

УДК 541.11

СИНТЕЗ И САМОАССОЦИАЦИЯ АМФИФИЛЬНЫХ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ 2,3,4,5,6-ПЕНТАФТОРСТИРОЛА

К. Е. Чекуров*, А. И. Барабанова, И. В. Благодатских, Б. В. Локшин,
А. С. Перегудов, С. С. Абрамчук, академик РАН А. Р. Хохлов

Поступило 03.10.2018 г.

Амфифильные диблок-сополимеры (ДС) 2,3,4,5,6-пентафторстирола и 2-гидроксиэтилметакрилата впервые синтезированы двухстадийной радикальной полимеризацией с обратимой передачей цепи по механизму присоединения–фрагментации. Морфология плёнок из ДС, имеющих близкий к эквимолекулярному состав, исследована просвечивающей электронной микроскопией. Наблюдаемое микрофазовое расслоение с образованием сферических нанодоменов является нетипичным для эквимолекулярных ДС и связано, вероятно, с образованием водородных связей между гидроксильными и карбонильными группами ($\text{OH} \cdots \text{OH}$ и $\text{C}=\text{O} \cdots \text{HO}$) в поли-2-гидроксиэтилметакрилатных блоках. Очевидно, именно способность ДС к самоорганизации является причиной формирования тканевых покрытий с низкой поверхностной энергией ($\gamma = 11,9 \text{ мДж/м}^2$) и относительно высокими контактными углами смачивания водой ($\theta^{\text{H}_2\text{O}} = 120^\circ \pm 6^\circ$) и диодметаном ($\theta^{\text{CH}_2\text{I}_2} = 93^\circ \pm 2^\circ$).

Ключевые слова: контролируемая радикальная полимеризация, 2,3,4,5,6-пентафторстирол, диблок-сополимеры.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524844431-435>

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 [1–8]. Низкая поверхностная энергия и высокие значения углов смачивания фторсодержащих полимеров делают их весьма перспективными для создания ультрагидрофобных покрытий [2–8]. Например, ультрагидрофобные тканевые покрытия с углами смачивания водой, превышающими 150° , были получены из статистических сополимеров 2-(перфтороктил)этилметакрилата (ПФО-МА) и 2-(перфторгексил)этилметакрилата (ПФГ-МА) с 2-гидроксипропилметакрилатом (ГПМА) [7, 8]. Звенья ПФОМА и ПФГМА придают покрытиям ультрагидрофобные свойства, однако из-за высокой токсичности продуктов разложения полимеров их производство и использование уже ограничено в ряде стран, поэтому задача создания гидрофобных покрытий из полимеров с меньшим количеством атомов фтора является актуальной. Гидроксильные группы звеньев ГПМА обеспечивают ковалентное связывание сополимеров с тканью и тем самым придают покрытиям

способность не смываться водой в течение довольно длительного времени.

Адгезию фторированных сополимеров с тканью можно существенно повысить, если вместо статистических сополимеров использовать диблок-сополимеры (ДС) такого же состава. В отличие от нерегулярного распределения звеньев ОН-групп в статистическом сополимере, в ДС ОН-группы гидроксилсодержащих сомономеров расположены локально. Можно ожидать, что увеличение локальной концентрации ОН-групп в ДС повысит прочность связи покрытия с тканью. Помимо высокой адгезии к подложке, амфифильные ДС в результате микрофазового расслоения способны к эффективной самоорганизации с формированием покрытий с низкой поверхностной энергией и низким гистерезисом контактных углов как с полярными, так и с неполярными жидкостями [6, 7]. При этом в качестве фторированных сомономеров можно использовать соединения с меньшим числом атомов фтора.

Цель настоящей работы состояла в получении амфифильных фторированных ДС двухстадийной радикальной полимеризацией с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения–фрагментации 2,3,4,5,6-пентафторстирола (ПФС) и 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА), в исследовании их способности к самоорганизации в тонких плёнках, а также в

*Институт элементоорганических соединений
Российской Академии наук, Москва*

*E-mail: kirillswim@rambler.ru

сравнении репеллентных свойств тканевых покрытий из полипентафторстирола (ППФС), полигидроксиэтилметакрилата (ПГЭМА) и ДС из ПФС и ГЭМА.

