

УДК 541.11

ОМНИФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ АМФИФИЛЬНЫХ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ 2-(ПЕРФТОРГЕКСИЛЭТИЛ)МЕТАКРИЛАТА И 2-ГИДРОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА

© 2021 г. К. Е. Чекуров^{1,*}, А. И. Барабанова¹, И. В. Благодатских¹, Н. М. Кабаева¹,
И. Г. Бараковская¹, А. Г. Буяновская¹, академик РАН А. Р. Хохлов^{1,2}

Поступило 11.11.2020 г.
После доработки 04.12.2020 г.
Принято к публикации 29.12.2020 г.

Впервые двухстадийной полимеризацией с обратимой передачей цепи по механизму присоединения–фрагментации синтезированы амфифильные диблок-сополимеры 2-(перфторгексилэтил)метакрилата и 2-гидроксиэтилметакрилата; полученные диблок-сополимеры использованы для покрытий на хлопковой ткани. Изучены гидрофобные и олеофобные свойства тканевых покрытий, полученных с использованием диблок-сополимеров; получены образцы, обладающие супергидрофобными свойствами; показано, что значение краевого угла смачивания можно контролировать соотношением длин полиметакрилатных блоков.

Ключевые слова: 2-(перфторгексилэтил)метакрилат, амфифильные диблок-сополимеры, омнифобные покрытия

DOI: 10.31857/S2686953521010040

Создание омнифобных покрытий, репеллентных по отношению к жидкостям как с высоким, так и с низким значениями поверхностного натяжения, представляет огромный интерес для исследования и имеет приоритетный характер, поскольку позволяет решить многие актуальные проблемы, связанные с адгезией различных загрязнений к поверхностям медицинских инструментов, текстильных материалов, корпусов автомобилей, самолетов, судов и т.д.

Одним из новых подходов к созданию омнифобных покрытий является использование амфифильных фторсодержащих блок-сополимеров. Благодаря наличию полимерных блоков разной природы, соединенных химической связью, такие сополимеры подвергаются микрофазному расслоению и образуют микро- или наношероховатые покрытия с низкой поверхностной энергией, обусловленной высоким содержанием атомов фтора на поверхности [1–11]. Наличие микро- или наношероховатости покрытия в сочетании с

низкой поверхностной энергией позволяет реализовать состояние Касси, в котором внутри полостей рельефа шероховатой поверхности стабилизированы пузырьки воздуха, сводящие к минимуму площадь контактной поверхности между жидкой и твердой фазами, что приводит к увеличению значения краевого угла смачивания (КУ) полярными и неполярными жидкостями, и к снижению гистерезиса КУ (ГКУ).

О получении супергидрофобных покрытий (т.е. покрытий, характеризующихся КУ смачивания водой выше 150° и ГКУ ниже 10°) на хлопке из диблок-сополимеров (ДС), состоящих из поли(глицидилметакрилатного) (ПГМА) и поли(2,2,2-трифторэтилметакрилатного) (ПТФЭМА) блоков недавно сообщили Зоу (Zou) и соавт. [4]. Они показали, что если длина гидрофильного ПГМА блока не меняется, а длина ПТФЭМА блока увеличивается, это не влияет на величину КУ смачивания водой. Водоотталкивающие свойства определяются только степенью покрытия хлопковой ткани полимером. Похожие результаты получили Ли (Li) и соавт. [6], однако они, наоборот, варьировали длину фторированных блоков в ДС, состоящих из ПГМА и поли(гексафторбутилметакрилата).

Более детальное исследование влияния длины фторсодержащего и гидрофильного блоков на репеллентные свойства тканевых покрытий выполнено ранее при изучении пленок из амфифиль-

¹ Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991, Москва, Россия

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, 119991, Москва, Россия

*E-mail: chekurov@polly.phys.msu.ru

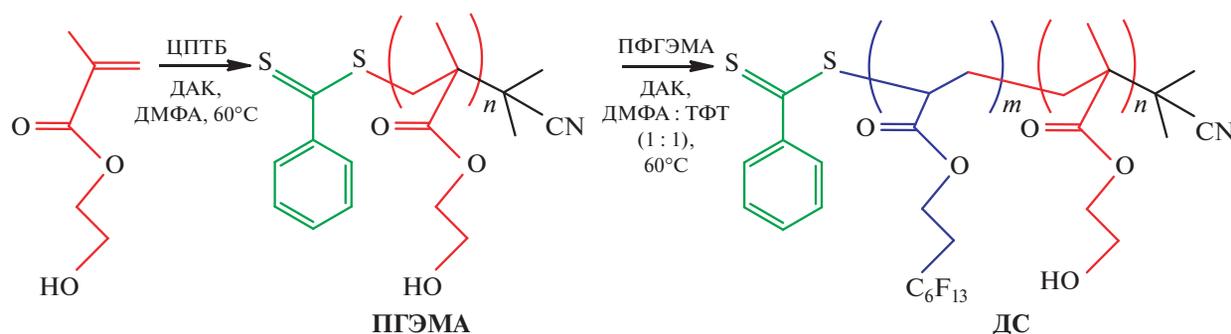


Рис. 1. Схема синтеза ДС двухстадийной ОПЦ-полимеризацией.

