ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2022, том 503, с. 27-33

——— ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ——

УДК 541.1

# СВОЙСТВА РАСТВОРОВ АМФИФИЛЬНЫХ ДИБЛОК-И СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ 2-(ПЕРФТОРГЕКСИЛЭТИЛ)МЕТАКРИЛАТА И 2-ГИДРОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА И ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2022 г. И. В. Благодатских<sup>1,\*</sup>, О. В. Вышиванная<sup>1</sup>, К. Е. Чекуров<sup>1</sup>, А. И. Барабанова<sup>1</sup>, академик РАН А. Р. Хохлов<sup>1,2</sup>

Поступило 12.11.2021 г. После доработки 17.02.2022 г. Принято к публикации 22.02.2022 г.

Изучена взаимосвязь между структурой растворов амфифильных диблок- и статистических сополимеров 2-(перфторгексилэтил)метакрилата и 2-гидроксилэтиметакрилата в смешанных растворителях и краевыми углами смачивания поверхностей, обработанных такими растворами. Методом рассеяния света впервые исследованы растворимость и структурообразование гомо- и сополимеров в смешанных растворителях, определены области существования молекулярных растворов и макрофазного расслоения. Методом электронной микроскопии изучена структура тонких пленок, полученных из разных растворов.

*Ключевые слова:* амфифильные диблок-сополимеры, 2-(перфторгексилэтил)метакрилат, микрофазное расслоение, мицеллярные растворы

**DOI:** 10.31857/S2686953522020030

## введение

В нашей работе [1] впервые были получены амфифильные диблоксополимеры (ДС) 2-(перфторгексилэтил)метакрилата (ФГЭМА) и 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и супергидрофобные тканевые покрытия на их основе. Было показано, что покрытия из ДС демонстрируют более высокие значения краевых углов (КУ) смачивания водой и более низкие значения гистерезиса КУ, а также более высокое содержание фтора на поверхности хлопковой ткани, чем покрытия из гомополимера ПФГЭМА. Эти результаты, совместно с результатами исследования морфологии поверхности методом сканирующей электронной микроскопии, позволили сделать вывод, что при формировании покрытий из ДС реализуется состояние Касси [2], обусловленное наношероховатостью поверхности и высоким поверхностным содержанием фтора. Для нанесения по-

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Физический факультет, 119991 Москва, Россия

\*E-mail: blago@ineos.ac.ru

лимерного покрытия применяли процедуру пропитки ткани раствором полимера с последующим отжигом при температуре выше температуры стеклования для получения равновесной структуры.

Известно [3-6], что характер структуры пленок из блок-сополимеров с несовместимыми блоками в значительной степени зависит от способа формирования пленки, в частности, от использованного растворителя. Так, он может кардинально меняться при переходе от растворителя, термодинамически хорошего для одного блока, к растворителю, хорошему для другого блока. Получение молекулярных растворов амфифильных блок-сополимеров с блоками, столь сильно различающимися по гидрофильно-гидрофобному балансу как синтезированные нами ДС, представляет собой непростую, но важную задачу для определения молекулярно-массовых характеристик полимеров. При этом для оптимизации структуры полимерного покрытия и придания ей наноразмерной шероховатости с максимально выраженными супергидрофобными характеристиками более выгодным может быть использование структурированного раствора с микрофазным расслоением. Исследование структуры растворов амфифильных блоксополимеров на основе фтор-содержащих мономеров до настоя-

Образец	Содержание ГЭМА, мол. %	$M_w$	$M_w/M_n$
ДС1	10	89900	1.65
CT1	10	68800	1.22
ПФГЭМА	0	35700	1.18
ПГЭМА	100	25400	1.38

Таблица 1. Молекулярные характеристики полимеров

щего времени представлено в литературе весьма ограниченно [7–9]. Растворы амфифильных ДС с высокофторированным блоком ПФГЭМА ранее не исследовались. Целью настоящей работы явилось выяснение взаимосвязи между водоотталкивающими свойствами покрытий из ДС и статистических сополимеров (СТ) аналогичного состава и структурообразованием этих полимеров в разных растворителях. Как показано ранее, наиболее выраженными супергидрофобными свойствами обладают ДС с наиболее высоким содержанием фторированных звеньев (90 мол. %), поэтому для данного исследования были выбраны сополимеры такого состава.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Средние молекулярные массы (ММ) и молекулярно-массовые распределения ПФГЭМА, статистического (СТ1) и диблок-сополимера (ДС1) определены методом ГПХ относительно полистирола (ПС) на хроматографе Agilent 1200 с рефрактометрическим детектором по методике [1], используя колонку PLgel MiniMix-С и смесь ТФТ : ДМФА (9 : 1 по объему) в качестве элюента. Для анализа ПГЭМА использовали колонку G-gel Hydro [10, 11] на основе глицидилметакрилата и этилендиметакрилата, в качестве элюента использовали 0.025 М раствор LiCl в ДМФА.

