

УДК 541.11

НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ СТИРОЛА

Чекуров К.Е., Барабанова А.И.

*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, д. 28
e-mail: chekurov@poly.phys.msu.ru*

Аннотация: В настоящем обзоре мы рассмотрим и проанализируем литературные данные о направленном синтезе (со)полимеров на основе фторсодержащих производных стирола, опубликованные за последние 15 лет.

Ключевые слова: ОПЦ-полимеризация, сополимеры, фторстиролы

Введение

Фторсодержащие полимеры в последнее время привлекают внимание исследователей не только благодаря их термической и химической стойкости, устойчивостью к износу и старению, но и плохой смачиваемостью в водных и органических средах. Низкая поверхностная энергия и высокие значения углов смачивания фторсодержащих полимеров делают их весьма перспективными для создания различных покрытий, пленок и других изделий, обладающих способностью к самоочищению от неорганических и органических загрязнений [1–4]. Для создания изделий с требуемыми свойствами необходимы фторсодержащие (со)полимеры с точно известной структурой и молекулярно-массовыми (ММ) характеристиками.

Синтез фторсодержащих сополимеров методами радикальной полимеризации с обратимой дезактивацией

Для направленного дизайна фторсодержащих (со)полимеров используют анионную полимеризацию и радикальную полимеризацию с обратимой дезактивацией (reversible-deactivation radical polymerization, RDRP) [5–9]. Относительно недавно Нишимура и соавт. сообщили об анионной полимеризации 2,3,4,5,6-пентафторстирола (ПФС), инициированной *s*-BuLi [5], и об анионной сополимеризации ПФС и *p*-дивинилбензола, инициированной *i*-Pr₂NLi [6]. В настоящее время контролируемый синтез фторированных (со)полимеров осуществляется преимущественно методами радикальной полимеризацией с обратимой

деактивацией, такими как радикальная полимеризация в условиях обратимого ингибирования в присутствии нитроксидов (nitroxide-mediated polymerization, NMP), контролируемая радикальная полимеризация с переносом атома (atom transfer radical polymerization, ATRP), радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ-полимеризация), вследствие их большей простоты и универсальности [7–9]. По механизму полимеризации с участием стабильных нитроксильных радикалов, главным образом 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-*N*-сила (ТЕМПО), успешно полимеризуются лишь фторсодержащие стиролы и акрилаты при очень высоких температурах (110-150°C) [8].

Наиболее перспективным подходом к получению фторсодержащих (со)полимеров, в том числе и блок-сополимеров, является ОПЦ-полимеризация. ОПЦ-полимеризация представляет собой наиболее простой и универсальный способ контролируемого синтеза, при этом данный процесс не требует таких жестких условий, которые предъявляет живая анионная полимеризация (допустимо присутствие незначительных количеств влаги и других примесей), протекает при относительно невысоких температурах, не требует использования металлоорганических катализаторов и подходит для мономеров, полимеризующихся по радикальному механизму [10–14].

Механизм ОПЦ-полимеризации помимо традиционных для радикальной полимеризации элементарных реакций инициирования, роста и обрыва цепи включает специфические для ОПЦ-процесса обратимые реакции передачи цепи:

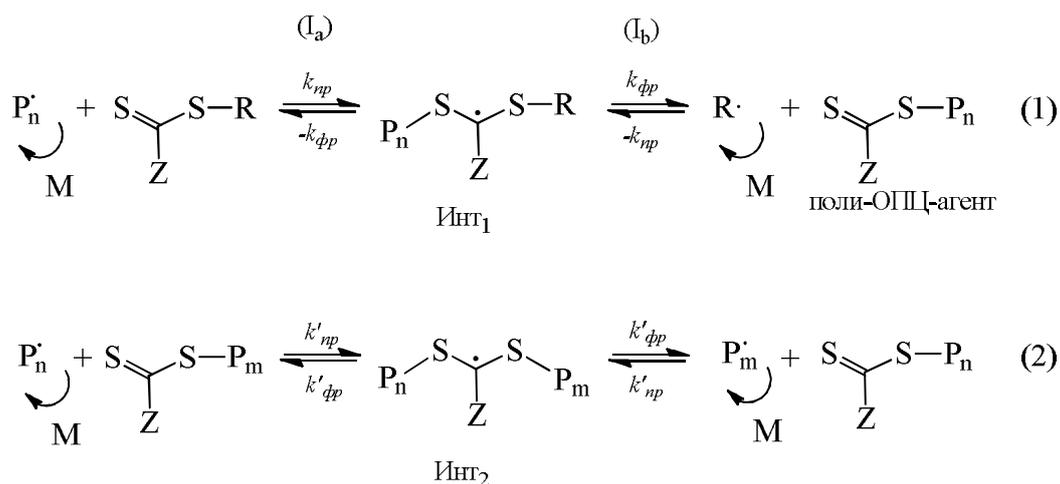


Схема 1. ОПЦ-полимеризация.

