

УДК 541.11

НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ (МЕТ)АКРИЛАТОВ

Чекуров К.Е., Барабанова А.И.

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

e-mail: chekurov@polly.phys.msu.ru

Аннотация: В настоящем обзоре рассмотрены и проанализированы литературные данные о направленном синтезе (со)полимеров на основе фторсодержащих производных акрилатов и метакрилатов, опубликованные за последние два десятилетия.

Ключевые слова: ОПЦ-полимеризация, сополимеры, фторакрилаты, фторметакрилаты

Введение

Интерес к направленному синтезу фторсодержащих сополимеров обусловлен их уникальными свойствами, такими как высокая термическая и химическая стойкость, устойчивость к воздействию окружающей среды и к старению, низкие значения свободной поверхностной энергии, диэлектрической проницаемости, показателя преломления и др. [1]–[3]. Для получения фторсодержащих сополимеров чаще всего используют фторированные производные (мет)акрилатов благодаря их высокой реакционной способности в реакциях полимеризации, а также удобству и низкой стоимости их синтеза.

В последнее время направленный синтез фторированных (со)полимеров с требуемыми свойствами осуществляют методами радикальной полимеризации с обратимой дезактивацией (РПОД), такими как радикальная полимеризация с переносом атома (atom transfer radical polymerization, ATRP), радикальная полимеризация в условиях обратимого ингибирования в присутствии нитроксидов (nitroxide-mediated polymerization, NMP) и радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ-полимеризация) [4]–[6]. Из существующих методов РПОД полимеризация по механизму ОПЦ является наиболее простым и универсальным способом контролируемого синтеза полимеров, поскольку протекает в относительно мягких условиях и подходит для широкого круга мономеров.

В данном обзоре мы подробно рассмотрим работы об ОПЦ-полимеризации фторированных (мет)акрилатов.

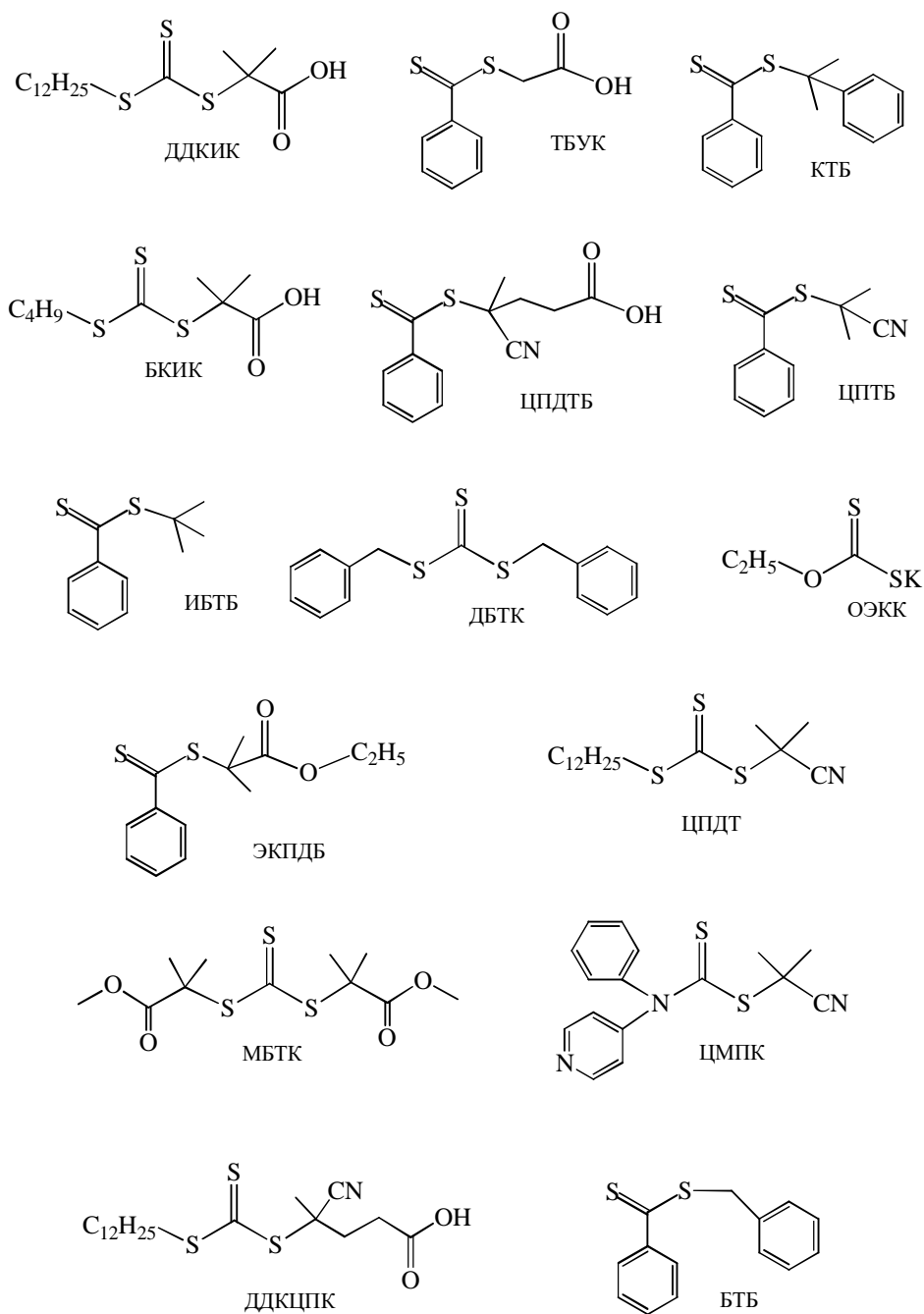


Схема 2. Примеры ОПЦ-агентов.

ОПЦ-полимеризация фторсодержащих акрилатов

Работы, посвященные ОПЦ-полимеризации фторированных акрилатов (Схема 3), появились лишь через 6 лет, после открытия ОПЦ-полимеризации в присутствии тио-соединений, и число этих работ до сих пор невелико [8]-[19].

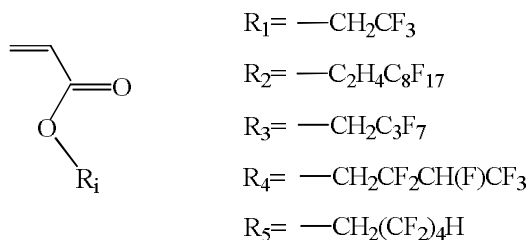


Схема 3. Примеры фторсодержащих акрилатов.