Для нахождения оптимальных условий синтеза ДС сначала была исследована ОПЦ-полимеризация ПФС в присутствии 2-циано-2-пропил-ди-тиобензоата (ЦПТБ) в качестве агента передачи цепи (ОПЦ-агент). ОПЦ-полимеризацию ПФС ([ПФС] = 2,0 моль/л), инициированную ДАК ([ДАК] = $2,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л), проводили в ДМФА при мольном соотношении [ЦПТБ] / [ДАК] = 1,9 при 60°C (табл. 1).

Синтезированные ППФС характеризуются симметричными и унимодальными кривыми ММР (рис. 1). Сдвиг кривых ММР ППФС с ростом конверсии мономера q в сторону более высоких молекулярных масс (ММ) и близкие к единице значения M_w/M_n указывают на контролируемый характер полимеризации ПФС в выбранных условиях. Таким образом, ОПЦ-полимеризацией ПФС в присутствии ЦПТБ в ДМФА можно синтезировать достаточно высокомолекулярные ППФС с узким ММР.

Амфифильные ДС ПФС и ГЭМА впервые получены двухстадийной ОПЦ-полимеризацией в ДМФА. На первой стадии синтези-

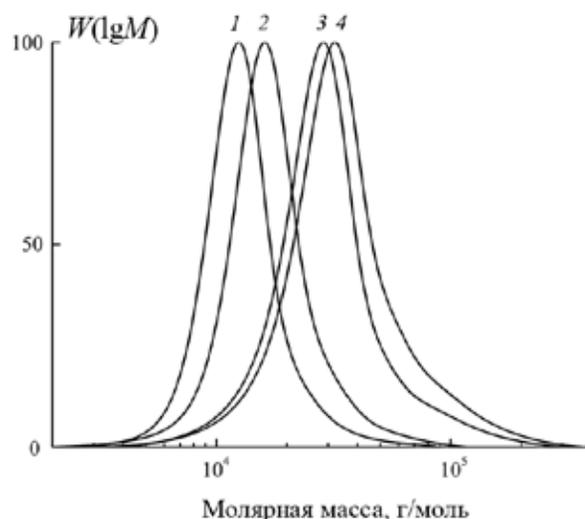


Рис. 1. Сравнение кривых ММР ППФС: П1 (1), П2 (2), П3 (3) и П4 (4).

ровали гидрофильный ПГЭМА-ОПЦ-агент с $M_n(\text{ГПХ}) = 23,5 \cdot 10^3$ и $M_w/M_n = 1,23$ ОПЦ полимеризацией ГЭМА в ДМФА в присутствии ДАК ([ДАК] = $8,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) при мольном соотношении [ЦПТБ] / [ДАК] = 2,5 при 60°C. На второй стадии ДС получали ОПЦ-полимеризацией ПФС ([ПФС] = 2 моль/л) в присутствии

Таблица 1. Условия полимеризации ПФС и ММ характеристики ППФС

Образец	$\frac{[\text{ЦПТБ}]}{[\text{ДАК}]}$	Время, ч	$q, \%^{1)}$	$M_n \cdot 10^{-3}$			$\frac{M_w}{M_n}^{4)}$
				Теор. ²⁾	ПМР ³⁾	ГПХ ⁴⁾	
	0	24	53	—	—	21	1,97
П1	1,9	8	12	9,0	11,0	11,9	1,17
П2	1,9	10	19	14,1	13,5	15,1	1,23
П3	1,9	18	33	24,3	19,6	25,4	1,33
П4	1,9	24	46,5	34,3	25,0	29,3	1,41

¹⁾ q определяли гравиметрически.

²⁾ Теоретические значения M_n рассчитывали, полагая, что одна молекула ЦПТБ приводит к контролируемому росту одной полимерной цепи, по уравнению $M_n = M_{\text{ЦПТБ}} + \frac{q[\text{ПФС}]_0 M_{\text{ПФС}}}{[\text{ЦПТБ}]_0}$, где $M_{\text{ЦПТБ}}$ и $M_{\text{ПФС}}$ — молекулярные массы ЦПТБ и ПФС, $[\text{ЦПТБ}]_0$ и $[\text{ПФС}]_0$ — их начальные концентрации, q — конверсия ПФС.

