

УДК 541.11

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2-(ПЕРФТОРГЕКСИЛЭТИЛ)МЕТАКРИЛАТА В СК CO₂ В ПРИСУТСТВИИ 2-ЦИАНО-2-ПРОПИЛДИТИОБЕНЗОАТА

© 2022 г. К. Е. Чекуров¹, А. И. Барабанова^{1,*}, И. В. Благодатских¹, О. В. Вышиванная¹,
А. В. Муранов¹, А. С. Перегудов¹, академик РАН А. Р. Хохлов^{1,2}

Поступило 20.12.2021 г.

После доработки 07.02.2022 г.

Принято к публикации 05.03.2022 г.

Впервые изучена радикальная полимеризация 2-(перфторгексилэтил)метакрилата (ФГЭМА), инициированная динитрилом азобисизомаляной кислоты, в присутствии коммерчески доступного агента передачи цепи 2-циано-2-пропилдитиобензоата в трифтортолуоле (ТФТ) и в среде сверхкритического диоксида углерода (СК CO₂). Найдены условия, при которых полимеризация ФГЭМА в ТФТ или в СК CO₂ протекает в гомогенных условиях как процесс с обратимой передачей цепи по механизму присоединения–фрагментации.

Ключевые слова: 2-(перфторгексилэтил)метакрилат, ОПЦ-полимеризация, СК CO₂

DOI: 10.31857/S2686953522020042

Фторсодержащие полимеры, благодаря своим уникальным свойствам (термостойкость, коррозионная стойкость, высокая инертность к агрессивным средам и к УФ-излучению, низкий коэффициент трения и пр.), активно используются для создания новых высокотехнологичных материалов, таких как функциональные мембраны, медицинские материалы, омнифобные покрытия, биосенсоры и др. [1–6]. Однако существенным препятствием для синтеза фторполимеров является их низкая растворимость в большинстве органических растворителей, за исключением токсичных и запрещенных для применения в промышленном производстве хлор- и фторуглеводородов (ХФУ). Одним из решений данной проблемы является использование для синтеза фторполимеров вместо ХФУ – экологически чистых сверхкритических сред, среди которых наиболее предпочтительным является дешевый, негорючий, нетоксичный и не требующий регенерации сверхкритический диоксид углерода (СК CO₂) [7, 8]. Впервые о синтезе фторполимеров радикальной полимеризацией в растворе СК CO₂ сообщили ДеСимоне и соавт. [9–12]. Однако для

создания современных материалов с требуемыми свойствами нужны фторсодержащие полимеры с различной топологией (блок-сополимеры, графт-сополимеры, звездообразные сополимеры и др.) и с определенными молекулярно-массовыми характеристиками. Для направленного синтеза таких полимеров в настоящее время применяются методы радикальной полимеризации с обратимой дезактивацией [12–15] и, в частности, радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи по механизму присоединения–фрагментации (ОПЦ-полимеризация) [13, 14]. Об успешном синтезе (со)полимеров на основе фторметакрилатов с помощью ОПЦ-полимеризации сообщается в работах [16–22]. Ли и соавт. осуществили синтез фторсодержащих диблок-сополимеров (ДС) на основе 2,2,2-трифторэтилметакрилата и метилметакрилата с использованием кумилдитиобензоата (КТБ) в качестве ОПЦ-агента [16]. Хьюо и соавт. [17] получили амфифильные тройные сополимеры полимеризацией 2-диэтиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМА), бензилметакрилата (БМА) и перфтороктилэтилметакрилата в присутствии 4-циано-4-[(тиобензоил)-сульфанил]пентановой кислоты (ЦПДТБ). В другой работе тех же авторов [18] сообщается о получении тройных блок-сополимеров ДМАЭМА с БМА и 2-(перфторгексилэтил)метакрилатом (ФГЭМА) полимеризацией в присутствии ЦПДТБ. Ванг и соавт. [19] синтезировали ДС на основе перфторгептилметилметакрилата и 4-гидроксифенола в гексафторизопропанол с 2-циано-2-пропилдитиобензоатом (ЦПТБ) в качестве ОПЦ-агента.

