

На правах рукописи



АЛЫЕВА АЛИСА БИНЯМИНОВНА

**СОПРЯЖЕННЫЕ ДИНИТРОНЫ ГЛИОКСАЛЕВОГО РЯДА КАК
РЕГУЛЯТОРЫ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ
МОНОМЕРОВ**

1.4.7. – Высокмолекулярные соединения

1.4.3. – Органическая химия
(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2022

Работа выполнена на кафедре химии нефти (нефтехимического синтеза) Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского»

Научные руководители: **ГРИШИН Дмитрий Федорович**, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой химии нефти (нефтехимического синтеза) ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»;

КОЛЯКИНА Елена Валерьевна, доктор химических наук, доцент кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза) ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

Официальные оппоненты: **Куропатов Вячеслав Александрович**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории металлокомплексов с редокс-активными лигандами ФГБУН «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук».

Сивохин Алексей Павлович, кандидат химических наук, доцент кафедры «Химические и пищевые технологии» Дзержинского политехнического института (филиал) Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук».

Защита диссертации состоится «8» июня 2022 года в 14:00 на заседании объединённого диссертационного совета 99.0.041.02 по химическим наукам на базе Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН по адресу: 603022, Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/files/2022/1217/diss-Alyeva-1217.pdf> и в библиотеке ННГУ им. Н.И. Лобачевского.

Отзывы на автореферат просим направлять в двух экземплярах по адресу: 603022, г. Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, ННГУ им. Н.И. Лобачевского, ученому секретарю диссертационного совета 99.0.041.02 А.В. Гушину, e-mail: gushchin4@yandex.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 2022 года

Учёный секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор

А.В. Гушин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Химические превращения с участием радикальных частиц являются одним из краеугольных камней органической химии и химии полимеров. При этом в последние годы свободным радикалам отводится особая роль в направленном синтезе высокомолекулярных соединений, включая макромолекулы с заданным комплексом свойств и характеристик, а также наноразмерные полимерные структуры. Неслучайно одно из наиболее ярких достижений полимерной химии последних лет, существенно расширивших её возможности в плане макромолекулярного дизайна и получения новых полимерных материалов, связано с открытием методов контролируемой радикальной полимеризации или полимеризации с обратимой дезактивацией (в англоязычной литературе «Reversible-Deactivation Radical Polymerization», **RDRP**). Развиваемые в настоящее время методы RDRP органично объединяют в себе достоинства традиционной свободно-радикальной полимеризации и преимущества живой ионной полимеризации. В целом методы RDRP, включая радикальную полимеризацию с переносом атома, полимеризацию с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации и радикальную полимеризацию в присутствии нитроксильных радикалов (Nitroxide Mediated Radical Polymerization, **NMRP**) существенно расширяют область практического применения радикальных реакций, в том числе способствуют достижению высокой степени контроля над молекулярно-массовыми характеристиками полимеров, а также позволяют получать многофункциональные макромолекулы с определенным составом и топологией. Так, указанные направления RDRP создали надежный фундамент для развития эффективных методов синтеза (гипер)разветвленных, звездчатых, циклических и сетчатых макромолекул с новыми свойствами и функциональными возможностями, которые представляют несомненный интерес в плане применения в биомедицине, микроэлектронике и других высокотехнологичных отраслях экономики.

Особая роль среди перечисленных способов RDRP принадлежит полимеризации с участием стабильных нитроксильных радикалов в условиях обратимого ингибирования. Данный метод относится к числу наиболее изученных и эффективных направлений обратимо-дезактивируемой радикальной полимеризации и обладает рядом существенных преимуществ по сравнению с другими методами **RDRP**, среди которых отсутствие трудоемких дополнительных стадий очистки получаемой продукции от каталитических систем и агентов обратимой передачи цепи. Вместе с тем NMRP процессам, как и ряду других направлений обратимо-дезактивируемой радикальной полимеризации, присущи некоторые недостатки: низкие скорости полимеризации, избирательность систем

по отношению к мономерному составу, необходимость осуществления каскадных синтетических методик как для получения контролирующих агентов полимеризации и многофункциональных инициаторов, так и на стадии создания макромолекул сложной архитектуры и др. Несомненно, что один из путей преодоления указанных недостатков связан с поиском новых регуляторов элементарных стадий радикальных реакций, лежащих в основе синтеза полимеров.

В этой связи, разработка новых эффективных регуляторов радикальных процессов на основе органических соединений, позволяющих проводить полимеризацию широкого круга мономеров в контролируемом режиме, а также осуществлять направленную модификацию топологии макромолекул, является весьма актуальной задачей органической химии и синтетической химии полимеров.

Степень разработанности темы исследования. Анализ литературных источников по полимеризации виниловых мономеров в присутствии стабильных нитроксильных радикалов свидетельствует о существенном развитии данного направления в последние десятилетия. В частности, рассматривая исторический аспект эволюции указанного направления, следует отметить пионерские исследования М. Georges с коллегами по полимеризации стирола (СТ) в присутствии 2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидиноксила (**ТЕМПО**), анализ кинетических особенностей указанных процессов группами Т. Fukuda и Н. Fischer, прорывные исследования групп С. J. Hawker и Р. Tordo, заключающиеся в разработке нитроксила **SG1** (N-трет-бутил-N-[1-диэтилфосфоно-(2,2-диметилпропил)]нитроксила) и алкоксиаминов на его основе, которые позволили существенным образом повысить скорость контролируемой полимеризации СТ и расширить круг мономеров, способных полимеризоваться в присутствии нитроксилов, а также разработки испанских ученых, предоставившие возможность для осуществления контролируемой радикальной полимеризации метилметакрилата (**ММА**) в присутствии алкоксиамина **Dispolreg 007** (3-(((2-цианопропил-2)окси)(циклогексил)амино)-2,2-диметил-3-фенил-пропанонитрила). Особого внимания заслуживают работы российских ученых под руководством Д.Ф. Гришина, В.Б. Голубева и М.Ю. Заремского, а также зарубежных коллег (С. Detrembleur, R. C. Barner-Kowollik), связанные с образованием нитроксильных радикалов непосредственно в полимеризационной среде (*in situ*) из соответствующих прекурсоров: нитронов, нитрозосоединений, аминов и других источников. Данный подход существенно расширил спектр мономеров, склонных к полимеризации в режиме «живых» цепей в присутствии нитроксилов, и способствовал разработке методов получения А-В-А блок-сополимеров, а также позволил осуществить процесс контролируемого синтеза в более мягких

температурных условиях, приближенных к промышленным режимам. Несмотря на достаточную степень разработанности направления NMRP и *in situ* полимеризации в присутствии коммерчески доступных соединений, на данный момент отсутствуют сведения об эффективных способах формирования макромолекул определенной топологии, в частности разветвленных и звездообразных структур, в условиях радикальной полимеризации по механизму обратимого ингибирования. Известные в настоящий момент способы синтеза разветвленных макромолекул при участии нитроксидов и спиновых ловушек являются достаточно сложными и состоят из нескольких последовательных этапов. Таким образом, проблема расширения области практического применения нитроксильных радикалов и их источников в химии полимеров, в том числе в плане синтеза макромолекулярных структур различной топологии остается актуальной. Тенденция развития указанного подхода должна заключаться в поиске новых достаточно доступных и эффективных способов формирования макромолекул сложной архитектуры в присутствии относительно недорогих по себестоимости органических агентов.

В связи с этим **основная цель диссертационной работы** заключалась в развитии методики синтеза высокомолекулярных алкоксиаминов на основе сопряженных динитронов глиоксалевого ряда как новых регуляторов NMRP, установлении закономерностей полимеризации виниловых мономеров в их присутствии и разработке эффективного одностадийного способа формирования функциональных (со)полимеров, в том числе разветвленных макромолекулярных структур с заданным строением, на их основе.

В соответствии с поставленной целью представлялось целесообразным решить следующие **задачи**:

- осуществить синтез высокомолекулярных алкоксиаминов на базе α -динитронов глиоксалевого ряда (N,N – диметилглиоксальдинитрон, N,N – ди-*трет*-бутилглиоксальдинитрон, N,N – дифенилглиоксальдинитрон) и оценить их влияние на радикальную гомополимеризацию стирола и метилметакрилата, а также сополимеризацию метилметакрилата с участием небольшого количества второго сомономера (стирола, винилацетата или акрилонитрила), включая результативность контроля кинетических параметров полимеризации и молекулярно-массовых характеристик полимеров;
- выявить особенности протекания процессов (со)полимеризации, роль природы сомономеров и температурных условий на закономерности (со)полимеризации в присутствии высокомолекулярных алкоксиаминов, формируемых *in situ* на основе динитронов;
- разработать эффективные методы проведения пост-полимеризации и блок-

сополимеризации с участием алкоксиаминов на базе исследуемых динитронов, в том числе с целью установления «живого» характера процессов гомо- и сополимеризации с участием указанных выше динитронов;

- провести модернизацию способов модификации высокомолекулярных алкоксиаминов, синтезированных в присутствии динитронов глиоксалевого ряда, для увеличения термостойкости макромолекул;
- исследовать состав и структуру макромолекул, синтезированных на основе α -динитронов, методом ЯМР-спектроскопии, а также определить расположение нитроксильного фрагмента в полимерной цепи путем проведения термолиза и модификации макромолекул в сочетании с их анализом методом MALDI-TOF;
- оценить влияние условий синтеза полистирола с участием динитронов на конформационные и гидродинамические свойства макромолекул, определить их топологию;
- провести анализ теплофизических свойств (температуры стеклования и термической стабильности) полимеров, полученных в присутствии динитронов глиоксалевого ряда.