³⁾ M_n определена из соотношения интегральных интенсивностей сигналов — СН-группы основной полимерной цепи при 2,35 и 2,80 м.д. и сигналов протонов фенильной группы ЦПТБ при 7,35 и 7,75 м.д.: $M_n = \frac{H_C M_{\text{ПФС}}}{5H_F}$, где H_C и H_F — ин-

тегральные интенсивности сигналов — СН-группы основной полимерной цепи ППФС и сигналов протонов фенильной группы ЦПТБ, $M_{\text{ПФС}}$ — молекулярная масса ПФС. При этом предполагали, что все полимерные цепи содержат концевые фенильные группы ОПЦ-агента.

⁴⁾ Условия эксперимента: прибор — Agilent 1200 с рефрактометрическим детектором, колонка — PLmixC, элюент — ТГФ, температура 25°C и скорость 1,0 мл/мин. Калибровка выполнена по полистирольным стандартам.

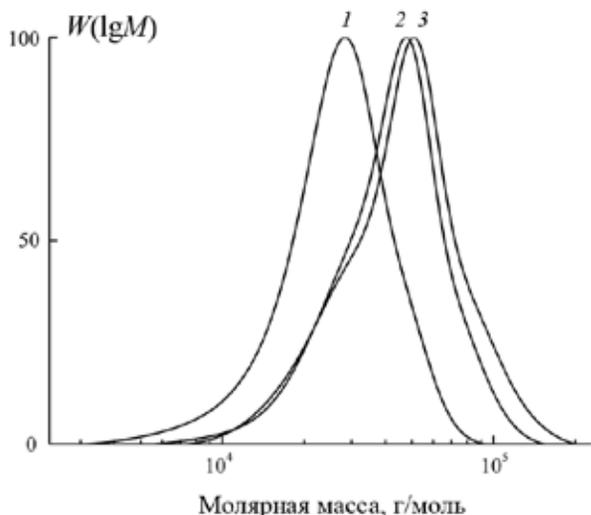


Рис. 2. Сравнение кривых ММР ПГЭМА ($M_n = 23,5 \cdot 10^3$, $M_w/M_n = 1,23$) (1) и продуктов полимеризации ПФС в присутствии ПГЭМА: С1 ($M_n = 36,6 \cdot 10^3$, $M_w/M_n = 1,30$) (2) и С2 ($M_n = 39,3 \cdot 10^3$, $M_w/M_n = 1,26$) (3).

ПГЭМА-ОПЦ-агента с концевой дитиобензотной группой и ДАК ($[ДАК] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) при постоянном мольном соотношении $[ПГЭМА] / [ДАК] = 4$ в ДМФА при 60°C (табл. 2). На рис. 2 представлены кривые ММР исходного ПГЭМА-ОПЦ-агента и ДС, состав которых по данным элементного анализа (ЭА) близок к эквимолекулярному. Кривые ММР для ДС являются унимодальными и сдвигаются в сторону

более высоких молекулярных масс. Экспериментальные значения M_n (ЭА) близки к теоретическим величинам. Расхождение значений M_n (ГПХ) и M_n (ЭА) обусловлено тем, что ГПХ не является абсолютным методом и полученные относительные ММ отражают гидродинамические размеры макромолекул, зависящие от их конформации. Полидисперсность полученных ДС $M_w/M_n \leq 1,30$ характерна для ОПЦ-полимеризации.

Поскольку синтезированные ДС состоят из полимерных блоков разной природы: гидрофобного ППФС-блока и гидрофильного ПГЭМА-блока, то в растворах и расплавах они могут самоорганизоваться в микрофазы нанометрового размера. Морфологию плёнок толщиной 700 мкм из ДС, содержащих 52 и 54 мол.% звеньев ПФС, полученных нанесением из 5 мас.%-ных растворов сополимеров в ДМФА на гидрофобизированную подложку с последующим отжигом в вакууме, исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Плёнки имеют практически одинаковую морфологию: на ПЭМ-изображениях видны домены, имеющие близкую к сферической форму с диаметром сфер от 24 до 40 нм. На рис. 3 показано ПЭМ-изображение плёнки из С2.