Реакция полимеризации контролируется посредством добавления в систему специальных соединений (ОПЦ-агентов). ОПЦ-агент может вести себя как идеальный передатчик цепи, понижая M_n полимера, и в то же время не влияя на скорость полимеризации

[15]. В качестве ОПЦ-агентов, как правило, используют дитио- или тритиосоединения (Схема 2). Z-группа ОПЦ-агента является стабилизирующей, а R-группа представляет собой уходящую группу свободных радикалов, которая должна быть способна реинициировать полимеризацию. Химическая природа функциональных групп Z и R определяет как кинетику процесса, так и степень контроля ключевых параметров молекулярно-массового распределения (ММР) и архитектуры цепи.

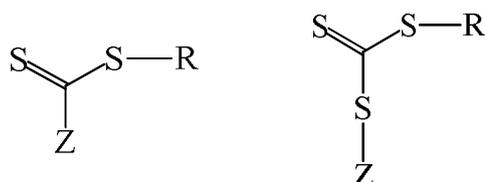


Схема 2. Общие структурные формулы ОПЦ-агентов.

Эффективность ОПЦ-агента определяется, во-первых, соотношением скоростей возможных процессов распада Инт1 (реакции I_a и I_b): чем легче и быстрее отщепляется уходящая R-группа, тем выше эффективность ОПЦ-агента. Во-вторых, скоростью присоединения радикала P_n· к ОПЦ-агенту: чем выше значение k_{пр}, тем сильнее равновесие реакции (1) сдвинуто в сторону образования полимера. Если же равновесие реакции I_a сдвинуто в сторону исходного ОПЦ-агента, то ОПЦ-полимеризация сводится к обычной радикальной полимеризации.

Для количественной оценки эффективности ОПЦ-агентов используют константу передачи цепи на ОПЦ-агент C_П. Если можно пренебречь расходом ОПЦ-агента и мономера, то C_П рассчитывают по методу Майо [16].

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{P'_n} + \frac{k_n[\text{ОПЦ}]_0}{k_p[M]_0} = \frac{1}{P'_n} + C_n \frac{[\text{ОПЦ}]_0}{[M]_0} \quad (1)$$

где P_n и P'_n - значения среднечисловой степени полимеризации в присутствии и в отсутствие ОПЦ-агента, [M]₀, [ОПЦ]₀ - начальные концентрации мономера и ОПЦ-агента, соответственно.

Если ОПЦ-агент расходуется на самых ранних конверсиях, для оценки C_П применяется подход, описанный в работе [10]:

$$C_{П} = \frac{k_{II}}{k_p} \approx \frac{d(\ln[\text{ОПЦ}])}{d(\ln[M])} \quad (2)$$

Принято считать, что ОПЦ-агенты с C_П >> 1 являются эффективными.

ОПЦ-полимеризация фторсодержащих производных стирола

Анализ литературных данных показал, что наиболее изученной является ОПЦ-полимеризация фторированных производных стирола (СТ), включая фторстиролы и их производные с заместителями в пара положении (Схема 3), [17–28].

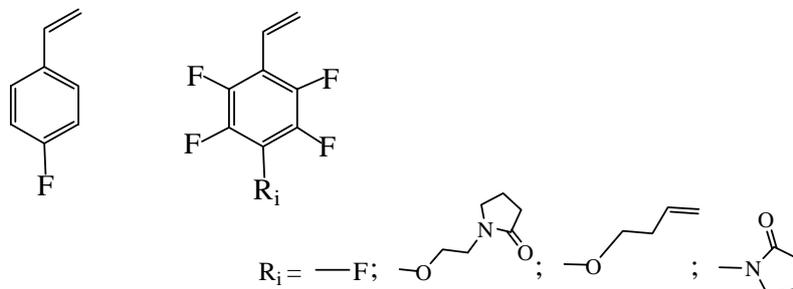


Схема 3. Примеры стирольных мономеров.

Примеры ОПЦ-агентов, используемых в ОПЦ-полимеризации фтормономеров, показаны на Схеме 4.