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

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Физический факультет, 119234 Москва, Россия

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

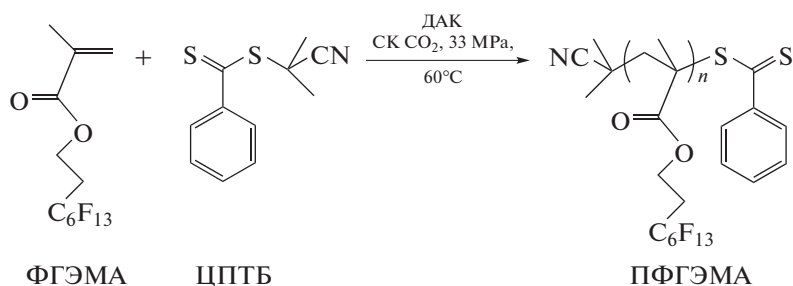


Рис. 1. Схема ОПЦ-полимеризации ПФГЭМА.

Полученные сополимеры с объемной долей звеньев 4-гидроксифенола $f = 0.4\text{--}0.69$ имели среднечисловую молекулярную массу $M_n = 2.2\text{--}9.5$ кДа и индекс полидисперсности $M_w/M_n = 1.08\text{--}1.12$. Детальное исследование ОПЦ-полимеризации 2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилата в присутствии различных ОПЦ-агентов, выполненное Григорьевой и соавт. [20], показало, что реакция протекает по механизму ОПЦ-полимеризации при добавлении 2-циано-2-пропилдодецилтритиокарбоната (ЦПДТ) и 4-циано-4-[(додецилсульфанилтиокарбонил)сульфанил]пентановой кислоты (ЦДТПА), причем значения констант передачи цепи C_n для этих ОПЦ-агентов не очень высоки и составляют $C_n = 1.6$ для ЦПДТ и $C_n = 3.2$ для ЦДТПА. В работе [21] сообщается об исследовании кинетики ОПЦ-полимеризации пентафторфенилметакрилата в присутствии двух ОПЦ-агентов: ЦПДТБ и КТБ в диоксане. Показано, что в обоих случаях величины M_n полимеров растут с конверсией мономера (вплоть до $q = 75\%$ для КТБ и до $q = 45\%$ для ЦПДТБ), а полученные полимеры характеризуются низкими значениями индекса полидисперсности ($M_w/M_n < 1.3$ для КТБ и < 1.15 для ЦПДТБ), что указывает на контролируемый характер полимеризации. Муа и соавт. исследовали ОПЦ-полимеризацию гексафторбутилметакрилата (ГкФБМА) и получили ДС ГкФБМА с поли(пропиленгликоль)акрилатом (ПГА) в присутствии ЦПТБ в трифтортолуоле (ТФТ) [22]. Насколько нам известно, исследования ОПЦ-полимеризации фторомономеров в среде СК CO_2 ограничены пока исследованием ОПЦ-полимеризации фторированных метакрилатов в присутствии некоммерческого агента передачи цепи (ОПЦ-агент) S,S -дипентафторбензилтритиокарбоната [23].

В настоящей работе мы впервые изучили ОПЦ-полимеризацию ФГЭМА в СК CO_2 в присутствии коммерчески доступного ОПЦ-агента — ЦПТБ (рис. 1). Полимеризацию проводили при концентрациях ФГЭМА = 0.5 и 1 моль л^{-1} в присутствии инициатора — динитрила азобисизомасляной кислоты (ДАК) ($[\text{ДАК}] = 1.85 \times 10^{-3}$ моль л^{-1})

в СК CO_2 при 60°C и давлении $P = 33$ МПа в присутствии ЦПТБ и мольном соотношении $[\text{ЦПТБ}]/[\text{ДАК}] = 1\text{--}4$. Для сравнения эффективности ЦПТБ при полимеризации ФГЭМА в СК CO_2 проводилась полимеризация ФГЭМА в растворе ТФТ при 60°C ($[\text{ФГЭМА}] = 1$ моль л^{-1} , $[\text{ДАК}] = 4 \times 10^{-3}$ моль л^{-1} , $[\text{ЦПТБ}]/[\text{ДАК}] = 2.5$) (табл. 1).

Условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров приведены в табл. 1. Конверсию ФГЭМА q определяли гравиметрически. $M_n^{\text{теор}}$ полимера рассчитывали по уравнению (1):

$$M_n^{\text{теор}} = M_{\text{ЦПТБ}} + \frac{q[\text{ФГЭМА}]_0 M_{\text{ФГЭМА}}}{[\text{ЦПТБ}]_0}, \quad (1)$$

где $M_{\text{ЦПТБ}}$ и $M_{\text{ФГЭМА}}$ — молекулярные массы ЦПТБ и ФГЭМА соответственно, $[\text{ЦПТБ}]_0$ и $[\text{ФГЭМА}]_0$ — исходные концентрации ЦПТБ и мономера, q — конверсия мономера.

Полимеризация ФГЭМА как в СК CO_2 , так и в ТФТ протекала в гомогенных условиях. Области растворимости ПФГЭМА в CO_2 оценивали путем определения точек помутнения в реакторе высокого давления переменного объема с прозрачными сапфировыми смотровыми окнами производства Sitec. Масса полимера составляла 0.5% от массы CO_2 . Точки помутнения при заданной температуре регистрировались визуально, когда при медленном снижении давления со скоростью 0.05 МПа с^{-1} раствор из-за фазового разделения становился мутным. Фазовая диаграмма растворимости системы ПФГЭМА—СК CO_2 приведена на рис. 2. Для оценки растворимости ПФГЭМА в СК CO_2 выбрали образец Т4, который имеет наиболее высокую молекулярную массу в серии полимеров, полученных в ТФТ. Хорошую растворимость гомополимеров перфторалкил(мет)акрилатов в СК CO_2 также наблюдали в работах [9, 24].

Полученные полимеры были охарактеризованы методами спектроскопии ^1H ЯМР и гель-проникающей хроматографии (ГПХ).

Таблица 1. Условия полимеризации ФГЭМА в ТФТ и в СК CO₂ и молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров. В шифре для ПФГЭМА буквы “Т” и “СК” обозначают растворитель, в котором проводили полимеризацию мономера, – ТФТ и СК CO₂ соответственно

Образец ПФГЭМА	[ФГЭМА], моль л ⁻¹	[ЦПТБ]/[ДАК]	Время, ч	q, %	M _n × 10 ⁻³			M _w /M _n
					Теор.	ЯМР	ГПХ	
T1	1.0	2.5	4	26	11.5	16.6	20.9	1.22
T2	1.0	2.5	5	42	18.4	23.2	26.0	1.19
T3	1.0	2.5	7	54	23.6	28.1	29.1	1.18
T4	1.0	2.5	8	62	27.0	29.4	30.3	1.17
СК1	0.5	2	48	28	16.6	27.3	32.2	1.18
СК2	1.0	2	36	23	26.9	32.7	42.3	1.2
СК3	1.0	2	42	33	38.8	44.6	53.2	1.22
СК4	1.0	2	48	40	47.0	50.5	54.0	1.22
СК5	1.0	1	48	37	86.7	78.1	79.3	1.25
СК6	1.0	4	48	39	23.0	27.5	32.2	1.17

Спектры ¹H ЯМР регистрировали на спектрометре Avance™ 600 (Bruker, Германия), рабочая частота по протонам 600.22 МГц. Химические сдвиги определены относительно остаточного сигнала C₆H₆ в C₆D₆ (7.27 м. д.) и пересчитаны в шкалу ТМС. Точность определения химических сдвигов не хуже 0.001 м. д.