Следует отметить, что морфология со сферическими доменами нетипична для плёнок из эквимолекулярных ДС и для выявления причин возникновения такой структуры необходимы

Таблица 2. Условия полимеризации ПФС и ММ характеристики ДС

Образец	Время, ч	q , % ¹⁾	$M_n \cdot 10^{-3}$			$\frac{M_w}{M_n}$ ³⁾	Состав ДС, мол. % ⁴⁾	
			Теор ²⁾	ГПХ ³⁾	ЭА ⁵⁾		ГЭМА	ПФС
С1 ПГЭМА ₁₈₀ ППФС ₁₉₅	24	28,6	51,2	36,6	61,3	1,30	48	52
С2 ПГЭМА ₁₈₀ ППФС ₂₁₁	28	33,2	55,7	39,3	64,4	1,26	46	54

¹⁾ q определяли гравиметрически.

²⁾ Теоретические значения M_n рассчитывали, полагая, что одна молекула ПГЭМА-ОПЦ-агента приводит к контролируемому росту одной макромолекулы ДС, по уравнению $M_n = M_{ПГЭМА} + \frac{q [ПФС]_0 M_{ПФС}}{[ПГЭМА]_0}$, где $M_{ПГЭМА}$ и $M_{ПФС}$ — молекулярные массы ПГЭМА и ПФС, $[ПГЭМА]_0$ и $[ПФС]_0$ — их начальные концентрации, q — конверсия ПФС.

³⁾ Условия эксперимента: прибор — Agilent 1200 с рефрактометрическим детектором, колонка — G-gel [12, 13], элюент — смесь ТГФ: 0,03 М LiBr в ДМФА (50 : 50 об.%), температура 30°C и скорость 0,5 мл/мин. Калибровка выполнена по полистирольным стандартам.

⁴⁾ Состав ДС определяли ЭА.

⁵⁾ M_n определяли, зная M_n ПГЭМА-ОПЦ-агента ($M_n = 23,5 \cdot 10^3$) и состав ДС, по уравнению $M_n = M_{ПГЭМА} + \frac{N_{ПФС}}{N_{ПФС} + N_{ГЭМА}} \cdot M_{ПФС}$, где $M_{ПГЭМА}$ и $M_{ПФС}$ — молекулярные массы ПГЭМА и ПФС, $N_{ПФС}$ и $N_{ГЭМА}$ — число звеньев ПФС и ГЭМА в ДС.

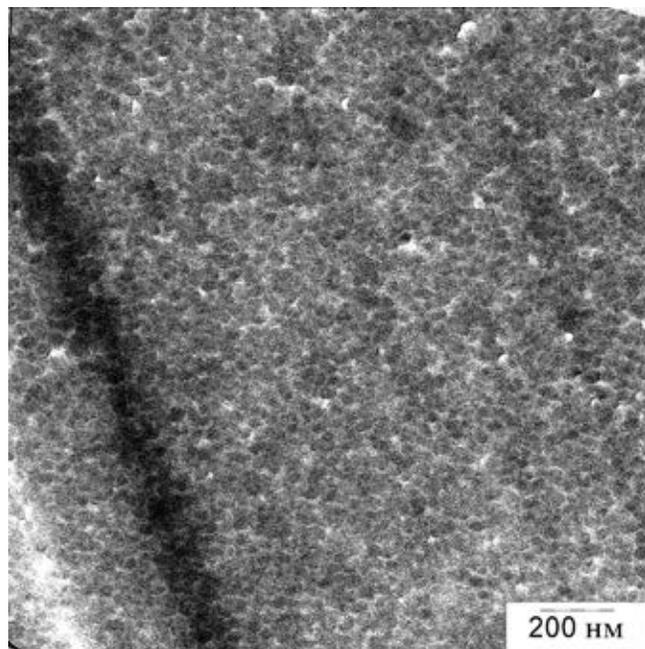


Рис. 3. ПЭМ-изображения плёнки из С2. Фазе ППФС соответствуют более тёмные участки, а фазе ПГЭМА — более светлые области.