Содержание звеньев ГЭМА в сополимерах определяли методом элементного анализа согласно следующим формулам:

$$\phi_{\rm OH} = \left(1 - \frac{\omega_{\rm F}^{\rm II}}{\omega_{\rm F}^{\rm M}}\right) \times 100\%$$
$$N_{\rm OH} = \frac{\phi_{\rm OH}}{M_{\rm OH}} / \left(\frac{\phi_{\rm F}}{M_{\rm F}} + \frac{\phi_{\rm OH}}{M_{\rm OH}}\right),$$

где  $\phi_{OH}$  и  $\phi_F$  — массовые доли ГЭМА и ФГЭМА в сополимере соответственно,  $\omega_F^{\Pi}$  и  $\omega_F^{M}$  — содержание атомов фтора в сополимере и мономере соответственно,  $M_{OH}$  и  $M_F$  — молярные массы ГЭМА и ФГЭМА соответственно,  $N_{OH}$  — мольная доля ПГЭМА в сополимере.

Эксперименты по статическому и динамическому рассеянию света (СРС-ДРС) проводили на приборе "PhotoCor Complex" (Россия), снабженном He–Ne лазером ( $\lambda = 633$  нм, 10 мВт). Для приготовления растворов использовали свежеперегнанные трифтортолуол (ТФТ) и диметилформамид (ДМФА). Растворы обеспыливали фильтрованием через мембранный фильтр Millex PTFE с размером пор 0.45 мкм или стеклянный фильтр № 5. Распределение по размеру частиц рассчитывали по методу CONTIN. Гидродинамический радиус определяли из уравнения Стокса-Эйнштейна:  $R_h = kT/6\pi\eta D$ , где k – константа Больцмана,  $\eta$  – вязкость растворителя,  $D = 1/\tau q^2 - \kappa o \Rightarrow \phi \phi \mu$ циент диффузии,  $\tau$  – время релаксации, q – величина волнового вектора. Значения показателя преломления *n* и вязкости η смешанного растворителя рассчитывали аддитивно:

$$n = n_{\mathrm{Д}\mathrm{M}\Phi\mathrm{A}} \varphi_{\mathrm{J}\mathrm{M}\Phi\mathrm{A}} + n_{\mathrm{T}\Phi\mathrm{T}} \varphi_{\mathrm{T}\Phi\mathrm{T}},$$

 $\eta = \eta_{{\rm {\cal I}} M \Phi {\rm {A}}} \phi_{{\rm {\cal I}} M \Phi {\rm {A}}} + \eta_{{\rm {T}} \Phi {\rm {T}}} \phi_{{\rm {T}} \Phi {\rm {T}}},$ 

где  $\phi_{\text{ДМФА}}$  и  $\phi_{\text{ТФТ}}$  — массовые доли ДМФА и ТФТ в смеси соответственно. Аддитивность показателя преломления была подтверждена экспериментальным измерением *n* в смесях растворителей. Радиус инерции  $R_{\text{g}}$  определяли по методу Берри.

Микроструктуру образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе Hitachi НТ7700. Образцы наносили из растворов на медные сетки (200 меш), покрытые углеродной пленкой. Съемку изображений вели в режиме светлого поля при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Покрытия из сополимеров получали погружением образцов хлопковой ткани в растворы ( $c = 50 \text{ мг мл}^{-1}$ ) сополимеров в смеси растворителей ТФТ : ДМФА с разным соотношением как в присутствии сшивающего агента гексаметилендиизоцианата (ДЦ), так и без него по модифицированной методике [11] при комнатной температуре, а также нанесением растворов полимеров на тефлоновую пленку.