ных ДС 2,3,4,5,6-пентафторстирола (ПФС) и ГЭМА, нанесенных на хлопкополиэфирную ткань [11]. Показано, что основным фактором, определяющим переход гидрофобных покрытий в супергидрофобные, является соотношение между длинами (или среднечисленными степенями полимеризации) поли(2,3,4,5,6-пентафторстирольного) (ППФС) и поли(2-гидроксиэтилметакрилатного) (ПГЭМА) блоков ($P_n^{\text{ПФС}} : P_n^{\text{ГЭМА}}$). Увеличение отношения $P_n^{\text{ПФС}} : P_n^{\text{ГЭМА}}$ сопровождается значительным ростом КУ смачивания как водой $\theta^{\text{H}_2\text{O}}$, так и диодметаном (ДИ) $\theta^{\text{CH}_2\text{I}_2}$. После достижения $P_n^{\text{ПФС}} : P_n^{\text{ГЭМА}} = 3.5$ рост КУ суще-

ственно замедляется вплоть до $P_n^{\text{ПФС}} : P_n^{\text{ГЭМА}} = 6.2$. Нанесение на ткань пленки из ДС с $P_n^{\text{ПФС}} : P_n^{\text{ГЭМА}} = 6.2$ создает супергидрофобную поверхность с $\theta^{\text{H}_2\text{O}} = 158 \pm 4^\circ$ и ГКУ = $5 \pm 2^\circ$, обладающую также олеофобными свойствами: $\theta^{\text{CH}_2\text{I}_2} = 107 \pm 3^\circ$ ($>90^\circ$ для покрытия из ППФС) [11].

Ранее было показано, что тонкие пленки из статистических сополимеров ПФГЭМА обладают низкими значениями удельной свободной поверхностной энергии, а тканевые покрытия с такой пленкой характеризуются высокими значениями КУ смачивания водой и неполярными жидкостями и ГКУ $< 10^\circ$ [12–14]. Низкие значения поверхностной энергии и, как следствие, улучшение способности не смачиваться как полярными, так и неполярными жидкостями, обусловлены плотной гексагональной упаковкой концевых CF_3 -групп перфторалкильных заместителей [15].

Целью настоящей работы являлся синтез ДС на основе ГЭМА и 2-(перфторгексилэтил)метакрилата (ПФГЭМА), а также исследование гидрофобных и олеофобных свойств тканевых покрытий из ДС.

ДС синтезировали двухстадийной полимеризацией с обратимой передачей цепи по механизму присоединения–фрагментации (ОПЦ-полимеризация) (рис. 1). На первой стадии получали ПГЭМА–ОПЦ-агенты полимеризацией ГЭМА ($[\text{ГЭМА}] = 2$ и 3 моль л^{-1}), инициированной динитрилом азобисизомаасляной кислоты (ДАК) ($[\text{ДАК}] = 8 \times 10^{-3}$ моль л^{-1}), в диметилформамиде (ДМФА) при 60°C в присутствии 2-циан-2-пропилдитиобензоата (ЦПТБ), мольное соотношение $[\text{ЦПТБ}] : [\text{ДАК}] = 5$ (табл. 1). На второй стадии получали ДС полимеризацией ПФГЭМА ($[\text{ПФГЭМА}] = 2$ моль л^{-1}) в присутствии синтезированных на первом этапе ПГЭМА–ОПЦ-агентов (рис. 1) в смеси растворителей ДМФА и трифтортолуола (ТФТ) ДМФА : ТФТ = 1 : 1 (по объему) при 60°C с ДАК в качестве инициатора

Таблица 1. Условия полимеризации ГЭМА и молекулярно-массовые характеристики ПГЭМА–ОПЦ-агентов

Образец ПГЭМА ^a	[ГЭМА], моль л^{-1}	Время, ч	q^b , %	ГПХ ^c	
				$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
H ₆₇	2.0	3	22	8.7	1.26
H ₈₄	3.0	3	29	11	1.22