дополнительные исследования. Можно предположить, что определяющую роль в этом явлении играет образование водородных связей между гидроксильными и карбонильными группами ($\text{OH} \cdots \text{OH}$ и $\text{C}=\text{O} \cdots \text{HO}$) [9, 10] в микрофазе, сформированной ПГЭМА-блоками. Существование водородных связей между двумя гидроксильными группами ($\text{OH} \cdots \text{OH}$) и между гидроксильной и карбонильной группами ($\text{C}=\text{O} \cdots \text{HO}$) ПГЭМА-блоков ДС подтверждают данные ИК-спектроскопии (рис. 4). На рис. 4 показаны фрагменты ИК-спектров ПГЭМА и С2 в области валентных колебаний HO -связь и $\text{O}=\text{C}$ -групп. Две перекрывающиеся полосы при 1730 и 1704 cm^{-1} относятся к валентным колебаниям свободных $\text{C}=\text{O}$ -групп (не связанных водородными связями) и $\text{C}=\text{O}$ -групп, связанных водородными связями с OH -группами ($\text{C}=\text{O} \cdots \text{HO}$), соответственно [9, 10]. Широкая полоса валентных колебаний OH -групп наблюдается в интервале от 3536 до 3325 cm^{-1} как для ПГЭМА, так и для С2 и характеризует валентные колебания OH -групп, связанные водородными связями с карбонильной группой (3536 cm^{-1}), обертоном валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ (3432 cm^{-1}) и агрегаты OH -групп ($\cdots \text{HO} \cdots \text{HO} \cdots \text{HO} \cdots$) (3325 cm^{-1}).

Репеллентные свойства образцов нейлоновой ткани, обработанной ППФС, ПГЭМА и С2, приготовленных по методике, описанной в [7, 8], оценивали по статическому краевому углу

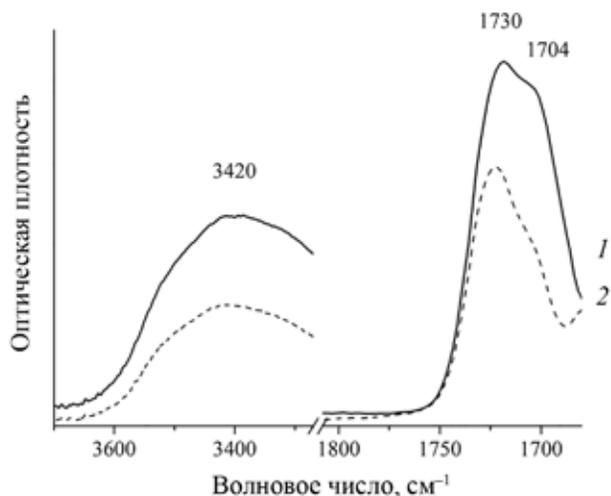


Рис. 4. Фрагмент ИК-спектров ПГЭМА (1) и С2 (2) в области валентных колебаний $\text{O}=\text{C}$ -групп и OH -групп.

смачивания водой ($\theta^{\text{H}_2\text{O}}$) и диодметаном ($\theta^{\text{CH}_2\text{I}_2}$) на приборе Kruss DSA 25. Образцы необработанной ткани и ткани с покрытием из ПГЭМА прекрасно впитывают воду и ДИ за счёт капиллярных эффектов. После нанесения ППФС и С2 образцы становятся гидрофобными, причем величина $\theta^{\text{H}_2\text{O}}$ ткани, обработанной С2, составляет $120^\circ \pm 6^\circ$, что почти на 20° выше, чем $\theta^{\text{H}_2\text{O}}$ для ткани, пропитанной ППФС ($\theta^{\text{H}_2\text{O}} = 102^\circ \pm 2^\circ$), несмотря на то, что ДС содержит 50 мол.% звеньев гидрофильного ГЭМА. Статические контактные углы смачивания ДИ (объём капли 1,5 мкл) для ткани, обработанной ППФС и С2, составляют $80^\circ \pm 2^\circ$ и $93^\circ \pm 2^\circ$ соответственно. Значения удельной свободной поверхностной энергии γ , рассчитанные по уравнению Оуэнса–Вендта [11], составляют 18,1 и 11,9 мДж/м² для ППФС и С2 соответственно. Наблюдаемое улучшение энергетических характеристик поверхности плёнок из ДС по сравнению с соответствующими параметрами для плёнок из ППФС может быть связано как с индуцированной кривизной поверхности, так и с перпендикулярной ориентацией блоков ППФС к поверхности подложки в результате самоорганизации амфифильных ДС [5, 6].

