

УДК 66.095.26:547.538.141:536.54

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИСТИРОЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В ПРИСУТСТВИИ СОПРЯЖЕННЫХ $\alpha$ -ДИНИТРОНОВ НА ОСНОВЕ ГЛИОКСАЛЯ

© 2021 г. А. Б. Алыева<sup>1</sup>, Е. В. Колякина<sup>1</sup>, С. А. Стахи<sup>1</sup>, С. С. Сологубов<sup>1</sup>,  
А. В. Маркин<sup>1</sup>, член-корреспондент РАН Д. Ф. Гришин<sup>1,\*</sup>

Поступило 16.07.2021 г.  
После доработки 26.10.2021 г.  
Принято к публикации 01.11.2021 г.

Предложен одностадийный конвергентный метод синтеза разветвленных макромолекул в присутствии сопряженных динитронов (*N,N*-диметилглиоксальдинитрона, *N,N*-ди-*трет*-бутилглиоксальдинитрона и *N,N*-дифенилглиоксальдинитрона) в условиях радикального инициирования. Установлено, что в отличие от линейных аналогов разветвленные макромолекулы полистирола, синтезированные с участием  $\alpha$ -динитронов, характеризуются более низкими значениями температуры стеклования. Разработаны методики модификации полимеров, содержащих в своем составе алкоксиаминовые фрагменты, позволяющие повысить термостойкость синтезированных макромолекул.

**Ключевые слова:** радикальная полимеризация, полистирол, нитроксильные радикалы, температура стеклования, термическая стабильность

**DOI:** 10.31857/S2686953521060029

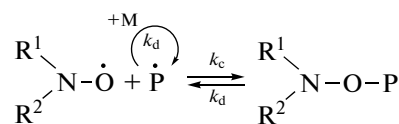
В последние годы контролируемая радикальная полимеризация стала важным и надежным инструментом синтеза полимеров и макромолекулярного дизайна, органично сочетающим преимущества традиционной свободно-радикальной полимеризации и “живой” ионной полимеризации [1, 2]. При этом полимеризация с участием стабильных нитроксильных радикалов в условиях обратимого ингибирования относится к числу наиболее изученных и эффективных направлений контролируемого синтеза макромолекул (схема 1) [3, 4].

Один из вариантов проведения процесса обратимого ингибирования связан с формированием нитроксильных радикалов непосредственно в полимеризационной среде (*in situ*), в том числе с участием коммерчески доступных соединений, например, нитронов [4, 5]. Благодаря использованию этой методики, возможен синтез полимеров сложной топологии, включая дендритные, щетко- и звездообразные, а также гиперразветвленные [6–8], которые в ряде случаев существен-

но отличаются по химическим и физическим свойствам от их линейных аналогов [9].

Целью настоящей работы является синтез разветвленных полимеров на основе стирола, полученных с участием сопряженных динитронов (ДН) (рис. 1), а также сравнительный анализ теплофизических свойств указанных полимеров с их модифицированными и линейными аналогами.

Синтез линейных и разветвленных образцов полистирола (ПС) с участием ДН проводили в широком температурном интервале 70–130°C в присутствии радикального инициатора динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК). Подготовку образцов к полимеризации проводили в соответствии с прописью [10]. Показано, что ДН способны выступать в качестве регуляторов кинетики



$\text{R}^1, \text{R}^2$  – углеводородные радикалы

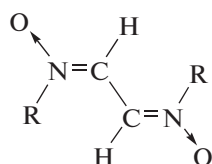
$\text{P}^{\cdot}$  – радикал роста

$k_p, k_c, k_d$  – константы скорости роста, обрыва и диссоциации соответственно

Схема 1

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, Россия

\*E-mail: grishin@ichem.unn.ru



R = Me: *N,N*-диметилглиоксальдинитрон (МДН)

R = *t*-Bu: *N,N*-ди-*трет*-бутилглиоксальдинитрон (БДН)

R = Ph: *N,N*-дифенилглиоксальдинитрон (ФДН)

Рис. 1. Динитроны глиоксалевого ряда.