^a В шифре образца ПГЭМА букве “Н” соответствует мономерное звено ГЭМА. Подстрочный индекс соответствует степени полимеризации ГЭМА. Степень полимеризации $P_n^{\text{ГЭМА}}$ определялась как $M_n/130$, где M_n – среднечисловая молекулярная масса ПГЭМА, измеренная с помощью ГПХ, а 130 – молярная масса ГЭМА. ^b Степень конверсии ГЭМА q определяли гравиметрически. ^c Анализ проводили на хроматографе Agilent 1200 (США) с рефрактометрическим детектором и колонкой G-gel Нудро на основе глицидилметакрилата и этилендиметакрилата (10 мкм, 7.8×300 мм) [16, 17]. В качестве элюента использован 0.025 М раствор LiCl в ДМФА, скорость потока 0.5 мл м^{-1} , температура 30°C . Калибровка по полистирольным стандартам. Воспроизводимость измеренных значений средних ММ оценивали как отклонение от средней величины по двум измерениям, которое составляло величину менее 1%. Оценка погрешности (завышения) полидисперсности M_w/M_n за счет приборного уширения, полученная с использованием полистирольных стандартов, составила около 10%.

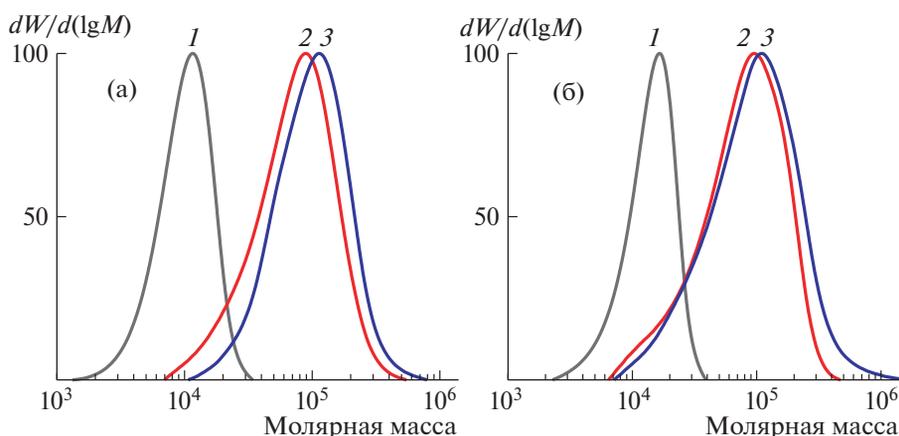


Рис. 2. Сравнение кривых ММР H_{67} (кривая 1) и ДС на его основе $H_{67}-F_{542}$ (кривая 2), $H_{67}-F_{1013}$ (кривая 3) (а) и H_{84} (кривая 1) и ДС на его основе $H_{84}-F_{541}$ (кривая 2), $H_{84}-F_{773}$ (кривая 3) (б).

([ДАК] = 1×10^{-3} моль $л^{-1}$) при мольном соотношении [ПГЭМА] : [ДАК] = 5 (табл. 2).

На рис. 2 показаны кривые молекулярно-массового распределения (ММР) исходных ПГЭМА–ОПЦ-агентов и продуктов полимеризации ПФГЭМА в их присутствии. Синтезированные ДС характеризуются унимодальными кривыми ММР. Сдвиг кривых ММР для ДС с ростом степени конверсии мономера ПФГЭМА q в сторону более высоких молекулярных масс (ММ) и невысокие значения индексов полидисперсности (M_w/M_n , табл. 2) указывают на контролируемый характер полимеризации ПФГЭМА в выбранных условиях. Полимеризацией ПФГЭМА в присутствии ПГЭМА–ОПЦ-агентов H_{67} и H_{84} синтезированы амфифильные ДС с разным составом и молекулярно-массовыми характеристиками (табл. 2).

Покрываются из ДС получали погружением образцов хлопковой ткани в растворы ДС в присутствии сшивающего агента – гексаметилендиизоцианата (ДИ) – по методике, подробно описанной в [11]. Присутствие ОН-групп в звеньях ГЭМА способствует химическому связыванию ДС как с поверхностью хлопковых волокон, так и между ПГЭМА блоками, что приводит к формированию покрытия из сшитых ДС. Было приготовлено и исследовано 4 образца ткани, покрытых ДС различного состава.

