На правах рукописи

ГРИГОРЬЕВА АЛЕКСАНДРА ОЛЕГОВНА

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

1.4.7. Высокомолекулярные соединения
(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2023

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных соединений и коллоидной химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского"

Научный руководитель:	**Зайцев Сергей Дмитриевич** доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений и коллоидной химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского"
Официальные оппоненты:	**Сивцов Евгений Викторович** доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) **Ширшин Константин Викторович** доктор химических наук, заместитель генерального директора по научным исследованиям и разработкам ООО «Компания Хома»
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»

Защита диссертации состоится «**23**» **июня 2023** года в **12:00** часов на заседании объединенного диссертационного совета 99.0.041.02 на базе ННГУ им. Н. И. Лобачевского и ИМХ им. Г. А. Разуваева РАН по адресу: 603022, г. Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, д. 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте *https://diss.unn.ru/files/2023/1352/diss-Grigoreva-1352.pdf* и в библиотеке Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского.

Автореферат разослан «___» _____ 2023 года

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор химический наук, профессор Гущин А.В.

ОСНОВНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

Степень разработанности темы исследования. Первые сообщения об использовании агентов ОПЦ в контролируемой полимеризации появились в конце 1980-х годов. В последние два десятилетия достигнут заметный прогресс в разработке подходов к контролируемому синтезу макромолекул, а также направленному синтезу сополимеров заданной структуры. Можно полагать, что к настоящему времени установлены основные закономерности ОПЦ-гомополимеризации большого числа мономеров, этот метод активно используется для получения (со)полимеров различной архитектуры – блок-, привитых, градиентных сополимеров, гребнеобразных и дендритных полимеры, т.е. материалов с новыми свойствами. Однако к моменту постановки настоящей работы имелись лишь единичные сообщения об использовании фторированных мономеров в полимеризации с обратимой передачи цепи по механизму присоединения-фрагментации. Кроме того, имеются лишь единичные работы в области исследования процессов радикальной сополимеризации с участием фтор(мет)акрилатов. Как известно, сополимеризация мономеров различной природы является одним из способов синтеза амфифильных сополимеров. Самоорганизация низкомолекулярных амфифильных молекул на границе раздела фаз вода\воздух хорошо известна, однако исследование самоорганизации амфифильных макромолекул пока не получило значительного развития. Имеются некоторые сообщения об изучении сополимеров блочного строения. Значительно меньше внимания уделялось статистическим и градиентным сополимерам, в

особенности, имеющим в качестве гидрофобного фрагмента фторированные соединения.

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

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

1. изучение особенности радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи фторированных (мет)акрилатов различного строения: 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата, 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилакрилата, 2,2,3,3-тетрафторпропилмет-акрилата в присутствии различных ОПЦ-агентов;
2. синтез амфифильных сополимеров на основе фторакрилатов и акриловой кислоты различной микроструктуры тремя способами: блок-сополимеризацией мономеров, непосредственной сополимеризацией в присутствии низкомолекулярных и высокомолекулярных агентов ОПЦ, исчерпывающим кислотным гидролизом сополимеров *трет*.бутилакрилата и фторакрилатов;
3. синтез сополимеров на основе фторакрилатов и N-винилпиролидона методом ОПЦ-полимеризации;
4. исследование поведения амфифильных сополимеров на границе раздела фаз вода/воздух в монослоях Ленгмюра;
5. выявление влияния строения и состав полимеров, pH и ионной силы субфазы на изотермы поверхностного давления амфифильных сополимеров.

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

Теоретическая и практическая значимость работы. Найдены условия контролируемого синтеза 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата и 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилакрилата, а также их сополимеров с акриловой кислотой, *трет*.бутилакрилатом и N-винилпирролидоном. Разработана методика синтеза амфифильных сополимеров на основе фторакрилатов и акриловой кислоты различной микроструктуры: блочные, статистические, градиентные. Показана

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

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

На защиту выносятся следующие положения:

- результаты исследования кинетики гомополимеризации ОФПА, ГФИПА и ТФПМА, молекулярно-массовых характеристик полимеров, их строения;
- результаты исследования сополимеризации ОФПА и ГФИПА с АК, ТБА и NВП, расчеты относительных активностей мономеров, данные по микроструктуре;
- результаты исследования поведения синтезированных амфифильных сополимеров на границе раздела фаз вода/воздух в монослоях Ленгмюра;
- данные атомно-силовой микроскопии мономолекулярных пленок амфифильных сополимеров, полученные методом Ленгмюра-Блоджетт.

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

Апробация работы и публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 45 работ в виде статей и тезисов докладов на конференциях различного уровня. Международные: 9-й Международный Симпозиум «Молекулярная Подвижность и Порядок в Полимерных Системах» (Санкт-Петербург, 2017), 13-я и 14-я Международная Санкт-Петербургская Конференция Молодых Учёных "Современные проблемы науки о полимерах" (Санкт-Петербург, 2017 и 2018), Международная научная конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2019), XV, XVI и XVII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы» (Приэльбрусье, 2019, 2020 и 2021), XI International Conference on Chemistry for young scientists “Mendeleev 2019” (Санкт-Петербург, 2019), 15th

International Saint Petersburg Conference of Young Scientists «Modern problems of polymer science» (Санкт-Петербург, 2019), 8th International bakeev conference “Macromolecular nanoobjects and polymer nanocomposites“ (Москва, 2020), XII International Conference on Chemistry for Young Scientists "Mendeleev 2021" (Санкт-Петербург, 2021). Всероссийские: XXI Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (Нижний Новгород, 2018), VI Всероссийская научная конференция «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров» (Уфа, 2018), Восьмая всероссийская Каргинская конференция «Полимеры — 2020» (Тверь, 2020), XXIV Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2021).

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

Благодарности. Автор выражает благодарность к.х.н. Малышевой Ю.Б. за помощь в проведении ЯМР-исследований, к.х.н. Батенькину М.А. за помощь в проведении исследований методом АСМ, д.х.н. Игнатову С.К. за помощь в проведении квантово-химических расчетов, д.х.н. Замышляевой О.Г. за помощь при изучении поверхностных свойств полимеров.

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

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

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во *Введении* обоснованы актуальность темы, выбор объектов исследования и сформулированы цель и задачи работы. В *Литературном обзоре* рассмотрены особенности радикальной полимеризации фторированных (мет)акрилатов и подходы к контролируемому синтезу фторированных полимеров и сополимеров. Обсуждены и обобщены существующие данные по самоорганизации амфифильных сополимеров различного строения на основе фторированных (мет)акрилатов. В *Экспериментальной части* приводятся методики синтеза и очистки использованных в работе веществ, описаны методики получения (со)полимеров, анализа, физико-химические методы исследования, использованные в работе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Радикальная полимеризация фторакрилатов различного строения в условиях обратимой передачи цепи

Среди агентов обратимой передачи цепи (ОПЦ-агентов) различного строения, дибензилтритиокарбонат не вызывает значительного замедления скорости полимеризации и является эффективным агентом обратимой передачи цепи для большинства акриловых мономеров. По этой причине, на первом этапе исследования была изучена эффективность БТК в полимеризации фторированных мономеров: 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата (ОФПА) и 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилакрилата (ГФИПА). Как показал анализ кинетических кривых, полимеризация обоих мономеров протекает с небольшим индукционным периодом, но с высокой скоростью, соизмеримой со скоростью классической радикальной полимеризации.

Расположение фторированных групп и их природа оказывают влияние на скорость полимеризации – электронно-акцепторный эффект перфторированной цепи снижает активность мономера. Однако, чем дальше от двойной связи находятся атомы фтора, тем меньшее влияние на реакционную способность мономера они оказывают. Сравнение кинетики полимеризации ОФПА и ГФИПА показало (Рис. 1а), что скорость полимеризации ГФИПА при идентичных условиях оказалась ниже скорости полимеризации ОФПА, что объясняется удаленностью атомов фтора в длинном заместителе ОФПА от реакционного центра макромолекулы.