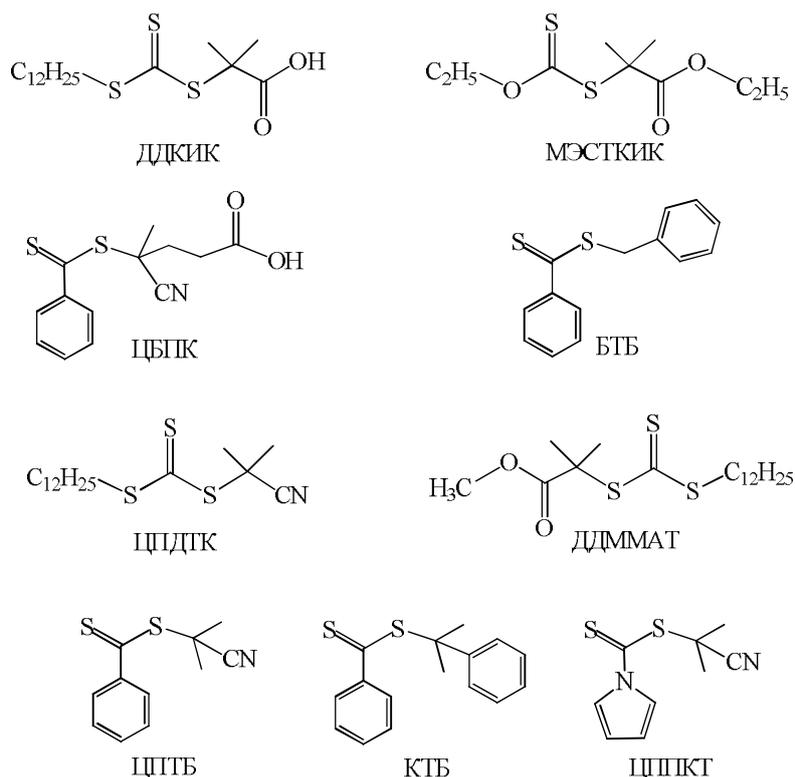


Схема 4. Примеры ОПЦ-агентов.

Одно из первых исследований ОПЦ-полимеризации фторстиролов выполнили Гудипати и сотр. [17]. Они провели двухстадийный синтез амфифильного ДС на основе глицидилметакрилата (ГМА) и ПФС (Схема 5) и показали, что полимеризация ПФС в присутствии полиглицидилметакрилатного ОПЦ-агента протекает по механизму ОПЦ-полимеризации с образованием узкодисперсных сополимеров с индексом

полидисперности $M_w/M_n < 1.2$, причем с ростом температуры реакции показатель полидисперности ДС повышался: при 60°C $M_w/M_n < 1.2$, в то время как при 80°C $M_w/M_n < 1.5$.

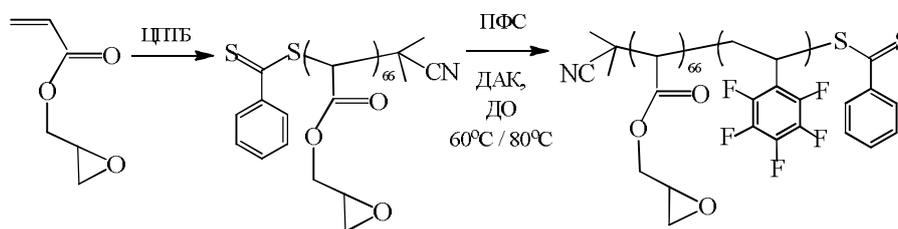


Схема 5. Синтез ДС (ПГМА-ППФС) [17].

Ма и сотр. синтезировали гомополимеры 4-(3'-бутен-1'-окси)-2,3,5,6-тетрафторстирола (БОФС) в присутствии S-1-додецил-S'-(α,α' -диметил- α'' -метилацетат)триптикарбаната (ДДММАТ) (Схема 6) и ДАК в 2-бутаноне при 68°C и $[\text{БОФС}] / [\text{ОПЦ}] / [\text{ДАК}] = 50 / 1 / 0.1$, чередующиеся сополимеры БОФС с ПФС также в 2-бутаноне при 68°C и $[\text{ПФС}] / [\text{БОФС}] / [\text{ОПЦ}] / [\text{ДАК}] = 75 / 25 / 1 / 0.1$ [18]. Гомополимеризация БОФС и его сополимеризация с ПФС протекают по псевдоживому механизму с формированием узкодисперсных полимеров ($M_w/M_n < 1.2$ при конверсии ниже 50% и $M_w/M_n = 1.35$ при конверсии 63%) и чередующихся сополимеров ($M_w/M_n = 1.19$). Авторы [18] также синтезировали узкодисперсные ДС на основе ПФС и БОФС, используя в качестве полимерного ОПЦ-агента сополимер СТ и малеинового ангидрида (МАН), полученного сополимеризацией в присутствии ДДММАТ.

