V. 63. - № 8, - P. 1159–1163.
- [18] Riedel M., Stadermann J., Komber H., Simon F., Voit B., Synthesis, postmodification and self-assembled thin films of pentafluorostyrene containing block copolymers // Eur. Polym. J., - 2011, - V. 47. - № 4. - P. 675–684.
- [19] Brummelhuis N. T., Weck M., RAFT polymerization of alternating styrenepentafluorostyrene copolymers // J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. - 2014. - V. 52. - № 11. - P. 1555–1559.
- [20] Rowe M., Teo G.H., Horne J., Al-Khayat O., Neto C., Thickett S. C., High glass transition temperature fluoropolymers for hydrophobic surface coatings via RAFT copolymerization // Aust. J. Chem. - 2016. - V. 69. - № 7. - P. 725–734.
- [21] Zhu M., Zhang X., Wang Y., Wu Y., Wang H., Zhang M., Chen Q., Shen Z., Li N., Novel anion exchange membranes based on quaternized diblock copolystyrene containing a fluorinated hydrophobic block // J. Memb. Sci. 2018. V. 554. P. 264–273.
- [22] Chekurov K.E., Barabanova A.I., Blagodatskhikh I.V., Peregudov A.S., Khokhlov A.R., Synthesis and repellent properties of fluorinated diblock-copolymers // Fluor. Notes. 2019. V. 2. № 123. P. 1–2..
- [23] Lv F., An Z., Wu P., What determines the formation of block copolymer nanotubes? // Macromolecules. - 2020. - V. 53. - № 1. -P. 367–373.
- [24] Barner-Kowollik C., Quinn J.F., Nguyen T.L.U., Heuts J.P.A., Davis T.P., Kinetic investigations of reversible addition fragmentation chain transfer polymerizations: Cumyl phenyldithioacetate mediated homopolymerizations of styrene and methyl methacrylate // Macromolecules. -2001. - V. 34. - № 22. - P. 7849–7857.

- [25] Mayo F. R., Chain transfer in the polymerization of styrene: the reaction of solvents with free radicals. // J. Am. Chem. Soc. - 1943. - V.65. - № 12. - P. 2324-2329.
- [26] Barner-Kowollik, C., Heuts, J. P. A., Davis, T. P.Barner-Kowollik, C., Heuts, J. P. A., Davis, T. P., Modeling the reversible addition-fragmentation chain transfer process in cumyl dithiobenzoate-mediated styrene homopolymerizations: Assessing rate coefficients for the addition-fragmentation equilibrium // J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 2001. V. 39. № 9. P. 1353–1365.
- [27] Haddleton D. M., Perrier S., Bon S. A. F., Copper(I)-mediated living radical polymerization in the presence of oxyethylene groups: Online ¹H NMR spectroscopy to investigate solvent effects // Macromolecules. - 2000. - V. 33. - № 22. - P. 8246–8251.
- [28] Aguilar M. R., Gallardo A., Fernandez M. D. M., Roman J. S., In situ quantitative ¹H NMR monitoring of monomer consumption: A simple and fast way of estimating reactivity ratios // Macromolecules. - 2002. - V. 35. - P. 2036-2041.
- [29] Barner L., Barner-Kowollik, C., Davis, T. P., Free-radical copolymerization of styrene and m-isopropenyl-α,α'-dimethylbenzyl isocyanate studied by ¹H NMR kinetic experiments // J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. - 2002. - V. 40. - № 8. -P. 1064–1074.
- [30] van den Dungen E. T. A., Rinquest J., Pretorius N.O., McKenzie J.M., McLeary J.B., Ron D., Investigation into the initialization behaviour of RAFT-mediated styrene-maleic anhydride copolymerizations // Aust. J. Chem. 2006. V. 59. -№ 10. P. 742–748.
- [31] McLeary J. B., Calitz F. M., McKenzie J. M., Tonge M. P., Sanderson R. D., Klumperman B., Beyond Inhibition: A ¹H NMR Investigation of the early kinetics of RAFT-mediated polymerization with the same initiating and leaving groups // Macromolecules. - 2004. - V. 37. - № 7. - P. 2383–2394.