полимеризации и молекулярно-массовых характеристик (ММХ) полимеров. На первоначальном этапе полимеризации ДН акцептируют активные радикалы роста с образованием нитроксильных радикалов, которые в последующем выступают медиаторами полимеризации (схема 1). На возможность осуществления полимеризации в контролируемом режиме влияет не только структура ДН, но и температурные параметры процесса. Так, в случае наименее пространственно-затрудненного МДН наилучший контроль ММХ наблюдается при 130°C (табл. 1). Наличие в структуре ДН более объемных заместителей (БДН и ФДН) позволяет осуществлять процесс обратимого ингибирования и регулировать ММХ в более низкотемпературных режимах (табл. 1). Отличительной особенностью ДН является тот факт, что их структура позволяет синтезировать как линейные, так и разветвленные трех- и четырехлучевые полимеры (схема 2).

Для оценки конформации макромолекулы, а именно наличия разветвленной структуры, используют ряд гидродинамических параметров полимеров [11]. Наиболее распространенным из них является форм-фактор, характеризующий степень "асимметричности" макромолекулы в растворе. Форм-фактор определяется из соотношения диффузионного гидродинамического радиуса  $R_{h-D}$  и радиуса инерции  $R_g$  макромолекулы по формуле  $\rho = R_g/R_{h-D}$ . Для гауссова клубка линейного полимера в  $\theta$ -растворителе  $\rho = 1.73$ , а в хоро-

шем растворителе  $\rho = 2.05$  [11]. В случае разветвленных структур указанный параметр уменьшается: для полидисперсных четырехлучевых звездообразных полимеров в  $\theta$ -растворителе  $\rho = 1.53$ . Увеличение числа лучей или разветвлений в макромолекуле приводит к еще большему снижению значения  $\rho$ .

Гидродинамические радиусы и  $R_g$  определяли методом светорассеяния. Рассчитанные значения форм-фактора для ПС, синтезированного с участием ДН в различных концентрациях, приведены в табл. 2. 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 высоко-разветвленных 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 – 3 мол. % (табл. 2). Указанный факт обусловлен стабильностью мононитроксильных радикалов (схема 3), полученных на основе БДН (1), которые способны распадаться с образованием 2-метил-2-нитропропана (МНП) и *трет*-бутилвинилнитроксидов (2) [12]. Наличие в системе МНП приводит к формирова-

Таблица 1. ММХ образцов ПС, синтезированных в присутствии 3 мол. % ДН и 1 мол. % ДАК, при различных температурах

№ пп	ДН	$T, ^\circ\text{C}$	Время, ч	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$ , кДа	$M_w/M_n$
1	МДН	70	140	24	6.8	6.9
2		90	140	46	10.6	3.4
3		130	24	87	13.5	1.7
4	БДН	70	100	26	5.8	1.4
5		90	100	44	5.9	1.6
6		130	73	76	7.4	2.4
7	ФДН	70	63	99	35.4	2.3
8		90	80	80	14.0	2.1
9		130	32	81	13.7	3.0