На рис. 3 показан спектр ¹H ЯМР ПФГЭМА (Т4). Сигналы с химическими сдвигами при 4.40 и 2.59 м. д. относятся к –CH₂-группам в боковой цепи. Кроме того, в спектре синтезированного полимера можно наблюдать уширенные сигналы от пяти фенильных протонов: два *орто*-протона (8.01 м. д.), один *пара*-протон (7.58 м. д.) и два *мета*-протона (7.42 м. д.), относящихся к стабилизирующей концевой дитиобензоатной группе ЦПТБ. Сигнал при 1.97 м. д., относящийся к шести метильным протонам –CH₃ уходящей группы ОПЦ-агента, перекрывается уширенным сигналом протонов основной полимерной цепи в ПФГЭМА и поэтому отдельно не обнаруживается. Появление сигналов фенильных протонов дитиобензоатной группы указывает на включение фрагментов ЦПТБ в цепь ПФГЭМА. Этот вывод подтверждается также тем, что все синтезированные ПФГЭМА были окрашены в розовый цвет, характерный для ЦПТБ.

M_n^{ЯМР} определяли из соотношения интегральных интенсивностей сигналов –CH₂-группы в боковой цепи при 4.40 м. д. и сигналов *орто*-протонов фенильной группы ЦПТБ при 8.01 м. д. в спектрах ¹H ЯМР ПФГЭМА (рис. 3), используя уравнение (2):

$$M_n^{\text{ЯМР}} = \frac{H_C M_{\text{ФГЭМА}}}{H_F}, \quad (2)$$

где H_C и H_F – интегральные интенсивности сигналов –CH₂-группы боковой цепи ПФГЭМА и сигналов *орто*-протонов фенильной группы ЦПТБ соответственно, M_{ФГЭМА} – молекулярная масса ФГЭМА. При этом предполагали, что все полимерные цепи содержат концевые фенильные группы ОПЦ-агента.

На рис. 4а показаны кривые молекулярно-массового распределения (ММР) продуктов полимеризации ФГЭМА в ТФТ и в СК CO₂.

Анализ проводили на хроматографе Agilent 1200 с рефрактометрическим детектором и колонкой PLgelMiniMix-C и предколонкой PLmixC, в качестве элюента использована смесь ТФТ : ДМФА (9 : 1 по объему), скорость потока 0.3 мл м⁻¹, температура 25°C, калибровка по полистирольным стандартам (ПС).

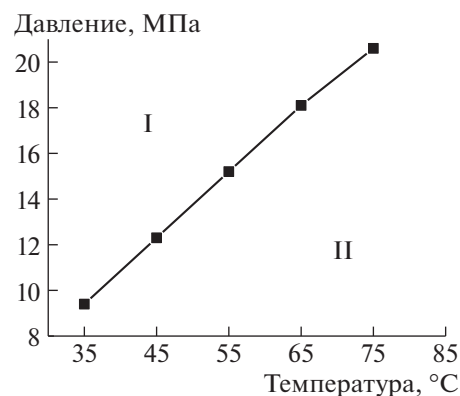


Рис. 2. Фазовая диаграмма смеси СК CO₂ и ПФГЭМА (Т4). Область I – гомогенный раствор, область II – двухфазная система.