В 2004 г. Ма и сотр. выполнили детальное исследование ОПЦ-полимеризации перфтороктилэтилакрилата (ПФОЭА) в присутствии двух полиОПЦ-агентов на основе полиэтиленоксида (ПЭО) с концевыми группами от додецилтритиокарбоната изомаляной кислоты (ДДКИК) (ПЭО-ОПЦ 1) и от (тиобензоилтио) уксусной кислоты (ТБУК) (ПЭО-ОПЦ 2) (Схема 4) [8]. Полимеризацию проводили в трифтортолуоле (ТФТ) при 65°C с динитрилом азоизомаляной кислоты (ДАК) в качестве инициатора при мольном соотношении [ПФОЭА] / [ОПЦ-агент] / [ДАК] = 19.32 ммоль / 0.537 ммоль / 0.108 ммоль. В присутствии обоих полиОПЦ-агентов реакция протекала до высоких конверсий (70 и 97,8 % для ПЭО-ОПЦ 1 и ПЭО-ОПЦ 2, соответственно) без образования побочных продуктов неконтролируемой радикальной полимеризацией ПФОЭА. Авторы полагают, что полимеризация имеет «живой» характер, поскольку экспериментальные значения M_n , рассчитанные из состава синтезированных полимеров, не превышают 25кДа и хорошо согласуются с теоретическими величинами.

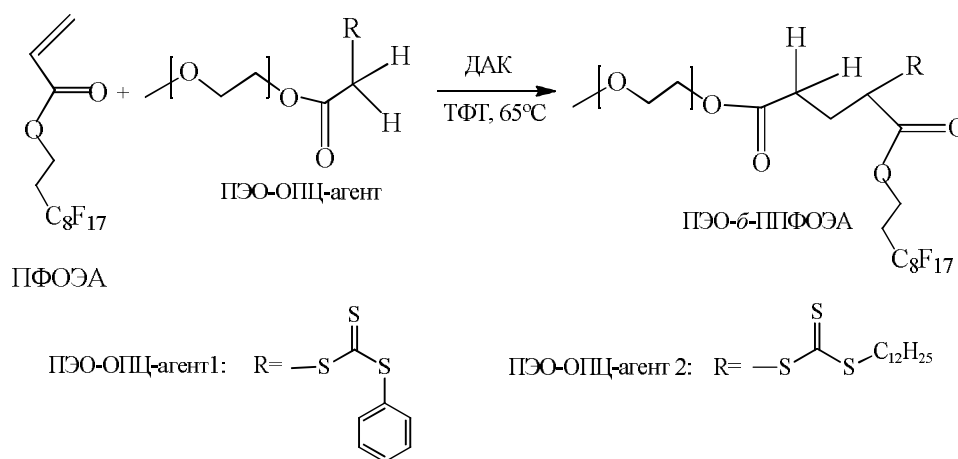


Схема 4. Синтез ДС (ПЭО-ППФОЭА) [8].

Григнанд и сотр. синтезировали амфифильные статистические сополимеры и диблок-сополимеры (ДС) ПФОЭА и 2-гидроксиэтилакрилата (ГЭА) [9]. Двухстадийный синтез ДС начинали с полимеризации ПФОЭА в ТФТ в присутствии ДДКИК. Сополимеры получали в смешанном растворителе ТФТ:ДМФА (1:1 по объему). Исследование кинетики полимеризации с помощью ЯМР-спектроскопии показало, что величины M_n линейно растут

с конверсией, что указывает, по мнению авторов, на контролируемый характер полимеризации.

Скрабания и сотр. [10] сообщили о получении линейных амфифильных триблок-сополимеров (ТС). В качестве ОПЦ-агента авторы использовали ПЭО-ОПЦ-агент с концевой бутилтретиокарбонатной группой. На первой стадии синтеза получали ДС полимеризацией бутилакрилата (БА) или 2-этилгексилакрилата (ЭГА) в присутствии ПЭО-ОПЦ-агента, а на второй стадии полимеризацией фторсодержащего ПФОЭА в присутствии диблок-сополимерного ОПЦ-агента получали ТС (Схема 5).

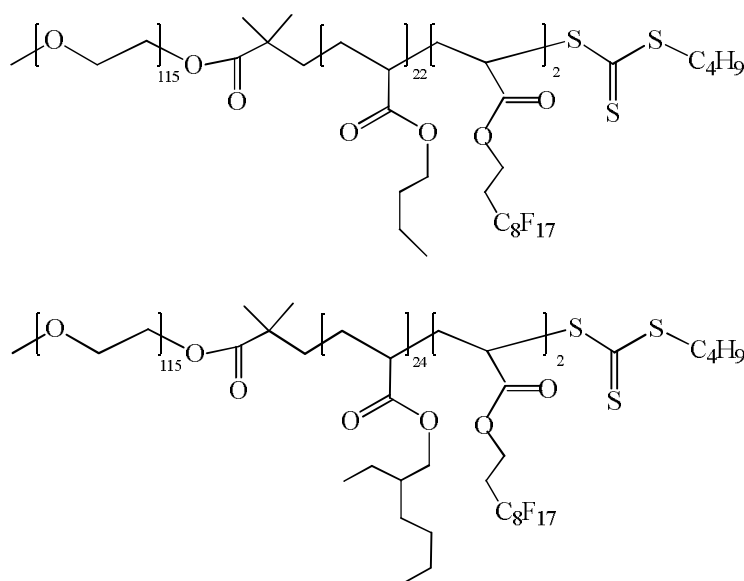


Схема 5. Синтез ТС на основе ПФОЭА [10].

В работе [11] амфифильные ДС 2,2,2-трифторэтилакрилата (ТФЭА) синтезировали ОПЦ-полимеризацией ТФЭА в присутствии ПЭО-ОПЦ-агента с концевой дитиобензоатной группой. Полученные ДС использовали в качестве наполнителя эпоксидной смолы для улучшения ее поверхностных свойств. Величины краевых углов (КУ) смачивания водой (ВКУ) и КУ смачивания этиленгликолем покрытий из композитного терморектопласта, содержащего 40 вес. % ДС, диспергированного в эпоксидную матрицу, составили: $\theta^{\text{H}_2\text{O}} = 101.2^\circ$ и $\theta^{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2} = 84.5^\circ$, соответственно, по сравнению с $\theta^{\text{H}_2\text{O}} = 74.3^\circ$ и $\theta^{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2} = 60.7^\circ$ для «ненаполненной» эпоксидной сетки. Введение ДС привело не только к увеличению КУ, но и к снижению величины свободной поверхностной энергии от 29.4 мДж/м² (для эпоксидной смолы) до 14.9 мДж/м² (для композита). Наблюдаемое улучшение поверхностных свойств авторы объяснили присутствием атомов фтора ([F] = 6.3 вес. % по данным ЭДС) на поверхности пленок из композитного терморектопласта, что связано, вероятно, с микрофазным разделением ДС в эпоксидной матрице. В другой своей работе [12] авторы также добились улучшения поверхностных свойств эпоксидной сетки ($\theta^{\text{H}_2\text{O}} = 102^\circ$ и

$\theta_{C_2H_6O_2} = 83^\circ$) и снижения энергетических характеристик ее поверхности до 16.4 мДж/м² введением в эпоксидную смолу ДС, полученного полимеризацией ТФЭА с другим сомономером – глицидилметакрилатом (ГМА) при использовании кумил дитиобензоата (КТБ) в качестве ОПЦ-агента (Схема 6).