Объекты и методы исследования. Основными объектами исследования являлись стирол и метилметакрилат как модельные мономеры в процессах контролируемой радикальной полимеризации. В качестве сомономеров при изучении особенностей сополимеризации ММА использовали СТ, винилацетат (ВА) и акрилонитрил (АН). Источниками стабильных нитроксильных радикалов, образующихся в *in situ* процессах NMPP, служили сопряженные динитроны различного строения: N,N – диметилглиоксальдинитрон (МДН), N,N – ди-*трет*-бутилглиоксальдинитрон (БДН) и N,N – дифенилглиоксальдинитрон (ФДН). Инициатором радикальной полимеризации был выбран динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК). В качестве модифицирующих агентов концевых групп макромолекул использовали ДАК, четырехбромистый углерод, додецилмеркаптан ($C_{12}H_{25}SH$), 4,5,5-триметил-2,2-диэтил-2,5-дигидроимидазол-1-оксил (N) и 3,5-ди-трет-бутилбензохинон (35Q).

Для решения поставленных задач применяли синтетические методы органической химии и химии полимеров, а также различные физико-химические методы анализа и исследования органических соединений и макромолекул. Процесс полимеризации в присутствии динитронов (ДН) глиоксалевого ряда осуществляли в массе мономера либо в растворе диметилсульфоксида при отсутствии кислорода воздуха в широком интервале температур (70-130°C). Очистку полимеров осуществляли путем многократного переосаждения по известным методикам. Кинетические данные (со)полимеризации получены на

основании гравиметрического анализа образцов полимеров. Молекулярно-массовые характеристики (со)полимеров оценивали методами вискозиметрии и гель-проникающей хроматографией (ГПХ), состав (со)полимеров исследовали, используя ЯМР-спектроскопию и времяпролетную масс-спектрометрию с источником МАЛДИ (MALDI-TOF анализ). Анализ теплофизических свойств полимеров проводили методами дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) и термогравиметрией (ТГА), гидродинамические и конформационные характеристики макромолекул полистирола (ПС) определяли, используя динамическое и статическое рассеяние света, а также на основании данных вискозиметрического анализа.

Научная новизна и практическая значимость. В представленной научно-квалификационной работе *впервые*:

- предложены в качестве регуляторов гомополимеризации СТ и сополимеризации ММА с малыми количествами второго сомономера (СТ, ВА и АН) *сопряженные динитроны глиоксалевого ряда*: МДН, БДН и ФДН. Изучен ряд факторов (концентрационные и температурные параметры процесса, влияние растворителя и строения ДН) и рекомендованы наиболее оптимальные условия проведения обратимо-дезактивируемой радикальной полимеризации с участием α -динитронов;
- разработаны методики синтеза высокомолекулярных алкоксиаминов (ВАА) на основе α -динитронов, а также их модификации и термолиза, позволяющие одновременно устанавливать положение нитроксильного фрагмента ВАА и повышать термостойкость макромолекул;
- на основании исследования температуры стеклования и гидродинамических характеристик полимеров, полученных с участием динитронов, показано, что путем варьирования концентрации используемых ДН, как акцепторов активных радикалов, возможно формирование звездообразных макромолекул.

Практическая значимость работы состоит в том, что предложенный подход *in situ* формирования ВАА на базе α -динитронов глиоксалевого ряда, не только вносит существенные дополнения в развитие теоретических основ процессов обратимо-дезактивируемой радикальной полимеризации, но и расширяет возможности ее практического применения, в частности, предложен одностадийный способ синтеза звездообразных полимеров на основе динитронов.

На защиту выносятся следующие положения:

- реализация гомополимеризации СТ и ММА, а также сополимеризации ММА в присутствии малого количества второго сомономера (СТ, АН) с участием α -динитронов в условиях обратимо-дезактивируемой радикальной полимеризации. Результаты исследований кинетических закономерностей и

молекулярно-массовых характеристик полимеров, синтезированных в присутствии ДН;

- разработка методик реиницирования гомополимеризации и блок-сополимеризации с участием ВАА на базе ДН;
- систематический анализ теплофизических свойств, конформационных и гидродинамических характеристик макромолекул, полученных с участием динитронов глиоксалевого ряда, позволяющий определять разветвленную структуру полимеров;
- синтез высокомолекулярных алкоксиаминов на основе α -динитронов, проведение модернизации способов модификации и термолиза ВАА, которые позволяют одновременно обеспечить установление их строения и увеличить термостабильность.

Личный вклад автора. Диссертантом лично получены все данные по синтезу полимеров в присутствии динитронов глиоксалевого ряда, а также их модификации, проведен анализ литературных данных. Автор принимал непосредственное участие в анализе, обработке, обсуждении всех полученных результатов физико-химическими методами, а также в подготовке публикаций в виде тезисов докладов на научных конференциях и оригинальных статей.

Обоснованность и достоверность полученных результатов обеспечены комплексным подходом проведения экспериментальных исследований: синтезом макромолекул по известному подходу, широким использованием разнообразных современных физико-химических методов анализа полученных образцов, а также подтверждается высокой сходимостью и воспроизводимостью проведённых экспериментов и согласованностью данных, полученных разными методами.

Апробация работы и публикации. По теме диссертационной работы опубликовано более 20 работ, в том числе 6 статей в рецензируемых журналах. Результаты исследований обсуждены на научных конференциях международного, всероссийского и региональных уровней, в том числе: IV и V Всероссийских конференциях «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров» (Уфа, 2016 и 2017), Modern Problems of Polymer Science (Saint-Petersburg, 2016, 2019, 12th и 15th International conferences of young scientists on chemistry “Mendeleev-2016” и “Mendeleev-2019” (Saint-Petersburg, 2016 и 2019), X Международной конференции молодых учёных по химии «МЕНДЕЛЕЕВ-2017» (Санкт Петербург, 2017), XXIV и XXV Международных конференциях студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2017» и «Ломоносов-2018» (Москва, 2017 и 2018), Седьмой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2017» (Москва, 2017), European Polymer Congress, EPF 2019 (Heraklion, Crete, 2019), International Conference “Materials science of the future: research, development, scientific training”

(Nizhny Novgorod, 2019) и др.

Диссертационная работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №17-03-00498 и №20-03-00150).

Объем и структура диссертационной работы. Диссертационная работа изложена на 183 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав (литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и их обсуждения), выводов и списка цитируемой литературы, включающего 188 наименований. Работа содержит 42 рисунка и 17 таблиц.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует пунктам 1-3 паспорта специальности 1.4.7. – высокомолекулярные соединения, а также пунктам 1 и 3 паспорта специальности 1.4.3. – органическая химия, химические науки.

Благодарности. Автор выражает благодарность Сазоновой Е.В. за помощь в синтезе динитронов; д.х.н. Гришину И.Д., Лизякиной О.С. д.х.н., профессору Маркину А.В., к.х.н. Сологубову С.С. к.х.н., доценту Малышевой Ю.Б., к.х.н. Щегравиной Е.С. и к.х.н. Захарычеву Е.А. за содействие в изучении образцов физико-химическими методами; начальнику стеклодувной мастерской Гусейнову Т.А. за изготовление химической стеклянной посуды.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении диссертационной работы обоснованы актуальность темы, выбор объектов исследования и сформулированы цель и задачи работы. В литературном обзоре диссертации подробно рассмотрены особенности обратимо-дезактивируемой радикальной полимеризации с участием стабильных нитроксильных радикалов и возможность синтеза макромолекул различной архитектуры при применении указанной методологии. В экспериментальной части приводятся подробные методики подготовки исходных реактивов, синтеза динитронов и высокомолекулярных алкоксиаминов, а также проведения экспериментов по полимеризации и анализу полимеров физико-химическими методами. Краткое содержание результатов и их обсуждение представлено ниже.

1. Радикальная полимеризация стирола и сополимеризация метилметакрилата в присутствии α -динитронов

В плане поиска новых медиаторов полимеризации на основе нитроксильных радикалов, формирующихся *in situ*, нами была изучена радикальная полимеризация СТ и сополимеризация ММА в присутствии ряда сопряженных динитронов на основе глиоксаля (МДН, БДН и ФДН), содержащих в своем составе при атоме азота различные пространственно-затрудненные радикалы (схема 1).