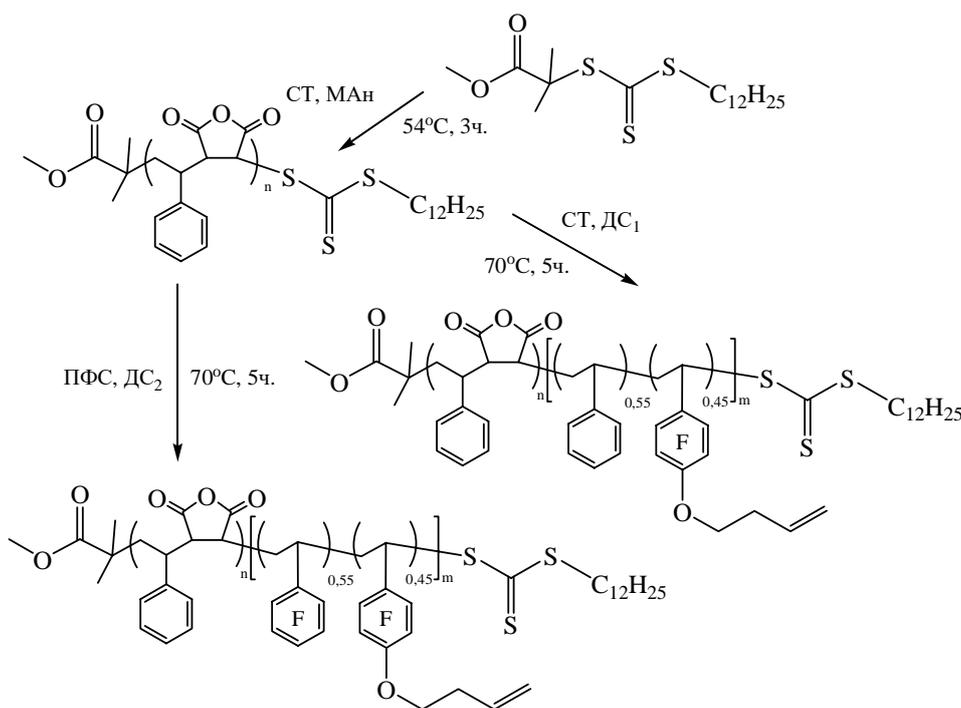


Схема 6. Синтез сополимеров на основе ПФС и БОФС [18].

В работе тех же авторов [19] сообщается о синтезе амфифильных фторсодержащих блок-сополимеров на основе фторстиролов: 4-(3'-пирролидон-1'-окси)-2,3,5,6-тетрафторстирола (ПОФС) и БОФС (Схема 7). Покрытия из подобных блок-сополимеров продемонстрировали высокую эффективность в защите морских судов от нарастания водорослей и ракушек.

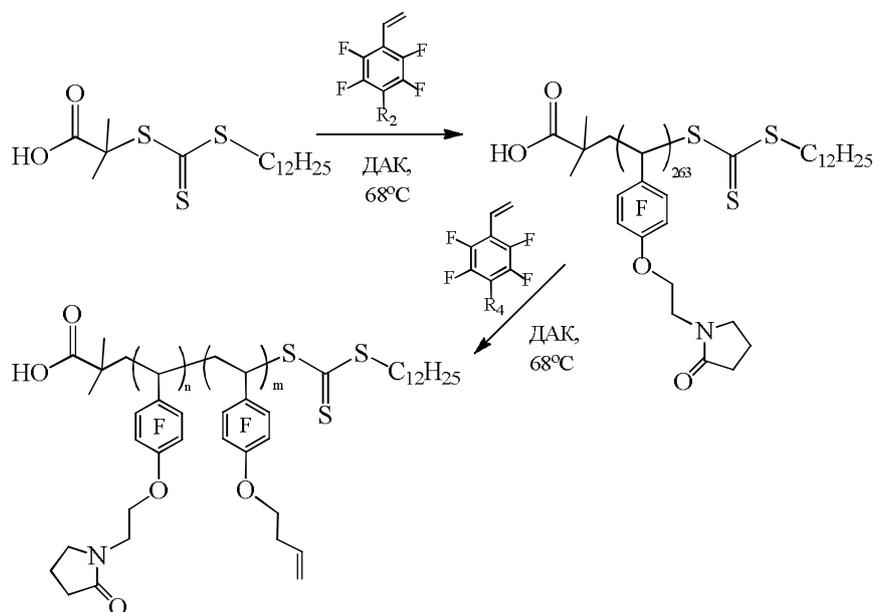


Схема 7. Синтез ДС (ППОФС-ПБОФС) [19].

В работе [20] ППФС и высокомолекулярные ДС ПФС с гидрофильными сомономерами (производные метакрилата, 4-гидроксистирол, 4-винилпиридин) получали полимеризацией ПФС, инициированной ДАК и додецилтретиокарбонатом изомасляной кислоты (ДДКИК), и сополимеризацией ПФС с гидрофильными сомономерами в присутствии ДДКИК и ЦПТБ. Установлено, что гомополимеризация ПФС, инициированная ДДКИК, в полярном ДМФА протекает с большим выходом, чем в менее полярном анизоле при тех же условиях, при этом экспериментально определенные величины M_n (ГПХ) близки к теоретическим значениям, а индексы полидисперсности M_w/M_n составляют 1.09 (в анизоле) и 1.10 (в ДМФА). ДС ПФС с гидрофильными сомономерами синтезировали, начиная с гидрофильных полимерных блоков, полученных ОПЦ-полимеризацией соответствующих сомономеров в присутствии ДДКИК и ЦПТБ.