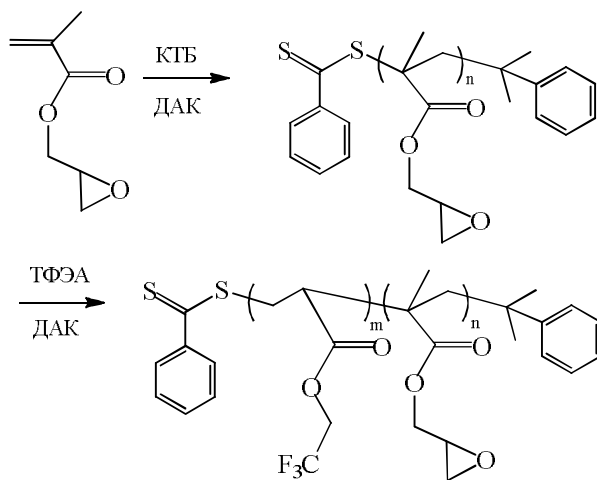


Схема 6. Синтез ДС (ПГМА-ПТФЭА) [12].

Ли с сотр. синтезировали амфифильные ТС, состоящие из полиэтиленгликоля (ПЭГ) и сополимерного блока, сополимеризацией метилакрилата (МА) и 4-азофенилметакрилата (АФМА), или 2,2,3,4,4,4-гексафтортбутилакрилата (ГкФБА) в присутствии ПЭГ-ОПЦ-агента с концевой додецилтретиокарбонатной группой [13] (Схема 7).

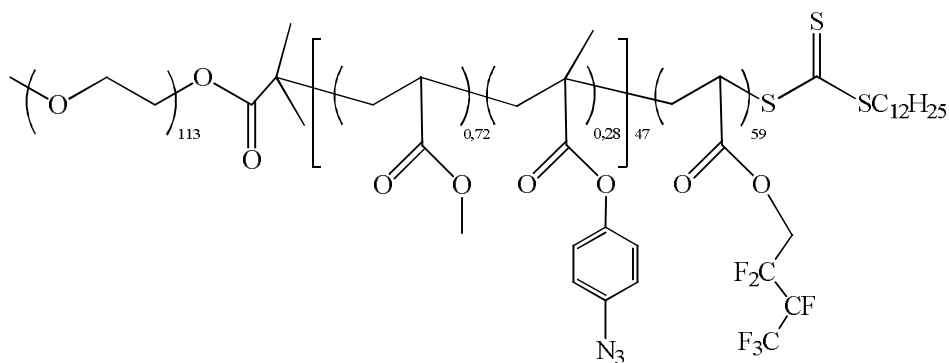


Схема 7. ТС (ПЭГ-(МА-со-АФМА)-ГкФБА) [13].

Нанесение полученных ТС на гидрофильную хлопковую ткань превращает ее в супергидрофобный материал с $\theta_{H_2O} = 155^\circ (> 150^\circ)$ и величиной гистерезиса краевого угла (ГКУ) ГКУ = 2° (ГКУ < 10°).

В серии работ Коири и сотр. [14]–[16] сообщается о детальном изучении ОПЦ-полимеризации 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутилакрилата (ГпФБА). В работе [14] синтез сополимеров бутилакрилата (БА) и ГпФБА проводили в присутствии низкомолекулярного

ОПЦ-агента - 4-циано-4-((тиобензоил)-сульфанил) пентановой кислоты (ЦПДТБ), в диоксане при 90°C. Среднечисловой молекулярный вес полученных узкодисперсных сополимеров ($M_w/M_n = 1.21 \div 1.26$) в зависимости от состава изменяется в диапазоне $M_n = 16 \div 21$ кДа. В работе [15] авторы сообщают о сополимеризации ГпФБА с другим сомономером метилметакрилатом (ММА) в присутствии 2-циан-2пропил-дितिобензоата (ЦПТБ) (Схема 8).

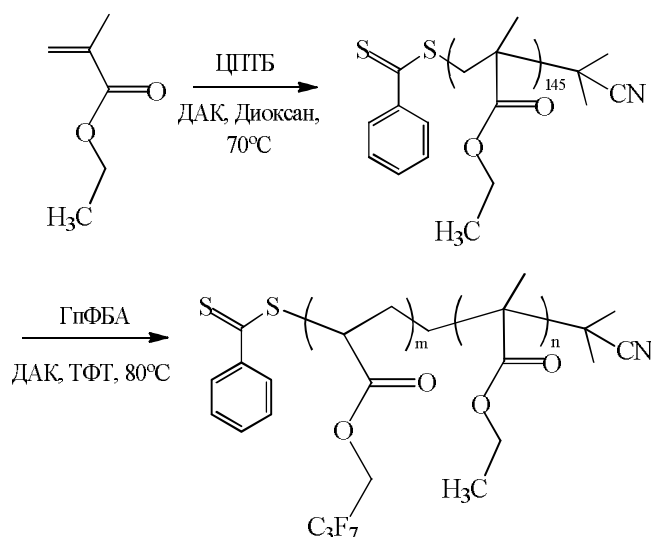


Схема 8. Синтез ДС (ММА-ГпФБА) [15].

Способность полученных сополимеров ММА-ГпФБА к самосборке исследована в смесях тетрагидрофурана и метилэтилкетона (ТГФ-МЕК) различного состава. Показано, что в смешанном растворителе ТГФ:МЕК = 3:2 сополимеры собираются в трубки ($\lambda \approx 250$ нм). Авторы полагают, что способность данных ДС образовывать трубки под воздействием внешних факторов можно использовать для создания самозалечивающихся покрытий. В работе [16] синтезировали амфифильные ДС метилового эфира поли(этиленгликоль)метакрилата (ПЭГМА) и ГпФБА так же в присутствии ЦПТБ в диоксане при 85°C.