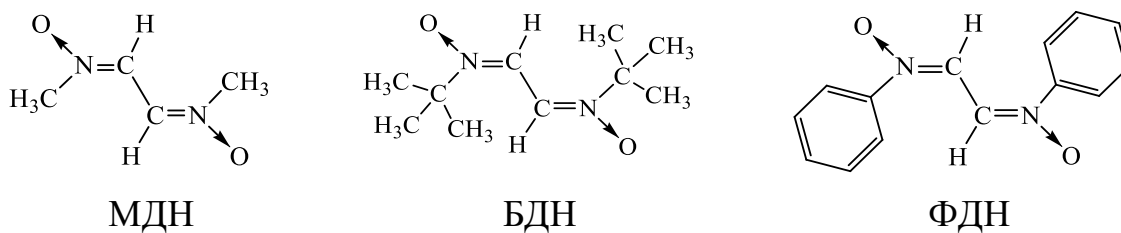


Схема 1. Динитроны глиоксалевого ряда.

Гомополимеризация СТ детально исследовалась в присутствии различных количеств ДН (от 0,5 до 3 мол.%) в температурном интервале 70 – 130°C. Установлено, что указанные параметры и особенно структура ДН оказывают непосредственное влияние на кинетические закономерности полимеризации СТ и молекулярно-массовые характеристики ПС. Так, на рис. 1 а приведены полулогарифмические кинетические зависимости полимеризации СТ в присутствии 3 мол.% ДН при 90°C. Как следует из представленных данных, скорость полимеризации СТ в присутствии ФДН выше скорости полимеризации СТ с участием динитронов, содержащих алифатические радикалы у атомов азота. Данный факт обусловлен различной акцептирующей способностью радикалов инициатора и роста указанными α-динитронами. Вследствие стерических затруднений, создаваемых фенильными заместителями для подхода активных радикалов, и наличия сопряженной структуры ФДН обладает более низкой акцептирующей способностью и в меньшей степени оказывает влияние на кинетические закономерности полимеризации СТ в сравнении с МДН и БДН.

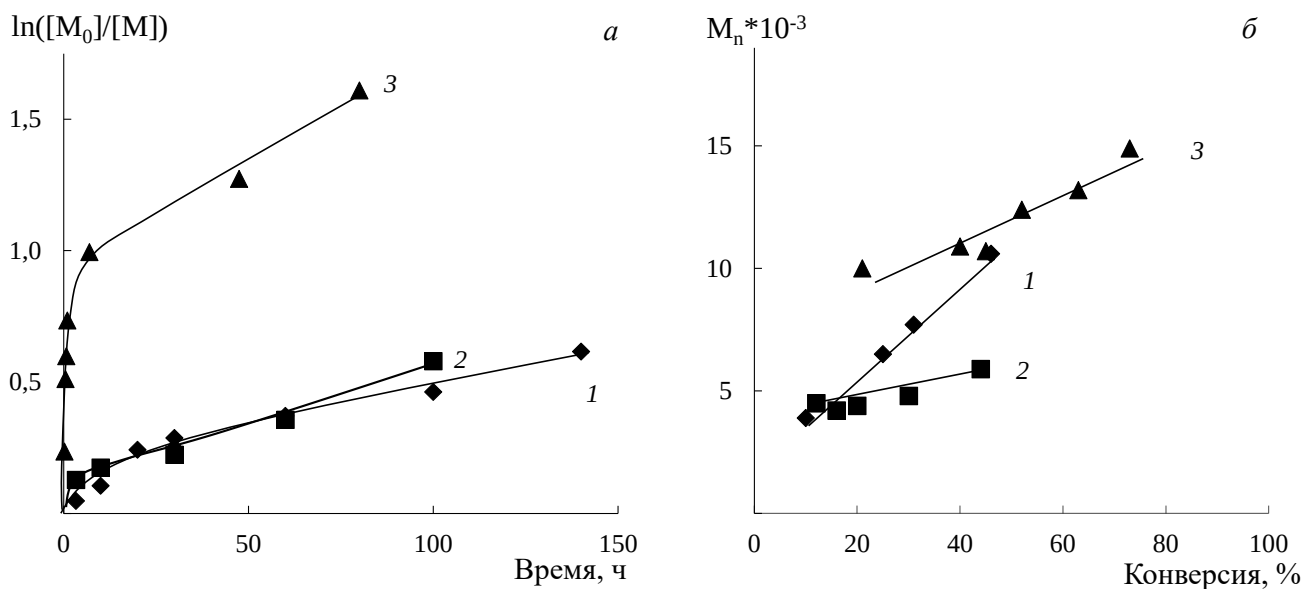


Рис. 1. Зависимости $\ln([M]_0/[M])$ от времени при полимеризации стирола (а), среднечисленной ММ ПС от конверсии мономера (б), полученных в присутствии 3 мол.% динитрона (МДН (1), БДН (2), ФДН (3)) и 1 мол. % ДАК при температуре 90°C.

Среднечисленные молекулярные массы (ММ) синтезированных полимеров линейно возрастают с конверсией мономера независимо от строения ДН (рис. 1б).

Кривые молекулярно-массового распределения (**ММР**) полученных продуктов с участием БДН и ФДН унимодальны (рис. 2). При этом с ростом степени превращения мономера максимум моды **ММР** последовательно смещается в область более высоких значений **ММ**.

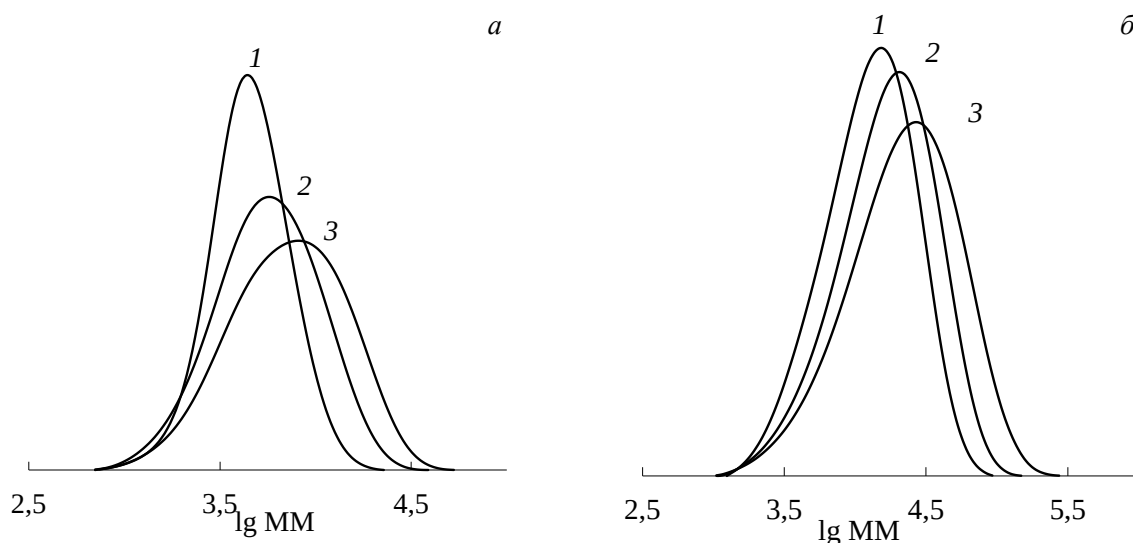


Рис. 2. Кривые **ММР** ПС, синтезированного в присутствии 3 мол.% БДН (*а*), ФДН (*б*). ДАК – 1 мол.%. $T = 90^{\circ}\text{C}$. Конверсия, %: (*а*) 1 – 16, 2 – 30, 3 – 44; (*б*) 1 – 21, 2 – 52, 3 – 68.

Значения коэффициентов полидисперсности (**Đ**) образцов, синтезированных в присутствии ДН, зависят от их структуры и акцептирующей способности. В случае использования в качестве источника нитроксильных радикалов МДН образцы имеют высокую полидисперсность, которая возрастает в процессе полимеризации ($\bar{Đ} \sim 1.2 - 3.1$). ПС, синтезированный в присутствии менее активного акцептора активных радикалов – ФДН, также обладает достаточно высокими индексами полидисперсности $\bar{Đ} \leq 2$. В отличие от МДН и ФДН, БДН позволяет получать ПС с относительно низкими значениями коэффициентов полидисперсности при температуре 90°C ($\bar{Đ} = 1.2 - 1.6$).

Таким образом, установлено, что в плане регулирования молекулярно-массовых характеристик ПС, полученного при 90°C , наиболее эффективным среди изученных динитронов является БДН. Осуществление полимеризации СТ в присутствии МДН не позволяет получать полимеры с низкими значениями коэффициентов полидисперсности, что может быть обусловлено как малыми значениями константы скорости диссоциации ВАА в данном температурном интервале, так и формированием макромолекул различной топологии.

С целью установления влияния температурного режима на закономерности полимеризации СТ в присутствии ДН нами проведен детальный анализ процесса синтеза ПС при 130°C . Установлено, что независимо от структуры ДН полимеризация СТ на начальных конверсиях протекает практически с одинаковой скоростью (рис. 3а). При этом сравнительный анализ синтеза ПС в присутствии МДН в массе и в растворе ДМСО указывает на то, что в среде растворителя

процесс полимеризации протекает до более глубоких конверсий при практически сопоставимых скоростях на начальной стадии (рис. 3а).