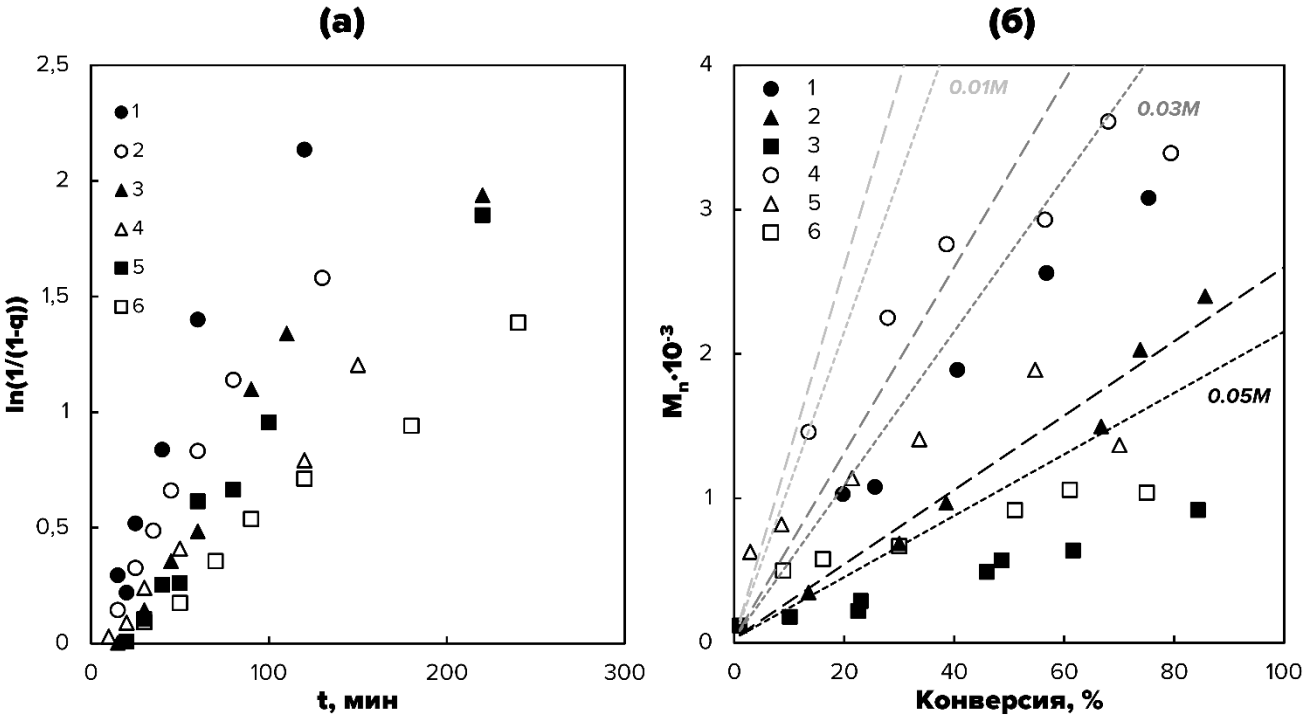

Рис. 1. Зависимость конверсии от времени в полулогарифмических координатах (а) и среднечисловой ММ от конверсии при полимеризации ОФПА и ГФИПА в присутствии различных концентраций БТК. [БТК] = 0.01 моль·л$^{-1}$ (1, 2); 0.03 моль·л$^{-1}$ (3, 4); 0.05 моль·л$^{-1}$ (5, 6); [ДАК] = 0.001 моль·л$^{-1}$; T = 80°C (точки – экспериментальные значения, линии – теоретически рассчитанные)

Для подтверждения контролируемого характера процессов гомополимеризации ОФПА и ГФИПА в присутствии различных концентраций БТК, были проанализированы молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров (Рис. 1б). В случае гомополимеризации ОФПА, зависимость среднечисловой ММ от конверсии для всех концентраций имеет линейный характер, дисперсность по молекулярной массе уменьшается с ростом степени превращения. В случае ГФИПА, молекулярная масса полимера также увеличивается с ростом конверсии, однако при больших значениях степени превращения линейная зависимость нарушается, происходит скачок параметра дисперсности, уширение ММР и уменьшение среднечисловой ММ полимера, что характерно для полимеризации некоторых акрилатов. Несмотря на это, с увеличением концентрации агента ОПЦ эффективность контроля молекулярно-массовых характеристик улучшается.

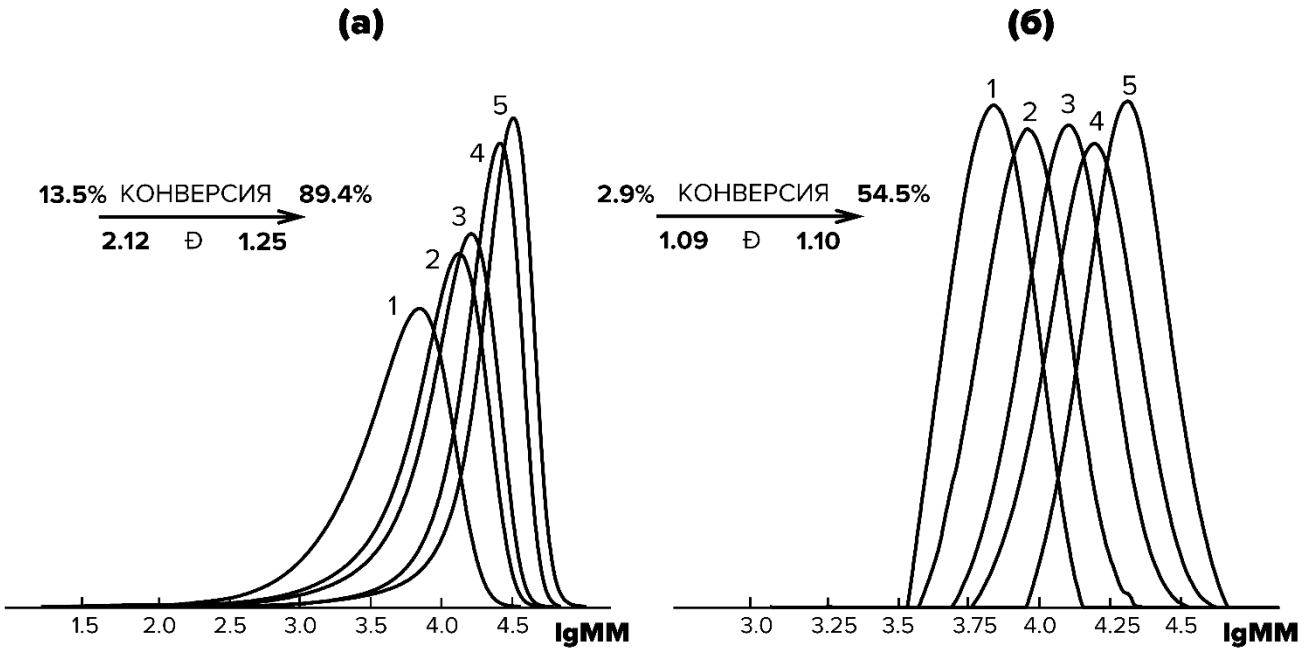

Рис. 2. Нормированные на единичную площадь кривые ММР полимеров, полученных при полимеризации на разных степенях превращения *(а) ОФПА*: 13.5 (1); 30.0 (2); 38.5 (3); 73.8 (4); 89.4 (5) и *(б) ГФИПА*: 2.9 (1); 8.6 (2); 21.4 (3); 33.6 (4); 75.0 (4) в присутствии [БТК] = 0.02 моль·л$^{-1}$; [ДАК] = 0.001 моль·л$^{-1}$; Т = 80°С

Кривые ММР ПОФПА, полученного в присутствии различных концентраций БТК являются унимодальными (Рис. 2а) и с повышением конверсии равномерно смещаются в область больших ММ. При этом параметры дисперсности полимеров, полученных на глубоких конверсиях, лежат в пределах 1.25-1.6, что характерно для контролируемой радикальной полимеризации. Аналогичная закономерность наблюдается и в случае ПГФИПА. Однако дисперсность оказывается несколько ниже по сравнению с ПОФПА и лежит в пределах 1.09-1.12.

Исследование влияния природы растворителя (бензол, диоксан, метанол) и концентрации мономера на процесс полимеризации ГФИПА показало, что присутствие небольших количеств любого из рассмотренных растворителей (20 об. %) приводит к увеличению скорости полимеризации ГФИПА по сравнению с полимеризацией в массе. При увеличении содержания растворителя в системе (50 об. %) скорость процесса снижается, а молекулярно-массовое распределение полученных полимеров увеличивается. В целом, природа растворителя не оказывает существенного влияния на кинетику и молекулярно-массовые характеристики.