В работе [17] описано получение ДС ОПЦ-полимеризацией 2-(диметиламин)этилметакрилата (ДМАЭМА) и ГкФБА с использованием КТБ в качестве низкомолекулярного ОПЦ-агента. Абсорбенты на основе высокопористого материала из синтезированных ДС превосходно абсорбируют масло из водных сред, сохраняя при этом высокие значения $\theta^{H_2O} = 140^\circ$, даже после трехчасового отжига при 200°C.

Изучение полимеризации ПФОЭА в присутствии стирола (СТ) провели Даи и сотр. [18]. Синтез ДС выполнили двухстадийной ОПЦ-полимеризацией. На первом этапе получили полистирол (ПСТ) в массе в присутствии дибензил тритиокарбоната (ДБТК), а на второй стадии в смеси растворителей ТГФ:ТФТ=1:1 по объему синтезировали ДС (Схема 9).

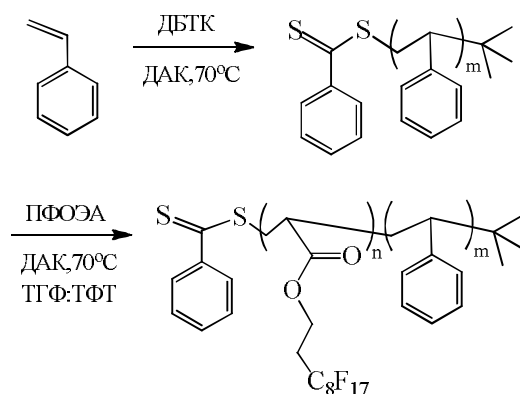


Схема 9. Синтез ДС (СТ-ПФОЭА) [18].

В недавно опубликованной работе Григорьевой и сотр. [19] рассматривается ОПЦ-полимеризация 2,2,3,3,4,4,5,5-октофторпентил акрилата (ОФПА) в присутствии низкомолекулярного ОПЦ-агента ДБТК в бензоле при 80°C, а также сополимеризация ОФПА с акриловой кислотой (АК) и трет-бутилакрилатом. Авторы впервые количественно охарактеризовали эффективность ДБТК в полимеризации фторакрилата. Критерием эффективности ОПЦ-агента является величина константы передачи цепи на ОПЦ-агент $S_{п}$. Условно принято считать, что эффективными ОПЦ-агентами являются те, для которых $S \gg 1$. В работе [19] величину $S_{п}$ определяли с помощью подхода, описанного в [20] и она составила $S_{п} = 14 (\gg 1)$. В найденных условиях получены блок-сополимеры с $M_n = 6.9 \div 95$ кДа и $M_w/M_n = 1.18 \div 2.85$ и статистические сополимеры с $M_n = 0.9 \div 63.2$ кДа и $M_w/M_n = 1.18 \div 5.76$. Исследование агрегационного поведения сополимеров на границе воздух/вода с помощью метода монослоя Лэнгмюра показало, что изменение кислотности субфазы может влиять на тип самоорганизации макромолекул в монослое из-за ионизации карбоксильных групп в АК. В щелочных условиях размер мицелл увеличивается по сравнению с нейтральными условиями и составляет 90-100 нм.

ОПЦ-полимеризация фторсодержащих метакрилатов

Наряду с фторированными акрилатами, метакрилаты (Схема 10) также довольно широко используются в направленном синтезе фторсодержащих блок-сополимеров методом ОПЦ-полимеризации [21]-[33].

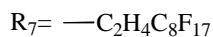
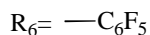
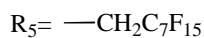
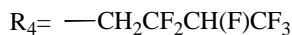
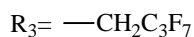
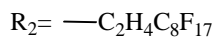
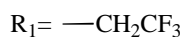
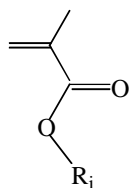


Схема 10. Примеры метакрилатных мономеров.

В работе [21], Эбергардт и сотр. провели ОПЦ-полимеризацию пентафторфенилметакрилата (ПФФМА) в присутствии двух ОПЦ-агентов: ЦПДТБ и КТБ. Реакцию проводили в диоксане в присутствии ДАК в качестве инициатора. Полученные гомополимеры характеризовались низкими значениями индекса полидисперсности ($M_w/M_n < 1.3$ для КТБ и < 1.15 для ЦПДТБ). В дальнейшем были получены амфилильные ДС полимеризацией ММА, N-акрилоилморфолина (N-АМ) и N,N-диэтилакриламида (ДЭАА). ДС, полученные сополимеризацией в присутствии ЦПДТБ, характеризуются более низкой полидисперсностью ($M_w/M_n < 1.30$, для ДС с $M_n = 50$ кДа), чем ДС, полученные в присутствии КТБ ($M_w/M_n < 1.40$) для ДС с более низкой $M_n = 20 \div 40$ кДа.

Градиентные, статистические и ДС трифторэтилметакрилата (ТФЭМА) и 2-метакрилоилоксиэтилфосфорилхолина (МФХ) синтезированы ОПЦ-полимеризацией с ЦПДТБ в качестве ОПЦ-агента [22]. Наличие гидрофильных и биосовместимых звеньев МФХ, имитирующих фосфолипиды, делает данные ДС перспективными для применения в биомедицине.

Еще одна статья, посвященная изучению поверхностных свойств покрытий на основе фторсодержащего амфифильного ТС, выполнена Гуан и сотр. [23]. Авторы синтезировали сополимеры на основе полидиметилсилоксана, 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутилметакрилата и полистирола (ПДМС-ГпФБМА-ПС). Реакция протекала в толуоле при 60°C , а в качестве ОПЦ-агента использовался О-этилксантан калия (ОЭКК) (RAFT/MADIX процесс). Из растворов полученных сополимеров в ТГФ отливали пленки на стеклянные подложки. Показано, что в результате самоорганизации, репеллентные свойства покрытий на основе ТС превосходили аналогичные показатели для ДС. Например, ВКУ для пленки из ТС ($\theta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}} = 122^\circ$) на 15° превышает аналогичный показатель для пленки из ДС ($\theta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}} = 107^\circ$). Значение поверхностной энергии для пленки ТС ($10,64$ мДж/м²), наоборот, ниже, чем для пленки из ДС ($18,72$ мДж/м²).

Муа с сотр. исследовали ОПЦ-полимеризацию гексафторбутилметакрилата (ГкФБМА) и получили ДС ГкФБМА и поли(пропиленгликоль)акрилатом (ПГА) в присутствии ЦПТБ в ТФТ [24] (Схема 11).

