

СИНТЕЗ И РЕПЕЛЛЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ФТОРИРОВАННЫХ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

© 2019 г. К.Е. Чекуров, А.И. Барабанова, И.В. Благодатских,
Перегудов А.С., А.Р. Хохлов

*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской
академии наук, 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, д. 28*

Аннотация: Исследована радикальная полимеризация 2,3,4,5,6-пентафторстирола (ПФС) и 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) в присутствии агента передачи цепи - 4-циано-4-(тиобензоилтио)пентановой кислоты. Показано, что полимеризация ПФС протекает по механизму радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации. Механизм полимеризации ГЭМА, которая, хотя, и протекает с образованием узкодисперсных полимеров со среднечисловой молекулярной массой M_n , линейно увеличивающейся с конверсией ГЭМА, является более сложным. Найдены условия получения амфифильных диблок-сополимеров (ДС), не содержащих побочных продуктов неконтролируемой радикальной полимеризации. Выполнено сравнительное исследование краевых углов смачивания водой (θ^{H_2O}) и диодметаном ($\theta^{CH_2I_2}$) образцов нейлоновой ткани, обработанной гомополимером ПФС и ДС, содержащим 37 мол. % ПФС-звеньев. Показано, что нейлоновая ткань, обработанная ДС, имеет более высокие $\theta^{H_2O} = 125 \pm 3^\circ$ и $\theta^{CH_2I_2} = 101 \pm 5^\circ$, чем пленки из ППФС ($\theta^{H_2O} = 102 \pm 2^\circ$ и $\theta^{CH_2I_2} = 74 \pm 1^\circ$)

Ключевые слова: 2,3,4,5,6-пентафторстирол, амфифильные диблок-сополимеры, репеллентные свойства

Введение

Для создания омнифобных покрытий обычно используют соединения, содержащие длинноцепные фторированные алкильные фрагменты с концевыми группами $-CF_3$, которые способны к самоорганизации с плотной упаковкой групп $-CF_3$. Плотная упаковка обеспечивает низкие значения поверхностной энергии покрытий и придает им способность не смачиваться как полярными, так и неполярными жидкостями. Однако длинные фторированные фрагменты не разлагаются в природе, а деструкция покрытий сопровождается выделением токсичных и

биоаккумулятивных перфтороктансульфоновой и перфтороктановой кислот. В связи с этим, актуальной задачей является создание омнифобных покрытий без использования соединений с длинноцепными фторированными алкильными фрагментами.

В настоящей работе мы предлагаем для создания омнифобных покрытий использовать амфифильные диблок-сополимеры (ДС), состоящие из фторсодержащего и гидроксилсодержащего полимерных блоков. Амфифильные ДС в результате микрофазного расслоения и эффективной самоорганизации способны создать на подложках плотную упаковку фторсодержащих полимерных блоков и придать покрытиям репеллентные свойства, а гидроксилсодержащие полимерные блоки обеспечат сшивание ДС с пористыми подложками [1-3].

Цель работы состоит в получении фторсодержащих ДС двухстадийной радикальной полимеризацией с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ-полимеризация) 2,3,4,5,6-пентафторстирола (ПФС) с 2-гидроксиэтилметакрилатом (ГЭМА) в присутствии агента передачи цепи (ОПЦ-агент) - 4-циано-4-(тиобензоилтио)пентановой кислоты (ЦБПК), и в исследовании репеллентных свойств покрытий из синтезированных полимеров.

Экспериментальная часть

В работе использовались мономеры ПФС (ПИМ-ИНВЕСТ, Россия) и ГЭМА (98% "ZL Chemical", Китай). ПФС и ГЭМА перед использованием перегоняли в вакууме ($P = 0.1$ мбар, $T = 63^\circ\text{C}$ и 105°C для ПФС и ГЭМА, соответственно). В качестве ОПЦ-агента использовали ЦБПК (> 97%, "Sigma-Aldrich", Германия) без предварительной очистки. Инициатор полимеризации – динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК) (98%, "Sigma-Aldrich", Германия), дважды перекристаллизовывали из метанола. В качестве сшивателя полимерных пленок с поверхностью нейлоновой ткани использовали гексаметилендиизоцианат (ДИ) (> 99%, "Sigma-Aldrich", Германия). Используемые растворители очищали в соответствии с общепринятыми методиками.

Поли-2,3,4,5,6-пентафторстирол (ППФС ОПЦ-агент) и поли-2-гидроксиэтилметакрилат (ПГЭМА ОПЦ-агент) синтезировали ОПЦ-полимеризацией соответствующих мономеров в ДМФА при 60°C в пробирках Шленка объемом 15-20 см³ в вакууме (остаточное давление 0.1

мбар) в присутствии ДАК и ЦБПК. ОПЦ-полимеризацию ПФС ($[\text{ПФС}] = 2.0$ моль/л) проводили при мольном соотношении $[\text{ЦБПК}] / [\text{ДАК}] = 1.9$ и концентрации инициатора $[\text{ДАК}] = 2.7 \times 10^{-3}$ моль/л. ПГЭМА ОПЦ-агенты синтезировали полимеризацией ГЭМА ($[\text{ГЭМА}] = 2$ моль/л) при $[\text{ЦБПК}] = 2 \times 10^{-2}$ моль/л и $[\text{ДАК}] = 8 \times 10^{-3}$ моль/л. Перед полимеризацией реакционную смесь освобождали от воздуха многократным повторением циклов замораживание-размораживание в вакууме, затем переносили пробирку Шленка в термостат, нагретый до 60°C . Образовавшиеся ППФС ОПЦ-агенты выделяли из реакционной смеси двукратным осаждением в избытке метанола, ПГЭМА ОПЦ-агенты осаждали в избытке хлороформа, 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.