Химический состав поверхности тканевых образцов определяли с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (СЭМ–ЭДС) (рис. 3, табл. 3). На спектре СЭМ–ЭДС исходной хлопковой ткани (рис. 3, спектр 1) можно видеть два элемента: С и О. В спектрах СЭМ–ЭДС тканей, модифицированных ДС (рис. 3, спектры 2, 3, табл. 3), наряду с С и О заметно присутствие атомов F. Наличие фтора на поверхности покрытий подтвердило успешное нанесение ДС на волокна хлопка. Из табл. 3 видно, что с увеличением

длины фторсодержащего поли(2-(перфторгексил-этил)метакрилатного) (ППФГЭМА) блока (от 541 до 773 и от 542 до 1013 звеньев ПФГЭМА в со-

Таблица 2. Условия полимеризации ПФГЭМА и молекулярно-массовые характеристики диблок-сополимеров

Образец ДС ^а	q^b , %	ДС			
		ГПХ ^в		Состав ^г , мол. %	
		$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	ГЭМА	ПФГЭМА
$H_{84}-F_{541}$	38	48.7	1.60	13.4	86.6
$H_{84}-F_{773}$	52.6	58.1	1.97	9.8	90.2
$H_{67}-F_{542}$	39.8	54.3	1.65	11.0	89.0
$H_{67}-F_{1013}$	54.1	78.0	1.51	6.2	93.8

^а В шифре образца ДС буквы “Н” и “F” обозначают мономерные звенья ГЭМА и ПФГЭМА соответственно. Подстрочные индексы соответствуют их степени полимеризации. Например, шифр “ $H_{84}-F_{541}$ ” означает, что ДС состоит из 84 звеньев ГЭМА (Н) и 541 звеньев ПФГЭМА (F). Степень полимеризации ПФГЭМА ($P_n^{ПФГЭМА}$) рассчитана с учетом содержания звеньев ПФГЭМА в сополимере по уравнению: $P_n^{ПФГЭМА} = P_n^{ГЭМА} \times m_{ПФГЭМА} : m_{ГЭМА}$, где $m_{ПФГЭМА}$ и $m_{ГЭМА}$ – содержание звеньев ПФГЭМА и ГЭМА в ДС, согласно данным элементного анализа. ^б Степень конверсии ПФГЭМА q определяли гравиметрически. ^в Анализ проводили на хроматографе Agilent 1200 с рефрактометрическим детектором, колонкой PLgel MiniMix-C (5 мкм, 4.6×250 мм) и предколонкой PLmixC (5 мкм, 4.6×50 мм). В качестве элюента использована смесь ТФТ : ДМФА = 9 : 1 (по объему), скорость потока 0.3 мл $мин^{-1}$, температура 25°C. Калибровка по полистирольным стандартам. Воспроизводимость измеренных значений средних ММ оценивали как отклонение от средней величины по двум измерениям, которое составляло величину менее 1%. Оценка погрешности (завышения) полидисперсности M_w/M_n за счет приборного уширения, полученная с использованием полистирольных стандартов, составила около 10%. ^г Состав ДС определяли элементным анализом.

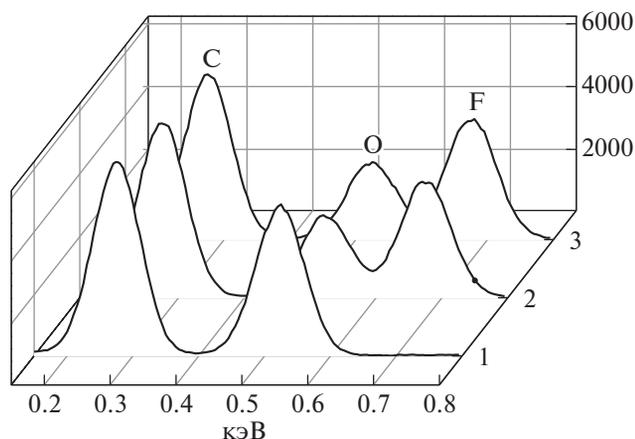


Рис. 3. СЭМ-ЭДС спектры образцов исходной ткани (спектр 1), образца 2 (спектр 2) и образца 4 (спектр 3); [ГЭМА] : [ДЦ] = 1 : 1.

полимерах $H_{84}-F_{541}$ и $H_{84}-F_{773}$, $H_{67}-F_{542}$ и $H_{67}-F_{1013}$ соответственно), процентное содержание атомов фтора на поверхности покрытий несколько повысилось: от 28.4 до 34.1 и от 32.6 до 34.3% соответственно. Увеличение длины гидрофильного ПГЭМА блока (от 67 до 84 звеньев ГЭМА в $H_{67}-F_{542}$ и $H_{84}-F_{541}$), наоборот, сопровождалось понижением содержания атомов фтора от 32.6 до 28.4%. Максимальное содержание фтора на поверхности (34.3%) наблюдается в образце 4 (табл. 3).

Сравнение этого показателя с содержанием фтора в ДС (53.6%) показало, что, хотя не все атомы фтора оказываются на поверхности обработанных тканей, их доля растет с длиной ППФГЭМА бло-

ков, что имеет решающее значение для получения супергидрофобных покрытий с низкой поверхностной энергией.