Гидрофобные свойства образцов хлопковой ткани оценивали по статическим КУ смачивания водой ( $\theta^{H_2O}$ ). Измерение КУ проводили методом сидящей капли (объемом 5 мкл) на приборе Kruss DSA 25 (Германия), точность 1°. Для каждого образца проводили измерения не менее 8 раз, полученные результаты усредняли.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Молекулярные характеристики исследованных в данной работе ДС и СТ, а также использованных для сравнения гомополимеров, приведены в табл. 1.

Выбор растворителей для приготовления растворов сополимеров базировался на растворимости соответствующих гомополимеров. Так, фтор-

содержащий полимер ПФГЭМА растворим только во фторированных растворителях, в частности, в ТФТ, тогда как хорошими растворителями для полярного полимера ПГЭМА являются ДМФА, диметилсульфоксид, пиридин. В связи с этим для приготовления растворов ДС и СТ были использованы смеси ТФТ и ДМФА. В первую очередь мы оценили области растворимости гомополимеров в смешанных растворителях. Для этого использован метод титрования – добавления к раствору ПФГЭМА в ТФТ или к раствору ПГЭМА в ДМФА нерастворителя (ДМФА или ТФТ соответственно); при этом методом СРС-ДРС наблюдали изменения интенсивности рассеяния света (РС) и размера частиц. Опыты показали, что ПФГЭМА образует молекулярный раствор вплоть до содержания ДМФА 20 об. %, при дальнейшем повышении доли ДМФА происходит фазовое расслоение с выпадением осадка. ПГЭМА оставался в виде молекулярного раствора до 70% содержания ТФТ, затем наступало фазовое расслоение. Отметим, что в области молекулярных растворов измерить радиусы частиц и их ММ не представлялось возможным из-за очень низких интенсивностей РС, что обусловлено как довольно низкими ММ, так и очень низкими значениями инкремента показателя преломления для фторполимера (такой качественный вывод был сделан при анализе методом ГПХ и сравнении площадей пиков ПФГЭМА и ПС).

СРС-ДРС исследование ДС1 и СТ1 было проведено двумя методами: титрованием растворов в  $T\Phi T$  (в случае CT1) или в смеси  $T\Phi T : Д M \Phi A =$ = 90 : 10 (в случае ДС1, нерастворимого в чистом  $T\Phi T$ ) путем добавления ДМ $\Phi A$ , а также непосредственным растворением в смесях выбранного состава (c = 1-2 мг мл<sup>-1</sup>). Понятно, что при титровании происходило значительное уменьшение концентрации растворов, что сказывалось на величине интенсивности РС, однако, с повышением содержания ДМФА в смеси увеличивался инкремент показателя преломления, что влияло на интенсивность РС в противоположном направлении. Об изменениях в структуре растворов судили по резкому росту интенсивности РС (рис. 1а, б), а также по появлению частиц с достоверно измеряемым размером (рис. 1в, г). Область составов, характеризующуюся низкой интенсивностью РС и отсутствием измеряемых частиц, мы идентифицировали как область молекулярных растворов (рис. 1, область I). Видно, что эта область значительно шире для статистического сополимера. Различие в поведении ДС1 и СТ1 заключается также в типе фазового расслоения, которое приходит на смену молекулярным растворам. Если в случае ДС1 образуются устойчивые не менее двух недель агрегированные растворы, то в случае СТ1 образовавшиеся коллоидные системы начинают расслаиваться уже в процессе измерения. Это позволило нам соотнести области II (рис. 1в) с микрофазным расслоением несовместимых блоков, приводящим к мицеллоподобным агрегатам, а область III (рис. 1г) – с макрофазным расслоением. Анализ растворов ДС1, приготовленных при выбранных составах растворителя (содержание ДМФА 5, 55, 60, 65%), с измерением в широком диапазоне углов рассеяния, а также нерастворимость ДС1 при содержании ДМФА  $\geq$  70% подтвердили предположение о разделении на области микрофазного и макрофазного расслоения.