ДС синтезировали ОПЦ полимеризацией ПФС в присутствии ПГЭМА ОПЦ-агента. ОПЦ полимеризацию ПФС ($[\text{ПФС}] = 2$ моль/л) проводили при 60°C в ДМФА под действием термического распада ДАК ($[\text{ДАК}] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л) при $[\text{ПГЭМА}] / [\text{ДАК}] = 2$ и 5. По окончании реакции продукт осаждали 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.

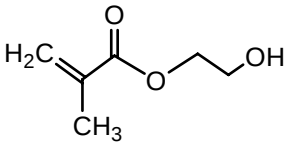
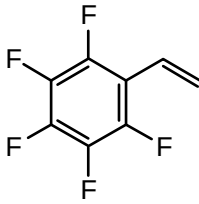
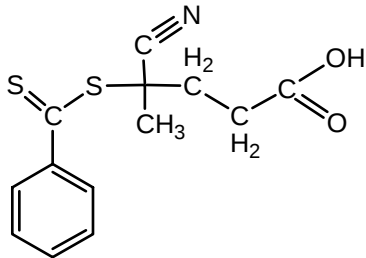
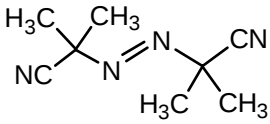
Молекулярно-массовые (ММ) характеристики (M_n , M_w и M_w/M_n) ППФС, ПГЭМА и ДС определяли с помощью гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на жидкостном хроматографе Agilent 1200, снабженном рефрактометрическим детектором в режиме ГПХ и системой съема и обработки данных ChemStation 1200 (Agilent). Для 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 [4, 5]) при температуре 30°C 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 полиОПЦ-агентом использовали смесь ТГФ : 0.03 М LiBr в ДМФА (50 : 50 об.%). Калибровку прибора проводили по полистирольным стандартам Waters и Merk.

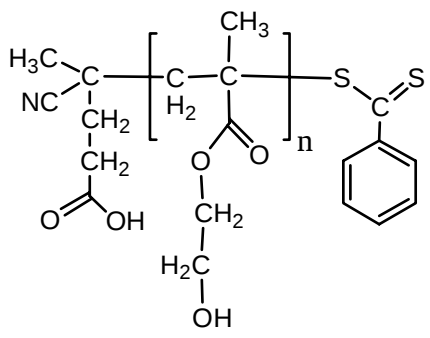
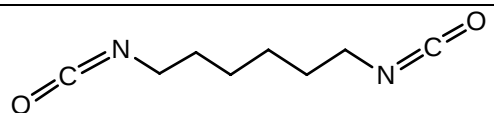
Спектры ПМР регистрировали на спектрометре Avance™ 600 фирмы Bruker (Германия), рабочая частота по протонам 600.22 МГц. Химические сдвиги определены относительно остаточного сигнала CHCl_3 в дейтерорастворителе (7.28 м.д) и пересчитаны к ТМС. Точность определения химических сдвигов не хуже 0.001 м.д..

Пленки из ППФС и ПГЭМА готовили погружением образцов нейлоновой ткани (1.5 см × 1.5 см) в растворы ППФС в ТГФ или ПГЭМА в ДМФА (объем раствора 2 мл, концентрация полимера 50 мг/мл) на 3 ч с последующей сушкой при комнатной температуре в течение 6 ч и отжигом в вакуумном шкафу (ЛабТех, Россия, $P=6 \cdot 10^{-2}$ Па) при 110°C в течение 1 ч.

Пленки из ДС наносили на нейлоновую ткань в присутствии ДЦ. Концентрацию ДЦ рассчитывали, полагая, что ОН-группа каждого ГЭМА-звена ПГЭМА-блока связывается с поверхностью ткани. Пленки готовили по методике, описанной в [1]. Образцы нейлоновой ткани (1.5 см × 1.5 см) погружали в 2 мл раствора ДС в ДМФА с ДЦ ($[\text{ДС}] = 50$ мг/мл, $[\text{ДЦ}] = 45$ мг/мл) на 3 ч, затем сушили при комнатной температуре в течение 6 ч и отжигали в вакуумном шкафу (ЛабТех, Россия, $P_{\text{отж}}=6 \cdot 10^{-2}$ Па)) при 110°C в течение 1 часа.

Химические формулы использованных соединений показаны ниже.

Мономеры	ГЭМА	
	ПФС	
ОПЦ-агент	ЦБПК	
Инициатор	ДАК	

ПолиОПЦ-агент	ПГЭМА ОПЦ-агент	
Сшиватель	ДЦ	

Химические формулы мономеров, ОПЦ-агента, полиОПЦ-агента и инициатора для синтеза ДС, и сшивателя для приготовления полимерных покрытий на тканях

Репеллентные свойства пленок на поверхности нейлоновой ткани определяли по статическому краевому углу смачивания водой ($\theta^{\text{H}_2\text{O}}$) и диодметаном ($\theta^{\text{CH}_2\text{I}_2}$) методом сидящей капли на приборе Kruss DSA25 (Германия), точность 1° .

Результаты и их обсуждение

ОПЦ полимеризация ПФС в присутствии ЦБПК

Работ по ОПЦ-полимеризации ПФС немного [1,6,7]. Ранее было показано, что полимеризация ПФС по механизму ОПЦ-полимеризации протекает в присутствии 2-циано-2-пропил-дитиобензоата (ЦПТБ) [1] и додецилтретиокарбоната изомасляной кислоты (ДДКИК) [6,7]. Поскольку контролируемый характер ОПЦ полимеризации определяется в значительной степени природой ОПЦ-агента, то поиск наиболее эффективных ОПЦ-агентов постоянно продолжается. В настоящей работе впервые исследована полимеризация ПФС в присутствии ЦБПК и ДАК в ДМФА. Условия полимеризации и ММ характеристики синтезированных ППФС показаны в Табл. 1.