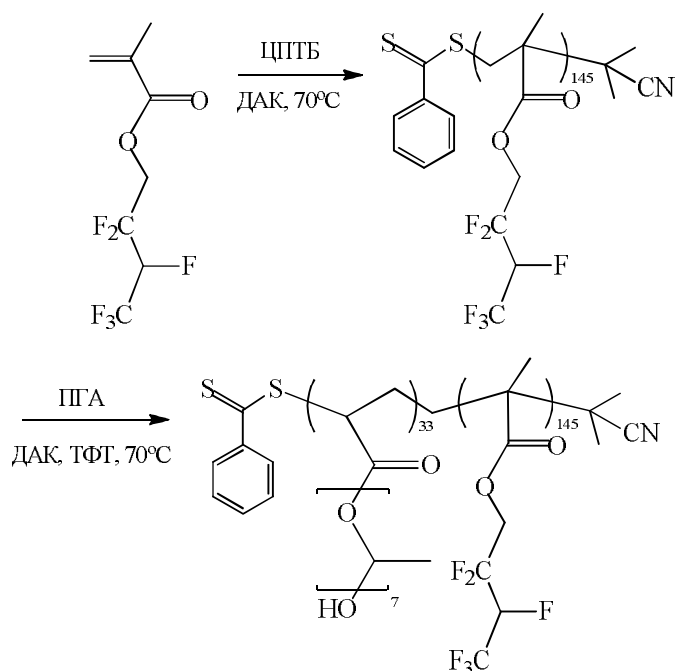


Схема 11. Синтез ДС (ГкФБМА-ПГА) [24].

Лиу и сотр. [25] гидрофобизировали волокна рами полимеризацией ТФЭМА в среде сверхкритического CO_2 в присутствии 2-(этоксикарбонил)-проп-2-ил дитиокарбоната (ЭКПДБ), привитого на волокно рами (Схема 12). После получения модифицированного волокна, его загружают в реактор ск CO_2 с мономером, инициатором и порцией “свободного” ОПЦ-агента. Значения ВКУ модифицированных волокон $\theta^{\text{H}_2\text{O}}$ достигали 149°.

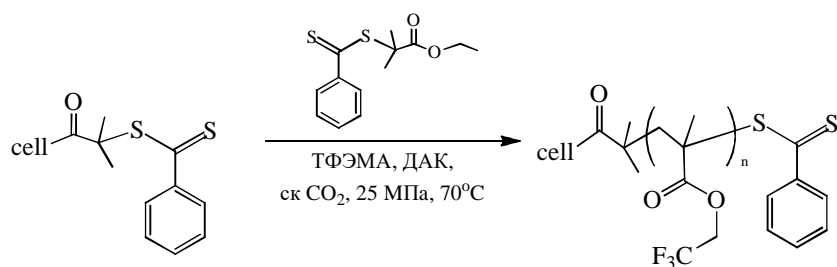


Схема 12. Синтез привитого сополимера на основе ТФЭМА [25].

Ли с сотр. осуществили синтез фторсодержащих ДС на основе ММА и ТФЭМА с использованием КТБ [26] (Схема 13). Пленки, отлитые из растворов ДС в ТГФ на стекла, характеризуются повышенными ВКУ и КУ смачивания этиленгликолем $\theta^{\text{H}_2\text{O}} = 113^\circ$, а $\theta^{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2} = 82,4^\circ$.

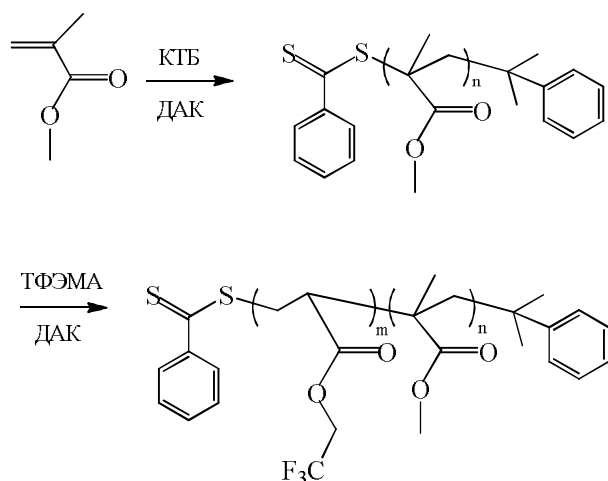


Схема 13. Синтез ДС ПММА-ПТФЭМА [26].

Хью и сотр. [27] синтезировали амфифильные ТС полимеризацией 2-диэтиламиноэтилметакрилата (ДЭАЭМА), бензилметакрилата (БзМА) и перфтороктилэтилметакрилата (ПФОЭМА) в присутствии ЦПДТБ в качестве ОПЦ-агента (Схема 14), и изучили морфологию мультикомпонентных мицелл (МКМ) из полученных ТС в растворе этанола.

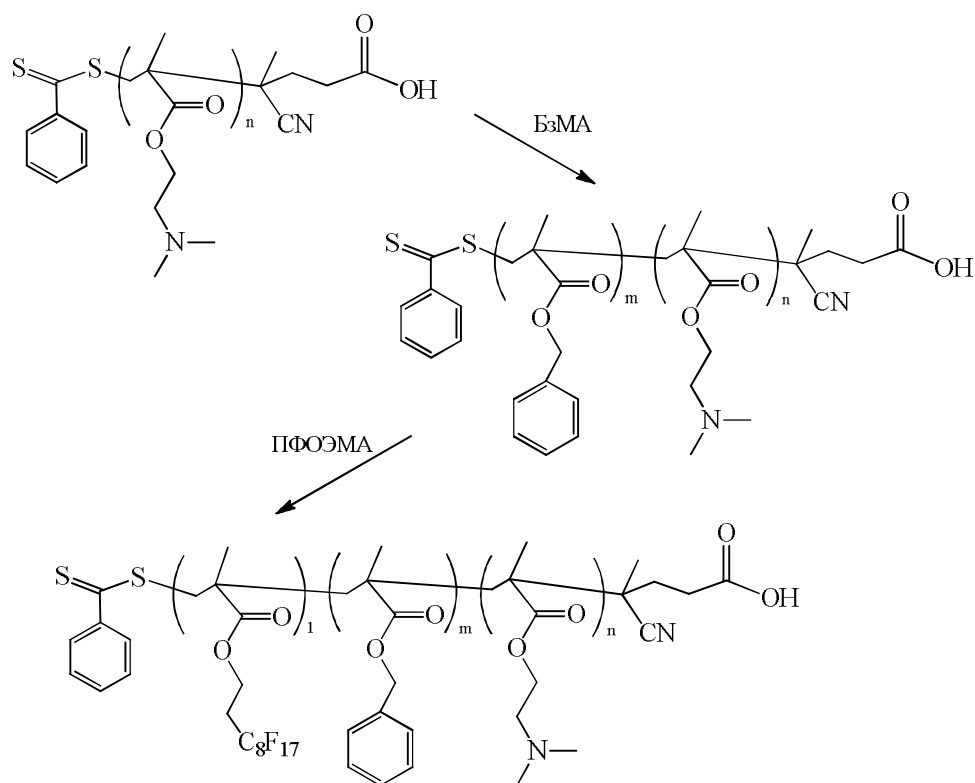


Схема 14. Синтез ТС (ДЭАЭМА-БзМА-ПФОЭМА) [27].