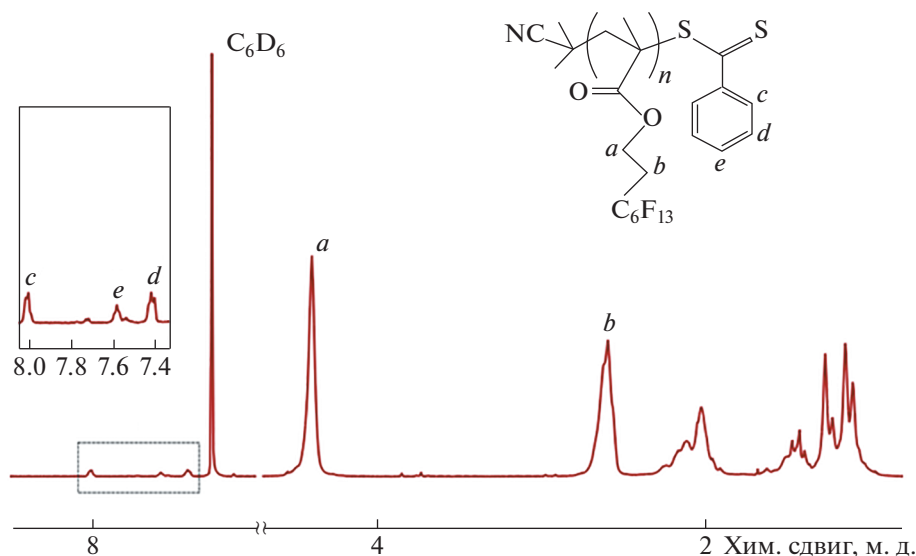


Рис. 3. ^1H ЯМР спектр ПФГЭМА (Т4) с C_6D_6 в качестве внешнего стандарта.

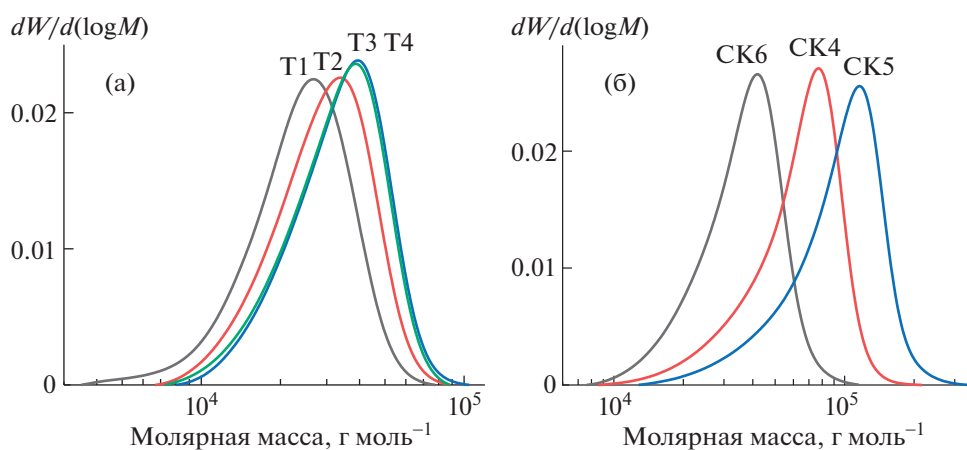


Рис. 4. Изменение кривых ММР с ростом конверсии ФГЭМА при синтезе в ТФТ (а) и в СК CO_2 (б).

Независимо от природы растворителя для обеих изученных систем кривые ММР являются унимодальными, а средние молекулярные массы (M) растут с увеличением конверсии мономера (q) (табл. 1, рис. 5). Индексы полидисперсности M_w/M_n продуктов полимеризации ФГЭМА в ТФТ и СК CO_2 составляют величину порядка 1.20 (табл. 1), что характерно для продуктов радикальной полимеризации с обратимой дезактивацией [12]. Незначительное снижение M_w/M_n с 1.22 до 1.17 с ростом конверсии от 26 до 62% в среде ТФТ близко к погрешности эксперимента, однако согласуется с тенденцией, характерной для контролируемой радикальной полимеризации.