На Рис.1 показаны спектры ПМР для ППФС, синтезированных радикальной полимеризацией (Рис. 1, 1) и ОПЦ полимеризацией (Рис. 1, 2), а также ЦБПК (Рис. 1, 3). Сигналы при 2.05, 2.35 и 2.8 м.д. относятся к протонам -CH- и -CH₂-групп основной полимерной цепи в ППФС (Рис. 1, 1

и 2). В спектре ПМР ОПЦ-агента наблюдаются сигналы протонов фенильной группы, проявляющиеся 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 ПМР ППФС, синтезированного ОПЦ полимеризацией, появляются уширенные сигналы фенильных протонов стабилизирующей группы ЦБПК. На вставке показан увеличенный фрагмент спектра с сигналом орто-протонов при 7.96 м.д., отсутствующем в спектре ПМР ППФС, синтезированного свободно радикальной полимеризацией. Мультиплеты в области 2.82 – 2.43 м.д. относящиеся к четырем метильным протонам $-\text{CH}_2$, и синглет при 1.97 м.д. характеризующий три протона $-\text{CH}_3$ уходящей группы ОПЦ-агента, в спектре ПМР ППФС (Рис. 1, 2), перекрываются сигналом $-\text{CH}_2$ -групп основной полимерной цепи в ППФС и поэтому отдельно не обнаруживаются.

Из соотношения интегральных интенсивностей сигналов протонов группы $-\text{CH}-$ основной полимерной цепи при 2.35 и 2.8 м.д. и сигналов орто-протонов фенильной группы полимерного ОПЦ-агента при 7.96 м.д. в спектрах ПМР ППФС (Рис. 1, 2), синтезированных ОПЦ-полимеризацией, определяли величину M_n по уравнению (1)

(1)

$$M_n = \frac{H_C M_{\text{ПФС}}}{2H_F}$$

где H_C и H_F – интегральные интенсивности сигналов $-\text{CH}-$ группы основной полимерной цепи ППФС и сигналов орто-протонов фенильной группы ОПЦ-агента, $M_{\text{ПФС}}$ – молекулярная масса ПФС. При этом предполагали, что все полимерные цепи содержат концевые фенильные группы ЦБПК.

На Рис. 2 приведены кривые ММР для ППФС, полученных полимеризацией ПФС под действием термического распада ДАК в присутствии ЦБПК при 60°C в течение разных периодов времени. Для всех ППФС кривые ММР являются симметричными и унимодальными и с ростом конверсии сдвигаются в сторону более высоких молекулярных масс. Из Табл.1 видно, что значения $M_n(\text{ПМР})$ и $M_n(\text{ГПХ})$ удовлетворительно согласуются между собой, хотя $M_n(\text{ГПХ})$ не являются абсолютными величинами, но рассчитываются относительно полистирола.

Зависимости теоретических и экспериментальных M_n синтезированных ППФС от конверсии мономера представлены в Табл. 1 и

на Рис. 3. Теоретические значения $M_n(\text{теор})$ рассчитывали, полагая, что одна молекула ЦБПК приводит к росту одной полимерной цепи, по уравнению (2):

(2)

$$M_n(\text{теор}) = M_{\text{ЦБПК}} + \frac{q[\text{ПФС}]_0 M_{\text{ПФС}}}{[\text{ЦБПК}]_0}$$

где $M_{\text{ЦБПК}}$ и $M_{\text{ПФС}}$ – молекулярные массы ОПЦ-агента и ПФС, $[\text{ЦБПК}]_0$ и $[\text{ПФС}]_0$ – их начальные концентрации, q – конверсия ПФС.

Видно, что экспериментальные значения $M_n(\text{ГПХ})$ ППФС близки к теоретическим величинам $M_n(\text{теор})$ и линейно увеличиваются с конверсией. Более высокие экспериментальные значения $M_n(\text{ПМР})$ при $q < 20\%$ по сравнению как с $M_n(\text{теор})$, так и с $M_n(\text{ГПХ})$ обусловлены, скорее всего, неполным расходуванием ОПЦ-агента. Коэффициенты полидисперсности всех ППФС значительно ниже, чем в классической радикальной полимеризации, и уменьшаются с конверсией мономера от 1.42 до 1.19 (Табл. 1). Наблюдаемое изменение M_n и M_w/M_n указывает на псевдоживой характер реакции полимеризации ПФС в присутствии ЦБПК.

Таким образом, установлено, что полимеризация ПФС в присутствии ЦБПК протекает по механизму ОПЦ-полимеризации с образованием узкодисперсных полимеров с достаточно высокой молекулярной массой.

ОПЦ полимеризация ГЭМА в присутствии ЦБПК

Из литературных данных известно, что ГЭМА в присутствии ЦПТБ [1, 8], кумилдитиобензоата [9], 4-циано-4-(бутилсульфанилтиокарбонил)-сульфанилпентановой кислотой и этиленгликольди((1-бутил)сульфанилтиокарбонилсульфанил-4-цианопентаноата) полимеризуется по механизму псевдоживой полимеризации [10]. В настоящей работе мы впервые выполнили полимеризацию ГЭМА в присутствии ЦБПК. В Табл. 2 приведены условия синтеза и ММ характеристики ПГЭМА. На Рис. 4 представлены кривые ММР для ПГЭМА, синтезированных в течение разных периодов времени. Видно, что все кривые ММР являются унимодальными и с ростом конверсии ГЭМА смещаются в сторону более высоких масс. Линейный рост M_n от 21400 до 30700 и низкие значения коэффициента полидисперсности (1.25 – 1.20) указывают на псевдоживой характер полимеризации (Рис. 5), однако, наблюдаемое несоответствие $M_n(\text{теор})$ и $M_n(\text{ГПХ})$ (Табл. 2), указывает на то, что механизм реакции полимеризации, возможно, является более сложным.