Морфологию образцов исходной хлопковой ткани и ткани, покрытой ДС разного состава, исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Видно, что ДС $H_{84}-F_{541}$ (рис. 4в,г) равномерно распределяется по всей поверхности волокон ткани (с диаметром волокна около 10 мкм), образуя однородное покрытие, что может быть обусловлено повышенной адгезией ДС $H_{84}-F_{541}$ из-за наличия гидроксильных групп в звеньях ГЭМА. Следует отметить, что при нанесении на ткань гомополимера ПФГЭМА формируется дефектное покрытие [12, 14]. На увеличенном СЭМ-изображении волокон образца 1 (рис. 4г) заметна некоторая шероховатость. Рельеф поверхности волокон представляет собой вытянутые вдоль волокна ткани бороздки шириной 100–300 нм. Похожие шероховатые поверхности были характерны для всех ДС (СЭМ-изображения не показаны). Таким образом, покрытие волокон хлопка полученными диблок-сополимерами приводит к формированию низкоэнергетической шероховатой поверхности.

Гидрофобные и олеофобные свойства образцов хлопковой ткани, обработанной ДС, оценивали по значениям статических КУ смачивания водой и ДИ. Оказалось, что покрытия из ДС отталкивают воду лучше, чем покрытия из ППФГЭМА [12]. Как видно из табл. 3 и рис. 5, увеличение соотношения длин блоков $P_n^{\text{ПФГЭМА}} : P_n^{\text{ГЭМА}}$ от 6.44 до 15.12 сопровождается слабым линейным ростом КУ смачивания как водой, так и ДИ. Наибо-

Таблица 3. Условия приготовления, химический состав и статические краевые углы смачивания водой $\theta^{\text{H}_2\text{O}}$ и диодметаном $\theta^{\text{CH}_2\text{I}_2}$ образцов исходной хлопковой ткани и ткани, покрытой диблок-сополимерами

Образец	ДС	$P_n^{\text{ПФГЭМА}} : P_n^{\text{ГЭМА}}$	Содержание атомов на поверхности ^а , %				Статические краевые углы ^б	
			С	О	Ф	$F_{\text{теор}}$	$\theta^{\text{H}_2\text{O}}$	$\theta^{\text{CH}_2\text{I}_2}$
исходная ткань	—	—	51.5	48.5	—	—	Вода и ДИ впитываются в ткань	
1	$H_{84}-F_{541}$	6.44	48.3	23.3	28.4	49.5	143 ± 2	108 ± 3
3	$H_{67}-F_{542}$	8.09	46.1	21.3	32.6	50.8	145 ± 2	112 ± 2
2	$H_{84}-F_{773}$	9.20	43.8	22.1	34.1	51.5	147 ± 4	115 ± 3
4	$H_{67}-F_{1013}$	15.12	45.3	20.4	34.3	53.6	152 ± 2	120 ± 3

^а Химический состав (содержание атомов С, О и F) на поверхности определяли с помощью СЭМ-ЭДС. Образцы помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 25 мм, фиксировали при помощи проводящего пластилина и напыляли на них проводящий слой углерода толщиной 10 нм. Исследование проводили с использованием энергодисперсионного рентгеновского спектрометра Oxford Instruments X-max 80 (Англия) при ускоряющем напряжении 10 кВ. ^б Статический краевой угол смачивания определяли методом сидящей капли на приборе Kruss DSA 25 (Германия), объем капли 1.5 мкл, точность 1°. Для каждого образца проводили не менее 6 измерений, полученные результаты усредняли.