Механизм полимеризации в присутствии БТК несколько отличается от основной схемы ОПЦ полимеризации, поскольку стабилизирующая и уходящая группы имеют одинаковое строение. Благодаря дополнительной стадии, рост цепи может происходить с одной или с обеих сторон тритиокарбонатной группы (Рис. 3).

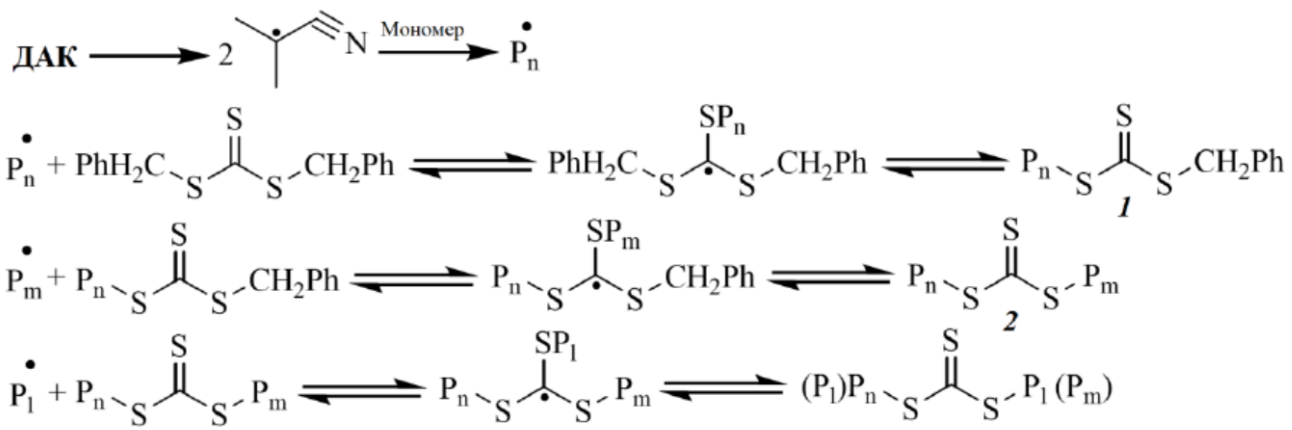

Рис. 3. Схема полимеризации в присутствии БТК

Для установления положения группы агента, полученные полимеры подвергались нагреванию с избытком ДАК. В случае расположения группы –SC(S)S– на конце цепи, ММ масса полимера до и после нагревания не будет различаться. При расположении группы агента в центре макромолекулы, будет наблюдаться уменьшение ММ примерно в 2 раза. Анализ кривых ММР полимеров до и после разложения показал, что на начальных конверсиях тритиокарбонатная группа располагается преимущественно на конце цепи как в случае с полиОФПА, так и полиГФИПА. Данный факт был подтвержден методом MALDI-TOF MS/MS (Рис. 4). Разница между пиками основной серии точно соответствует молекулярной массе мономерного звена – ОФПА. Пики с наибольшей интенсивностью соответствуют полимерной цепи, содержащей одну тритиокарбонатную и две бензильные группы. Так, например, для пика с m/z = 2030:

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

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

На масс-спектре, полученном в результате соударительной диссоциации пика с m/z = 2030, видны сигналы, соответствующие по массе с тритиокарбонатной группе, соединенной с бензильным фрагментом. Их наличие указывает на односторонний рост макромолекул исследованного образца и подтверждает предположение о том, что до достижения определенной ММ рост цепи при гомополимеризации ОФПА в присутствии БТК осуществляется в одну сторону от тритиокарбонатной группы

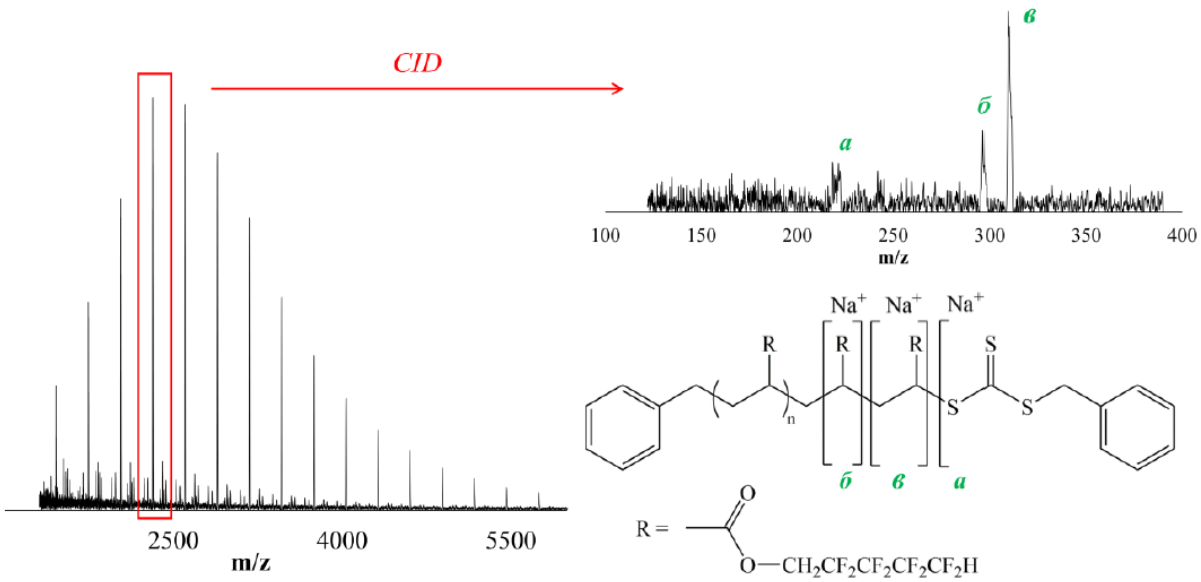

Рис. 4. MALDI-TOF MS/MS ПОФПА, полученного в присутствии [БТК] = 0.02 моль·л$^{-1}$; [ДАК] = 0.001 моль·л$^{-1}$; T = 80°C

С ростом конверсии (> 50%) тритиокарбонатная группа смещается к центру макромолекулы, причем это смещение оказывается более заметным в случае с полиОФПА.

2. Синтез амфифильных сополимеров на основе фторакрилатов

2.1. Полимеризация в присутствии полимерных агентов ОПЦ

Принципиальной особенностью ОПЦ полимеризации является возможность использования выделенного на любой конверсии полимера в качестве высокомолекулярного агента обратимой передачи цепи. Использование такого агента в полимеризации с тем же мономером позволяет не только контролировать ММ характеристики, но и реализовать процесс с высокой скоростью, сравнимой с классической радикальной полимеризацией, т.к. исключается стадия предравновесия. Полимерные агенты ОПЦ ПОФПА-БТК и ПГФИПА-БТК показали свою эффективность в полимеризации ряда акриловых мономеров (ОФПА, ГФИПА, ТБА, АК). Кривые ММР полимеров являются унимодальными уже на ранних степенях превращения и сдвигаются в область больших молекулярных масс с ростом конверсии (Рис. 5).