В работе [21] сообщается об успешной ОПЦ-полимеризации СТ с ПФС при $[СТ]/[ПФС] = 50 / 50$ мол.% в присутствии трех ОПЦ-агентов: ДДКИК, циано-4(тиобензоилтио)пентановой кислоты (ЦБПК) и 2-циано-2-пропил-1-пирролкарбодитиоата (ЦППКТ) в 1,4-диоксане при 65°C с формированием узкодисперсных чередующихся сополимеров с $M_w/M_n = 1.31, 1.17$ и 1.19, соответственно. Наиболее эффективными ОПЦ-агентами для данной системы являются ДДКИК и ЦБПК.

Совсем недавно Рове и сотр. синтезировали узкодисперсные ($M_w/M_n \leq 1.26$) чередующиеся сополимеры ПФС с *N*-фенилмалеимидом с $M_n = 9.8 \div 25$ кДа сополимеризацией, инициированной ДАК, в присутствии ДДКИК [22].

Жу и сотр. разработали анионообменные мембраны на основе фторсодержащих ДС [23]. Узкодисперсные ДС ($M_w/M_n = 1.11 \div 1.31$) они получили ОПЦ-полимеризацией 4-фторстирола (4-ФС) и ПФС с исходным полиОПЦ-агентом на основе винилбензилхлорида (ВБХ), синтезированным полимеризацией ВБХ в присутствии ДДКИК (Схема 8). Реакцию проводили при соотношении [полиОПЦ] / [ДАК] = 10 / 1 и 5 / 1.

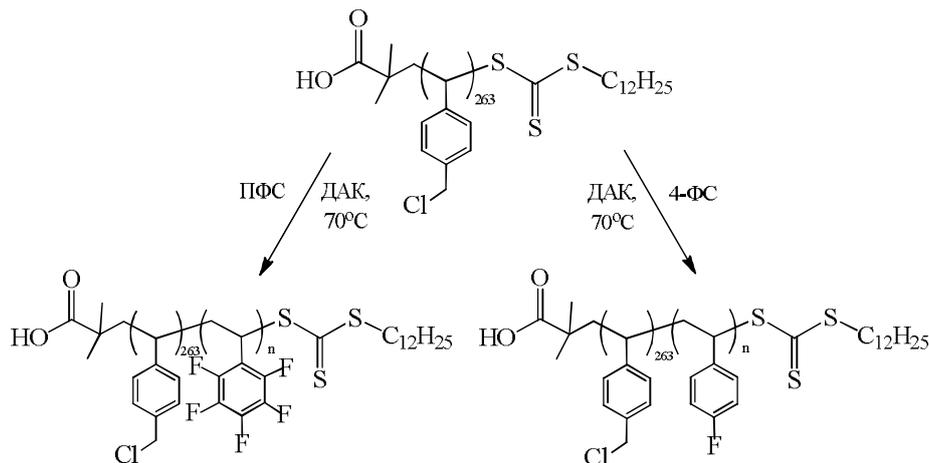


Схема 8. Синтез ДС (ПВБХ-ПФС) и (ПВБХ-П(4-ФС)) [23].

Недавно нами исследована ОПЦ-полимеризация ПФС и 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) в присутствии ЦБПК [24] (Схема 9). При полимеризации ПФС в присутствии ПГЭМА-ОПЦ-агента при [ПГЭМА-ОПЦ] / [ДАК] = 2 образуются продукты, содержащие как ДС, так и незначительное количество ППФС, полученного неконтролируемой радикальной полимеризацией ПФС. С ростом соотношения [ПГЭМА-ОПЦ] / [ДАК] до 5, образуется только ДС. Синтезированные ДС, содержащие менее 40% ПФС-звеньев, химически связанные с поверхностью нейлоновой ткани, улучшают ее гидрофобные и олеофобные свойства лучше, чем ППФС, формирующий дефектное тканевое покрытие. Показано, что нейлоновая ткань, обработанная ДС, имеет более высокие краевые углы (КУ) смачивания водой и дийодметаном (ДИ) $\theta^{H_2O} = 125 \pm 3^\circ$ и $\theta^{CH_2I_2} = 101 \pm 5^\circ$, чем покрытия из ППФС ($\theta^{H_2O} = 102 \pm 2^\circ$ и $\theta^{CH_2I_2} = 74 \pm 1^\circ$).