Изучение морфологии МКМ из ТС с помощью ПЭМ показало, что с увеличением массы фторированного блока, везикулы из ТС превращаются сначала в сферы, а затем в

цилиндры. В другой работе тех же авторов [28] сообщается о получении ТС полимеризацией ДМАЭМА с БзМА и перфторгексилэтилметакрилатом (ПФГЭМА) в присутствии ЦПДТБ.

Не так давно Чакарбарти и сотр. получили супергидрофобные покрытия на стекле с θ_{H_2O} до 151° из сополимеров 4-винилпиридина и винилтриэтоксисилана с ТФЭМА, полученных полимеризацией в присутствии ДДКИК [29] (Схема 15).

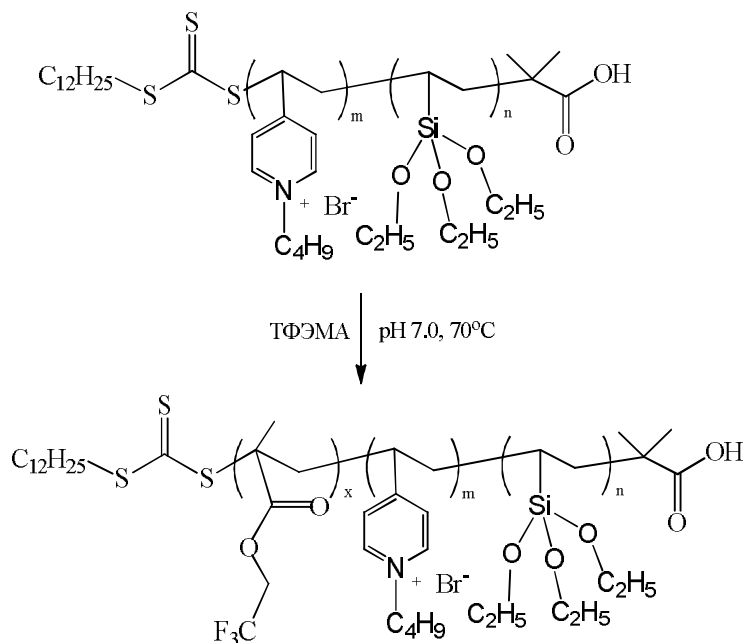


Схема 15. Полимеризация ТФЭМА в присутствии полиОПЦ-агента [29].

Ванг и сотр. в работе [30] сообщили о получении ДС на основе перфторгептилметилметакрилата (ПФГпММА) и гидроксистирила (ГС) и о создании из синтезированных ДС тонких пленок. Полимеризацию проводили в присутствии ЦПТБ в гексафторизопропанол (ГФИП) с последующим снятием защитных тетрагидропирановых групп, предотвращающих протекание побочных реакций с участием гидроксильных групп во время полимеризации (Схема 16). Полученные сополимеры с объемной долей $f_{ПГС} = 0.4 \div 0.69$ имели $M_n = 2.2 \div 9.5$ кДа и полидисперсность $M_w/M_n = 1.08 \div 1.12$. Морфология пленок исследовали методами МУРР и ПЭМ. Показано, что для всех пленок из ДС характерна ламеллярная морфология. Минимальное значение периодов ламеллярной структуры составило 9.8 нм, однако в течение короткого отжига при умеренной температуре (80°C , 1 мин), ламеллярный период уменьшался до значений менее 5 нм.

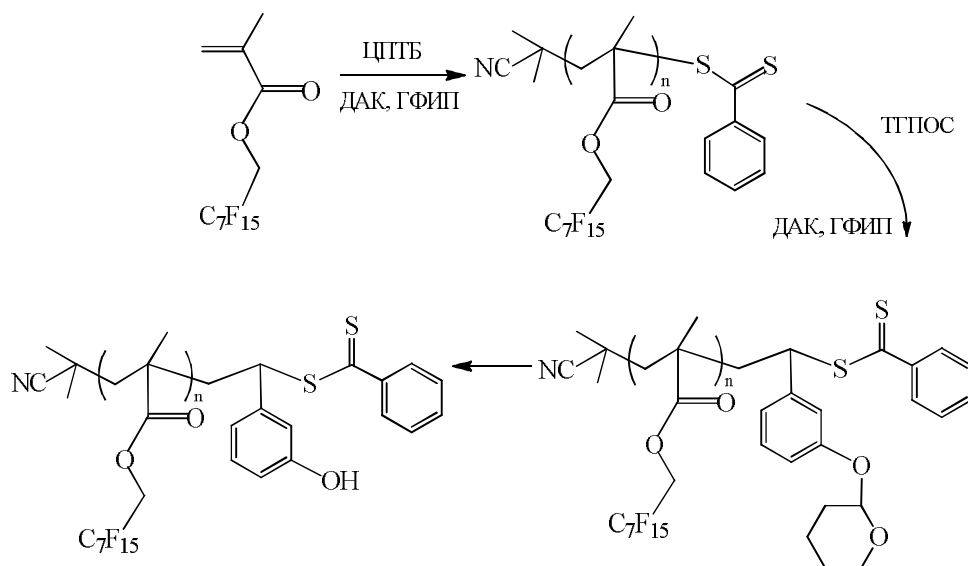


Схема 16. Синтез ДС ПФГ_nММА-ПГС [30].

Работа [31] посвящена получению ДС на основе метилового эфира поли(полиэтиленгликоль) метилметакрилата (ПЭГМА) и поли(2,3,4,5,6-пентафторбензилметакрилата) (ПФБМА) с последующим замещением атома фтора в *para*-положении различными тиолами, (Схема 17). В качестве ОПЦ-агента применялся ЦПДТБ, реакция проводилась в этаноле при 70°C. Установлено, что в растворах ДС самопроизвольно агрегируют с образованием различных наночастиц, морфология которых зависит от природы замещающего тиола, молекулярной массы сополимера. Обнаружено, что сольвофобность ядра наночастиц является более важным фактором, управляющим морфологическими переходами, по сравнению с молекулярной массой полимерного блока, составляющего ядро наночастицы.