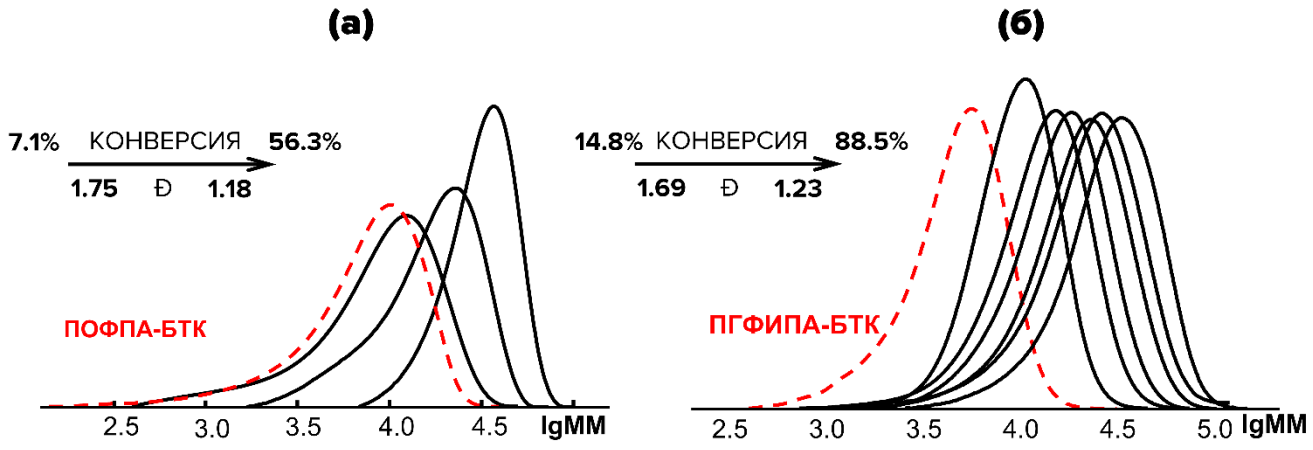

Рис. 5. Кривые ММР блок-сополимеров (а) ПОФПА-*б*-ПАК и (б) ПОФПА-*б*-ПТБА, полученные с использованием полимерных ОПЦ агентов на основе фторированных акрилатов. ω(ПОФПА-БТК) = 5%, M_n(ПОФПА-БТК)=5600, Đ=1.72; ω(ПОФПА-БТК) = 7%, M_n(ПГФИПА-БТК)=3400, Đ=1.15; [ДАК] = 0.001 моль·л$^{-1}$; T = 80°C

Таким образом оказывается возможным получить не только фторированный полимер с большей молекулярной массой и низкой дисперсностью, но и амфифильные блок-сополимеры на основе фторакрилатов и акриловой кислоты.

2.2. Сополимеризация фторакрилатов и акриловой кислоты

Еще одним способом получения амфифильных сополимеров является непосредственная сополимеризация акриловой кислоты и фторированных акрилатов. Классическая радикальная полимеризация мономерных пар ОФПА-АК и ГФИПА-АК не может быть в полной мере охарактеризована, поскольку фторированные акрилаты (ФА) полимеризуются со скоростью, значительно превышающей скорость полимеризации АК. По этой причине ОПЦ полимеризация является удачным решением данной проблемы. В процессе сополимеризации может быть использован низкомолекулярный (БТК) или полимерный агент обратимой передачи цепи.

На первом этапе исследования сополимеризации фторакрилатов и АК были построены кривые состава сополимеров (Рис. 6), полученных в присутствии двух указанных выше агентов ОПЦ и рассчитаны относительные активности мономеров с использованием методов Файнмана-Росса (ФР) и Келена-Тюдеша (КТ) (Таблица 1).

Таблица 1. Относительные активности мономеров при сополимеризации фторакрилатов и акриловой кислоты

Агент ОПЦ	ОФПА-АК		ГФИПА-АК	
	ФР	КТ	ФР	КТ
БТК	r_{AA} = 0.43	r_{AA} = 0.42	r_{AA} = 1.18	r_{AA} = 1.21
	r_{OFPA} = 0.73	r_{OFPA} = 0.70	r_{HFIPA} = 1.78	r_{HFIPA} = 1.81
полиОПЦ на основе ФА*	r_{AA} = 0.46	r_{AA} = 0.47	r_{AA} = 0.25	r_{AA} = 0.18
	r_{OFPA} = 0.63	r_{OFPA} = 0.64	r_{HFIPA} = 1.76	r_{HFIPA} = 1.62

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

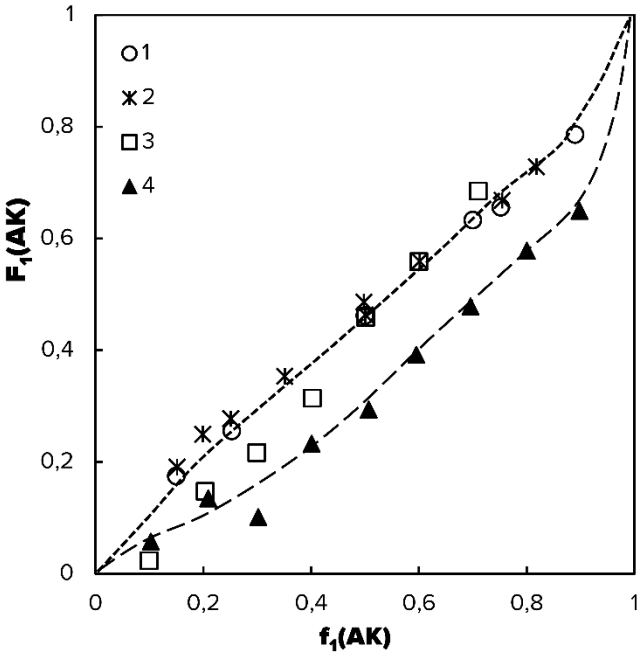

Рис. 6. Кривые состава сополимеров мономерной пары ОФПА-АК, полученных в присутствии [БТК] = 0.02 моль·л$^{-1}$ (1) и ω(ПОФПА-БТК) = 5% (2), мономерной пары ГФИПА-АК, полученных в присутствии [БТК] = 0.02 моль·л$^{-1}$ (3) и ω(ПГФИПА-БТК) = 5% (4). [ДАК] = 0.001 моль·л$^{-1}$; T = 80°C

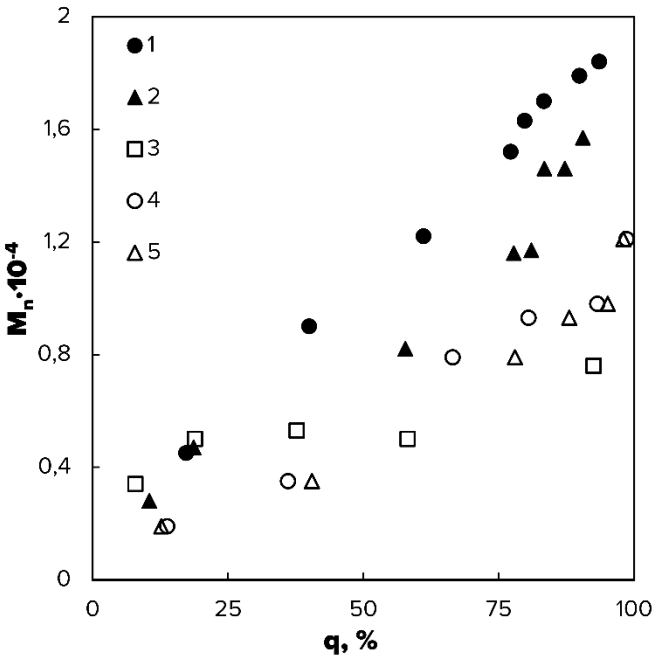

Рис. 7. Зависимость среднечисловой ММ полимеров от конверсии при сополимеризации ОФПА и ГФИПА с АК в присутствии [БТК] = 0.02 моль·л$^{-1}$; [ДАК] = 0.001 моль·л$^{-1}$; T = 80°C. f_1(АК): 0.5 (1), 0.75 (2), 0.2 (3), 0.5 (4), 0.8 (5)

Рассмотрим мономерную пару ОФПА и АК. Независимо от типа агента, полученные значения относительных активностей мономеров имеют практически одинаковые значения, т.е. АК и ОФПА обладают примерно равной реакционной способностью в сополимеризации. Следовательно, при любом составе исходной мономерной смеси реализуется азеотропная сополимеризация.

В случае сополимеризации мономерной пары ГФИПА и АК в присутствии БТК относительные активности мономеров имеют близкие значения, сополимеризация протекает в азеотропном режиме, аналогично случаю с ОФПА и АК. Проведение полимеризации в присутствии ПГФИПА-

БТК приводит к увеличению относительной активности ГФИПА из-за эффекта избирательной сольватации.

Экспериментально полученные зависимости состава сополимера от конверсии удовлетворительно согласуются с теоретически рассчитанными во всем диапазоне изученных составов. Сополимеризация протекает в контролируемом режиме для всех исследованных составов мономерной смеси, что подтверждается линейностью зависимости среднечисловой ММ от конверсии (Рис. 7). Кривые молекулярно-массового распределения являются унимодальными и смещаются в область больших молекулярных масс с ростом конверсии.