Синтез ДС

ДС можно синтезировать полимеризацией ГЭМА в присутствии ППФС ОПЦ-агента или полимеризацией ПФС в присутствии ПГЭМА ОПЦ-агента. Проведенные нами эксперименты показали, что полимеризация ГЭМА, инициированная ДАК, ингибируется в присутствии ППФС ОПЦ-агента. Неспособность ППФС ОПЦ-агента реинициировать полимеризацию ГЭМА обусловлена, вероятно, устойчивостью ППФС интермедиатов к фрагментации [11]. Следует отметить, что амфифильные ДС ПФС с ГЭМА [1], с производными метакрилата, 4-гидроксистиролом и 4-винилпиридином [7], а также с глицидилметакрилатом [12], получали, начиная с гидрофильных блоков, а не с ППФС блоков.

Полимеризация ПФС в присутствии ПГЭМА ОПЦ-агента

Схема двухстадийного синтеза ДС полимеризацией ПФС в присутствии ПГЭМА-ОПЦ-агента с дитиобензоатной концевой группой показана ниже.

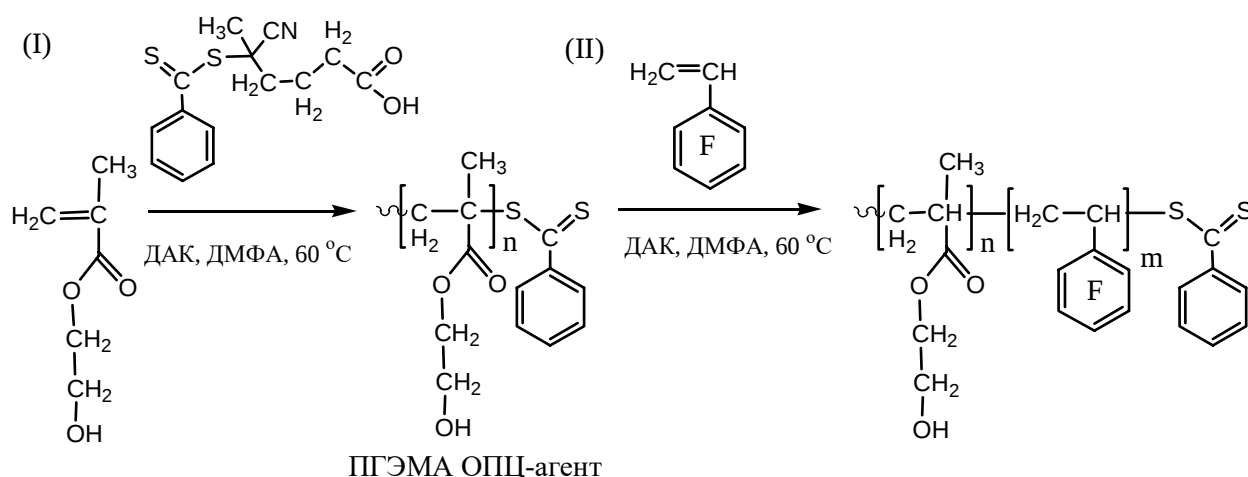


Схема синтеза ПГЭМА ОПЦ-агента (I) и ДС(II) ОПЦ полимеризацией

Условия получения ДС и их ММ характеристики собраны в Табл. 3.

Сравнение кривых ММР для ПГЭМА4 и продуктов полимеризации ПФС показано на Рис. 6. На кривых ММР продуктов полимеризации ПФС при $[\text{ПГЭМА4}] / [\text{ДАК}] = 2$ в течение 18 и 24 ч, можно видеть плечо (Рис. 6, кривые 3 и 4), появление которого может быть связано образованием ППФС в результате радикальной полимеризации, причем с ростом продолжительности реакции как основной пик, так и плечо кривых ММР сдвигаются в сторону более высоких молекулярных масс. Рассчитанные из этих кривых коэффициенты полидисперсности превышают значения,

характерные для ОПЦ-полимеризации. Кривая ММР ДСЗ, синтезированного при $[ПГЭМА4] / [ДАК] = 5$, является унимодальной, симметричной и смещается относительно исходного ПГЭМА4 в сторону более высоких молекулярных масс, что свидетельствует о протекании полимеризации ПФС по механизму ОПЦ полимеризации без формирования побочных продуктов радикальной полимеризации ПФС (Рис. 6, кривая 2). Из Табл. 3 следует, что ДСЗ характеризуется низким значением полидисперсности, характерным для продуктов псевдоживой полимеризации $M_w/M_n = 1.29$.

Исследование репеллентных свойств пленок из ППФС, ПГЭМА и ДСЗ

Репеллентные свойства образцов нейлоновой ткани, обработанной ППФС, ПГЭМА и ДСЗ, представлены в Табл. 4. Ткань, обработанная ПГЭМА, впитывает как воду, так и ДИ за счет капиллярных эффектов. После нанесения ППФС и ДСЗ образцы становятся гидрофобными (Рис. 7), причем величина $\theta_{H_2O}^H$ ткани, обработанной ДСЗ, составляет $125 \pm 3^\circ$, что на 23° выше, чем $\theta_{H_2O}^H$ для ткани, пропитанной ППФС ($\theta_{H_2O}^H = 102 \pm 2^\circ$), несмотря на то, что ДС содержит всего 37 мол. % гидрофобных звеньев ПФС. Статические контактные углы смачивания ДИ (объем капли 1.5 мкл) для ткани, обработанной ППФС и ДСЗ, составляют $80 \pm 2^\circ$ и $101 \pm 5^\circ$, соответственно. Наблюдаемое улучшение репеллентных свойств поверхности пленок из ДСЗ по сравнению с соответствующими параметрами для пленок из ППФС может быть связано как с индуцированной кривизной поверхности, так и с перпендикулярной ориентацией блоков ППФС к поверхности подложки и их плотной упаковкой в результате самоорганизации амфифильных ДС [1-3].