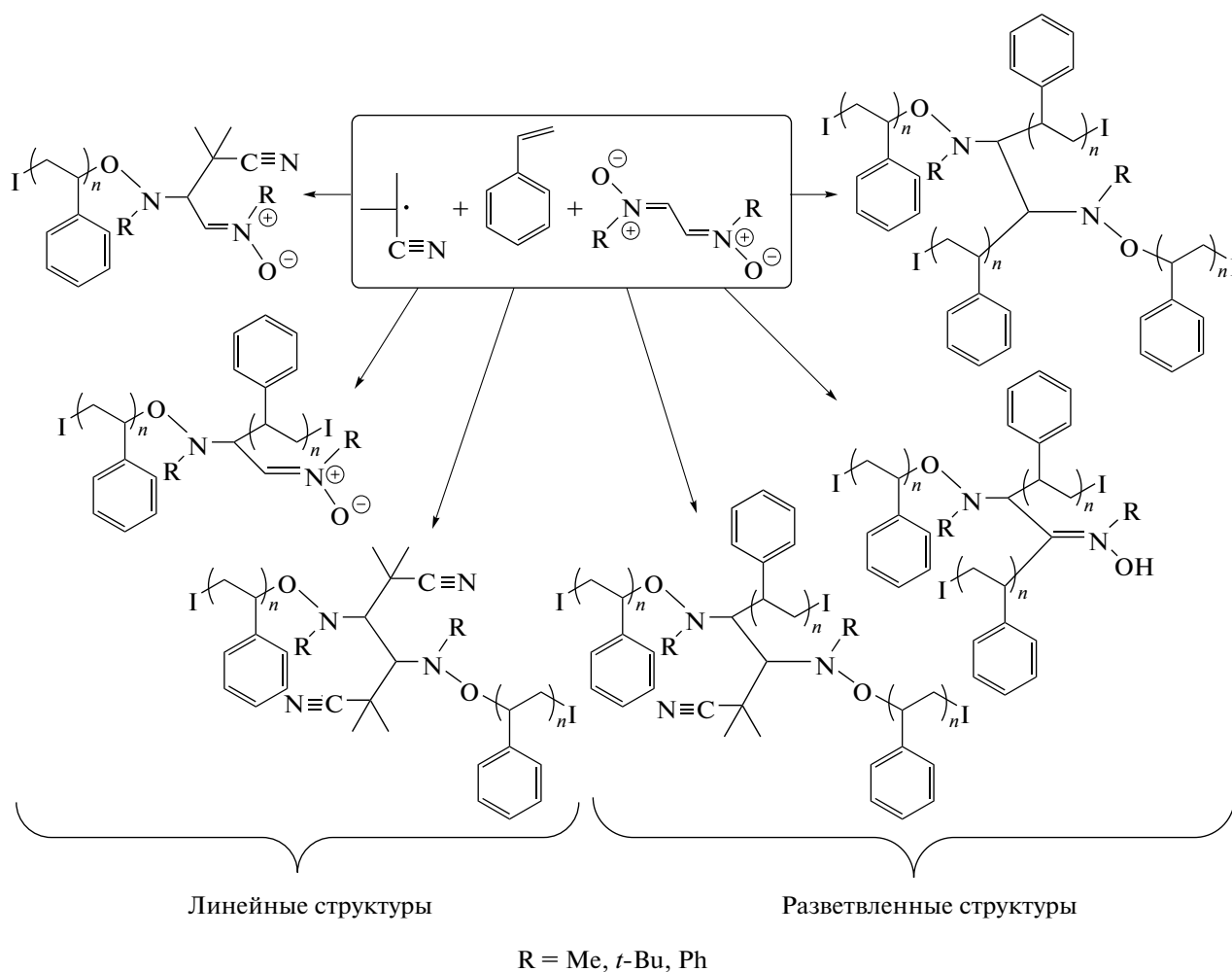


Схема 2

нию макромолекул с линейной конформацией и увеличению значения  $\rho$ .

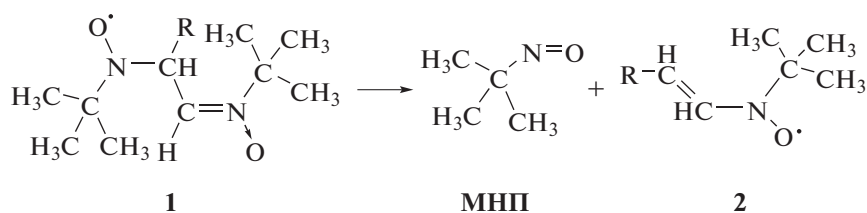
В целом анализ гидродинамических характеристик показал, что разработанная методика синтеза ПС с участием ДН позволяет получать разветвленные трех- и четырехлучевые звездообразные полимеры.

Наличие в составе полимеров, синтезируемых по механизму обратимого ингибирования, лабильных связей C–ON< может быть причиной ухудшения термической стабильности макромолекул [13]. С целью повышения стабильности полимеров нами предложена одностадийная методика модификации высокомолекулярных алкоксиаминов, синтезируемых на основе ДН, с

Таблица 2. Гидродинамические характеристики ПС

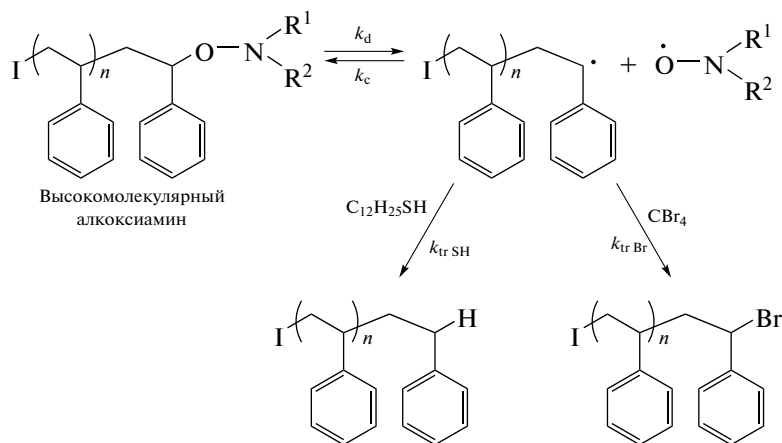
№	ДН (мол. %)	$M_w^a \times 10^{-3}$ , кДа	$R_g$ , нм	$R_{h-D}$ , нм	$\rho = R_g/R_{h-D}$
1	МДН (0.5)	72.7	6.6	8.5	0.78
2	МДН (3.0)	38.8	8.4	6.1	1.38
3	БДН (0.5)	27.3	10.1	5.4	1.87
4	БДН (1.5)	26.0	8.8	5.4	1.65
5	ФДН (0.5)	49.6	9.0	9.0	0.96
6	ФДН (3.0)	33.1	9.6	6.5	1.48