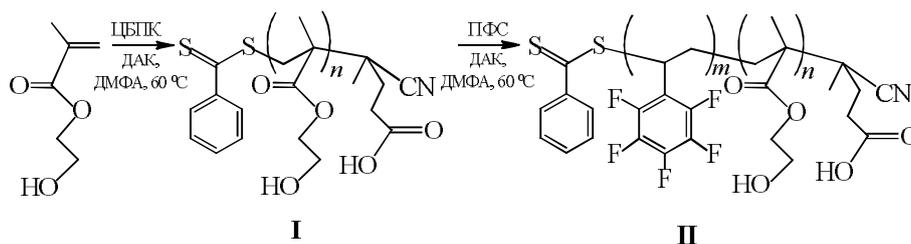


Схема 9. Синтез ДС (ПГЭМА-ППФС) [24].

В работе [25] впервые исследована полимеризация ПФС в присутствии низкомолекулярного ОПЦ-агента ЦПТБ. Реакцию гомополимеризации ПФС проводили в ДМФА при мольном соотношении [ПФС] / [ЦПТБ] / [ДАК] = 740 / 1.9 / 1 при 60°C. Показано, что реакция протекает по механизму ОПЦ-процесса с формированием узкодисперсных полимеров с $M_n = 11.9 \div 29.3 \times 10^3$ г/моль и $M_w/M_n = 1.17 \div 1.41$. В этой работе также сообщается о синтезе ДС на основе ПФС и ГЭМА и об исследовании поверхностных свойств тканевых покрытий из синтезированных ДС. Величины КУ смачивания тканевых покрытий из полученных ДС водой и ДИ составляют: $\theta^{H_2O} = 120 \pm 6^\circ$ и $\theta^{CH_2I_2} = 93 \pm 2^\circ$, что также превышает аналогичные величины для ППФС.

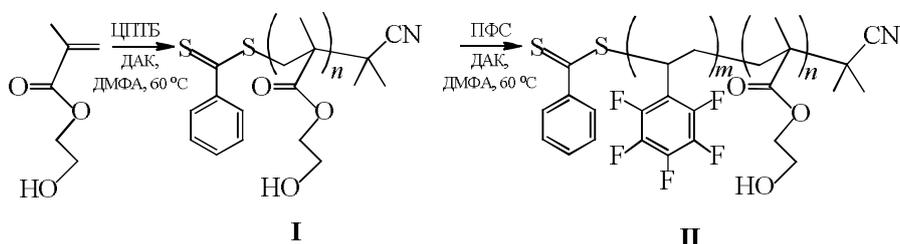


Схема 10. Синтез ДС (ПГЭМА-ППФС) [25].

Мы также изучили кинетику гомополимеризации ПФС в присутствии ЦПТБ методом спектроскопии 1H ЯМР [26], и впервые определили константу передачи цепи S_p , характеризующую эффективность ОПЦ-агента. Для этого исследовалась радикальная полимеризация ПФС в присутствии ЦПТБ на самых ранних стадиях процесса с помощью спектроскопии 1H ЯМР. Установлено, что при полимеризации ПФС в ДМФА-d7 при 50°C ЦПТБ расходуется полностью на ранних стадиях при $q(\text{ПФС}) = 0.83\%$ и является эффективным ОПЦ-агентом с $S_p = 77.4 \pm 2.2$.

В работе [27] сообщается об исследовании полимеризации ПФС в присутствии ПГЭМА с дитиобензоатной концевой группой в качестве агента передачи цепи. Мониторинг реакции в ДМФА-d7 с помощью *in situ* спектроскопии 1H ЯМР показал, что реакция протекает практически без индукционного периода с более высокой скоростью, чем полимеризация ПФС в присутствии низкомолекулярного ОПЦ-агента. Возможной причиной подобных кинетических закономерностей является самоассоциация диблок-сополимерных макромолекул в процессе полимеризации, что подтверждают результаты ДРС. По мере формирования ППФС-блока и уменьшения количества ПФС начинается микрофазное расслоение системы с образованием мицеллоподобных агрегатов с гидрофобным ядром из ППФС. Солюбилизация ПФС внутри таких агрегатов приводит к увеличению локальной

концентрации мономера в зоне реакции и, как следствие, к более высокой скорости полимеризации по сравнению с полимеризацией в присутствии ЦПТБ.

Работа [28] посвящена исследованию полимеризации диметилакриламида (ДМА) и ПФС в присутствии метилового эфира этилсульфанилтиокарбонилсульфанил изопрпроионовой кислоты (МЭСТКИК) (Схема 11), и изучению влияния условий синтеза на морфологию нанотрубок, образующихся в результате самоорганизации амфифильных сополимеров в процессе синтеза.