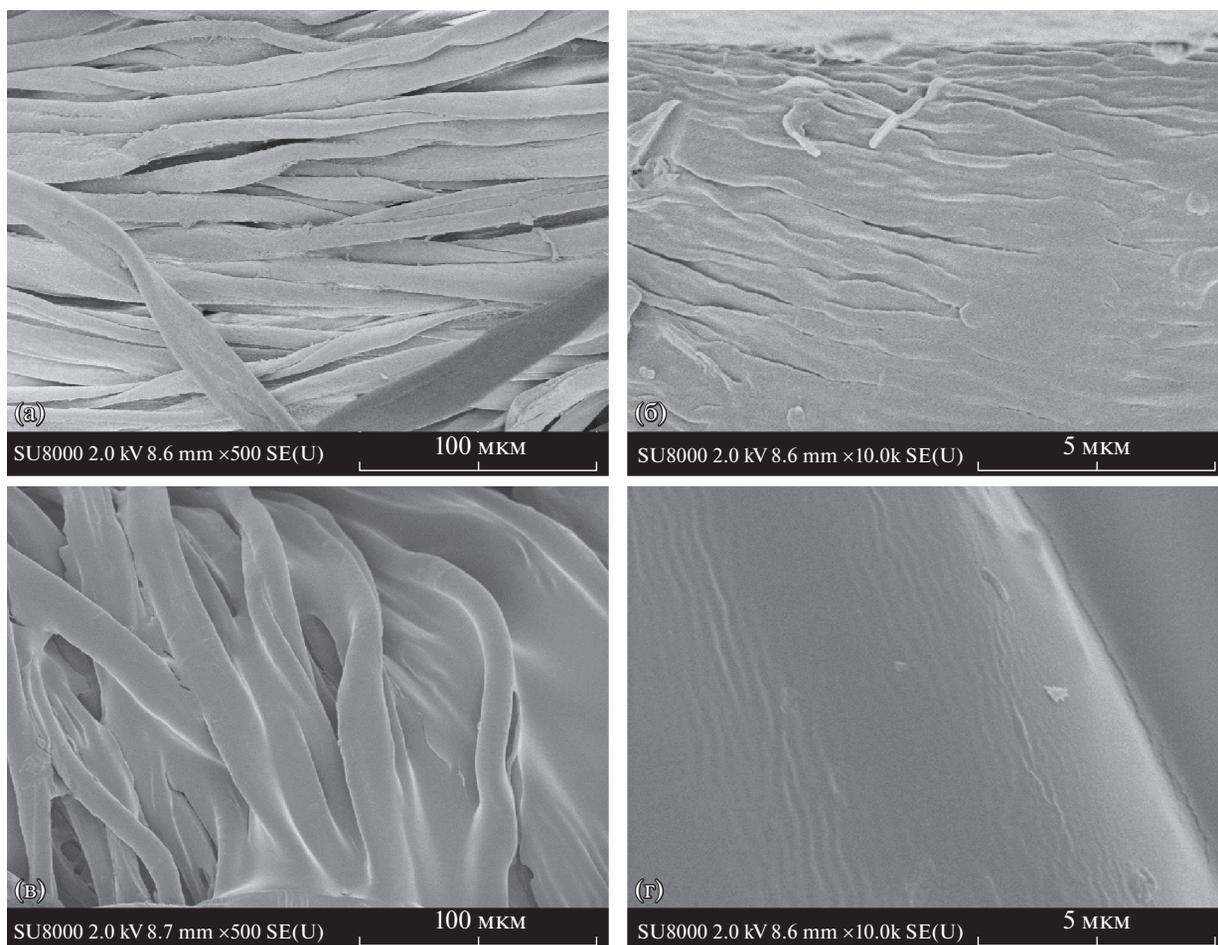


Рис. 4. СЭМ-изображения исходной хлопковой ткани в масштабе 100 мкм (а) и 5 мкм (б) и образца 1 в масштабе 100 мкм (в) и 5 мкм (г).

лее высокие значения КУ ($\theta^{\text{H}_2\text{O}} = 152 \pm 2^\circ$ и $\theta^{\text{CH}_2\text{I}_2} = 120 \pm 3^\circ$) получены для образца 4 с $R_n^{\text{ПФГЭМА}} : R_n^{\text{ГЭМА}} = 15.12$. Очевидно, что, как и в случае покрытий из ДС на основе ПФС и ГЭМА [11], ключевым фактором, влияющим на репеллентные свойства покрытий на основе ДС, является отношение длин фторсодержащего и гидрофильного блоков. Как и ожидалось, для всех полученных покрытий краевые углы смачивания ДИ в среднем на 10° превышают соответствующие показатели для покрытий из ДС ПФС и ГЭМА [11].

Измеренные статические КУ смачивания водой покрытий из ДС сопоставимы с КУ покрытий из статистических сополимеров близкого состава [12]. Это может быть связано с тем, что в обоих случаях водоотталкивающие свойства обусловлены реализацией состояния Касси. В случае статистических сополимеров это происходит вследствие сочетания низкой удельной свободной поверхностной энергии и микрошероховатости

покрытия (диаметр волокна 10 мкм), а в случае ДС к вышеупомянутым причинам добавляется нанощероховатость полимерного покрытия на волокне, обусловленная микрофазовым разделением ДС.

Исследование устойчивости образца 4 к механическому воздействию показало, что значения КУ как по воде, так и по ДИ снижаются незначительно ($\theta^{\text{H}_2\text{O}} = 148 \pm 2^\circ$ и $\theta^{\text{CH}_2\text{I}_2} = 117 \pm 2^\circ$) (рис. 5). Высокая устойчивость обусловлена локальным расположением ОН-групп в ПГЭМА-блоке, усиливающим связывание ДС с хлопковой подложкой.