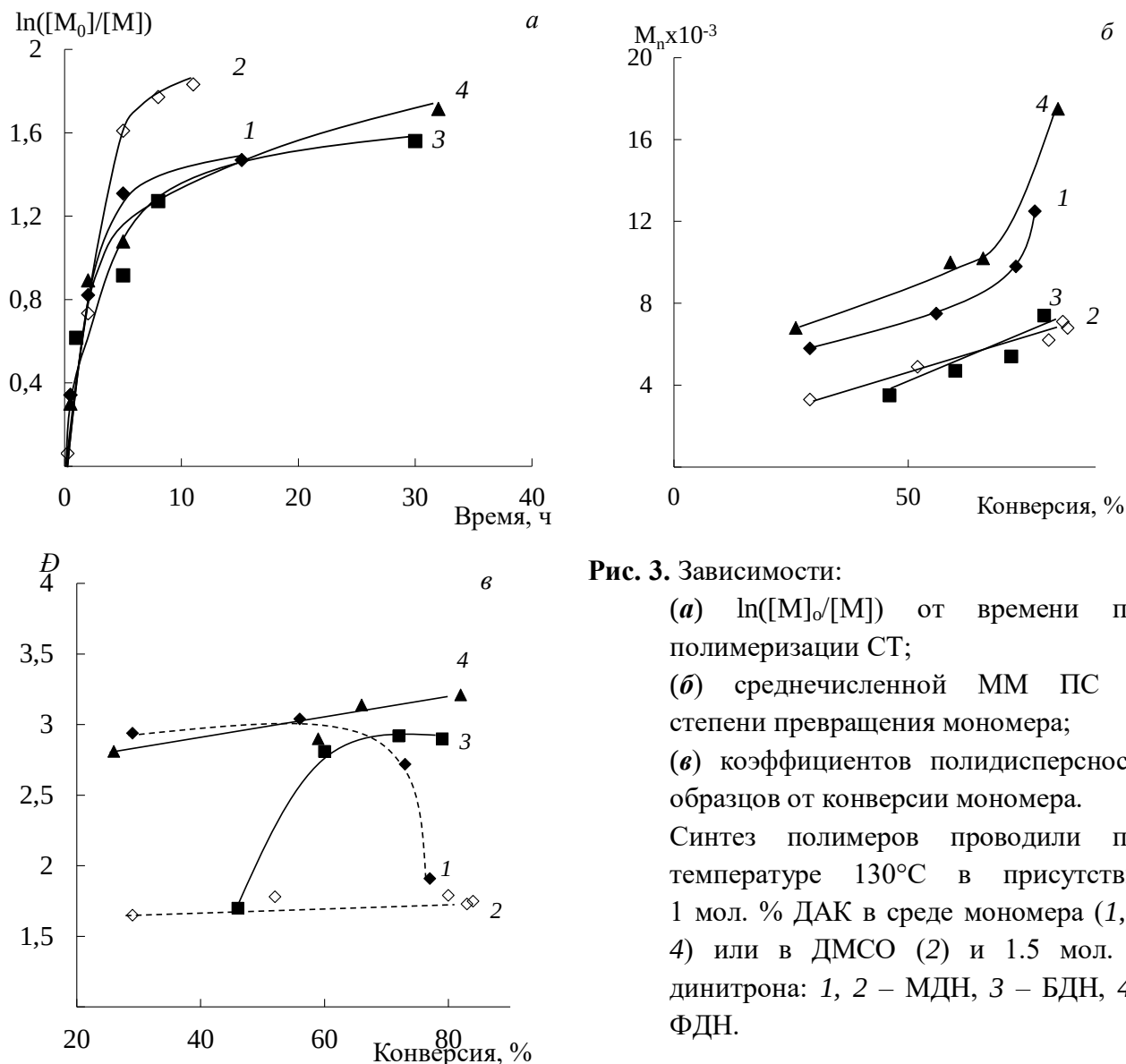


Рис. 3. Зависимости:

(а) $\ln([M]_0/[M])$ от времени при полимеризации СТ;

(б) среднечисленной ММ ПС от степени превращения мономера;

(в) коэффициентов полидисперсности образцов от конверсии мономера.

Синтез полимеров проводили при температуре 130°C в присутствии 1 мол. % ДАК в среде мономера (1, 3, 4) или в ДМСО (2) и 1.5 мол. % динитрона: 1, 2 – МДН, 3 – БДН, 4 – ФДН.

Зависимость ММ образцов, синтезированных в массе мономера в присутствии МДН и ФДН от конверсии линейная вплоть до 70%. На более высоких степенях превращения мономера наблюдается выраженный рост ММ (рис. 3б). В случае проведения полимеризации СТ в присутствии МДН в среде ДМСО образцы имеют более низкие значения ММ, при этом линейная зависимость роста ММ с конверсией сохраняется до 90 %-ной конверсии. Аналогичный рост ММ с конверсией характерен и для ПС, полученного в массе мономера в присутствии БДН. При этом в высокотемпературном режиме зависимости $\bar{D}$ от конверсии имеют индивидуальный характер и определяются структурой ДН (рис. 3в). Так, данный параметр для систем на основе ФДН остается высоким вплоть до глубоких степеней превращения мономера в полимер. В случае БДН, индекс полидисперсности значительно возрастает и на предельных степенях превращения имеет значение ~ 3.0 . В отличие от ФДН и БДН

коэффициенты полидисперсности образцов ПС, полученных в присутствии МДН в массе мономера, имеют на начальных степенях превращения относительно высокие значения, но затем уменьшаются в процессе полимеризации, что свидетельствует о реализации механизма обратимого ингибирования. Проведение полимеризации СТ в присутствии МДН в среде в ДМСО позволяет получать полимеры с $\bar{D} = 1.65 - 1.70$.

Для доказательства реализации полимеризации СТ в условиях обратимого ингибирования нами была проведена пост-полимеризация СТ с участием ВАА, полученных *in situ* на основе ДН глиоксалевого ряда. Установлено, что образцы постполимеров характеризуются унимодальным ММР (рис. 4) и более высокими значениями ММ в отличие от исходных макромолекул, что свидетельствует о «живом» характере полимеризации (для МДН – 130°C, для БДН – 90°C) (табл. 1).

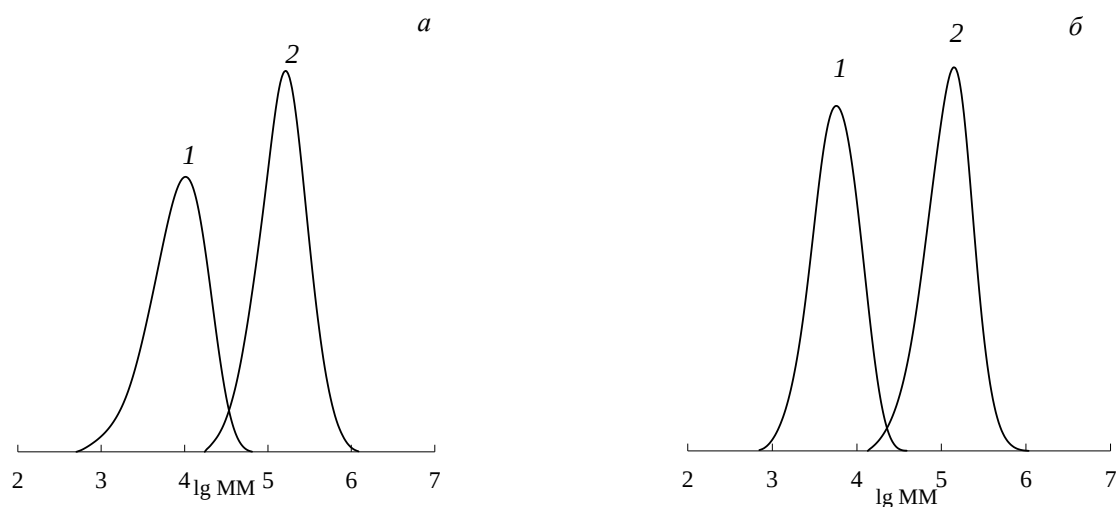


Рис. 4. ММР постполимеров, синтезированных в присутствии ВАА на основе МДН (*а*), БДН (*б*). 1 – исходный ВАА, 2 – постполимер. Условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики ВАА представлены в табл. 1. Концентрация ВАА 0.1 мол.%. (*а*) 1, 2 – $T=130^{\circ}\text{C}$; (*б*) 1 – $T=90^{\circ}\text{C}$, 2 – $T=110^{\circ}\text{C}$.

Таблица 1. Пост-полимеризация СТ в присутствии высокомолекулярных алкоксиаминов на основе ДН. Концентрация ВАА 0.1 мол.%.

№ ВАА	Условия	$T, ^{\circ}\text{C}$	Время, ч	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_{n, теор} \times 10^{-3}$	$\bar{D}$
1	СТ + ДАК+ МДН	130	15	89	6.4	-	1.7
	СТ + ВАА 1	130	17	82	111.0	85	1.6
2	СТ + ДАК+ БДН	90	60	30	4.8	-	1.5
	СТ + ВАА 2	110	57	92	89.0	96	1.5

Таким образом, установлено, что в высокотемпературном режиме наиболее эффективное влияние на молекулярно-массовые характеристики ПС оказывает МДН. При этом существенный рост полидисперсности в присутствии БДН, вероятно, обусловлен реализацией ряда процессов, в том числе осуществлением полимеризации в присутствии нитроксидов различной природы, образующихся за

счет его распада при высоких температурах.