Источник финансирования. Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 17–13–01359) в Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской Академии наук (ИНЭОС РАН). Строение полученных соединений изучено с использованием оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li X., Andruzzi I., Chiellini E., Galli G., Ober C.K., Hexemer A., Kramer E.J., Fischer D.A. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. P. 8078–8087.
2. Borkar S., Jankova K., Siesler H.W., Hvilsted S. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 788–794.
3. Das S., Kumar S., Samal S.K., Mohanty S., Nayak S. K. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. V. 57. № 8. P. 2727–2745.
4. Airoudj A., Gall F.B.-L., Roucoules V. // *J. Phys. Chem. C*. 2016. V. 120. № 51. P. 29 162–29 172.
5. Szczepanski C. R., Darmanin T., Guittard F. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. V. 8. № 5. P. 3063–3071.
6. Yamaguchi H., Kikuchi M., Kobayashi M., Ogawa H., Masunaga H., Sakata O., Takahara A. // *Macromolecules*. 2012. V. 45. P. 1509–1516.
7. Kondratenko M.S., Anisenko S.A., Elmanovich I.V., Stakhanov A.I., Gallyamov M.O., Khokhlov A.R. // *Polym. Sci. A*. 2018. V. 60. № 4. P. 451–458.
8. Zefirov V.V., Lubimtsev N.A., Stakhanov A.I., Elmanovich I.V., Kondratenko M.S., Lokshin B.V., Gallyamov M.O., Khokhlov A.R. // *J. Supercrit. Fluids*. 2018. V. 133. № 1. P. 30–37.
9. Morita S., Kitagawa K., Ozaki Y. // *Vib. Spectrosc.* 2009. V. 51. P. 28–33.
10. Morita S. // *Frontiers in Chem.* 2014. V. 2. P. 1–5.
11. Owens D.K., Wendt R.C. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1969. V. 13. P. 1741–1747.
12. Tennikova T.B., Horak D., Svec F., Kolar J., Coupek J., Trushin A., Maltzev V.G., Belenki B.G. // *J. Chromatogr. A*. 1988. V. 435. P. 357–362.
13. Фоменков А.И., Благодатских И.В., Пономарев Ив.И., Волкова Ю.А., Пономарев И.И., Хохлов А.Р. // *Высокомолекуляр. соединения. Б*. 2009. Т. 51. № 5. С. 874–882.

SYNTHESIS AND SELF-ASSEMBLING AMPHIPHILIC DIBLOCK-COPOLYMERS OF (2,3,4,5,6)-PENTAFLUOROSTYRENE

**K. E. Chekurov, A. I. Barabanova, I. V. Blagodatskikh, B. V. Lokshin,
A. S. Peregudov, S. S. Abramchuk, Academician of the RAS A. R. Khokhlov**

Received October 3, 2018

Amphiphilic diblock-copolymers (DC) of (2,3,4,5,6)-pentafluorostyrene and 2-hydroxyethyl methacrylate were prepared for the first time by two-step reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. The morphology of films of diblock-copolymers that have a composition close to equimolar was studied by transmission electron microscopy. The observed microphase separation and formation of spherical nanodomains is not typical for equimolar diblock-copolymers and seems to result from hydrogen bonding between the hydroxyl and carbonyl groups (OH \cdots OH and C=O \cdots HO) in poly(2-hydroxyethyl methacrylate) blocks. Obviously, it is the ability of diblock-copolymers to self-organization is the cause of formation of fabric coatings with low surface energy ($\gamma = 11.9 \text{ mJ/m}^2$) and relatively large water contact angles ($\theta^{\text{H}_2\text{O}} = 120 \pm 6^\circ$) and diiodomethane ($\theta^{\text{CH}_2\text{I}_2} = 93 \pm 2^\circ$).

Keywords: controlled radical polymerization, 2,3,4,5,6-pentafluorostyrene, diblock-copolymers.