Заключение

Исследована полимеризация ПФС и ГЭМА в присутствии ЦБПК. Установлено, что полимеризация ПФС протекает по псевдоживому радикальному механизму. При полимеризации ГЭМА в присутствии ЦБПК с увеличением продолжительности реакции наблюдается линейный рост молекулярной массы узкодисперсных полимеров с $M_w/M_n = 1.20 - 1.25$. Однако экспериментальные значения $M_n(ГПХ)$ существенно превышают теоретические величины, что говорит, вероятно, о более сложном механизме реакции. При полимеризации ПФС в присутствии

ПГЭМА ОПЦ-агента при $[ПГЭМА4] / [ДАК] = 2$ образуются продукты, содержащие как ДС, так и незначительное количество побочного продукта ППФС, образующегося в результате неконтролируемой радикальной полимеризации ПФС. Если увеличить содержание ПГЭМА4 до $[ПГЭМА4] / [ДАК] = 5$, образуется только ДС. Пленки из синтезированного ДС с содержанием ПФС-звеньев менее 40%, химически связанные с поверхностью нейлоновой ткани, придают ей репеллентные свойства как к воде, так и к дийодметану, превосходящие свойства пленок из ППФС.

Исследование выполнено за счет 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.

Таблица 1. Условия полимеризации ПФС и ММ характеристики ППФС

№№	Время, ч	q, %	$M_n \times 10^{-3}$			M_w/M_n
			теор	ПМР	ГПХ	
ППФС1	10	14.5	10	24	15.5	1.42
ППФС2	14	20	13.7	26.5	17.0	1.28
ППФС3	18	35	23.7	35	30.5	1.20
ППФС4	24	44	29.7	36.9	33.0	1.19

*[ЦБПК] / [ДАК]=1.9; [ПФС]= 2 моль/л; [ДАК] = 2.7×10^{-3} моль/л; 60 °С; ДМФА

Таблица 2. Условия полимеризации ГЭМА и ММ характеристики ПГЭМА

№№	Время, ч	q, %	$M_n \times 10^{-3}$		M_w/M_n
			теор	ГПХ	
ПГЭМА1	6	47	6.4	21.4	1.25
ПГЭМА2	8	62	8.4	25.2	1.22
ПГЭМА	10	68	9.2	27.1	1.22
ПГЭМА4	18	93	12.4	30.7	1.20

*[ОПЦ] / [ДАК]=2.5; [ГЭМА]= 2 моль/л; [ДАК] = 8×10^{-3} моль/л; 60 °С; ДМФА

Таблица 3. Синтез ДС в присутствии ПГЭМА4

№№	[ПГЭМА4]/ [ДАК]	Время, ч	q, %	ГПХ		Состав ДС, мол. %	
				$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	ГЭМА	ПФС
ДС1	2	18	17	34.7	1.53	50	50
ДС2	2	24	27	61.6	1.40	35	65
ДС3	5	18	38	43.9	1.29	63	37

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

Таблица 4. Краевые углы поверхности покрытий из ППФС, ПГЭМА и ДСЗ на нейлоновой ткани

Образец	[ОН]/[ДЦ], моль/моль	Ткань	
		Вода	CH ₂ I ₂
ППФС	-	102±2	74±1
ПГЭМА	-	Впитывается	Впитывается
ДСЗ	236/1	125±3	101±5

Список литературы

1. Чекуров К.Е., Барабанова А.И., Благодатских И.В., Локшин Б.В., Перегудов А.С., Абрамчук С.С., Хохлов А.Р. // *Докл. АН.* **2019**, 484 (4) (в печати).
2. Szczepanski C.R., Darmanin T., Guittard F. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8 (5), 3063–3071.
3. Yamaguchi H., Kikuchi M., Kobayashi M., Ogawa H., Masunaga H., Sakata O., Takahara A. // *Macromolecules*, **2012**, 45, 1509-1516.
4. Tennikova T.B., Horak D., Svec F., Kolar J., Coupek J., Trushin A., Maltzev V.G., Belenki B.G. // *J. Chromatogr. .*, **1988**, 435, 357-362.
5. Фоменков А.И., Благодатских И.В., Пономарев Ив.И., Волкова Ю.А., Пономарев И.И., Хохлов А.Р.// *Высокомолекуляр. Соед. Б.*, **2009**, 51 (5), 874-882.
6. Ma J., Cheng C., Sun G., Wooley K.L. // *Macromolecules*, **2008**, 41 (23), 9080-9089.
7. Riedel M., Stadermann J., Komber H., Simon F., Voit B. // *Eur. Polym. J.*, **2011**, 47 (4), 675-684.
8. Sundhoro M., Park J., Jayawardana K.W., Chen X, Jayawardana H. S. N., Yan M. // *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 500, 1-8.
9. Kodama Y., Barsbay M., Güven O. // *Radiat. Phys. Chem.*, **2014**, 105, 31-38.
10. Radzevicius P., T. Krivorotova T., Makuska R. // *Eur. Polym. J.*, **2017**, 87, 69-83.
11. Gregory A., Stenzel M.H. // *Prog. Polym. Sci.*, **2012**, 37, 38-105.
12. Gudipati C.S., Tan M.B.H., Hussain H., Liu Y., He C., Davis T.P. // *Macromol. Rapid. Commun.*, **2008**, 29 (23), 1902-1907.