С целью расширения практического приложения процессов радикальной полимеризации по механизму обратимого ингибирования с участием α -ДН и возможности синтеза блок-сополимеров разнообразного строения нами был расширен круг исследуемых мономеров. Первоначальный скрининг гомополимеризации ММА в присутствии 0.8 мол.% сопряженных α -ДН различного строения в широком температурном интервале 70-110°C выявил, что за счет осуществления ряда побочных процессов в среде ММА, образуются полимеры с достаточно высокими индексами полидисперсности ($\bar{D}$ = 2.0 – 6.0). С целью увеличения регулирующего влияния ДН на процесс полимеризации ММА процесс осуществлялся в присутствии малых количеств таких мономеров как СТ и АН при соотношении ММА:сомономер = 91:9 мол.% при температуре 110°C. Показано, что закономерности сополимеризации ММА как со СТ, так и с АН являются аналогичными и зависят только от строения участвующего в процессе ДН. Так, в присутствии МДН наблюдается рост ММ сополимеров от конверсии и значения $\bar{D}$ изменяются в интервале 2.3 – 2.5 (табл. 2).

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики образцов сополимеров ПММА-со-ПС и ПММА-со-ПАН (ММА:сомономер=91:9 мол.%), синтезированных в присутствии ДН (0.8 мол.%) и ДАК (0.1 мол.%) при температуре 110°C.

№	Сомономер	ДН	Время, ч	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
1	СТ	МДН в ДМСО	3	39	37.6	95.2	2.5
2			5	42	40.0	94.2	2.4
3			20	78	72.4	171.3	2.4
4 ^а		БДН	1	31	43.8	77.5	1.7
5 ^а			2	35	43.6	77.0	1.8
6 ^а			41	45	41.8	72.1	1.7
7	АН	МДН в ДМСО	3	33	20.4	45.0	2.2
8			7	70	55.2	127.1	2.3
9			20	94	59.7	139.5	2.3
10		БДН	3	26	15.6	31.1	2.0
11			7	25	14.5	28.9	1.9
12			20	28	16.7	32.5	1.9
13		ФДН	1	62	50.8	136.9	2.7
14			10	63	46.7	126.1	2.7
15			15	65	52.7	137.5	2.6

^аБДН = 0.3 мол.%

В случае применения БДН и ФДН в качестве источников нитроксильных радикалов отсутствует рост ММ, что, возможно, связано с выраженным ингибирующим влиянием БДН и малой акцептирующей способностью ФДН. При

этом наименьшим значением $\bar{D}$ обладают образцы сополимеров ПММА-со-ПС, синтезированные в присутствии 0.3 мол.% БДН.

Продукты сополимеризации ПММА-со-ПС, полученные с участием МДН и БДН, способны выступать в качестве макроинициаторов полимеризации при добавлении второго сомономеров – СТ или АН. В ряду данных сомономеров наибольший прирост ММ наблюдается при введении в систему СТ, но при этом отмечается уширение кривых ММР (рис. 5а, табл. 3). Блок-сополимеризация с АН протекает с менее выраженным возрастанием ММ, но вместе с тем получают узкодисперсные образцы блок-сополимеров П(ММА-со-СТ)-*b*-ПАН ($\bar{D} = 1.5$) (рис. 5б, табл. 3).

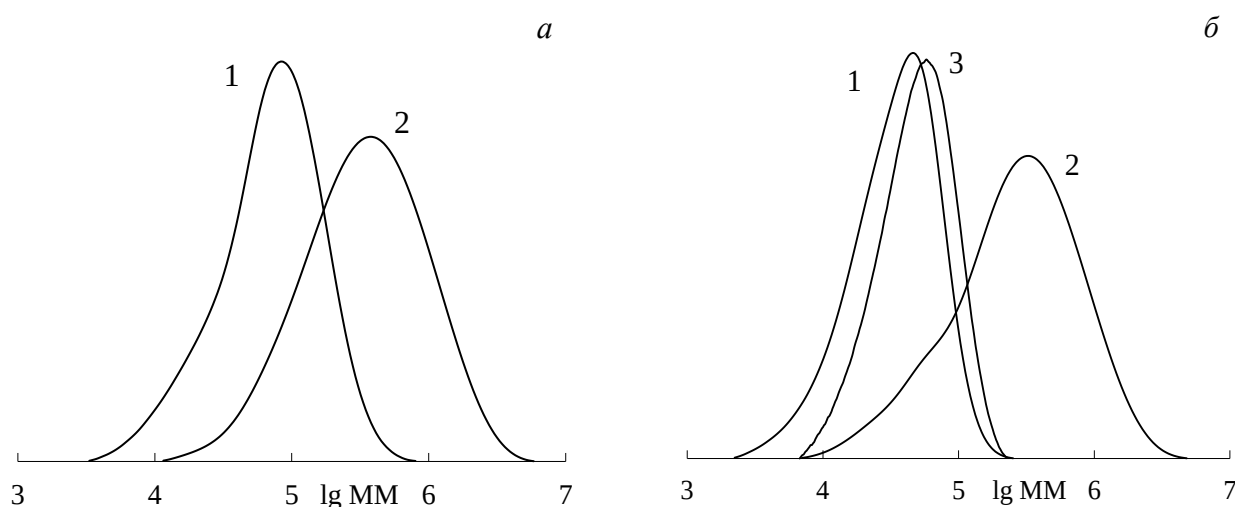


Рис. 5. ММР блок-сополимеров, синтезированных в присутствии ВАА на основе ДН при добавлении СТ и АН при 110°C. 1 – исходный макроинициатор; 2, 3 – блок-сополимер. Условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики ВАА представлены в табл. 3. Концентрация АА 0.05 мол.%.

Таблица 3. Блок-сополимеризация с участием высокомолекулярных алкоксиаминов на основе МДН и БДН при 110°C. Концентрация ВАА 0.05 мол.%.

№ ВАА	Условия синтеза	Время, ч	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$\bar{D}$
1	ММА-СТ (91:9 мол.%)+0.1 мол.% ДАК+ 0.8 мол.% МДН	7	47	43.7	2.1
	СТ + ВАА 1	35	43	190.0	2.8
2	ММА-СТ (91:9 мол.%)+0.1 мол.% ДАК+ 0.8 мол.% БДН	50	36	22.6	1.8
	СТ + ВАА 2	53	53	127.8	3.3
	АН + ВАА 2	20	38	39.0	1.5

В целом полученные данные по пост- и блок-сополимеризации свидетельствуют о реализации процесса обратимого ингибирования с участием ДН глиоксалевого ряда при полимеризации СТ, а также ММА при наличии в системе небольших количеств СТ и АН.

2. Исследование строения и термической стабильности полистиролов, полученных в присутствии сопряженных α -динитронов

Отличительной особенностью динитронов является тот факт, что строение ДН предполагает возможность синтеза разветвленных трех- и четырехлучевых полимеров (схема 2).

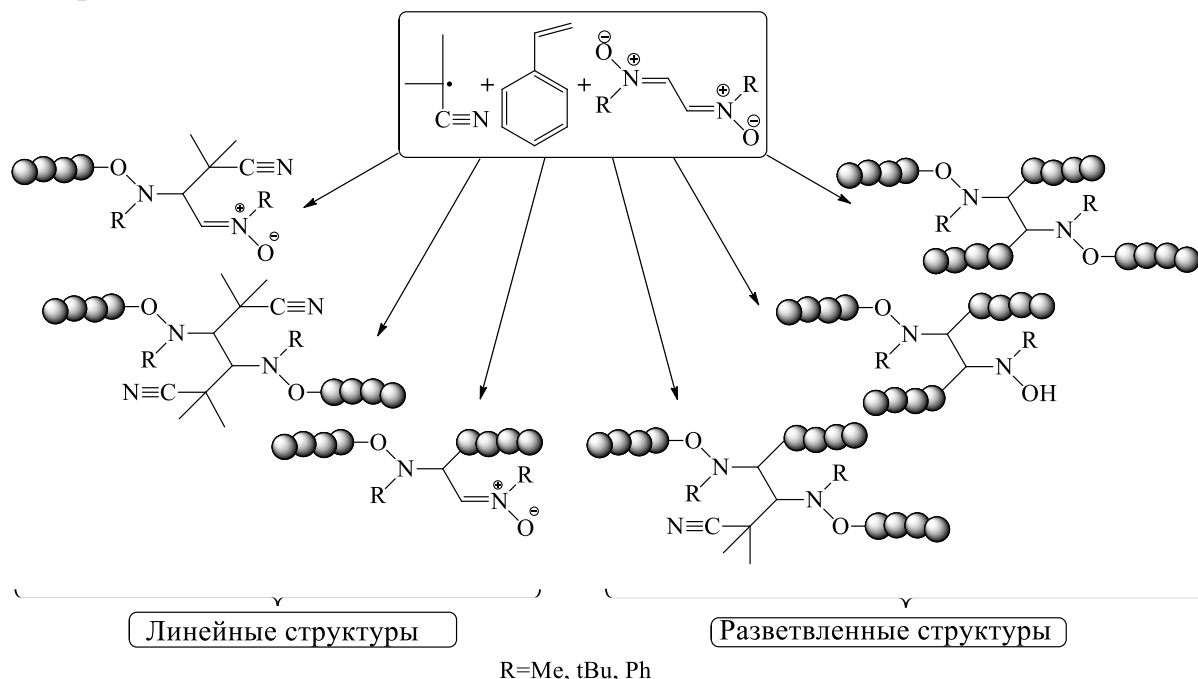


Схема 2. Возможные структуры макромолекул при синтезе полистирола с участием динитрона.