<sup>a</sup> Определено методом статического светорассеяния.



R – радикал роста

Схема 3



$R^1, R^2$  – углеводородные радикалы

$k_c, k_d$  – константы скорости обрыва и диссоциации

$k_{tr\ SH}, k_{tr\ Br}$  – константы скорости передачи на  $C_{12}H_{25}SH$  и  $CBr_4$

Схема 4

участием  $CBr_4$  и меркаптана ( $C_{12}H_{25}SH$ ) (схема 4). В процессе модификации происходит замена лабильного нитроксильного фрагмента на атомы брома и водорода соответственно. Энергия связи  $C-ON<$  в алкоксиамине составляет  $\sim 30$  кДж моль $^{-1}$ , а для связей  $C-Br$  и  $C-H$  равна 293 и 435 кДж моль $^{-1}$  соответственно [14, 15]. В этой связи, несомненно, следует ожидать повышения термической стабильности модифицированных макромолекул.

Экспериментальные данные подтвердили это предположение. Исследование термического поведения образцов полистирола, синтезированных в присутствии МДН и БДН, а также модифицированных полимеров проводили методом термогравиметрического анализа (ТГА) с использованием термомикровесов TG 209 F1 Netzsch Gerätebau (Германия) в атмосфере аргона в интервале температур 300–850 К. Средняя скорость нагрева тигля с веществом 5 К мин $^{-1}$ . Установлено, что для образцов ПС, полученных на основе БДН и модифицированных как в присутствии  $CBr_4$ , так и меркаптана, потери массы

наблюдаются при более высоких температурах (табл. 3).

На примере образца ПС, полученного в присутствии БДН с  $M_n = 23$  кДа, приведены полные интегральные – ТГА- (рис. 2а) и дифференциальные – ДТГ-термограммы (рис. 2б). Как следует из представленных данных, термическая стабильность ПС, модифицированного в присутствии  $CBr_4$  и меркаптана, значительно увеличилась, при этом максимальная скорость разложения ПС, синтезированного в присутствии ДН, достигалась при температуре 391°С. В случае модифицированных образцов максимальная скорость наблюдалась при более высокой температуре – 396 и 397°С.

При исследовании ПС, полученного в присутствии МДН, наблюдались идентичные закономерности стабилизации полимеров при их модификации в присутствии  $CBr_4$ , а именно, повышение температуры 50- и 90%-й потери массы ПС (табл. 3). Однако температура 10%-й потери массы модифицированного образца значительно

**Таблица 3.** ММХ и теплофизические свойства продуктов модификации ПС, синтезированного в присутствии 1 мол. % ДАК и 0.5 мол. % ДН