Для тканевого покрытия из $\text{H}_{67}\text{-F}_{1013}$ значение ГКУ, которое оценивали по разности углов натекания и отекания на приборе Kruss DSA 25 (Германия), составило $11 \pm 5^\circ$, в то время как для покрытий из ППФГЭМА наблюдали значительно более выраженный гистерезис, равный 43° [13]. Фотоизображение капель воды и ДИ на поверхности образца 4 показано на рис. 6.

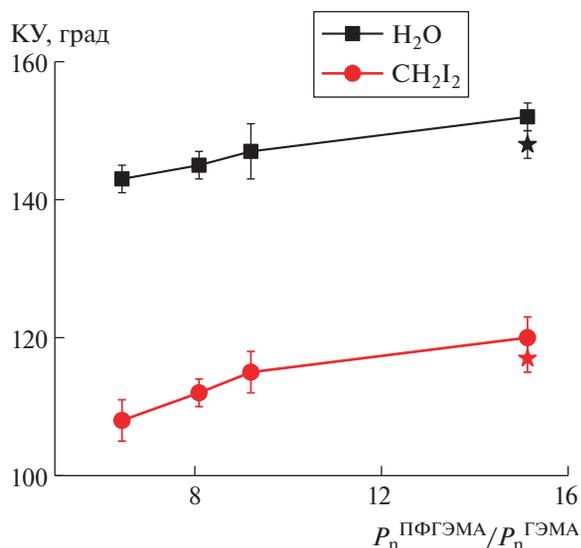


Рис. 5. Зависимость величины краевого угла смачивания водой $\theta^{\text{H}_2\text{O}}$ и диодметаном $\theta^{\text{CH}_2\text{I}_2}$ образцов хлопковой ткани, покрытой ДС, от отношения $P_n^{\text{ПФГЭМА}} : P_n^{\text{ГЭМА}}$ (сплошные линии) и после одного цикла стирки (45 мин при 40°C, отжим 1200 об. мин⁻¹) в стиральной машине Siemens advantiqQ 300 (Германия) с использованием стирального порошка Losk color (звезда); [ДС] = 50 мг мл⁻¹.

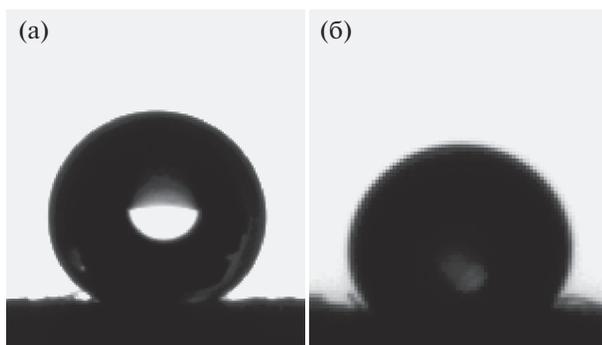


Рис. 6. Фотоизображения капли воды (а) и диодметана (б) на поверхности хлопковой ткани, покрытой ДСН₆₇-Г₁₀₁₃ (образец 4); объем капли 1.5 мкл.

Впервые получены амфифильные ДС ПФГЭМА и ГЭМА и тканевые покрытия на их основе. Образцы ткани, пропитанной ДС на основе ПФГЭМА и ГЭМА, демонстрируют более выраженные омнифобные свойства, (увеличение $\theta^{\text{CH}_2\text{I}_2}$ в среднем на 10°), по сравнению с ранее полученными покрытиями из ДС на основе ПФС и ГЭМА, что может найти применение, например, для разработки грязеотталкивающих препаратов для обработки обуви и спецодежды из текстиля,