В ходе анализа методом MALDI-TOF высокомолекулярных алкоксиаминов, синтезированных на основе МДН с $M_n=6000$ Da, было выявлено, что спектры представляют собой серию основных сигналов (■ – рис. 6, табл. 4), характерных для ВАА, содержащих МДН и два цианизопропильных фрагмента. Кроме того, наблюдаются более низкие по интенсивности сигналы с периодичностью 104.15 Da, соответствующие продуктам распада МДН-содержащих макромолекул в условиях MALDI-TOF анализа (*, ●, ◆ – рис. 6, табл. 4).

Таблица 4. Структуры, соответствующие пикам, приведенным на спектре MALDI-TOF (рис. 6) для ВАА, синтезированных на основе МДН.

Пик	Структура соединения	ММ теор./Da	ММ эксп./Da
*	МДН(ДАК) ₂ СТ ₁₅ С ₆ Н ₅ СН ₂ Н ⁺	1906.7	1905.3
■	МДН(ДАК) ₂ СТ ₁₆ Н ⁺	1919.8	1921.6
●	МДН(ДАК) ₂ СТ ₁₆ СН ₂ Н ⁺	1933.8	1935.2
◆	(ДАК)СТ ₁₈ СН ₂ Н ⁺	1957.9	1959.8

Результаты MALDI-TOF анализа однозначно свидетельствуют о наличии нитроксильных фрагментов в ВАА, однако, определить его структуру, в частности, расположение нитроксильной группы в полимерной цепи (концевой

фрагмент или фрагмент, расположенный внутри цепи), указанным методом не представляется возможным.

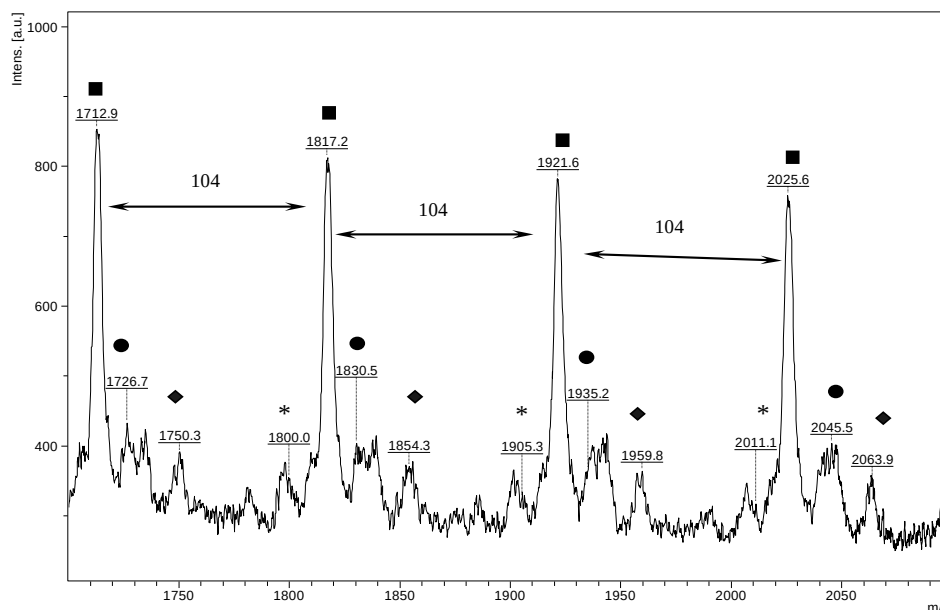


Рис. 6. Спектр MALDI-TOF в области 1700-2100 Da для ПС, синтезированного в присутствии 3 мол.% МДН и 1 мол.% ДАК при 90°C ($M_n=6000$).

С этой целью нами проведена модификация ВАА в присутствии передатчиков цепи (додecilмеркаптан - $C_{12}H_{25}SH$ и CBr_4), а также их термоллиз с обрывом цепи на различных ингибиторах (кислород воздуха, 4,5,5-триметил-2,2-диэтил-2,5-дигидроимидазол-1-оксил – **N**) и на цианизопропильном радикале, образующемся при распаде динитрила азобисизомасляной кислоты (схема 3).

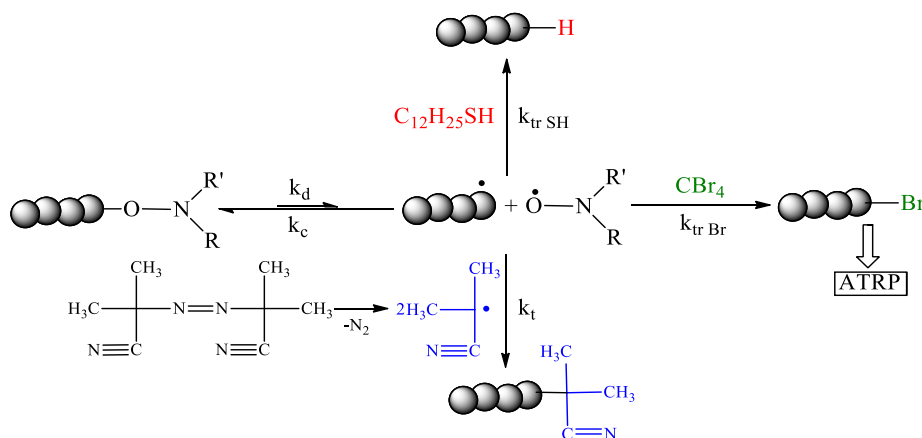


Схема 3. Одностадийная модификация высокомолекулярных алкоксиаминов.

Установлено, что введение в систему передатчиков цепи и ингибиторов приводит к снижению значений ММ независимо от структуры используемого ДН (табл. 5). Процессы модификации и термоллиза наиболее эффективно протекают в присутствии CBr_4 и нитроксила **N** с участием кислорода воздуха при температуре 130°C. Полученные результаты по модификации и термоллизу ВАА на базе БДН свидетельствуют о том, что нитроксильный фрагмент находится внутри полимерной цепи.

Таблица 5. Молекулярно-массовые характеристики продуктов термоллиза и модификации ВАА, синтезированных *in situ* в присутствии 1 мол.% ДАК и 0.5 мол.% динитрона.

№	Компоненты	ДН ^а	T, °C	t _{мод} , ч	M _n ×10 ⁻³	M _w ×10 ⁻³	M _w /M _n	Δ M _w
1	Исходный ВАА	МДН	90	-	10.5	47.2	4.50	-
2	CBr ₄ , C ₆ H ₆		130	7	8.6	30.6	3.55	17000
3	O ₂ , ДМСО		130	7	11.0	35.5	3.22	11700
4	Исходный ВАА	БДН	70	-	23.1	52.4	2.27	-
5	ДАК, C ₆ H ₆		90	20	19.3	47.0	2.44	5400
6	C ₁₂ H ₂₅ SH, C ₆ H ₆		110	20	17.6	43.0	2.44	9400
7	CBr ₄ , ТГФ		130	7	14.9	38.8	2.60	13200
8	O ₂ , ДМСО		130	7	15.2	40.2	2.64	12200
9	N, O ₂ , ДМСО		130	7	13.5	30.5	2.25	21900
10	Исходный ВАА	ФДН	70	-	38.9	88.0	2.26	-
11	ДАК, C ₆ H ₆		90	20	41.0	87.1	2.12	900
12	CBr ₄ , ТГФ		130	7	45.6	82.5	1.80	5500
13	O ₂ , ДМСО		130	7	33.3	80.0	2.40	8000
14	N, O ₂ , ДМСО		130	7	25.6	73.4	2.87	14600

^а ДН, используемый для получения исходного ВАА.

Кроме того, предложенный метод модификации ВАА позволяет повысить термическую стабильность синтезируемых полимеров за счет замены лабильного нитроксильного фрагмента на атомы брома и водорода соответственно. Энергия связи C–ON< в алкоксиамине составляет ~127 кДж моль⁻¹, а для связей C–Br и C–H равна 293 и 435 кДж моль⁻¹ соответственно. В ходе исследования термического поведения образцов ПС, синтезированных в присутствии БДН, а также модифицированных полимеров методом ТГА установлено, что для образцов ПС, полученных на основе БДН и модифицированных как в присутствии CBr₄, так и меркаптана, потери массы наблюдаются при более высоких температурах (рис. 7, табл. 6).