- [32] McLeary J. B., Calitz F. M., McKenzie J. M., Tonge M. P., Sanderson R. D., Klumperman B., A ¹H NMR investigation of reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization kinetics and mechanisms. Initialization with different initiating and leaving groups // Macromolecules. - 2005. - V. 38. - № 8. -P. 3151–3161.
- [33] McLeary J. B., McKenzie J. M., Tonge M. P., Sanderson R. D., Klumperman B., Initialisation in RAFT-mediated polymerisation of methyl acrylate // Chem. Commun. - 2004. - V. 6. - № 17. - P. 1950–1951.
- [34] McLeary J. B., Tonge M. P., Klumperman B., A mechanistic interpretation of initialization processes in RAFT-mediated polymerization // Macromol. Rapid Commun. - 2006. - V. 27. - № 15. - P. 1233–1240.
- [35] Pound G., McLeary J. B., McKenzie J. M., Lange R. F. M., Klumperman B., Insitu NMR spectroscopy for probing the efficiency of RAFT/MADIX agents // Macromolecules. -2006. - V. 39. - № 23. - P. 7796–7797.
- [36] van den Dungen E. T. A., Matahwa H., McLeary J. B., Sanderson R. D., Klumperman B., Initialization behavior at various target molecular weight RAFTmediated methyl acrylate polymerizations // J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 2008. - V. 46. - P. 2500–2509.
- [37] Moad G., Chong Y. K., Mulder R., Rizzardo E., Thang S. H., New features of the mechanism of RAFT polymerization // ACS Symp. Ser. -2009. - V. 1024. - P. 3– 18.
- [38] Houshyar, S., Keddie, D., Moad, G., Mulder, R., Saubern, S., Tsanaktsidis J., The scope for synthesis of macro-RAFT agents by sequential insertion of single monomer units // Polym. Chem. - 2012. - V. 3. - № 7. - P. 1879–1889.
- [39] Wong T.-S., Kang S. H., Tang S. K. Y., Smythe E. J., Hatton B. D., Grinthal A., Aizenberg J. Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity // Nature. - 2011. - V. 477. - № 7365. - P. 443–447.

- [40] Yao X., Hu Y., Grinthal A., Wong T.-S., Mahadevan L., Aizenberg J., Adaptive fluid-infused porous films with tunable transparency and wettability // Nat. Mater. 2013. V. 12. № 6. P. 529–534.
- [41] Grinthal A., Aizenberg J., Mobile interfaces: Liquids as a perfect structural material for multifunctional, antifouling surfaces // Chem. Mater. 2014. V. 26. № 1. P. 698–708.
- [42] Krumpfer J. W., McCarthy T. J., Rediscovering silicones: 'unreactive' silicones react with inorganic surfaces // Langmuir. 2011. V. 27. № 18. P. 11514–11519.
- [43] Cheng D. F., Urata C., Yagihashi M., Hozumi A., A statically oleophilic but dynamically oleophobic smooth nonperfluorinated surface // Angew. Chemie. -2012. - V. 124. - № 12. - P. 3010–3013.
- [44] Tuteja A., Choi W., Mabry J. M., McKinley G. H., Cohen R. E., Robust omniphobic surfaces // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2008. V. 105. № 47. P. 18200–18205.
- [45] Gao L., McCarthy T. J., The 'lotus effect' explained: Two reasons why two length scales of topography are important // Langmuir. - 2006. - V. 22. - № 7. - P. 2966– 2967.
- [46] Cheng Z., Du M., Lai H., Zhang N., Sun K., From petal effect to lotus effect: A facile solution immersion process for the fabrication of super-hydrophobic surfaces with controlled adhesion // Nanoscale. - 2013. - V. 5. - № 7. - P. 2776– 2783.
- [47] Im M., Im H., Lee J. H., Yoon J. B., Choi Y. K., A robust superhydrophobic and superoleophobic surface with inverse-trapezoidal microstructures on a large transparent flexible substrate // Soft Matter. - 2010. - V. 6. - № 7. - P. 1401–1404.
- [48] Park E. J., Kim B. R., Park D. K., Han S. W., Kim D. H., Yun W. S., Y. D. Kim

Y. D., Fabrication of superhydrophobic thin films on various substrates using SiO₂ nanoparticles coated with polydimethylsiloxane: Towards the development of shielding layers for gas sensors // RSC Adv. - 2015. - V. 5. - N_{2} 51. - P. 40595–40602.