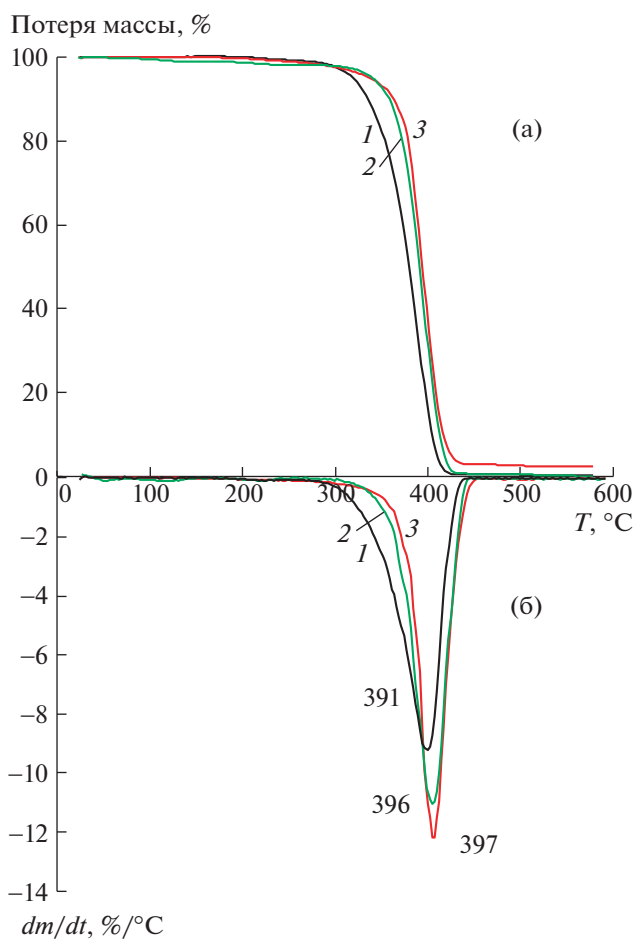
№	ДН	Компоненты	$M_n \times 10^{-3}$ , кДа	$M_w/M_n$	$T_{10\%}$ , °С	$T_{50\%}$ , °С	$T_{90\%}$ , °С
1	МДН	Исходный	7.1	1.7	343	381	405
2		$CBr_4$ , $C_6H_6$	4.2	1.6	303	380	408
3	БДН	Исходный	23.0	2.3	335	378	403
4		$CBr_4$ , $C_6H_6$	14.6	2.9	358	390	413
5		$C_{12}H_{25}SH$ , $C_6H_6$	17.5	2.4	363	393	416

снижается. Вероятно, это связано с низкими значениями молекулярной массы (ММ) модифицированного продукта. Так, в работе [16] показано, что термическая стабильность полимеров зависит от ММ полимеров. Низкомолекулярные полимеры разлагаются в более широком интервале температур, при этом температура начала разложения полимера более низкая, но полное разложение достигается при более высокой температуре, по сравнению с высокомолекулярными образцами.

Кроме того, модификация синтезированных образцов ПС (3–7) с заменой нитрокислородного фрагмента на атомы брома и водорода позволила установить структуры высокомолекулярных алкоксиаминов, синтезируемых *in situ* в процессе полимеризации (табл. 4). В случае ПС на основе ДН наблюдается снижение ММ образцов при модификации. Изменение ММ анализировали на основе средневесовой ММ ( $M_w$ ) как наименее подверженной ошибке эксперимента. Указанный факт подтвердил образование высокомолекулярных алкоксиаминов, содержащих лабильные связи  $C-ON<$  внутри цепи. Доказательством присутствия в составе ПС алкоксиаминовых групп является наличие в спектре  $^1H$  ЯМР образцов, синтезированных с участием исследуемых ДН, сигналов атомов водорода, связанных с алкоксиаминовым фрагментом. На рис. 3 представлен спектр  $^1H$  ЯМР ПС, полученного в присутствии МДН. Пик (g) в области 3.5 м. д. относится к атомам водорода метинового фрагмента ДН, а сигналы (h), лежащие в области 4.5–4.7 м. д., характерны для атомов водорода метинового фрагмента стирола, непосредственно связанных с нитрокислородной группой.

Отметим, что изменение значений ММ обоих осколочных фрагментов, образующихся при модификации образцов ПС различной конверсии, косвенно указывает на возможность получения звездообразных структур (табл. 4). Так, в случае МНД-содержащих ПС (3, 4) наблюдается изменение ММ обоих осколочных фрагментов (табл. 4, колонки  $M_w$  и  $\Delta M_w$ , строки 2 и 4). Данный факт свидетельствует о формировании линейных по-

лимеров на низких степенях превращения мономера и их преобразовании в ходе процесса в разветвленные структуры (схема 2). Аналогичные закономерности наблюдаются и в случае БДН-содержащего ПС – 5, 6 (табл. 4, колонки  $M_w$  и  $\Delta M_w$ , строки 7 и 9).



**Рис. 2.** ТГА (а) и ДТГ (б) кривые образца ПС с  $M_n = 23$  кДа, синтезированного в присутствии БДН (1) и модифицированного в присутствии  $CBr_4$  (2),  $C_{12}H_{25}SH$  (3).