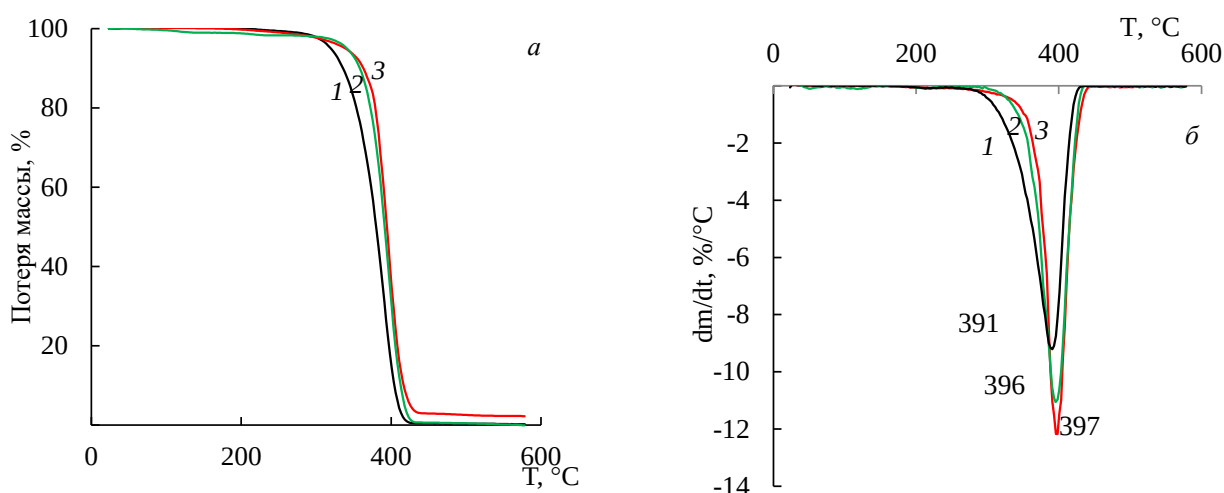


Рис. 7. ТГА (а) и ДТГ (б) кривые образца ПС с M_n=23 kDa, синтезированного в присутствии 0.5 мол.% БДН (1) и модифицированного с участием CBr₄ (2), C₁₂H₂₅SH (3).

Таблица 6. Молекулярно-массовые характеристики и теплофизические свойства продуктов модификации ПС, синтезированного в присутствии 1 мол. % ДАК и 0.5 мол. % ДН.

№	Компоненты	$M_n \times 10^{-3}$	$\bar{D}$	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{50\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{90\%}, ^\circ\text{C}$
1	Исходный	23.0	2.3	335	378	403
2	CBr₄ , C ₆ H ₆	14.6	2.9	358	390	413
3	C₁₂H₂₅SH , C ₆ H ₆	17.5	2.4	363	393	416

3. Гидродинамические и конформационные характеристики макромолекул полистирола, полученных на основе сопряженных динитронов

Применение α -динитронов в *in situ* полимеризации СТ создает теоретические предпосылки для синтеза разветвленных полимеров (трех- и четырехлучевых звездообразных полимеров – схема 2). Для оценки конформации макромолекул, синтезированных в присутствии ДН глиоксалевого ряда, а именно наличия разветвленной структуры, нами исследовался ряд гидродинамических параметров полимеров (радиус инерции – R_g , диффузионный гидродинамический радиус – R_{h-D}) и соответствующих величин, характеризующих конформацию макромолекул: форм-фактор ($\rho = R_g/R_{h-D}$), вязкостный фактор Зимма и компактность макро клубков (R_g^2/M_w).

Рассчитанные значения форм-фактора для ПС, синтезированного с участием ДН в различных концентрациях, приведены в табл. 7. С теоретической точки зрения наиболее вероятно формирование более разветвленных структур при низкой концентрации ДН (0.5 мол. %). Действительно, в присутствии 0.5 мол. % МДН и ФДН значение форм-фактора близко к значению твердой сферы или высокоразветвленных полимеров ($\rho = 0.778$). Увеличение значения форм-фактора в случае избытка МДН и ФДН (3 мол. %) свидетельствует об образовании наряду с разветвленными структурами и линейных макромолекул (схема 2). В случае БДН разветвленные структуры образуются при более высокой концентрации – 1.5 мол.% (табл. 7). Указанный факт обусловлен стабильностью мононитроксильных радикалов, полученных на основе БДН, которые способны распадаться с образованием 2-метил-2-нитропропана (МНП) и *трет*-бутилвинилнитроксидов.

Для ряда исследуемых образцов нами также оценен вязкостный фактор Зимма – g' (табл. 7). Видно, что для всех образцов ПС, синтезированных на базе ДН, данный фактор меньше геометрического фактора сжатия для линейного образца, что свидетельствует в пользу образования звездообразных полимеров. Наиболее яркое снижение g' наблюдается при использовании 1.5 мол% БДН.

Конформация макромолекул определяет компактность макро клубков в растворе, в этой связи нами рассчитана величина R_g^2/M_w . Чем больше значение R_g^2/M_w , тем меньше компактность макромолекулярного клубка. Из табл. 7 видно, что параметр компактности макромолекулярных клубков хорошо коррелирует со

значениями форм-фактора и вязкостного фактора сжатия для всех исследуемых образцов. Наибольшей компактностью обладают образцы, полученные в присутствии 0.5 мол. % МДН и ФДН, а в случае БДН компактность ПС возрастает с увеличением концентрации используемого ДН.

Таблица 7. Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики образцов полистирола

№	ДН (мол.%)	$M_w \times 10^{-3}$	$D_0 \times 10^7$, см ² /с	R_g , нм	R_{h-D} , нм	$\rho =$ R_g/R_{h-D}	$g' =$ $[\eta]_{br}/[\eta]_{lin}^a$	$R_g^2/M_w \times 10^3$, нм ² моль/г
1	-	64.4	-	-	-	-	0.99	-
2	МДН (0.5)	72.7	4.6	6.6	8.5	0.78	0.77	0.60
3	МДН (3.0)	38.8	6.4	8.4	6.1	1.38	0.76	1.82
4	БДН (0.5)	27.3	7.3	10.1	5.4	1.87	0.86	3.74
5	БДН (1.5)	26.0	7.3	8.8	5.4	1.63	0.69	2.98
6	ФДН (0.5)	49.6	4.3	9.0	9.0	1.00	0.73	1.63
7	ФДН (3.0)	33.1	6.1	9.6	6.5	1.48	0.82	2.78

^a $[\eta]_{br}$ и $[\eta]_{lin}$ – характеристические вязкости разветвленного и линейного полимера одинаковой ММ. Значения $[\eta]_{lin}$ рассчитывали с помощью уравнения Марка-Куна-Хаувинка, подставляя абсолютные значения M_w , определенные методом светорассеяния.

Таким образом, образцы ПС, полученные методом *in situ* в присутствии ДН, могут быть неоднородными по своей архитектуре (содержать линейные и разветвленные формы (трех- и четырехлучевые звезды нерегулярного строения), в этой связи можно говорить только о *кажущемся* форм-факторе, вязкостном факторе Зимма и компактности, величины которых позволяют сравнивать полимеры между собой и лишь качественно свидетельствовать о влиянии количества точек ветвления на степень сжатия макромолекулярного клубка. Однако установленные параметры указывают на то, что использование *in situ* методики синтеза полимеров с участием ДН в среде мономера, позволяет получать макромолекулы звездообразной структуры.

4. Изучение температуры стеклования полистиролов, синтезированных с участием α -динитронов

Химический состав, строение цепи полимера, а также топология и наличие функциональных групп в составе макромолекул влияют на значения температур стеклования T_g . В связи с этим, методом ДСК были определены значения T_g линейных и разветвленных ПС, которые синтезированы в присутствии ДН и выделены на различных степенях превращения мономера (рис. 8). Отметим, что наряду с вышеперечисленными факторами на T_g однотипных макромолекул существенное влияние оказывают и их молекулярно-массовые характеристики. Зависимость T_g от ММ макромолекул для узкодисперсных образцов описывается

общепринятой эмпирической моделью Фокса и Флори (уравнение 1), а в случае полидисперсных полимеров – скорректированным уравнением 2:

$$T_g = T_{g\infty} + \frac{K}{M_n} \quad (1)$$

$$T_g = T_{g\infty} + \frac{K}{\sqrt{M_n M_w}} \quad (2)$$

где T_g – абсолютная температура стеклования полимера данной ММ; $T_{g\infty}$ – предельное значение температуры стеклования, которое достигается при бесконечно большой длине цепи; K – эмпирический параметр, связанный со свободным объемом в образце полимера.

С целью исключения влияния молекулярно-массовых характеристик на T_g исследовались образцы в широком диапазоне ММ. Полученные данные представлены на рис. 8, на котором приведены зависимости T_g от среднечисленной ММ (M_n) в различных координатах. Как и следовало ожидать, T_g для всех образцов увеличиваются с ростом M_n (рис. 8 а). Причем её значения для линейных образцов, синтезированных на ДАК, выходят на насыщение при M_n порядка 10 кДа, т. е. выше этих ММ можно считать, что термодинамические свойства ПС, в частности T_g , практически не зависят от ММ. Образцы, полученные с участием ДН с молекулярной массой до 10 кДа, характеризуются более низкими значениями T_g , что дополнительно подтверждает возможность синтеза полимеров с разветвленной структурой.