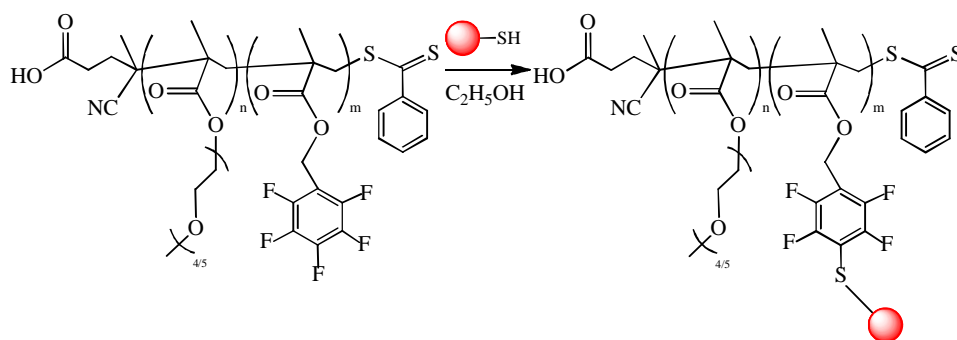


Схема 17. Пост-полимеризационная модификация ДС ПЭГМА-ПФБМА различными тиолами [31].

Недавно Григорьева и сотр. опубликовали результаты детального исследования ОПЦ-полимеризации 2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилата (ТФПМА) в присутствии как низкомолекулярных ОПЦ-агентов (таких как ДДКИК, ДБТК, цианпропил

додецилтретиокарбонат (ЦПДТ), S,S'-бис(метил-2-изобутират) дитиокарбонат (МБТК), 1-циано-1-метилэтилфенил(4-пиридинил)дитиокарбамат (ЦМПК), додецилтретиокарбонат цианпентановой кислоты (ДДКЦПК) и бензил дитиобензоат (БТБ)) и полиОПЦ- агентов на основе АК, метакриловой кислоты (МАК) и ГМА [32]. Для двух ОПЦ-агентов (ЦПДТ и ДДКЦПК) определены величины констант передачи цепи (C_n), их значения составили 1,6 и 3,2 соответственно. Полученные амфифильные ДС на основе полиОПЦ- агентов имели $M_n = 8 \div 45$ кДа и полидисперсность $M_w/M_n = 1.08 \div 1.31$.

Не так давно нами были синтезированы ДС на основе 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и ПФГЭМА в присутствии низкомолекулярного ЦПТБ в ДМФА при 60°C (Схема 18) и изучены поверхностные свойства покрытий из ДС на хлопковой ткани в зависимости от состава ДС [33]. Установлено, что превращение гидрофобных покрытий в супергидрофобные определяется составом ДС и происходит при соотношении длин блоков ПГЭМА и ППФГЭМА $R_n^{\text{ПГЭМА}} / R_n^{\text{ППФГЭМА}} = 15.12$. Максимально улучшенные поверхностные свойства наблюдаются при нанесении на хлопковую ткань ДС с составом ПГЭМА:ППФГЭМА = 6:94 мол.%; ВКУ и КУ смачивания дийодметаном $\theta^{\text{H}_2\text{O}} = 152 \pm 2^\circ$ и $\theta^{\text{CH}_2\text{I}_2} = 120 \pm 3^\circ$, причем эти показатели практически не меняются после многократных стирок со стиральным порошком при температуре 40°C в течение 45 минут.

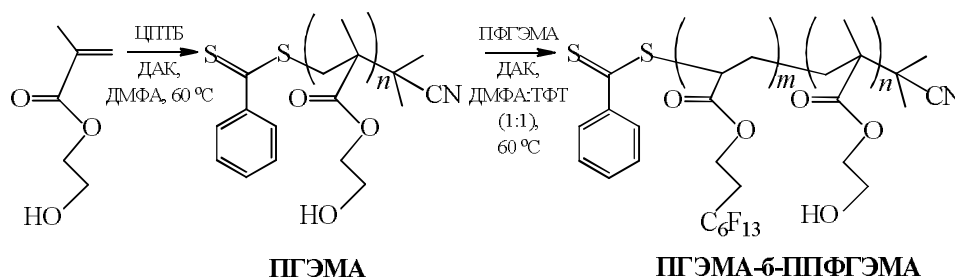


Схема 18. Синтез ДС ПГЭМА-б-ППФГЭМА [33].

Заключение

Из представленного обзора видно, что за последнее десятилетие благодаря использованию метода ОПЦ-полимеризации достигнут существенный прогресс в направленном синтезе новых (со)полимеров на основе фторированных (мет)акрилатов для создания материалов с уникальными свойствами, в частности, супергидрофобных покрытий различных поверхностей.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17–13–01359-П). Регистрация спектров ЯМР, элементный анализ проведены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на оборудовании Центра изучения молекулярного состава Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

Список литературы

1. Park I. J., Lee S. B., Choi C. K., Surface properties for poly(perfluoroalkylethyl methacrylate) / poly(n-alkyl methacrylate)s mixtures, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1994**, 54(10), 1449-1454.
2. Roche V., Vacandio F., Bertin D., Massiani Y., Corrosion performance of lamellae nanostructured fluorinated organic coating applied on steel, *J. Electroceramics*, **2006**, 16(1), 41-47.
3. Liu M. F., Chen Y. L., Zhang C., Bo Z. S., Stable superhydrophobic fluorine containing polyfluorenes, *Chinese J. Polym. Sci.*, **2012**, 30(2), 308-315.
4. Souzy R., Ameduri B., Boutevin B., Synthesis and (co)polymerization of monofluoro, difluoro, trifluorostyrene and ((trifluorovinyl)oxy)benzene, *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, 29(3), 75-106.
5. Natanya M.L. Hansen, Jankova K., Hvilsted S., Fluoropolymer materials and architectures prepared by controlled radical polymerizations, *Eur. Polym. J.*, **2007**, 43(2), 255-293.
6. Bruno A., Controlled radical (Co)polymerization of fluoromonomers, *Macromolecules* **2010**, V. 43. № 24. P. 10163-10184.
7. Chiefari J., Chong Y. K., Ercole F., Krstina J., Jeffery J., Le T. P. T., Mayadunne R. T. A., Meijs G. F., Moad C. L., Moad G., Rizzardo E., Thang, S. H., Living free-radical polymerization by reversible addition–fragmentation chain transfer: The RAFT process, *Macromolecules*, **1998**, 31(16), 5559-5562.
8. Ma Z., Lacroix-Desmazes P., Synthesis of hydrophilic/CO₂-philic poly(ethylene oxide)-b-poly(1,1,2,2-tetrahydroperfluorodecyl acrylate) block copolymers via controlled/living radical polymerizations and their properties in liquid and supercritical CO₂, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2004**, 42(10), 2405-2415.
9. Grignard B., Jérôme C., Calberg C., Detrembleur C., Jérôme R., Controlled synthesis of carboxylic acid end-capped poly(heptadecafluorodecyl acrylate) and copolymers with 2-hydroxyethyl acrylate, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2007**, 45(8), 1499-1506.
10. Skrabania K., Laschewsky A., Berlepsch H., Böttcher C., Synthesis and micellar self-assembly of ternary hydrophilic- lipophilic/fluorophilic block copolymers with a linear PEO chain, *Langmuir*, **2009**, 25(13), 7594-7601.
11. Yi F., Zheng S., Liu T., Nanostructures and surface hydrophobicity of self-assembled