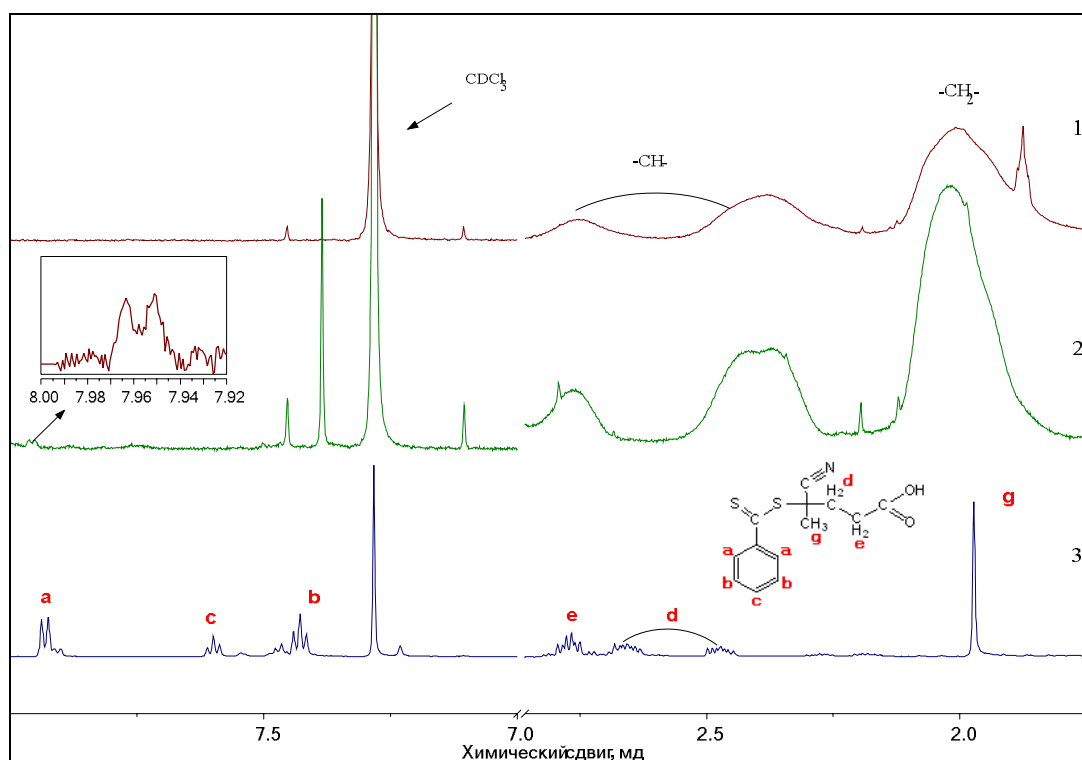


Рис. 1. Спектр ПМР ППФС, полученного радикальной (1) и ОПЦ-полимеризацией (2), и ЦБПК (3) в CDCl_3 .

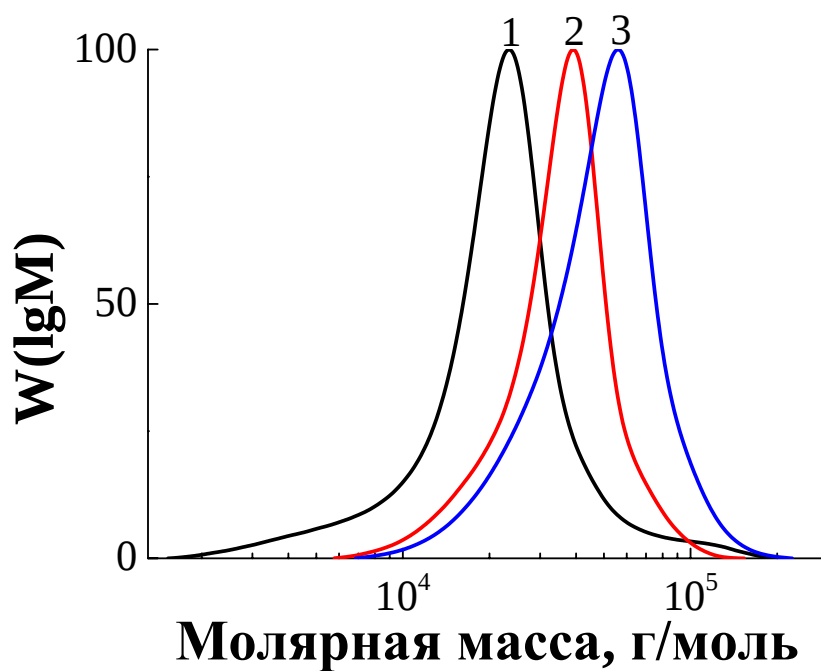


Рис. 2. Сравнение кривых ММР ППФС1, ППФС2, и ППФС3.