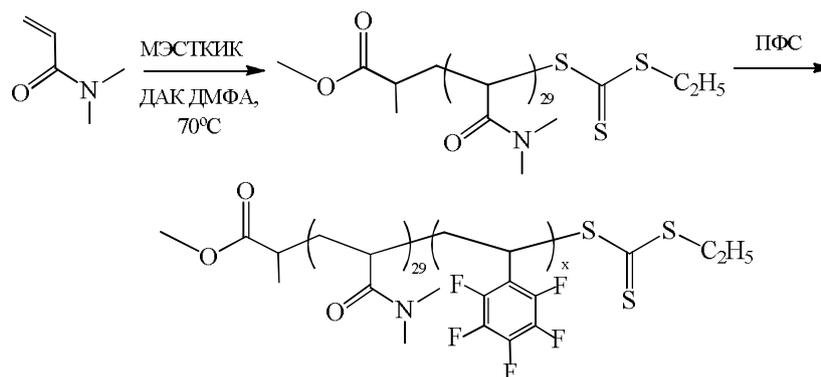


Схема 11. Синтез ДС (ПДМА-ППФС) [28].

Авторы изучили влияние температуры реакции (от 40 до 80°C) и природы растворителя (этанол и его смеси с 5 – 20 % соразтворителей, таких как ДМФА, толуол, диоксан и ТГФ) на способность ДС к самоорганизации, приводящей к образованию нанотрубок. Установлено, что в этаноле при 70°C из сополимеров с $P_n^{ПФС} = 180 \div 200$ образуются нанотрубки с шероховатой поверхностью. Добавление 5% соразтворителей приводит к изменению морфологии нанотрубок, например, в случае добавления 5% ДМФА получают нанотрубки с наиболее гладкой поверхностью. В смешанном растворителе образование нанотрубок происходит при температуре реакции, которая ниже или близка к температуре сольватированного стеклования ($T_{сc}$), когда ядрообразующий блок имеет ограниченную степень подвижности, и одномерное слияние везикул становится предпочтительным.

Заключение

Таким образом, анализ литературы показал, что тема ОПЦ-полимеризации фторсодержащих производных стирола является довольно молодой, но весьма перспективной областью в науке о высокомолекулярных соединениях. Как видно из обзора, фторстиролы успешно полимеризуются по механизму ОПЦ-полимеризации, а круг применяемых в синтезе ОПЦ-агентов хоть и невелик, но неуклонно расширяется. Стоит ожидать, что в будущем ОПЦ-полимеризация фторсодержащих стиролов будет развиваться,

поскольку существует потребность в создании новых полимерных материалов, обладающих свойствами, выгодно отличающимися фторсодержащие полимеры от других.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы

1. Nishino T., Meguro M., Nakamae K., Matsushita M., and Ueda Y., The lowest surface free energy based on $-CF_3$ alignment, *Langmuir*, **1999**, 15(13), 4321-4323.
2. Privett B.J., Youn J., Hong S.A., Lee J., Han J., Shin J.H., Schoenfish M.H., Antibacterial fluorinated silica colloid superhydrophobic surfaces, *Langmuir*, **2011**, 27(15), 9597-9601.
3. Kondratenko M. S., Anisenko S. A., Elmanovich I. V., Stakhanov A. I., Gallyamov M. O., Khokhlov A. R., Hydrophobic properties of thin films of comb-shaped perfluorohexylethyl methacrylate-polydimethylsiloxane copolymers deposited from supercritical carbon dioxide solutions, *Polym. Sci. - Ser. A*, **2018**, 60(4), 451-458.
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., Durable crosslinked omniphobic coatings on textiles via supercritical carbon dioxide deposition, *J. Supercrit. Fluids*, **2017**, 133, 30-37.
5. Nishimura S., Nagai A., Takahashi A., Narita T., Hamana H., Anionic polymerization of 2,3,4,5,6-pentafluorostyrene, *Polym. J.*, **1990**, 22(2), 171-174.
6. Nishimura S., Nagai A., Takahashi A., Narita T., Anionic copolymerization, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1993**, 31(1), 135-139.
7. Souzy R., Ameduri B., Boutevin B., Synthesis and (co)polymerization of monofluoro, difluoro, trifluorostyrene and ((trifluorovinyl)oxy)benzene, *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, 29(3), 75-106.
8. Natanya M.L. Hansen, Jankova K., Hvilsted S., Fluoropolymer materials and architectures prepared by controlled radical polymerizations, *Eur. Polym. J.*, **2007**, 43(2), 255-293.
9. Bruno A., Controlled radical (Co)polymerization of fluoromonomers, *Macromolecules*, **2010**, 43(24), 10163-10184.
10. Chiefari J., Mayadunne R.T.A., Moad C.L., Moad G., Rizzardo E., Postma A., Skidmore M.A., Thang S.H., Thiocarbonylthio compounds ($S=C(Z)S-R$) in free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization). Effect of the activating Group Z, *Macromolecules*, **2003**, 36(7), 2273-2283.
11. Chong Y-K., Krstina J. Le T.P.T., Moad G., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H., Thiocarbonylthio compounds [$S=C(Ph)S-R$] in free radical polymerization with reversible addition-

fragmentation chain transfer (RAFT polymerization). Role of the free-radical leaving group (R), *Macromolecules*, **2003**, 36(7), 2256-2272.