thermosets involving epoxy resin and poly(2,2,2-trifluoroethyl acrylate)-block- poly(ethylene oxide) amphiphilic diblock copolymer, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, 113(7), 1857-1868.

12. Yi F., Yu R., Zheng S., Li X., Nanostructured thermosets from epoxy and poly(2,2,2-trifluoroethyl acrylate)-block-poly(glycidyl methacrylate) diblock copolymer: Demixing of reactive blocks and thermomechanical properties, *Polymer*, **2011**, 52(24), 5669-5680.

13. 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**, 51(9), 1940-1946.

14. Koiry B. P., Klok H.-A., Singha N. K., Copolymerization of 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutyl acrylate with butyl acrylate via RAFT polymerization, *J. Fluor. Chem.*, **2014**, 165, 109-115.

15. Koiry B. P., Chakrabarty A., Singha N. K., Fluorinated amphiphilic block copolymers via RAFT polymerization and their application as surf-RAFT agent in miniemulsion polymerization, *RSC Adv*, **2015**, 5(20), 15461-15468.

16. Koiry B. P., Ponnupandian S., Choudhury S., Singha N. K., Syntheses and morphologies of fluorinated diblock copolymer prepared via RAFT polymerization, *J. Fluor. Chem*, **2016**, 189, 51-58.

17. Azhar U., Huyan C., Wan X., Xu A., Li H., Geng B., Zhang S., A cationic fluorosurfactant for fabrication of high-performance fluoropolymer foams with controllable morphology, *Mater. Des.*, **2017**, 124, 194-202.

18. Dai H., Yin G-Z., Zhao F-J., Bian Z-X., Zhang W-B., Miao X-R., Li H., Facile synthesis and hierarchical assembly of polystyrene-block- poly (perfluorooctylethyl acrylates, *Polymer*, **2017**, 113, 46-52.

19. Grigoreva A., Polozov E., Zaitsev S., Controlled synthesis and self-assembly of amphiphilic copolymers based on 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentyl acrylate and acrylic acid, *Colloid Polym. Sci.*, **2019**, 297(11–12), 1423-1435.

20. 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**, 36(7), 2273-2283.

21. Eberhardt M., Théato P., RAFT polymerization of pentafluorophenyl methacrylate: Preparation of reactive linear diblock copolymers, *Macromol. Rapid Commun.*, **2005**, 26(18), 1488-1493.

22. Inoue Y., Watanabe J., Takai M., Yusa S. I., Ishihara K., Synthesis of sequence-controlled copolymers from extremely polar and apolar monomers by living radical polymerization and their phase-separated structures, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2005**, 43(23), 6073-6083.

23. 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**, 46(7), 1582-1593.

24. Mya K. Y., Lin E. M. J., Gudipati C. S., Gose H. B. A. S., He C., Self-assembly of block copolymer micelles: Synthesis via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization and aqueous solution properties, *J. Phys. Chem. B*, **2010**, 114(28), 9128-9134.

25. Liu X., Chen J., Sun P., Liu Z.-W., Liu Z. T., Grafting modification of ramie fibers with poly(2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) via reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization in supercritical carbon dioxide, *React. Funct. Polym.*, **2010**, 70(12), 972-979.

26. Li G., Xu A., Geng B., Yang S., Wu G., Zhang S., Synthesis and characterization of fluorinated diblock copolymer of 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate and methyl methacrylate based on RAFT polymerization, *J. Fluor. Chem.*, **2014**, 165, 132-137.

27. Huo M., Zeng M., Li D., Liu L., Wei Y., Yuan J., Tailoring the multicompartments nanostructures of fluoro-containing ABC triblock terpolymer assemblies via polymerization-induced self-assembly, *Macromolecules*, **2017**, 50(20), 8212-8220.

28. Huo M., Zhang Y., M. Zeng M., Liu L., Wei Y., Yuan J., Morphology evolution of polymeric assemblies regulated with fluoro-containing mesogen in polymerization-induced self-assembly, *Macromolecules*, **2017**, 50(20), 8192-8201.

29. Chakrabarty A., Ponnupandian S., Kang N. G., Mays J. W., Singha N. K., Designing superhydrophobic surface based on fluoropolymer-silica nanocomposite via RAFT-mediated polymerization-induced self-assembly, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2018**, 56(3), 266-275.

30. Wang C., Li X., Deng H., Synthesis of a fluoromethacrylate hydroxystyrene block copolymer capable of rapidly forming sub-5 nm domains at low temperatures, *ACS Macro Lett.*, **2019**, 8(4), 368-373.

31. Busatto N., Keddie J. L., Roth P. J., Sphere-to-worm morphological transitions and size changes through thiol-para-fluoro core modification of PISA-made nano-objects, *Polym. Chem.* **2020**, 11(3), 704-711.

32. Grigoreva A., Polozov E., Zaitsev S., Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization of 2,2,3,3-tetrafluoropropyl methacrylate: Kinetic and structural features, *J. Fluor. Chem.*, **2019**, 232, 109484.

33. Chekurov K.E., Barabanova A. I., Blagodatskikh I. V., Kabaeva N. M., Barakovskaya I. G., Buyanovskaya A. G., Khokhlov A. R., Omniphobic coatings based on amphiphilic diblock copolymers of 2-(perfluorohexyl)ethyl methacrylate and 2-hydroxyethyl methacrylate, *Dokl. Chem.*, **2021**, 496(1), 18-23.