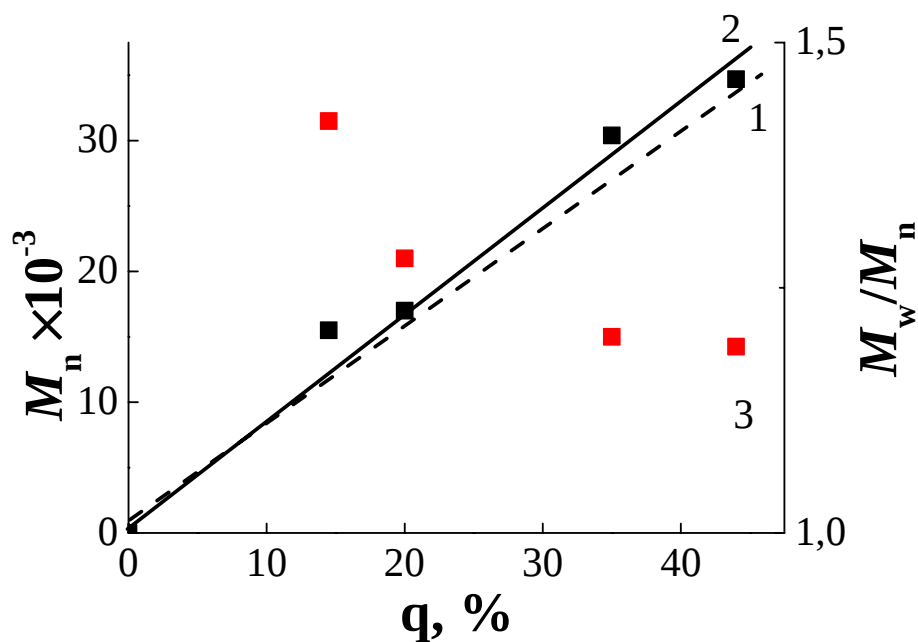


Рис. 3. Зависимости M_n (теор) (1), M_n (2) и M_w/M_n (3) от конверсии ПФС при полимеризации в ДМФА. [ПФС] = 2.0 моль/л, [ДАК] = 2.7×10^{-3} моль/л, [ЦБПК] = $5.8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, T=60°C.

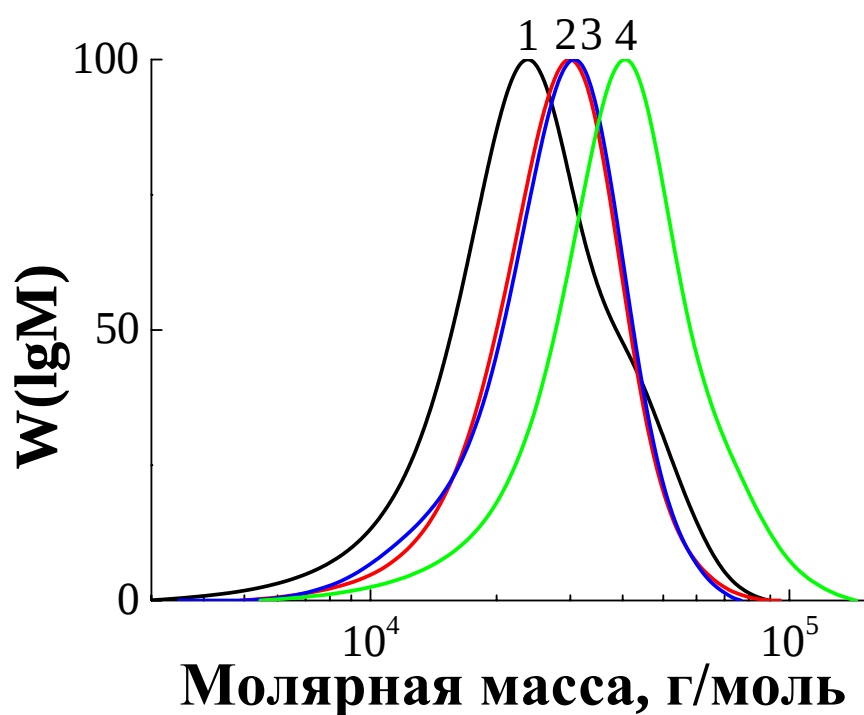


Рис. 4. Сравнение кривых ММР ПГЭМА1, ПГЭМА2, ПГЭМА3 и ПГЭМА4.

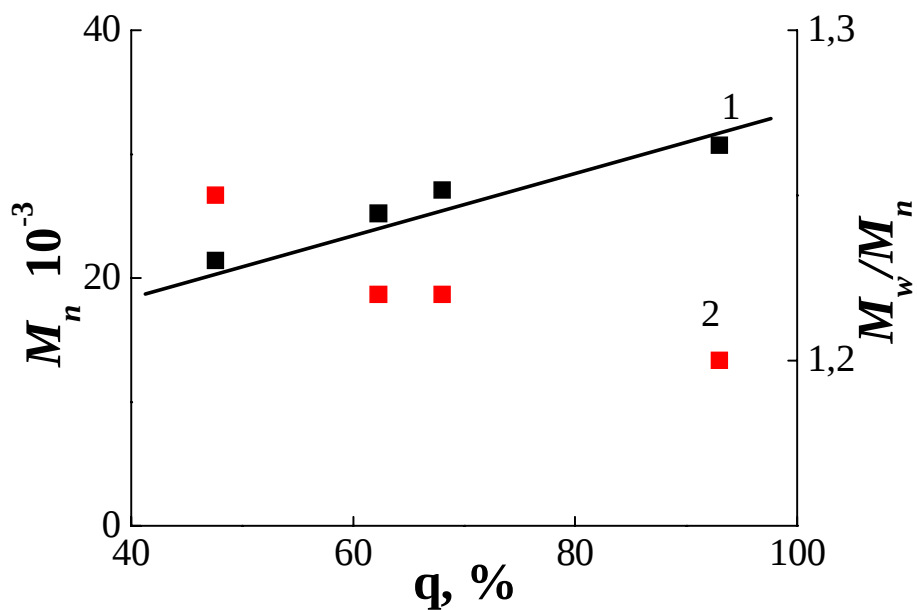


Рис. 5. Зависимости M_n (1) и M_w/M_n (2) от конверсии ГЭМА при полимеризации в ДМФА. $[ГЭМА] = 2.0$ моль/л, $[ДАК] = 8.0 \times 10^{-3}$ моль/л, $[ЦБПК] = 2.0 \times 10^{-2}$ моль/л, $T=60^\circ\text{C}$.