Значения $M_n^{\text{ЯМР}}$ и $M_n^{\text{ГПХ}}$ хотя и растут непрерывно с конверсией мономера, но превышают теоретические величины, рассчитанные по (1)

(рис. 5, табл. 1), что может быть обусловлено тем, что исходный ЦПТБ довольно медленно расходуется при полимеризации ФГЭМА как в ТФТ, так и в СК CO_2 . Как видно из рис. 5, истощение ЦПТБ при полимеризации в СК CO_2 происходит быстрее (при $q \approx 40\%$), чем при полимеризации в ТФТ (при $q \approx 60\%$). Более высокая активность ЦПТБ в СК CO_2 может быть связана с повышенной эффективностью инициирования при распаде ДАК в СК CO_2 [9]. Экспериментальные значения M_n , определенные методом ГПХ относительно ПС, несколько превышают значения $M_n^{\text{ЯМР}}$, что, вероятно, связано с различием в гидродинамических объемах между ПС и ПФГЭМА в использованном растворителе. Аналогичная ситуация наблюдалась в работе Жирар и соавт. [25] при исследовании полимеризации винилиденфтори-

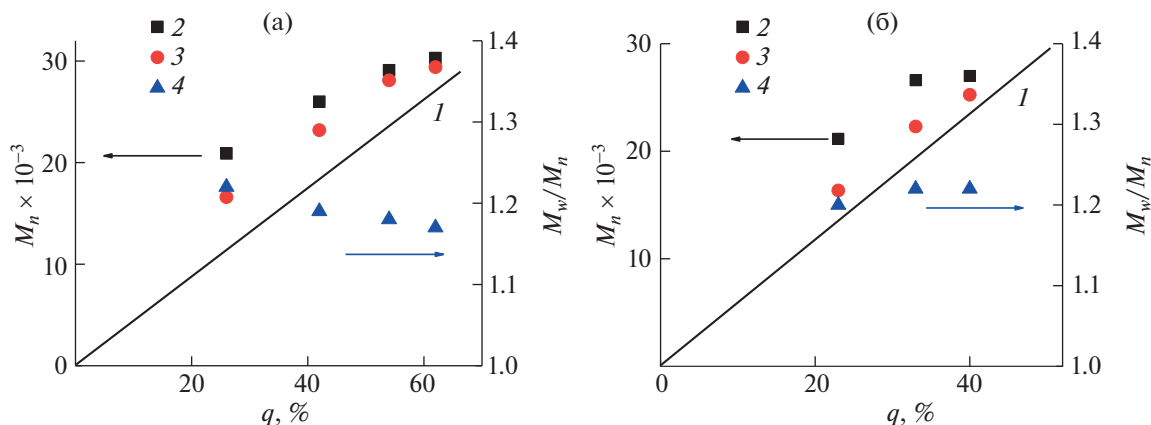


Рис. 5. Зависимости $M_n^{\text{теор}}$ (1), $M_n^{\text{ГПХ}}$ (2), $M_n^{\text{ЯМР}}$ (3) и M_w/M_n (4) с ростом конверсии ФГЭМА при синтезе в ТФТ (а) и в СК CO₂ (б).

да в 1,1,1,3,3-пентафторбутане в присутствии *o*-этилдитиокарбоната метилового эфира 2-меркаптопропионовой кислоты.

Из рис. 6 видно, что зависимость экспериментальных значений $M_n^{\text{ГПХ}}$ и $M_n^{\text{ЯМР}}$ для ПФГЭМА от отношения [ФГЭМА]/[ЦПТБ] при примерно одинаковой конверсии является линейной (коэффициент корреляции 0.95), как и прогнозируется теоретически в соответствии с (1).