- [49] Qian B., Shen Z., Fabrication of superhydrophobic surfaces by dislocation-selective chemical etching on aluminum, copper, and zinc substrates // Langmuir.
 2005. V. 21. № 20. P. 9007–9009.
- [50] Vorobyev A. Y., Guo C., Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications // Laser Photonics Rev. - 2013. - V. 7. - № 3. - P. 385–407.
- [51] Ouhib F., Dirani A., Aqil A., Glinel K., Nysten B., Jonas A. M., Jerôme C., Detrembleur C., Transparent superhydrophobic coatings from amphiphilicfluorinated block copolymers synthesized by aqueous polymerization-induced self-assembly // Polym. Chem. - 2016. - V. 7. - № 24. - P. 3998–4003.
- [52] Yin Q., Alcouffe P., Beyou E., Charlot A., Portinha D., Controlled perfluorination of poly(2,3,4,5,6-pentafluorostyrene) (PPFS) and PPFS-functionalized fumed silica by thiol-para-fluoro coupling: Towards the design of self-cleaning (nano)composite films // Eur. Polym. J. - 2018. - V. 102. - P. 120–129.
- [53] Jiang C., Liu W., Yang M., Liu C., He S., Xie Y., Wang Z. Robust multifunctional superhydrophobic fabric with UV induced reversible wettability, photocatalytic self-cleaning property, and oil-water separation via thiol-ene click chemistry // Appl. Surf. Sci. - 2019. - V. 463. - P. 34–44.
- [54] Lim J. M., Yi G. R., Moon J. H., Heo C. J., Yang S. M., Superhydrophobic films of electrospun fibers with multiple-scale surface morphology // Langmuir. 2007.
 V. 23. № 15. P. 7981–7989.
- [55] Xu Q. F., Mondal B., Lyons A. M., Fabricating superhydrophobic polymer surfaces with excellent abrasion resistance by a simple lamination templating method // ACS Appl. Mater. Interfaces. - 2011. - V. 3. - № 9. - P. 3508–3514.

- [56] Deng X., Mammen L., Butt H. J., Vollmer D., Candle soot as a template for a transparent robust superamphiphobic coating // Science. - 2012. - V. 335. - № 6064. - P. 67–70.
- [57] U.S. Environmental Protection Agency. 2010/15 PFOA Stewardship Program -Guidance on Reporting Emissions and Product Content. 2006. Available from: https://www.epa.gov/assessingand-managing-chemicals-under-tsca/201015-pfoastewardship-pro gram-guidance-reporting.
- [58] The European Parliament and The Council of the European Union, 2006 (2008).
 -№ 6. P. 6-16.
- [59] Chu Z., Seeger S., Superamphiphobic surfaces // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43.
 -№ 8. P. 2784–2798.
- [60] Martinelli E., Galli G., Krishnan S., Paik M. Y., Ober C. K., Fischer D. A., New poly(dimethylsiloxane)/poly(perfluorooctylethyl acrylate) block copolymers: Structure and order across multiple length scales in thin films // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. № 39. P. 15357–15368.
- [61] Yang S., Wang J., Ogino K., Valiyaveettil S., Ober C. K., Low-surface-energy fluoromethacrylate block copolymers with patternable elements // Chem. Mater. -2000. - V. 12. - № 1. - P. 33-40.
- [62] Zou H., Lin S., Tu Y., Liu G., Hu J., Li F., Miao L., Zhang G., Luo H., Liu F., Hou C., Hu M., Simple approach towards fabrication of highly durable and robust superhydrophobic cotton fabric from functional diblock copolymer // J. Mater. Chem. A. - 2013. - V. 1. - № 37. - P. 11246–11260.
- [63] Shi Z., Wyman I., Liu G., Hu H., Zou H., Hu J., Preparation of water-repellent cotton fabrics from fluorinated diblock copolymers and evaluation of their durability // Polymer. - 2013. - V. 54. - № 23. - P. 6406–6414.
- [64] Li Y., Zheng X., Xia Z., Lu M., Synthesis of fluorinated block copolymer and

superhydrophobic cotton fabrics preparation // Prog. Org. Coatings. - 2016. - V. 97. - P. 122–132.

- [65] Yi F., Zheng S., Liu T., Nanostructures and surface hydrophobicity of selfassembled thermosets involving epoxy resin and poly(2,2,2-trifluoroethyl acrylate)-block- poly(ethylene oxide) amphiphilic diblock copolymer // J. Phys. Chem. B. - 2009. - V. 113. - № 7. - P. 1857–1868.
- [66] 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. - V. 52. - № 24. - P. 5669–5680.
- [67] Li G., Zheng H., Wang Y., Wang H., Dong Q., Bai, R., A facile strategy for the fabrication of highly stable superhydrophobic cotton fabric using amphiphilic fluorinated triblock azide copolymers // Polymer. - 2010. - V. 51. - № 9. - P. 1940–1946.
- [68] Guan C.-M., Luo Z.-H., Qiu J.-J., Tang P.-P., Novel fluorosilicone triblock copolymers prepared by two-step RAFT polymerization: Synthesis, characterization, and surface properties // Eur. Polym. J. - 2010. - V. 46. - № 7. -P. 1582–1593.
- [69] Borkar S., Jankova K., Siesler H. W., Hvilsted S., New highly fluorinated styrenebased materials with low surface energy prepared by ATRP // Macromolecules. -2004. - V. 37. - №. 3. - P. 788–794.
- [70] Rama Mohana Rao B. V., Basu P.K., Biswas J.C., Lahiri S.K., Large enhancement of photoluminescence from porous silicon films by post-anodization treatment in boiling hydrogen peroxide // Commun. Solid State. - 1996. - V. 97. -№ 5. - P. 417–418.
- [71] Kashin A.S., Ananikov V. P., A SEM study of nanosized metal films and metal nanoparticles obtained by magnetron sputtering // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. -

2011. - V. 60. - P. 2602–2607.