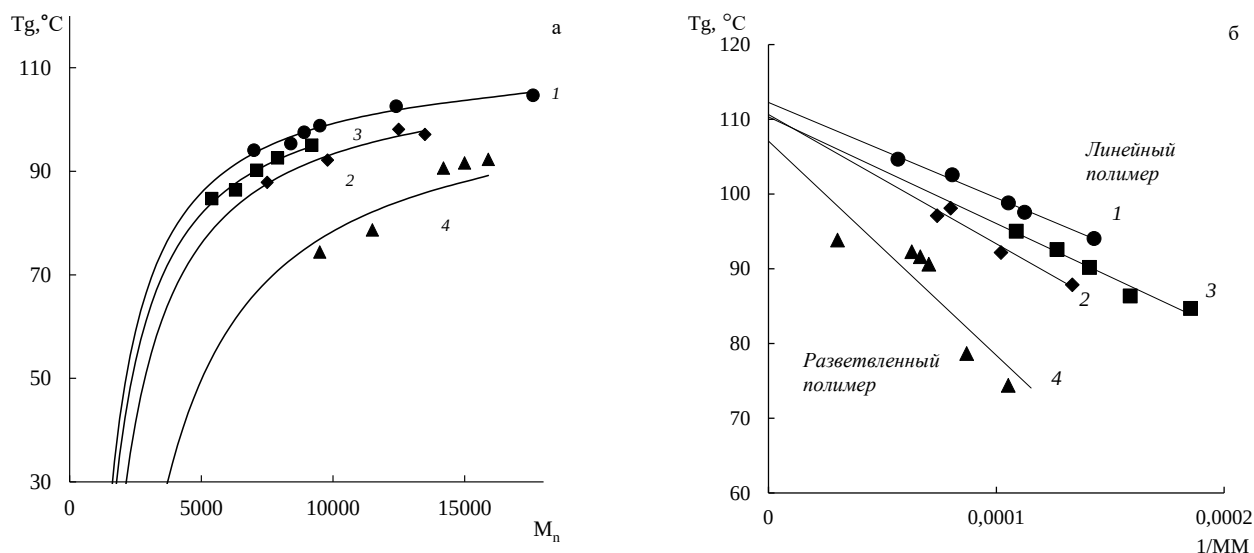


Рис. 8. а) Зависимость T_g образцов ПС от M_n (точки – экспериментальные результаты; сплошная кривая – результаты, вычисленные по уравнению 1). б) Зависимость T_g образцов ПС от $1/M_n$. 1 – в отсутствии ДН, 2 – МДН, 3 – БДН, 4 – ФДН. Концентрация динитронов 3 мол. %.

Таким образом, проведено комплексное исследование гомополимеризации стирола и сополимеризации метилметакрилата в присутствии сопряженных α -динитронов глиоксалевого ряда. Закономерности синтеза полистирола в

присутствии динитронов свидетельствуют о возможности полимеризации стирола в условиях обратимого ингибирования. Выявлено, что акцептирование и особенности полимеризации стирола в присутствии нитроксильных радикалов, образующихся *in situ*, напрямую связаны с исходной структурой динитронов. На основании результатов физико-химических исследований синтезированных высокомолекулярных алкоксиаминов на основе α -динитронов показана возможность синтеза полистирола разветвлённого (трех-, четырехлучевого) строения.

ВЫВОДЫ

1. Впервые предложено использовать в качестве регуляторов полимеризации стирола по механизму обратимого ингибирования α -динитроны глиоксалевого ряда (N,N – диметилглиоксальдинитрон, N,N – ди-трет-бутилглиоксальдинитрон и N,N – дифенилглиоксальдинитрон). Установлены оптимальные концентрационные и температурные параметры процессов полимеризации стирола с участием α -динитронов, а также оценено влияние растворителя и строения динитронов на закономерности контролируемого синтеза полистирола.
2. Изучены особенности гомо- и сополимеризации метилметакрилата с участием динитронов глиоксалевого ряда. Показано, что процесс полимеризации метилметакрилата в условиях обратимой дезактивации нитроксильными радикалами, образованными *in situ* из α -динитронов, может быть осуществлен при введении в систему небольших количеств стирола или акрилонитрила.
3. Разработаны эффективные методики синтеза пост-полимеров и блок-сополимеров стирола и метилметакрилата с участием высокомолекулярных алкоксиаминов, генерируемых *in situ* на основе сопряженных α -динитронов глиоксалевого ряда.
4. Проведен синтез и модификация высокомолекулярных алкоксиаминов, полученных с участием динитронов глиоксалевого ряда и установлено, что высокомолекулярные алкоксиамины независимо от исходной структуры сопряженного динитрона содержат нитроксильный фрагмент внутри полимерной цепи. Предложенная методика модификации алкоксиаминов позволяет увеличить термическую стабильность синтезированных макромолекул.
5. Предложен одностадийный конвергентный метод синтеза разветвленных макромолекулярных структур (трех- и четырехлучевых звездообразных макромолекул) с использованием динитронов глиоксалевого ряда, выполняющих функции связующего ядра.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи:

1. Kolyakina E.V., **Alieva A.B.**, Grishin D.F. The peculiarities of polymerization of styrene in the presence of high-molecular alkoxyamines synthesized in situ on the basis of nitrones of different structures // Applied Solid State Chemistry – 2018. – V.2. – № 2. – P. 29–45.
2. Колякина Е.В., **Алыева А.Б.**, Сазонова Е.В., Щепалов А.А., Гришин Д.Ф. Эффективность низкомолекулярных и высокомолекулярных алкоксиаминов в синтезе полистирола // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2019. – № 8. – С. 1585–1598.
3. Колякина Е.В., **Алыева А.Б.**, Сазонова Е.В., Захарычев Е.А., Гришин Д.Ф. Радикальная полимеризация стирола в присутствии динитронов различного строения // Высокомолекулярные соединения. – 2020. – Т.62В. – № 4. – С.253–268.
4. Колякина Е.В., Шоипова Ф.Х., **Алыева А.Б.**, Гришин Д.Ф. Особенности реакций сочетания полистирола в присутствии α -динитронов на основе глиоксаля // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2021. – Т. 70. – № 9. – С.1736–1745.
5. Колякина Е.В., **Алыева А.Б.**, Захарычев Е.А., Гришин Д.Ф. Структурные и гидродинамические характеристики полистирола, синтезированного в присутствии сопряженных динитронов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2021. – Т. 70. – № 10. – С. 1997–2013.
6. **Алыева А.Б.**, Колякина Е.В., Стахи С.А., Сологубов С.С., Маркин А.В., Гришин Д.Ф. Синтез и исследование теплофизических свойств полистиролов, полученных в присутствии сопряженных α -динитронов на основе глиоксаля // Доклады Академии наук. Химия, науки о материалах. – 2021. – Т.501. – № 1. – С.5–13.

Тезисы докладов научных конференций:

1. **Алыева А.Б.**, Колякина Е.В., Гришин Д.Ф. Особенности полимеризации стирола в присутствии низкомолекулярных и высокомолекулярных алкоксиаминов // IV Всероссийская научная конференция «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров». – Уфа, Россия, 2016. – С.6-7.
2. **Алыева А.Б.**, Колякина Е.В., Сазонова Е.В., Гришин Д.Ф. Моно- и динитроны в контролируемом синтезе полистирола // VII Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры 2017». – Москва, Россия, 2017. – С.64.
3. **Алыева А.Б.**, Колякина Е.В. Синтез и характеристика полимеров, полученных с использованием динитронов разной структуры // V Всероссийская научная конференция «Теоретические и экспериментальные исследования процессов

синтеза, модификации и переработки полимеров» с молодёжной научной школой. – Уфа, Россия, 2017. – С. 3.

4. Shoipova F.H., **Alieva A.B.**, Kolyakina E.V., Grishin D.F. The effectiveness of dinitrones in atom transfer radical coupling reactions of polymer chains // European polymer congress EPF-2019. – Heraklion, Greece, 2019. – P.466.
5. **Alyeva A.**, Kolyakina E., Grishin D. Dinitrones in the polymerization of styrene and methyl methacrylate // European polymer congress EPF-2019. – Heraklion, Greece, 2019. – P.445.
6. **Alyeva A.**, Kolyakina E. V., Grishin D. F. Dinitrones in the homopolymerization of methyl metacrilate in the presence of a small amount of vinyl monomers // 15th International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists «Modern problems of polymer science». – Saint-Petersburg, Russia, 2019. – P.71.
7. **Alyeva A.B.**, Kolyakina E.V., Grishin D.F. Dinitrons in radical colymerization of methyl methacrylate in the presence of a small amount comonomers // Abstracts of International Conference “Materials science of the future: research, development, scientific training”. – Nizhny Novgorod, Russia, 2019. – P.9.
8. **Алыева А.Б.**, Колякина Е.В. Гришин Д.Ф. Синтез полиметилметакрилата в присутствии сопряженных динитронов // XXIII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). – Нижний Новгород, Россия, 2020. – С. 42.
9. **Алыева А.Б.**, Колякина Е.В., Гришин Д.Ф. Сравнительный анализ особенностей полимеризации стирола в присутствии моно- и динитронов // XXIV Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием). – Нижний Новгород, Россия, 2021. – С.26.