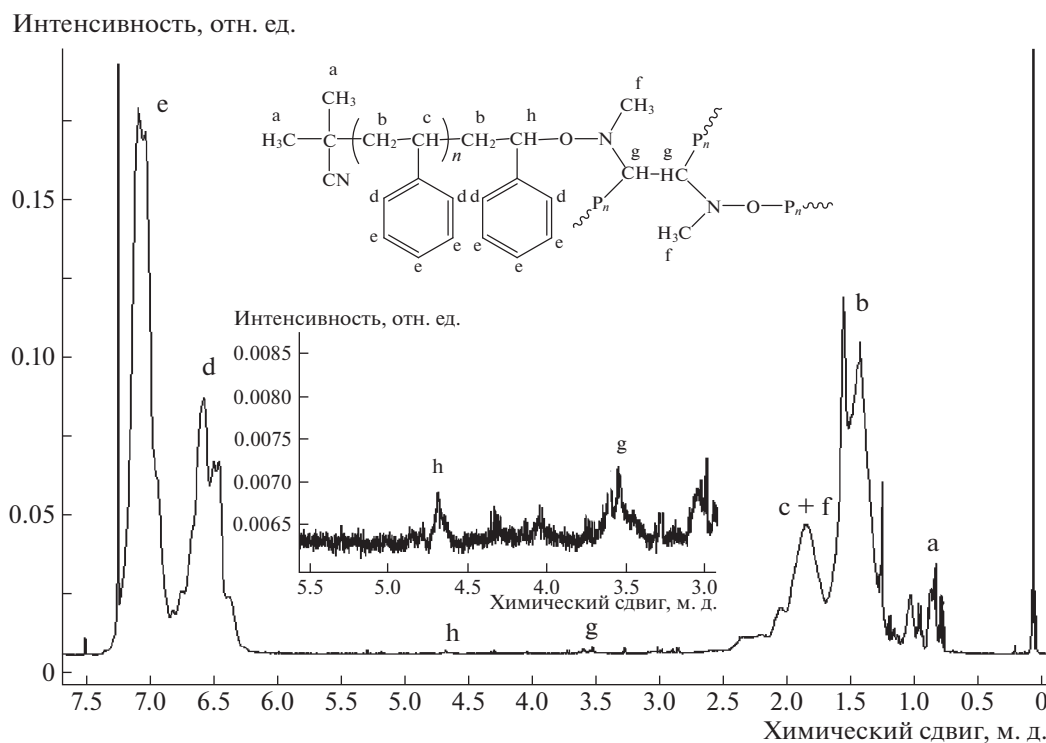
**Таблица 4.** ММХ продуктов модификации ПС (3–7), синтезированных в присутствии 0.5 мол. % ДН и 1 мол. % ДАК. Время модификации: 90 и 110°C – 20 ч, 130°C – 7 ч

№ п.п.	Система <sup>a</sup>	T, °C	M <sub>w</sub> × 10 <sup>-3</sup> , кДа	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	ΔM <sub>w</sub> × 10 <sup>-3</sup> , кДа
1	Исходный 3, МДН, P = 24%	90	9.3	2.5	–
2	3, СВг <sub>4</sub> , ТГФ	130	5.5	1.5	3.8
3	Исходный 4, МДН, P = 43%	90	47.2	4.5	–
4	4, СВг <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	130	30.6	3.6	17.0
5	4, C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SH, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	130	36.1	3.5	11.1
6	Исходный 5, БДН, P = 44%	90	14.8	1.7	–
7	5, СВг <sub>4</sub> , ТГФ	130	12.5	1.6	2.3
8	Исходный 6, БДН, P = 67%	90	20.5	1.9	–
9	6, СВг <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	110	16.2	2.1	4.3
10	6, C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SH, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	110	16.3	1.7	4.2
11	Исходный 7, ФДН <sup>б</sup> , P = 93%	90	28.8	2.1	–
12	7, СВг <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	90	27.4	2.0	1.4
13	7, C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SH, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	90	26.9	2.0	1.9

<sup>a</sup> P – конверсия, <sup>б</sup> – концентрация ФДН – 3 мол. %.

Химический состав, строение цепи полимера, а также топология и наличие функциональных групп в составе макромолекул влияют на значе-

ния температур стеклования T<sub>g</sub> [9, 17]. Наряду с вышеперечисленными факторами на T<sub>g</sub> однотипных макромолекул существенное влияние оказы-



**Рис. 3.** Спектр <sup>1</sup>H ЯМР образца ПС (M<sub>n</sub> = 3800 Да, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2.5), синтезированного в присутствии 3 мол. % МДН и 1 мол. % ДАК при T = 90°C (на вставке – увеличенная область 3.0–5.5 м. д.). Регистрацию спектров проводили на спектрометре Agilent DD2 400 с рабочей частотой 400 МГц, растворитель CDCl<sub>3</sub>.