На рис. 2 сравниваются распределения по размеру для ДС1 и СТ1 при содержании ДМФА 55%. В отличие от раствора ДС1, содержащего довольно монодисперсные мицеллы со средним  $R_{\rm h}$  около 150 нм (табл. 2), растворы СТ1 характеризовались очень высокой неоднородностью по размеру с более высокими средними значениями R<sub>h</sub>. Система была неустойчива, частичное осаждение и резкое падение среднего радиуса растворенных частиц наблюдали через сутки. О структуре мицелл ДС1 в области микрофазного расслоения можно судить по фактору асимметрии  $R_{\rm s}/R_{\rm h}$  = = 1.6-2.0, который может характеризовать не сферические, но эллипсоидальные или червеобразные мицеллы. Таким образом, основное различие в поведении ДС и СТ одинакового состава заключается в типе фазового расслоения: если для ДС характерна узкая зона молекулярного растворения и широкая зона микрофазного расслоения, то для СТ – более широкая зона молекулярного растворения и макрофазное расслоение за ее пределами.

Результаты проведенных экспериментов позволили сделать обоснованный выбор оптимального состава растворителя, обеспечивающего молекулярную растворимость, для использования при определении молекулярных характеристик подобных блок- и статистических сополимеров, в частности, методом ГПХ.

Информацию о структурообразовании ДС и СТ на поверхности углеродной пленки при испарении различных по составу растворителей получили методом ПЭМ (рис. 3). Методика проведения исследования не позволяет говорить об однозначном соответствии между видимой в микроскопе структурой и структурой исходного раствора. По мере испарения растворителя с поверхности капли состав раствора меняется, происходит обогащение менее летучим компонентом растворителя -ДМФА. Поэтому, рассматривая изображения образцов ДС1, нанесенных из растворителей с разным содержанием ДМФА, можно видеть, что они, в главных чертах, аналогичны, и представляют собой результат микрофазного расслоения на области, богатые фторированным блоком (более темные), не растворимым в ДМФА, с размером



**Рис. 1.** Изменение интенсивности PC (а) и размеров агрегатов для ДС1 (в), а также изменение интенсивности PC (б) и размеров агрегатов для CT1 (г) в зависимости от содержания ДМФА в смеси ТФТ : ДМФА при титровании. Заштрихованные области: I – молекулярная растворимость, II – микрофазное расслоение, III – макрофазное расслоение.

порядка 100—450 нм, окруженные тонким слоем менее плотно упакованного полярного блока. При нанесении из раствора, содержащего 55% ДМФА, который соответствует области мицеллярных растворов, эта микрофазная структура оказывается зафиксированной на поверхности образца (рис. 36, средний диаметр микродомена 175 нм). При нанесении из раствора, содержащего 10% ДМФА, с молекулярно растворенным полимером при испарении происходит постепенный переход в область микрофазного расслоения и значительное объемное концентрирование, поэтому

микрокапли на изображениях оказываются меньшего размера с более сферической формой и несколько большим размером микродоменов фторированного блока (рис. 3а, средний диаметр 330 нм). Иная картина наблюдается при нанесении СТ1: на рис. 3в,г не видно следов микрофазного расслоения. При испарении молекулярного раствора в растворителе, содержащем 90% ТФТ, образуются мелкие, почти сферические однородные капли полимера. Изображение 3г для образца, полученного из раствора, содержащего 55% ДМФА, что соответствует началу макрофазного

Образец	ТФТ : ДМФА	<i>с</i> , мг мл <sup>-1</sup>	$R_{\rm h}{}^a$ , нм	$R_{\rm g}$ , нм	$R_{\rm g}/R_{\rm h}$
ДС1	35:65	1.6	159 ± 2	$260 \pm 10$	$1.64\pm0.07$
ДС1	45 : 55	$1.0^{\delta}$	$146 \pm 2$	291 ± 9	$1.99\pm0.06$
		$1.0^{6}$	$142 \pm 3$	$271 \pm 8$	$1.91\pm0.06$
ДС1	95 : 5	2.0	$44 \pm 3$	$92\pm 6$	$2.09\pm0.15$
CT1	45 : 55	1.75	$513 \pm 15$	$724 \pm 22$	$1.41\pm0.06$
		1.0	290 <sup><i>в</i></sup> и 100000 <sup><i>в</i></sup>	_	_

Таблица 2. Характеристики агрегатов диблок- и статистических сополимеров

<sup>*a*</sup>  $R_{\rm h}$  получен из коэффициента диффузии *D*, определенного из угловой зависимости  $1/\tau$  от  $q^2$ . <sup>*b*</sup> Два независимых опыта. <sup>*b*</sup>  $R_{\rm h}$  измерен под углом рассеяния 90°. расслоения раствора, отражает результат расслоения в виде полос различной формы от субмикронной до микронной ширины. Таким образом, результаты ПЭМ согласуются с данными РС о структуре растворов и типе фазового расслоения.