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

2.3. Сополимеризация фторакрилатов и *трет*.бутилакрилата

Исчерпывающий кислотный гидролиз звеньев ТБА – еще один способ получения амфифильных сополимеров. Поэтому нами была исследована сополимеризация ОФПА и ТБА в массе в присутствии различных агентов обратимой передачи цепи – БТК, ПОФПА-БТК, ПТБА-БТК. Кривые состава сополимеров, полученные для каждого случая, представлены на Рис. 8. Относительные активности мономеров рассчитаны с помощью методов Файнмана-Росса, Келена-Тюдеша (Таблица 2).

Таблица 2. Относительные активности мономеров при сополимеризации фторакрилатов и *трет*.бутилакрилата

Агент ОПЦ	**ОФПА-АК**		**ГФИПА-АК**	
	ФР	**КТ**	**ФР**	**КТ**
БТК	r_{TBA} = 1.31	r_{TBA} = 1.20	r_{TBA} = 0.26	r_{TBA} = 0.25
	r_{OFPA} = 1.06	r_{OFPA} = 0.87	r_{HFIPA} = 0.64	r_{HFIPA} = 0.66
полиОПЦ на основе ФА*	r_{TBA} = 0.54	r_{TBA} = 0.44	r_{TBA} = 0.05	r_{TBA} = 0.06
	r_{OFPA} = 2.27	r_{OFPA} = 2.07	r_{HFIPA} = 0.99	r_{HFIPA} = 1.19
ПТБА-БТК	r_{TBA} = 1.84	r_{TBA} = 1.83	r_{TBA} = 7.39	r_{TBA} = 7.64
	r_{OFPA} = 0.53	r_{OFPA} = 0.53	r_{HFIPA} = 0.15	r_{HFIPA} = 0.17

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

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

присоединения фторакрилата, обогащая фторированными звеньями конец макромолекул. Противоположная ситуация наблюдается при сополимеризации в присутствии ПТБА-БТК (концы макромолекул обогащены звеньями ТБА). Таким образом, определенный полимерный ОПЦ агент обладает сродством к полимеризации с собственным мономером. В обоих случаях на высоких конверсиях образуется градиентный сополимер. Изменение относительной активности может являться результатом избирательной сольватации макромолекул мономерами.

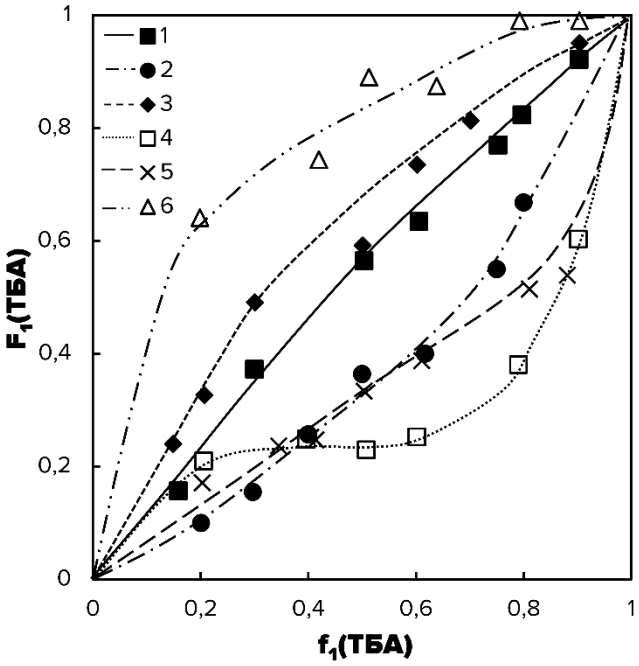

Рис. 8. Кривые состава сополимеров мономерной пары ОФПА-ТБА, полученных в присутствии [БТК] = 0.02 моль·л$^{-1}$ (1), ω(ПОФПА-БТК) = 5% (2), ПТБА-БТК (3) и мономерной пары ГФИПА-ТБА, полученных в присутствии [БТК] = 0.02 моль·л$^{-1}$ (4), ω(ПГФИПА-БТК) = 5% (5) и ω(ПТБА-БТК) = 5% (6). [ДАК] = 0.001 моль·л$^{-1}$; T = 80°C

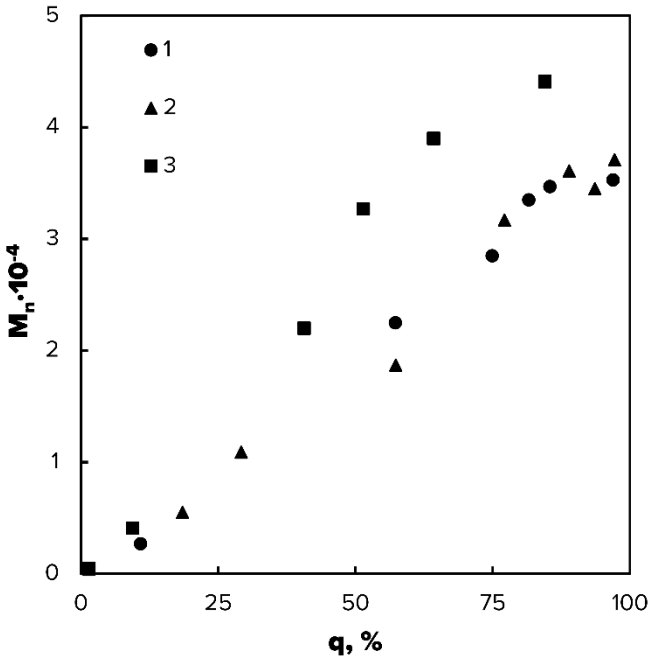

Рис. 9. Зависимость среднечисловой ММ полимеров от конверсии при сополимеризации ОФПА и ТБА в присутствии [БТК] = 0.02 моль·л$^{-1}$; [ДАК] = 0.001 моль·л$^{-1}$; T = 80°C. f_1(ТБА): 0.15 (1), 0.5 (2), 0.75 (3)

Анализ ММ характеристик показал, что сополимеризация ТБА и ОФПА или ГФИПА имеет следующие особенности. Независимо от природы используемого агента обратимой передачи цепи и состава мономерной смеси среднечисловая молекулярная масса M_n линейно возрастает с конверсией (Рис. 9).

Была проведена оценка положения тритиокарбонатной группы в полимерной цепи. С начальных конверсий рост цепи осуществляется с обеих сторон. Причем –SC(S)S– тем ближе сдвигается в центр, чем больше содержание ТБА в мономерной смеси. Для всех сополимеров П(ОФПА-со-ТБА) на конечных конверсиях серосодержащая группа располагается практически в центре макромолекулы. Стоит отметить, что гомополимер

ПТБА, полученный в присутствии БТК также уменьшает ММ в 2 раза после разложения.

2.4. Сополимеризация фторакрилатов и *N*-винилпирролидона

Как было показано ранее, БТК используется в полимеризации мономеров акрилового ряда и не может быть использован в гомополимеризации неактивных мономеров. Однако его вовлечение в сополимеризацию активного и неактивного мономера в сохранением контролируемого характера процесса вполне возможно. Таким мономером был выбран N-винилпирролидон, который является гидрофильным, но, в противоположность АК, обладает основными свойствами.

В начале исследования были получены и проанализированы кривые состава сополимеров. Они имеют S-образный вид, что говорит о тенденции к чередованию мономерных звеньев (Рис. 10). В широком интервале содержания NВП в исходной мономерной смеси состав сополимера остается практически неизменным и составляет 40-45% NВП.

Таблица 3. Относительные активности мономеров при сополимеризации фторакрилатов и акриловой кислоты

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

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

Полученный характер распределения мономерных звеньев в макромолекуле сополимера можно объяснить с позиции Схемы Q-e Алфрея-Прайса. Фторакрилаты являются электроноакцепторным мономером из-за наличия атомов фтора и имеют высокое положительное значение параметра e (e ≈ +1.5). NВП имеет в своем составе π-p-π сопряжение, является неактивным, проявляет электронодонорные свойства и имеет отрицательное значение параметра e (e = –1.14). Таким образом, высокие значения полярных параметров с противоположными знаками говорят о склонности к чередующемуся характеру сополимеризации. При замене БТК на ПОФПА-БТК наблюдается небольшое увеличение относительной активности ОФПА. Замена БТК на ПГФИПА-БТК практически не влияет на характер кривой состава сополимера.