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что полимеризация ФГЭМА с ЦПТБ в качестве ОПЦ-агента в СК CO₂ протекает в гомогенных условиях по механизму ОПЦ-полимеризации. Сравнение молекулярно-массовых характеристик полимеров, полученных при похожих условиях ОПЦ-полимери-

зацией ФГЭМА в СК CO₂ и в ТФТ, показало, что эффективность ЦПТБ в СК CO₂ выше его эффективности при проведении реакции в ТФТ, что делает использование экологически чистого заменителя фторуглеродов в процессах получения фторсодержащих полимеров, протекающих по механизму ОПЦ-полимеризации, более предпочтительным не только с точки зрения соответствия принципам “зеленой химии”.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mitra D., Kang E.-T., Neoh K.G. // ACS Appl. Polym. Mater. 2021. V. 3. P. 2233–2263. <https://doi.org/10.1021/acspam.1c00125>
2. 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. Article 49714. <https://doi.org/10.1002/app.49714>
3. Chekurov K.E., Barabanova A.I., Blagodatskikh I.V., Lokshin B.V., Peregudov A.S., Abramchuk S.S., Khokhlov A.R. // Dokl. Chem. 2019. V. 484. № 2. P. 33–36. <https://doi.org/10.1134/S0012500819020010>
4. 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>

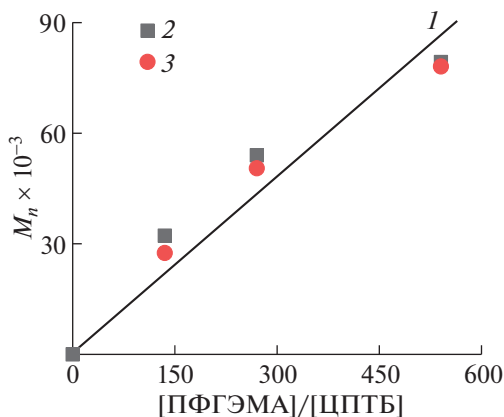


Рис 6. Зависимость $M_n^{\text{теор}}$ (1), $M_n^{\text{ГПХ}}$ (2) и $M_n^{\text{ЯМР}}$ (3) от мольного отношения [ФГЭМА]/[ЦПТБ] для полимеризации ФГЭМА в СК CO₂; $q \approx 40\%$, [ДАК] = 1.0×10^{-2} моль л⁻¹, $T = 60^\circ\text{C}$.