- [72] Subedi D. P., Contact angle measurement for the surface characterization of solids
 // Himal. Phys. 2011. V. 2. № 1. P. 1–4.
- [73] Owens D. K., Wendt R. C., Estimation of the surface free energy of polymers // J.
 Appl. Polym. Sci. 1969. V. 13. № 8. P. 1741–1747.
- [74] Fowkes F. M., Attractive forces at interfaces // Ind. Eng. Chem.- 1964. V. 56. № 12. P. 40–52.
- [75] Chekurov K.E., Barabanova A.I., Blagodatskikh I.V., Lokshin B.V., Peregudov A.S., Abramchuk S.S., Khokhlov A.R. Synthesis and self-assembling of amphiphilic diblock copolymers of 2,3,4,5,6-pentafluorostyrene // Dokl. Chem. 2019. V. 484. № 2. P. 33–36.
- [76] Sundhoro M., Park J., Jayawardana K.W., Chen X, Jayawardena H. S. N., Yan M., Poly(HEMA-co-HEMA-PFPA): Synthesis and preparation of stable micelles encapsulating imaging nanoparticles // J. Colloid Interface Sci. - 2017. - V. 500. -P. 1–8.
- [77] Kodama Y., Barsbay M., Güven O., Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) grafted polyethylene/polypropylene (PE/PP) nonwoven fabric by γinitiation: Synthesis, characterization and benefits of RAFT mediation // Radiat. Phys. Chem. - 2014. - V. 105. - P. 31–38.
- [78] Radzevicius P., T. Krivorotova T., Makuska R., Synthesis by one-pot RAFT polymerization and properties of amphiphilic pentablock copolymers with repeating blocks of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) and poly(butyl methacrylate) // Eur. Polym. J. - 2017. - V. 87. - P. 69–83.
- [79] Chekurov K.E., Barabanova A.I., Blagodatskikh I.V., Lokshin B.V., Kondratenko M.S., Gallyamov M.O., Peregudov A.S., Khokhlov A.R., Synthesis and surface properties of amphiphilic fluorine-containing diblock copolymers // Appl. Polym.

Sci. - 2021. -V. 138. - P. 49714.

- [80] Moad G., Mechanism and kinetics of dithiobenzoate-mediated raft polymerization- status of the dilemma // Macromol. Chem. Phys. 2014. V. 215.
 P. 9– 26.
- [81] 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. - V. 52. - P. 1–18.
- [82] Zhou D., Dong. S., Kuchel R.P., Perrier S., Zetterlund P.B., Polymerization induced self-assembly: Tuning of morphology using ionic strength and pH // Polym. Chem. - 2017. - V. 8. - № 20. - P. 3082–3089.
- [83] Zhou D., Kuchel R.P., Zetterlund P.B., A new paradigm in polymerization induced self-assembly (PISA): Exploitation of 'non-living' addition-fragmentation chain transfer (AFCT) polymerization // Polym. Chem. - 2017. - V. 8. - № 29. - P. 4177–4181.
- [84] Peets P., Leito I., Pelt J., Vahur S., Identification and classification of textile fibres using ATR-FT-IR spectroscopy with chemometric methods // Spectrochim. Acta -Part A Mol. Biomol. Spectrosc. - 2017. - V. 173. - P. 175–181.
- [85] Han L. M., Timmons R. B., Lee W. W., Chen Y., Hu Z., Pulsed plasma polymerization of pentafluorostyrene: Synthesis of low dielectric constant films // J. Appl. Phys. 1998. -V. 84. № 1. P. 439-444.
- [86] Iwamoto R., Murase H., Infrared spectroscopic study of the interactions of nylon-6 with water // J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. - 2003. - V. 41. - № 14. - P. 1722–1729.
- [87] Dettre R.H., Johnson Jr. R. E., Surface tensions of perfuoroalkanes and polytetrafluoroethylene // J Colloid Interface Sci. - 1969. - V. 2. - № 4. - P. 568-569.

[88] McHale G., Aqil S., Shirtcliffe N. J., Newton M. I., Erbil H. Y., Analysis of droplet evaporation on a superhydrophobic surface // Langmuir. - 2005. - V. 21. -№ 24. - P. 11053–11060.