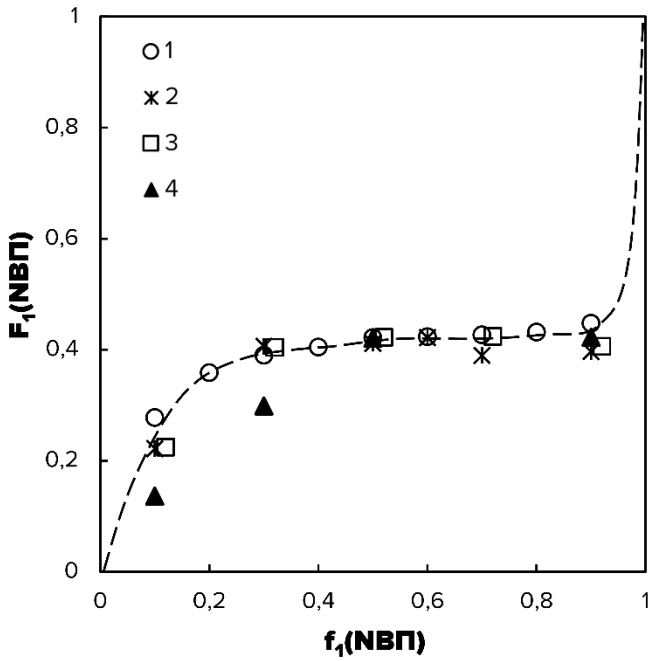

Рис. 10. Кривые состава сополимеров мономерной пары ОФПА-NВП, полученных в присутствии [БТК] = 0.02 моль·л$^{-1}$ (1) и ω(ПОФПА-БТК) = 5% (2), мономерной пары ГФИПА-NВП, полученных в присутствии БТК] = 0.02 моль·л$^{-1}$ (3) и ω(ПГФИПА-БТК) = 5% (4)

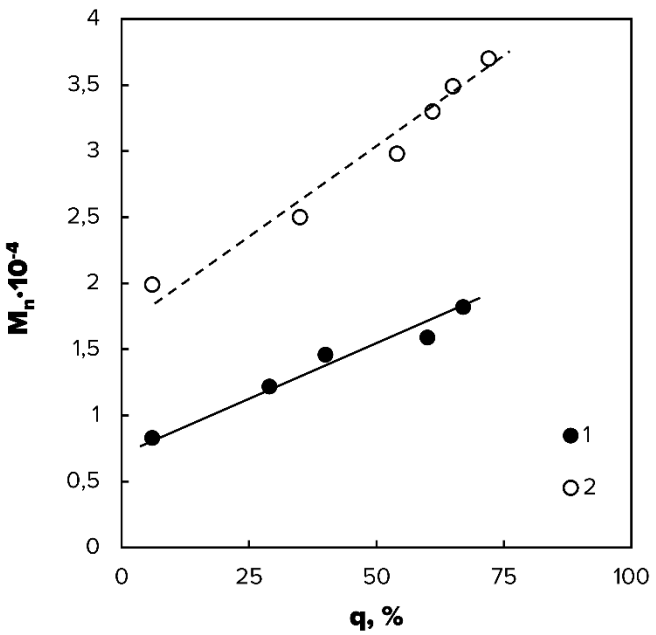

Рис. 11. Зависимость среднечисловой ММ полимеров от конверсии при сополимеризации ОФПА (1) и ГФИПА (2) с NВП в присутствии [БТК] = 0.02 моль·л$^{-1}$; [ДАК] = 0.001 моль·л$^{-1}$; Т = 80°С., f_1(NВП)=0.5

Процесс сополимеризации протекает в контролируемом режиме: наблюдается линейный рост среднечисловой молекулярной массы с увеличением степени превращения, кривые ММР являются унимодальными, полученные полимеры имеют низкие значения дисперсности 1.06 – 1.43.

3. Самоорганизация амфифильных сополимеров на основе фторакрилатов и акриловой кислоты на границе раздела фаз вода/воздух

3.1. Влияние состава сополимера

Поскольку синтезированные сополимеры являются амфифильными, они способны проявлять поверхностно-активные свойства, которые могут быть изучены путем анализа изотерм сжатия Ленгмюра и атомно-силовой микроскопии.

Рассмотрим несколько факторов, которые способны оказывать влияние на самоорганизацию амфифильных макромолекул. Первым из них является соотношение гидрофильных и гидрофобных участков в таких сополимерах. Оценка влияния содержания гидрофильных звеньев акриловой кислоты на устойчивость монослоя показала, что наибольшей стабильностью обладают монослои, образованные сополимером с 50%-м содержанием акриловой кислоты, независимо от способа его получения. Это обусловлено преобладанием триад АФА и ФАФ (где А – звенья акриловой

кислоты, Ф – звенья ОФПА) и сильным различием в гидрофильности этих мономерных звеньев.

Если говорить о сополимерах поли(NВП-*со*-ГФИПА), с увеличением мольной доли NВП стабильность монослоя растет и достигает максимума в районе 40%-го содержания гидрофильного мономера. По мере роста доли NВП уменьшается площадь, приходящаяся на одну макромолекулу, что может быть связано с частичным погружением гидрофильных звеньев в субфазу при сжатии барьеров и, как следствие, изменением пространственного расположения макромолекулы на границе раздела фаз.

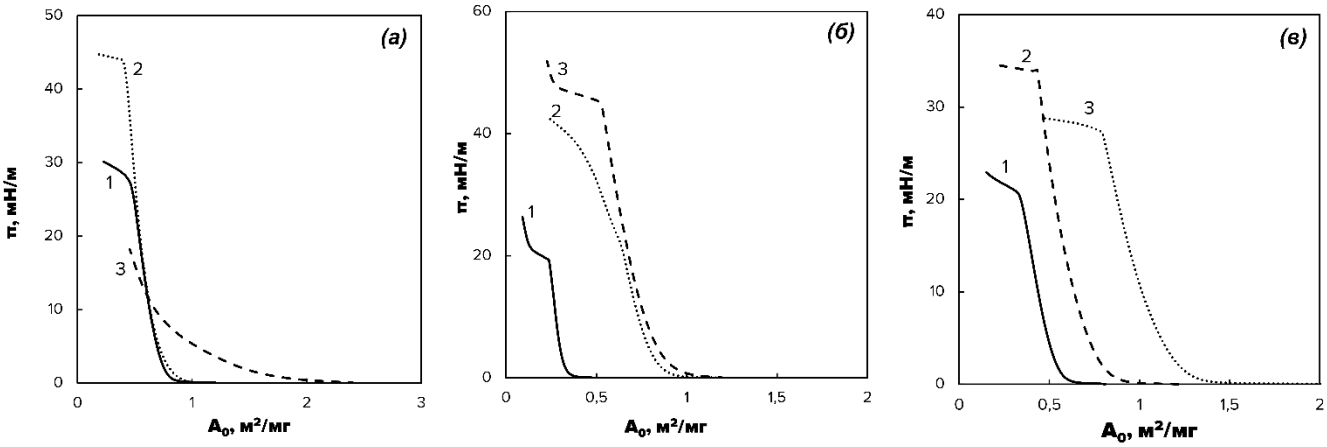

Рис. 12. Изотермы поверхностного давления (а) П(ОФПА-со-АК): 1 – F_1(АК)=0.25, 2 – F_1(АК)=0.5, 3 – F_1(АК)=0.75; (б) П(ГФИПА-со-NВП): 1 – F_1(NВП)=0.19, 2 – F_1(NВП)=0.32, 3 – F_1(NВП)=0.49; (в) П(ОФПА-со-NВП): 1 – F_1(NВП)=0.08, 2 – F_1(NВП)=0.25, 3 – F_1(NВП)=0.53

3.2. Влияние строения фторированного фрагмента на самоорганизацию блок-сополимеров

Изменение структуры фторсодержащего фрагмента также может оказывать влияние на самоорганизацию сополимеров на границе раздела фаз. Это влияние удобнее оценивать для сополимеров блочного строения. Так, были исследованы блок-сополимеры ОФПА, ГФИПА и ТФПМА с одинаковым содержанием акриловой кислоты (F_1(АК) = 45%).