5. *Yampolskii Yu.P., Belov N.A., Alentiev A.Yu.* // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. № 4. P. 387–405. <https://doi.org/10.1070/RCR4861>
6. *Melnikov P.V., Aleksandrovskaya A.Yu., Safonov A.V., Popova N.M., Spitsin B.V., Naumova A.O., Zaitsev N.K.* // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 453–455. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.07.015>
7. *Arita T., Beuermann S., Buback M., Vana P.* // Macromol. Mater. Eng. 2005. V. 290. P. 283–293. <https://doi.org/10.1002/mame.200400274>
8. *Alekseev E.S., Alentiev A.Yu., Belova A.S., Bogdan V.I., Bogdan T.V., Bystrova A.V., Gafarova E.R., Golubeva E.N., Grebenik E.A., Gromov O.I., Davankov V.A., Zlotin S.G., Kiselev M.G., Koklin A.E., Kononovich Yu.N., Lazhko A.E., Lunin V.V., Lyubimov S.E., Martyanov O.N., Mishanin I.I., Muzafarov A.M., Nesterov N.S., Nikolaev A.Yu., Oparin R.D., Parenago O.O., Parenago O.P., Pokusaeva Ya.A., Ronova I.A., Solovieva A.B., Temnikov M.N., Timashev P.S., Turova O.V., Filatova E.V., Philippov A.A., Chibiryaev A.M., Shalygin A.S.* // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. № 12. P. 1337–1427. <https://doi.org/10.1070/RCR4932>
9. *DeSimone J., Guan M.Z., Elsbernd C.S.* // Science. 1992. V. 257. P. 945–947. <https://doi.org/10.1126/science.257.5072.945>
10. *Combes J.R., Guan Z., DeSimone J.M.* // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 865–867. <https://doi.org/10.1021/ma00081a036>
11. *Du L., Kelly J.Y., Roberts G.W., DeSimone J.M.* // J. Supercrit. Fluids. 2009. V. 47. P. 447–457. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.11.011>
12. *Jenkins A.D., Jones R.G., Moad G.* // Pure Appl. Chem. 2009. V. 82. P. 483–491. <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-08-04-03>
13. *Wang X., Shen L., An Z.* // Prog. Polym. Sci. 2018. V. 83. P. 1–27. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.05.003>
14. *Moad G., Rizzardo E., Thang S.H.* // Aust. J. Chem. 2012. V. 65. P. 985–1076. <https://doi.org/10.1071/CH12295>
15. *Grishin D.F., Grishin I.D.* // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. № 2. P. 231–264. <https://doi.org/10.1070/RCR4964>
16. *Li G., Xu A., Geng B., Yang S., Wu G., Zhang S.* // J. Fluor. Chem. 2014. V. 165. P. 132–137. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2014.06.029>
17. *Huo M., Zeng M., Li D., Liu L., Wei Y., Yuan J.* // Macromolecules. 2017. V. 50. № 20. P. 8212–8220. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b01629>
18. *Huo M., Zhang Y., M. Zeng M., Liu L., Wei Y., Yuan J.* // Macromolecules. 2017. V. 50. № 20. P. 8192–8201. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b01437>
19. *Wang C., Li X., Deng H.* // ACS Macro Lett. 2019. V. 8. № 4. P. 368–373. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.9b00178>
20. *Grigoreva A., Polozov E., Zaitsev S.* // J. Fluor. Chem. 2020. V. 232. Article 109484. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2020.109484>
21. *Eberhardt M., Théato P.* // Macromol. Rapid Commun. 2005. V. 26. № 18. P. 1488–1493. <https://doi.org/10.1002/marc.200500390>
22. *Mya K.Y., Lin E.M.J., Gudipati C.S., Gose H.B.A.S., He C.* // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. № 28. P. 9128–9134. <https://doi.org/10.1021/jp102919t>
23. *Chen J.G., Feng X., Wang M.X., Shen S.K., Li Y., Wang W., Liu Z.T., Liu Z.W., Jiang J.Q., Lu J.* // J. Polym. Sci. A. Polym. Chem. 2015. V. 54. P. 825–834. <https://doi.org/10.1002/pola.27919>
24. *Mawson S., Johnston K.P., Combes J.R., DeSimone J.M.* // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 3182–3191. <https://doi.org/10.1021/ma00113a021>
25. *Girard E., Marty J.-D., Ameduri B., Destarac M.* // ACS MacroLett. 2012. V. 1. P. 270–274. <https://doi.org/10.1021/mz2001143>

POLYMERIZATION OF 2-(PERFLUOROHEXYLETHYL)METHACRYLATE IN THE PRESENCE OF 2-CYAN-2-PROPYLDITHIOBENZOATE IN SUPERCRITICAL CO₂

**K. E. Chekurov^a, A. I. Barabanova^{b,#}, I. V. Blagodatskikh^a, O. V. Vyshivannaya^a, A. V. Muranov^a,
A. S. Peregudov^a, and Academician of the RAS A. R. Khokhlov^{a,b}**

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

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

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

Radical polymerization of 2-(perfluorohexylethyl) methacrylate (FHEMA) initiated by azobisisobutyronitrile, in the presence of a commercially available chain transfer agent 2-cyano-2-propyldithiobenzoate, both in trifluorotoluene (TFT) and in supercritical carbon dioxide (sc CO₂) has been studied for the first time. Reaction conditions were found under which the polymerization of FGEMA in TFT or in the sc CO₂ proceeds under homogeneous conditions as a process with reversible chain transfer *via* the addition-fragmentation mechanism.

Keywords: 2-(perfluorohexylethyl) methacrylate, RAFT-polymerization, sc CO₂