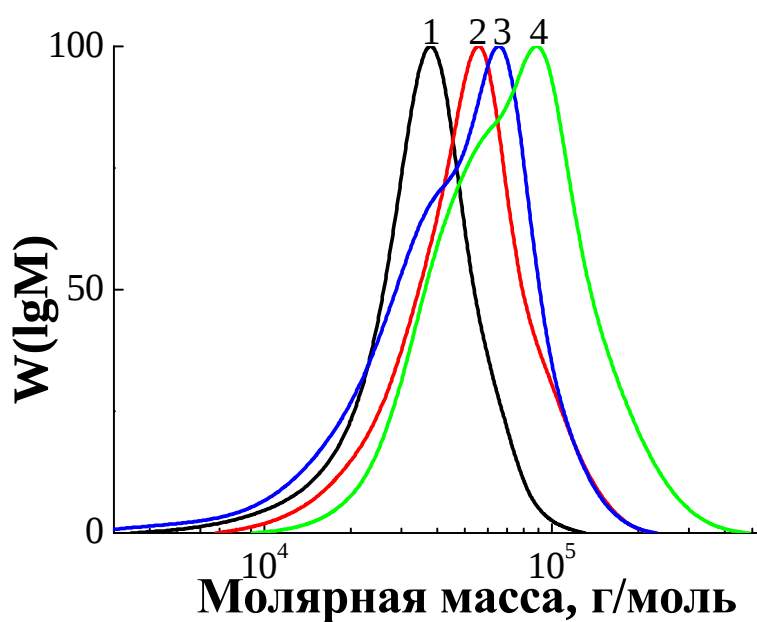
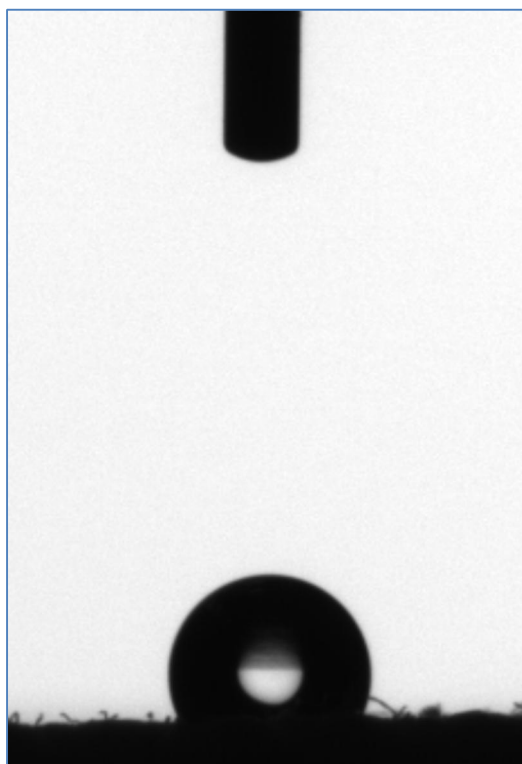
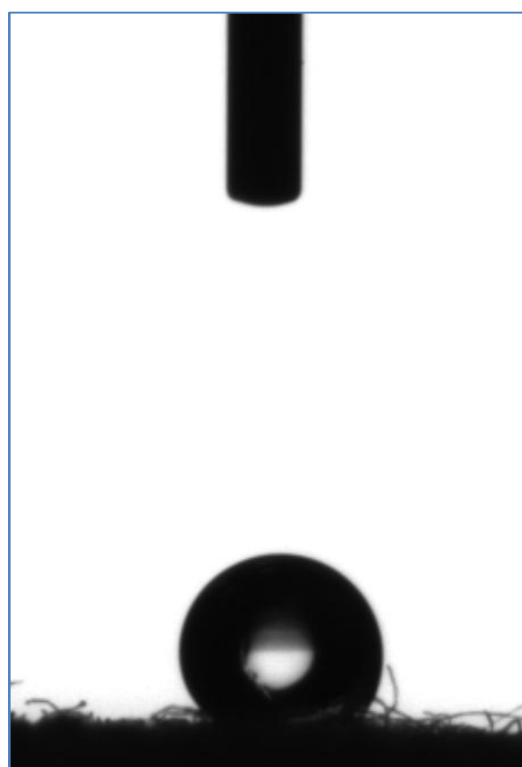


Рис. 6. Сравнение кривых ММР ПГЭМА4 (1) и продуктов полимеризации ПФС в присутствии ПГЭМА4: ДС3 (2), ДС1 (3) и ДС2 (4).



(a)



(б)

Рис. 7. Фотоизображение капли воды объемом 1.5мкл на поверхности пленки из ППФС (а) ДСЗ(б) на нейлоновой ткани.

Авторы:

Чекуров Кирилл Евгеньевич*. Адрес: 119991 г. Москва, ул. Вавилова, 28. Тел.: (499)135-65-02; (903)594-23-02. E-mail: kirillswim@rambler.ru

Барабанова Анна Ивановна. Адрес: 119991 г. Москва, ул. Вавилова, 28. Тел.: (499)135-65-02. E-mail: barabanova@polly.phys.msu.ru

Благодатских Инэса Васильевна. 119991 г. Москва, ул. Вавилова, 28. Тел.: (499)135-81-19; E-mail: blago@ineos.ac.ru

Перегудов Александр Сергеевич. 119991 г. Москва, ул. Вавилова, 28. Тел.: (499)135-92-81. E-mail: asp@ineos.ac.ru

Хохлов Алексей Ремович. 119991 г. Москва, ул. Вавилова, 28. Тел.: (499)135-79-10. E-mail: khokhlov@polly.phys.msu.ru

*Лицо, с которым редакция будет вести переговоры и переписку.