В табл. 3 представлены данные по измерению КУ для полимерных покрытий, нанесенных из растворов разного состава на различные поверхности: на гидрофобную тефлоновую поверхность, а также на гидрофильную хлопковую ткань как с добавлением сшивающего агента ДЦ, так и без него.

Как видно из табл. 3, нанесение ДС1 и СТ1 из растворов в смесях ТФТ : ДМФА разного состава на тефлоновую пленку, для которой КУ составляет 94°. улучшает ее поверхностные свойства. Величины КУ покрытий из СТ1 являются практически одинаковыми (104°-106°) вне зависимости от состава растворителя, из которого они отливаются. В случае покрытий из ДС1 увеличение содержания ТФТ в смешанном растворителе от 45 до 90 об. % повышает КУ покрытия от  $106^{\circ} \pm 3^{\circ}$  до  $113^{\circ} \pm 3^{\circ}$ . Такое различие в значениях КУ для покрытий из ДС, вероятно, можно объяснить формированием более выраженной наношероховатости с более совершенной микродоменной структурой при постепенном переходе к микрофазному расслоению в процессе испарении ТФТ из богатой этим растворителем смеси (по аналогии с результатами ПЭМ). Наблюдаемое постоянство КУ для СТ связано, по-видимому, с отсутствием микрофазного расслоения и формированием пленки однородной по составу (90 мол. % ФГЭМА-звеньев).

Весьма существенное повышение значений КУ на ткани, по сравнению с тефлоном, связано, очевидно, с реализацией состояния Касси на микрошероховатой поверхности ткани (толщина волокна ~10 мкм), покрытой фторсодержащим сополимером, который может придать дополнительную наношероховатость волокнам [11]. Без добавления сшивающего агента ДС и СТ связываются с поверхностью хлопковой ткани за счет формирования довольно слабых водородных связей между ОН-группами в звеньях ГЭМА и гидроксильными группами хлопковых волокон, а в Относительная интенсивность



**Рис. 2.** Распределения интенсивности РС по гидродинамическому радиусу для ДС1 (*1*) и ССТ1 (*2*) в смеси ТФТ : ДМФА = 45 : 55 при концентрации c = 1 мг мл<sup>-1</sup> (угол измерения 90°).

присутствии ДЦ между ними формируются сильные ковалентные связи. Таким образом, добавление ДЦ должно приводить к усилению адгезии между сополимерами и тканью, однако, может не оказывать влияния на репеллентные свойства покрытий, как было показано нами при исследовании покрытий из ДС на основе 2,3,4,5,6-пентафторстирола и ГЭМА [11]. Как видно из табл. 3, в данном случае присутствие ДЦ не повлияло на величину КУ. Наблюдаемое небольшое повышение КУ для покрытий из ДС1, по сравнению с покрытием из СТ1, вероятно, связано с микрофазным расслоением ДС и выраженной микродоменной структурой. Однако масштаб роста КУ от 146° до 149° значительно ниже по сравнению с увеличением этого показателя за счет наношероховатости покрытий на ткани по сравнению с гладкой гидрофобной тефлоновой пленкой.

Таким образом, в случае нанесения сополимеров на химически инертную поверхность поверхностные свойства определяются структурообразо-

**Таблица 3.** Статические углы смачивания водой ( $\theta^{H_2O}$ ) образцов пленки тефлона и хлопковой ткани, покрытых ДС1 и СТ1 из разных растворителей

Сополимер		ДС1		CT1	
ΤΦΤ : ДМФА, об. %		90:10	45 : 55	90:10	45 : 55
$\theta^{H_2O}$ , град	Тефлон	$113 \pm 3$	$106 \pm 3$	$106 \pm 4$	$104 \pm 5$
$\theta^{H_2O}$ , град	Хлопковая ткань (+ ДЦ) <sup>а</sup>	$149 \pm 3$	$149 \pm 3$	$146 \pm 3$	$146 \pm 2$
$\theta^{H_2O}$ , град	Хлопковая ткань	$149 \pm 4$	149 ± 2	$146 \pm 2$	$146 \pm 2$

<sup>а</sup> ДЦ добавлен в раствор сополимера в эквимольном относительно ГЭМА-звеньев количестве.