предназначенной для использования в условиях сильного загрязнения.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Отдел структурных исследований ИОХ РАН за исследование образцов методом электронной микроскопии.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 17-13-01359-П). Элементный анализ проведен при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grignard B., Jérôme C., Calberg C., Detrembleur C., Jérôme R. // J. Polym. Sci. A. Polym. Chem. 2007. V. 45. № 8. P. 1499–1506. <https://doi.org/10.1002/pola.21920>
2. Xiong D., Liu G., Hong L., Duncan E.J.S. // Chem. Mater. 2011. V. 23. P. 4357–4366. <https://doi.org/10.1021/cm201797e>
3. Shi Z., Wyman I., Liu G., Hu H., Zou H., Hu J. // Polymer. 2013. V. 54. P. 6406–6414. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.09.043>
4. Zou H., Lin S., Tu Y., Liu G., Hu J., Li F., Miao L., Zhang G., Luo H., Liu F., Hou C., Hu M. // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 37. № 1. P. 11246–11260. <https://doi.org/10.1039/c3ta12224g>
5. Yi F., Zheng S. // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. P. 1857–1868. <https://doi.org/10.1021/jp8082198>
6. Li G., Zheng H., Wang Y., Wang H., Dong Q., Bai R. // Polymer. 2010. V. 51. P. 1940–1946. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.03.002>
7. Guan C.-M., Luo Z.-H., Qiu J.-J., Tang P.-P. // Eur. Polym. J. 2010. V. 46. P. 1582–1593. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.04.003>
8. Ouhib F., Dirani A., Aqil A., Glinel K., Nysten B., Jonas A.M., Jerome C., Detrembleur C. // Polym. Chem. 2016. V. 7. P. 3998–4003. <https://doi.org/10.1039/c6py00661b>
9. Chekurov K.E., Barabanova A.I., Blagodatskikh I.V., Lokshin B.V., Peregodov A.S., Abramchuk S.S., Khokhlov A.R. // Dokl. Chem. 2019. V. 484. № 2. P. 33–36. <https://doi.org/10.1134/S0012500819020010>
10. Chekurov K.E., Barabanova A.I., Blagodatskikh I.V., Peregodov A.S., Khokhlov A.R. // Fluor. Notes. 2019. V. 123. P. 1–2. <https://doi.org/10.17677/fn20714807.2019.02.01>
11. Chekurov K.E., Barabanova A.I., Blagodatskikh I.V., Lokshin B.V., Kondratenko M.S., Gallyamov M.O., Peregodov A.S., Khokhlov A.R. // J. Appl. Polym. Sci. 2020. V. 138. P. 49714. <https://doi.org/10.1002/app.49714>

12. Zefirov V.V., Lubimtsev N.A., Stakhanov A.I., Elmanovich I.V., Kondratenko M.S., Lokshin B.V., Gallyamov M.O., Khokhlov A.R. // *J. Supercrit. Fluids*. 2018. V. 133. № 1. P. 30–37.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.09.020>
13. Kondratenko M.S., Anisenko S.A., Elmanovich I.V., Stakhanov A.I., Gallyamov M.O., Khokhlov A.R. // *Polym. Sci. A*. 2018. V. 60. № 4. P. 451–458.
<https://doi.org/10.1134/S0965545X18040041>
14. Kazaryan P.S., Tyutyunov A.A., Stakhanov A.I., Zefirov V.V., Gallyamov M.O., Kondratenko M.S., Khokhlov A.R. // *Dokl. Phys. Chem.* 2020. V. 490. № 1. P. 4–7.
<https://doi.org/10.1134/S0012501620010029>
15. Nishino T., Meguro M., Nakamae K., Matsushita M., Ueda Y. // *Langmuir*. 1999. V. 15. P. 4321–4323.
<https://doi.org/10.1021/la981727s>
16. Tennikova T.B., Horák D., Švec F., Kolár J., Čoupek J., Trushin A., Maltzev V.G., Belenki B.G. // *J. Chromatogr.* 1988. V. 435. P. 357–362.
[https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(01\)82196-8](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(01)82196-8)
17. Fomenkov A.I., Blagodatskikh I.V., Ponomarev I.I., Volkova Y.A., Ponomarev I.I., Khokhlov A.R. // *Polym. Sci. Ser. B*. 2009. V. 51. № 5, P. 166–173.
<https://doi.org/10.1134/S1560090409050030>

OMNIPHOBIC COATINGS BASED ON AMPHIPHILIC DIBLOCK COPOLYMERS OF 2-(PERFLUOROHEXYL)ETHYL METHACRYLATE AND 2-HYDROXYETHYL METHACRYLATE

**K. E. Chekurov^{a,#}, A. I. Barabanova^a, I. V. Blagodatskikh^a, N. M. Kabaeva^a, I. G. Barakovskaya^a,
A. G. Buyanovskaya^a, and Academician of the RAS A. R. Khokhlov^{a,b}**

^a *A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

^b *Physics Department, Moscow State University, 119991 Moscow, Russian Federation*

[#] *E-mail: chekurov@polly.phys.msu.ru*

Amphiphilic diblock copolymers of 2-(perfluorohexyl)ethyl methacrylate and 2-hydroxyethyl methacrylate were first synthesized by two-stage reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization and were used for coatings on cotton fabric. The hydrophobic and oleophobic properties of fabric coatings obtained by using diblock copolymers have been studied; samples with superhydrophobic properties were obtained. It is shown that the values of contact angles can be controlled by the ratio of the lengths of polymethacrylate blocks.

Keywords: 2-(perfluorohexyl)ethyl methacrylate, amphiphilic diblock copolymers, omniphobic coatings