На границе раздела фаз амфифильные сополимеры фтор(мет)акрилатов и акриловой кислоты имеют тенденцию к образованию сферических конденсированных мицелл с фторсодержащим ядром и короной из блоков полиакриловой кислоты, как и другие типичные системы, например, ПСт-*б*-ПАК и ПБА-*б*-ПАК. Поскольку рассматриваемые блок-сополимеры имеют близкие значения молекулярной массы и состав, площадь, занимаемая 1 мг сополимера будет определяться размером гидрофобного ядра, а именно, плотностью упаковки гидрофобных цепей в нем. Так, наибольшая площадь приходится на длинный (ОФПА) и разветвленный (ГФИПА) фторсодержащий фрагмент (Рис. 13).

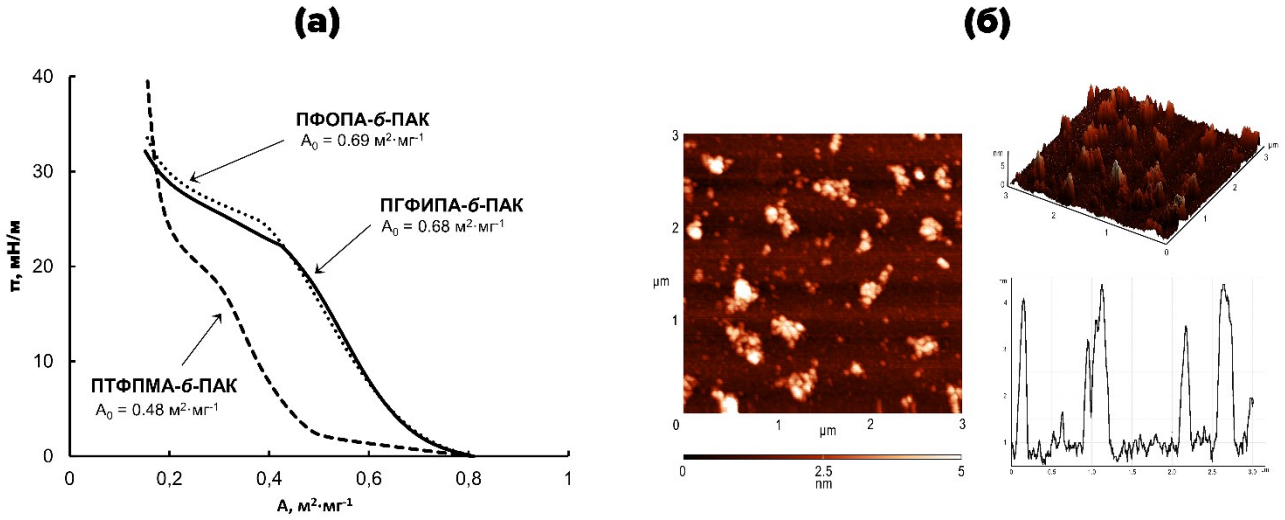

Рис. 13. (а) изотермы поверхностного давления блок-сополимеров ПФА-*б*-ПАК; (б) АСМ изображение ЛБ пленки ПОФПА-*б*-ПАК

3.3. Влияние pH и ионной силы на самоорганизацию сополимеров

Поскольку гидрофильный блок рассматриваемых сополимером представляет собой полиэлектролит, изменение pH и ионной силы должно оказывать влияние на организацию макромолекул в монослое.

В первую очередь рассмотрим влияние pH субфазы на самоорганизацию сополимеров блочного строения на основе акриловой кислоты. Карбоксильные группы звеньев акриловой кислоты в водной среде оказываются частично диссоциированными. Увеличение pH до 12 приводит к полной ионизации карбоксильных групп, блок полиакриловой кислоты погружается в субфазу еще до начала сжатия барьеров, площадь занимаемая 1 мг полимера, уменьшается. Стоит отметить, что при изменении pH изотерма не меняет свой вид и, положение псевдоплато, которое отвечает реорганизации фторированных цепей в ядре мицеллы, сохраняется.

Наличие полностью ионизованных карбоксильных групп в сополимере делает его более чувствительным к ионной силе субфазы. Введение индифферентного электролита приводит к экранированию заряженных групп противоионами, что увеличивает стабильность монослоя (достигается максимальное поверхностное давление) и позволяет сформировать агрегаты на границе раздела фаз (Рис. 14).

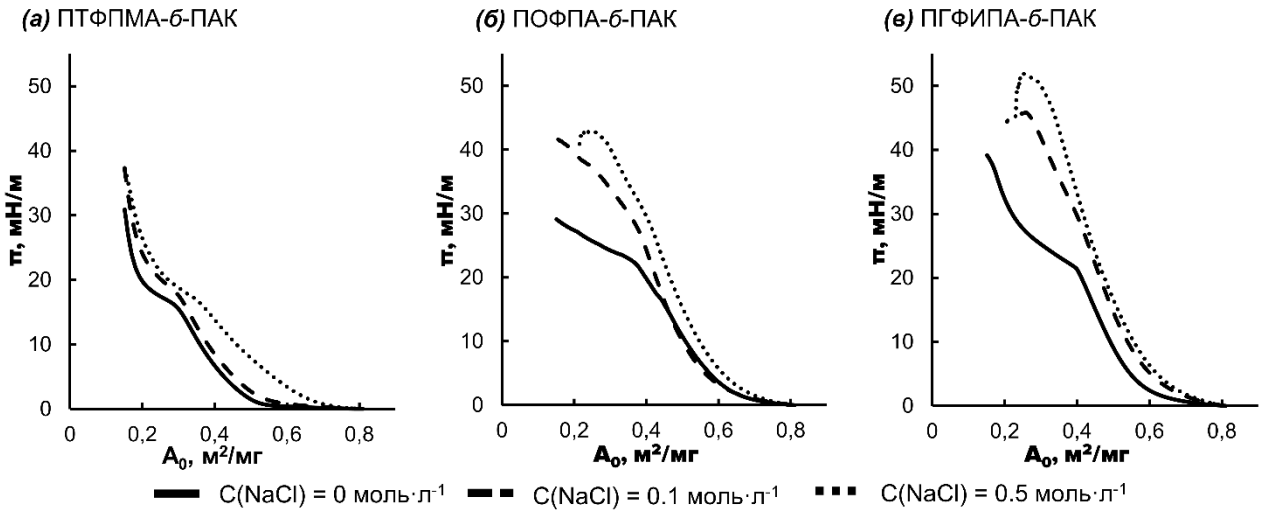

Рис. 14. Изотермы поверхностного давления блок-сополимеров (а) ПТФПМА-*б*-ПАК; (б) ПОФПА-*б*-ПАК; (в) ПГФИПА-*б*-ПАК

NВП также является гидрофильным мономером, однако полная ионизация достигается при уменьшении pH субфазы. Так, для сополимеров поли(NВП-*со*-ГФИПА) при изменении pH сохраняется плато, отвечающее погружению гидрофильных звеньев в водную субфазу и реорганизации гидрофобных фторированных фрагментов. Однако поверхностное давление процесса реорганизации различается. В кислой среде звенья NВП начинают погружаться в субфазу еще до сжатия барьеров и поверхностное давление образования плато, соответствующего данному процессу, имеет низкие значения.