12. Moad G., Rizzardo E., Thang S.H., Living radical polymerization by the RAFT process A second update, *Aust. J. Chem.*, **2009**, 62, 1402-1472.

13. C. Barner-Kowollik, *Handbook of RAFT polymerization*, Weinheim: Wiley-VCHH Verlag Gmbh & Co., **2008**, p. 548.

14. Chernikova E.V., Sivtsov E.V., Reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization: Fundamentals and use in practice, *Polym. Sci., Ser. B*, **2017**, 59(2), 117-146.

15. Barner-Kowollik C., Quinn J.F., Nguyen T.L.U., Heuts J.P.A., Davis T.P., Kinetic investigations of reversible addition fragmentation chain transfer polymerizations: Cumyl phenyldithioacetate mediated homopolymerizations of styrene and methyl methacrylate, *Macromolecules*, **2001**, 34(22), 7849-7857.

16. Mayo F. R., Chain transfer in the polymerization of styrene: the reaction of solvents with free radicals, *J. Am. Chem. Soc.*, **1943**, 65(12), 2324-2329.

17. Gudipati C. S., Tan M. B. H., Hussain H., Liu Y., He C., Davis T.P., Synthesis of poly(glycidyl methacrylate)-block-poly(pentafluorostyrene) by RAFT: Precursor to novel amphiphilic poly(glyceryl methacrylate)-block- poly(pentafluorostyrene), *Macromol. Rapid Commun.*, **2008**, 29(23), 1902-1907.

18. Ma J., Cheng C., Sun G., Wooley K.L., Well-defined polymers bearing pendent alkene functionalities via selective RAFT polymerization, *Macromolecules*, **2008**, 41(23), 9080-9089.

19. Ma J., Bartels J. W., Li Z., Zhang K., Cheng C., Wooley K. L., Synthesis and solution-state assembly or bulk state thiol-ene crosslinking of pyrrolidinone- and alkene-functionalized amphiphilic block fluorocopolymers: From functional nanoparticles to anti-fouling coatings // *Aust. J. Chem.*, **2010**, 63(8), 1159-1163.

20. Riedel M., Stadermann J., Komber H., Simon F., Voit B., Synthesis, post-modification and self-assembled thin films of pentafluorostyrene containing block copolymers, *Eur. Polym. J.*, **2011**, 47(4), 675-684.

21. Brummelhuis N. T., Weck M., RAFT polymerization of alternating styrene-pentafluorostyrene copolymers, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2014**, 52(11), 1555-1559.

22. Rowe M., Teo G.H., Horne J., Al-Khayat O., Neto C., Thickett S. C., High glass transition temperature fluoropolymers for hydrophobic surface coatings via RAFT copolymerization, *Aust. J. Chem.*, **2016**, 69(7), 725-734.

23. Zhu M., Zhang X., Wang Y., Wu Y., Wang H., Zhang M., Chen Q., Shen Z., Li N., Novel anion exchange membranes based on quaternized diblock copolystyrene containing a fluorinated hydrophobic block, *J. Memb. Sci.*, **2018**, 554, 264-273.

24. Chekurov K.E., Barabanova A.I., Blagodatskikh I.V., Peregudov A.S., Khokhlov A.R., Synthesis and repellent properties of fluorinated diblock-copolymers, *Fluorine Notes*, **2019**, 2(123), 1-2.
25. Chekurov K.E., Barabanova A.I., Blagodatskikh I.V., Lokshin B.V., Peregudov A.S., Abramchuk S.S., Khokhlov A.R., Synthesis and self-assembling of amphiphilic diblock copolymers of 2,3,4,5,6-pentafluorostyrene, *Dokl. Chem.*, **2019**, 484(2), 33-36.
26. Chekurov K.E., Barabanova A.I., Peregudov A.S., Khokhlov A.R., The investigation of the polymerization of 2,3,4,5,6-pentafluorostyrene in the presence of 2-cyano-2-propyl-dithiobenzoate by ¹H NMR-spectroscopy *Fluorine Notes*, **2019**, 3(124), 1-2.
27. Chekurov K.E., Barabanova A.I., Blagodatskikh I.V., Muranov A.V., Laptinskaya T.V., Peregudov A.S., Khokhlov A.R., Study of the Polymerization of 2,3,4,5,6-Pentafluorostyrene in the Presence of Poly-2-hydroxyethyl Methacrylate Chain Transfer Agent, *Dokl. Chem.*, **2020**, 490(2), 27-31.
28. Lv F., An Z., Wu P., What determines the formation of block copolymer nanotubes?, *Macromolecules*, **2020**, 53(1), 367-373.