**Рис. 3.** ПЭМ изображения ДС1 в ТФТ : ДМФА = 90 : 10 (а), ДС1 в ТФТ : ДМФА = 45 : 55 (б), СТ1 в смеси ТФТ : ДМФА = 90 : 10 (в), СТ1 в смеси ТФТ : ДМФА = 45 : 55 (г).

ванием в растворах амфифильных сополимеров и типом фазового расслоения при постепенном удалении растворителя. В случае, если сополимеры могут связываться с подложкой за счет водородных или ковалентных связей, вклад формирующейся при этом наношероховатости в поверхностные свойства может оказаться более значительным, чем вклад микрофазного расслоения в растворах сополимеров.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

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

### ИСТОЧНИК 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

 Chekurov K.E., Barabanova A.I., Blagodatskikh I.V., Kabaeva N.M., Barakovskaya I.G., Buyanovskaya A.G., Khokhlov A.R. // Dokl. Chem. 2021. V. 496. № 1. P. 18–23. https://doi.org/10.1134/S0012500821010018

 Cassie A.B.D., Baxter S. // Trans. Faraday Soc. 1944.
V. 40. P. 546–551. https://doi.org/10.1039/tf9444000546

- 3. *Роговина Л.З., Слонимский Г.Л.* // Усп. хим. 1977. T. 46. № 10. С. 1871–1903. https://doi.org/10.1070/RC1977v046n10ABEH002186
- 4. Аскадский А.А., Андрющенко Т.А., Зубов П.И. // Усп. хим. 1984. Т. 53. № 8. С. 1380–1406. https://doi.org/10.1070/RC1984v053n08ABEH003124
- Xie C., Zhou Y., Zhou F., Wu H., Zou D., Fan X., Shen Z. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 295. P. 245–252. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.173
- 6. *Hamley J.P.* // Prog. Polym. Sci. 2009. V. 34. № 11. P. 1161–1210. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.06.003
- Li Y., Zheng X., Zhu H., Wu K., Lu M. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 46132–46145. https://doi.org/10.1039/C5RA06657C

- 8. *Tan B.H., Hussain H., Liu Y., He C.B., Davis T.P.* // Langmuir. 2010. V. 26. № 4. P. 2361–2368. https://doi.org/10.1021/la902816b
- Koiry B.P., Chakrabarty A., Singha N.K. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 15461–15468. https://doi.org/10.1039/C4RA14151B
- 10. Tennikova T.B., Horak D., Svec F., Kolar J., Coupek J., Trushin A., Maltzev V.G., Belenki B.G. // J. Chromatogr. A.

1988. V. 435. P. 357-362. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)82196-8

 Chekurov K.E., Barabanova A.I., Blagodatskikh I.V., Lokshin B.V., Kondratenko M.S., Gallyamov M.O., Peregudov A.S., Khokhlov A.R.// J. Appl. Polym. Sci. 2021. V. 138. e49714. https://doi.org/10.1002/app.49714

# PROPERTIES OF SOLUTIONS OF AMPHIPHILIC DIBLOCK AND RANDOM COPOLYMERS OF 2-(PERFLUOROHEXYLETHYL)METHACRYLATE AND 2-HYDROXYETHYL METHACRYLATE AND COATINGS BASED ON THEM

I. V. Blagodatskikh<sup>*a*,#</sup>, O. V. Vyshivannaya<sup>*a*</sup>, K. E. Chekurov<sup>*a*</sup>, A. I. Barabanova<sup>*a*</sup>, and Academician of the RAS A. R. Khokhlov<sup>*a*,*b*</sup>

<sup>a</sup> A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation

<sup>b</sup> Faculty of Physics, M.V. Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russian Federation <sup>#</sup>E-mail: blago@ineos.ac.ru</sup>

The correlation between the structure of solutions of amphiphilic diblock- and random copolymers of 2-(perfluorohexylethyl) methacrylate and 2-hydroxyethyl methacrylate in mixed solvents and water contact angles of surfaces treated with such solutions has been studied. For the first time, the solubility and the structuring of homo- and copolymers in mixed solvents, the regions of molecular solubility and the regions of microphase and macrophase separation were analyzed by light scattering. The structure of thin films obtained from different solutions was also characterized by electron microscopy.

*Keywords:* amphiphilic diblock-copolymers, 2-(perfluorohexylethyl) methacrylate, microphase separation, micellar solutions