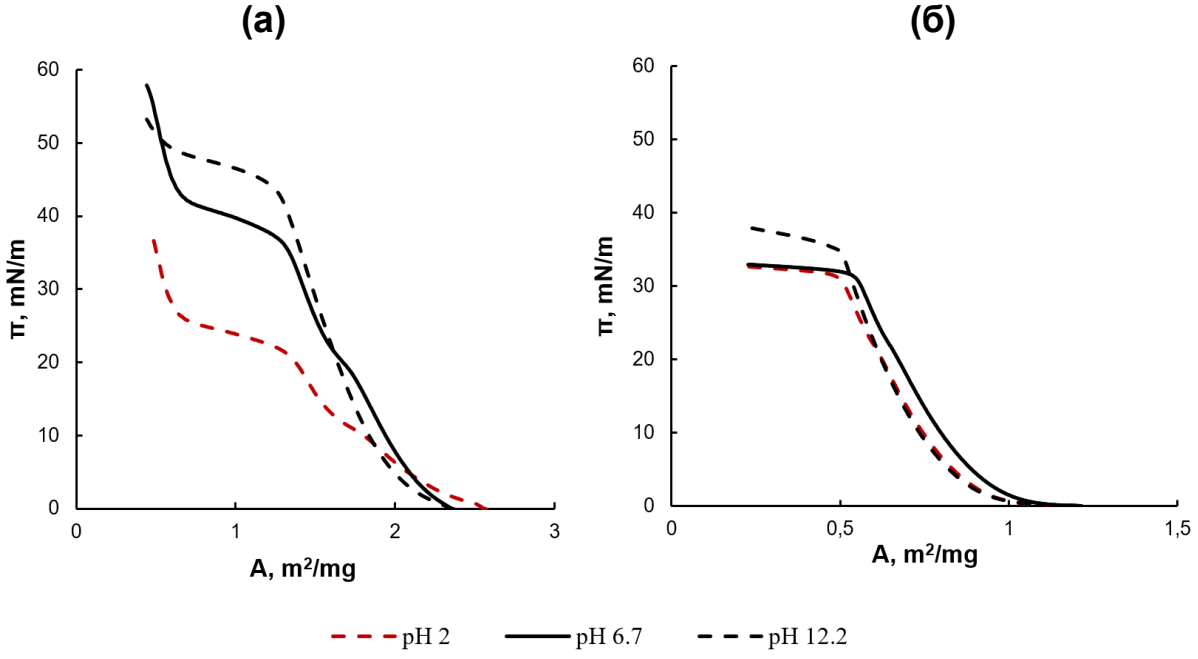

Рис. 15. Изотермы поверхностного давления (а) П(ГФИПА-*со*-NВП) и (б) П(ОФПА-*со*-NВП) при различных pH субфазы

В щелочной среде звенья NВП являются электронейтральными, плато образуется при более высоких значениях поверхностного давления. Для сополимеров поли(NВП-*со*-ОФПА) изменение среды на кислую

незначительно сказывается на виде изотерм, что, по-видимому, связано с «экранированием» звеньев NВП длинными фторированными цепями, которое препятствует взаимодействию гидрофильных фрагментов с субфазой.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что дибензилтритиокарбонат является эффективным агентом обратимой передачи цепи в полимеризации 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата и 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилакрилата, о чем свидетельствует ряд характерных признаков – линейный рост среднечисловой молекулярной массой с увеличением конверсии, низкие значения дисперсности полимеров, полученных на глубоких степенях превращения. Строение фторакрилата оказывает влияние на кинетику процесса.
2. Показана возможность синтеза сополимеров блочного строения с использованием полимерных агентов обратимой передачи цепи на основе фторакрилатов.
3. Впервые определены константы сополимеризации следующих мономерных пар: ОФПА-АК, ОФПА-ТБА, ОФПА-NВП, ГФИПА-АК, ГФИПА-ТБА, ГФИПА-NВП. Установлено влияние типа используемого ОПЦ-агента на микроструктуру получаемых на глубоких конверсиях сополимеров. Синтезирован широкий набор амфифильных сополимеров различного строения.
4. При изучении процессов самоорганизации амфифильных сополимеров на основе фторакрилатов и акриловой кислоты установлено, что наибольшей стабильностью характеризуются мономолекулярные слои, сформированные сополимерами с 50% содержанием гидрофильного мономера.
5. Показано влияние изменение pH и ионной силы субфазы на изотермы поверхностного давления синтезированных амфифильных сополимеров.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Научные статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, индексируемых по базе Scopus, а также изданиях, рекомендованных ВАК для защиты по специальности 1.4.7. «Высокомолекулярные соединения», химические науки:

1. Grigoreva A.O., Polozov E.Y., Zaitsev S.D. / Effect of chain microstructure and subphase pH on the surface properties and aggregation behavior of amphiphilic copolymers based on fluoroacrylates // Key Engineering Materials. – 2019. – V. 816. – P. 312–317. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.816.312

2. Grigoreva A.O., Polozov E.Y., Zaitsev S.D. / Controlled synthesis and self-assembly of amphiphilic copolymers based on 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentyl acrylate and acrylic acid // Colloid and Polymer Science. – 2019. – V. 297. – P. 1423–1435. DOI: 10.1007/s00396-019-04559-6
3. Grigoreva A.O., Polozov E.Y., Zaitsev S.D. / Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization of 2,2,3,3-tetrafluoropropyl methacrylate: Kinetic and structural features // Journal of Fluorine Chemistry. – 2020. – V. 232. – P. 109484. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2020.109484
4. Grigoreva A.O., Tarankova K.A., Zamyshlyayeva O.G., Zaitsev S.D. / Aggregation behaviour of poly(fluoro(meth)acrylate)-block-poly(acrylic acid) copolymers at the air /water interface // Journal of Polymer Research. – 2021. – V. 28. – P. 267. DOI: 10.1007/s10965-021-02629-4.
5. Grigoreva A.O., Tarankova K.A., Zaitsev S.D. / RAFT (Co)polymerization of 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl acrylate as the synthesis technique of amphiphilic copolymers // Macromolecular Research. – 2021. – V. 29. – P. 524-533. DOI: 10.1007/s13233-021-9066-8.

Основные тезисы докладов на научных конференциях:

1. Grigorieva A.O., Zaitsev S.D., Polozov E.Yu. RAFT copolymerization of acrylic acid and tert-butyl acrylate with 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentyl acrylate. 9-й Международный Симпозиум «Молекулярная Подвижность и Порядок в Полимерных Системах», Санкт-Петербург, 19-23 июня 2017. Сборник тезисов, с. 151.
2. Григорьева А.О., Зайцев С.Д. Поверхностные свойства мономолекулярных пленок амфифильных сополимеров на основе фторакрилатов (Surface properties of monomolecular film of amphiphilic copolymers based on fluoroacrylates). Международная научная конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии», Томск, 22-25 мая 2019. Сборник статей, с. 188-189.
3. Grigoreva A.O., Zaitsev S.D. RAFT-polymerization of 2,2,3,3-tetrafluoropropyl methacrylate. XI International Conference on Chemistry for young scientists “Mendeleev 2019”, Санкт-Петербург, 9-13 сентября 2019. Сборник тезисов, с. 169.
4. Grigoreva A.O., Zaitsev S.D. Synthesis and surface properties of amphiphilic copolymers based on fluoroacrylates. 15th International Saint Petersburg conference of young scientists «Modern problems of polymer science», 28-31 октября 2019. Сборник тезисов, с. 43.
5. Grigoreva A.O., Zaitsev S.D. Kinetic and structural features of 2,2,3,3-tetrafluoropropyl methacrylate RAFT-polymerization. International conference @Chemistry of organoelement compound and polymers 2019», Москва, 19 ноября 2019. Сборник тезисов, с. 299/
6. Григорьева А.О., Полозов Е. Ю., Таранкова К. А., Зайцев С. Д. Фторсодержащие амфифильные сополимеры: контролируемый синтез и поверхностные свойства. Восьмая всероссийская Каргинская конференция. Полимеры в стратегии научно-технического развития

РФ. «Полимеры — 2020», Тверь, 9-13 ноября 2020. Сборник тезисов, с. 485.

7. Таранкова К.А., Григорьева А.О., Зайцев С.Д. Особенности радикальной (со)полимеризации 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилакрилата в условиях обратимой передачи цепи. Восьмая всероссийская Каргинская конференция. Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ. «Полимеры — 2020», Тверь, 9-13 ноября 2020. Сборник тезисов, с. 550.
8. A.O. Grigoreva, K. A. Tarankova, S. D. Zaitsev. Aggregation Behaviour of Fluorocontaining Amphiphilic Block-Copolymers at the Air/Water Interface. 8th International Bakeev conference “macromolecular nanoobjects and polymer nanocomposites“, Москва, 21-22 декабря 2020. Сборник тезисов, с. 55.
9. Grigoreva A. O., Tarankova K. A., Zaitsev S. D. Controlled synthesis and aggregation behaviour of fluorocontaining ampgipgilic copolymers. XII International Conference on Chemistry for young scientists “Mendeleev 2021”, Санкт-Петербург, 6-10 сентября 2021. Сборник тезисов, с. 706.
10. Grigoreva A. O., Tarankova K. A., Zaitsev S. D. Copolymerization of glycidyl methacrylate and 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl acrylate. XVII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения», Приэльбрусье, 5-10 июля 2021.