**Таблица 5.** ММХ и  $T_g$  образцов ПС, синтезированных в присутствии 3 мол. % ДН и 1 мол. % ДАК

№	ДН	$T, ^\circ\text{C}$	$M_n \times 10^{-3},$ кДа	$M_w/M_n$	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_{g\infty}^a, ^\circ\text{C}$	$K^a \times 10^{-5},$ К г моль <sup>-1</sup>	$T_{g\infty}^b, ^\circ\text{C}$	$K^b \times 10^{-5},$ К г моль <sup>-1</sup>
1	–	90	7.0	2.7	94	112	1.28	110	1.65
2			8.4	2.3	95				
3			8.9	3.7	98				
4			9.5	1.8	99				
5			12.4	2.6	103				
6			17.6	3.7	105				
7	МДН	130	7.5	3.0	88	111	1.73	105	1.74
8			9.8	2.7	92				
9			12.5	1.9	98				
10			13.5	1.7	97				
11	БДН	90	5.4	1.6	85	110	1.43	107	1.67
12			6.3	1.6	86				
13			7.1	1.6	90				
14			7.9	1.6	93				
15			9.2	1.7	95				
16	ФДН	90	9.5	1.7	74	107	2.87	105	3.71
17			11.5	1.8	79				
18			14.2	2.1	91				
19			15.0	2.1	92				
20			15.9	2.1	92				

<sup>a</sup>  $T_{g\infty}, K$  – рассчитаны по уравнению (1), <sup>b</sup>  $T_{g\infty}, K$  – рассчитаны по уравнению (2).

вают и их ММХ [17]. 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 [18, 19]:

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

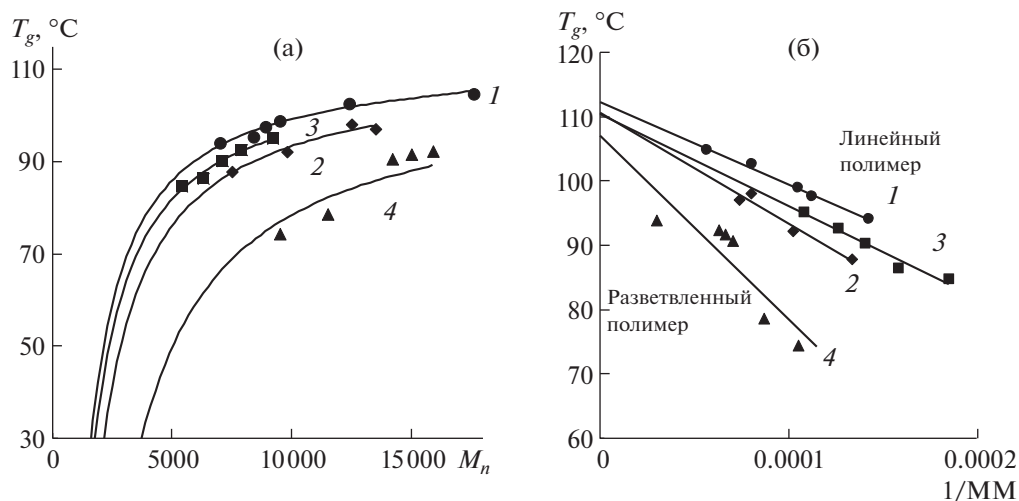
$$T_g = T_{g\infty} + \frac{K}{\sqrt{M_n M_w}} \quad (2)$$

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 [18].

В связи с этим методом ДСК на приборе DSC 204 F1 Phoenix Netzsch Gerätebau (Германия) были определены значения  $T_g$  линейных и разветвленных ПС, которые синтезированы в присутствии 3 мол. % ДН и выделены на различных степенях превращения мономера (табл. 5). С целью исключения влияния ММХ на указанный параметр исследовались образцы в широком диапазо-

не ММ. Полученные данные представлены в табл. 5, а также на рис. 4, 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. 4а). Причем ее 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  $T_g$ .

Значения  $T_{g\infty}$  и  $K$  определяли исходя из линейной зависимости  $T_g$  от  $1/M_n$  или  $1/(M_n \times M_w)^{0.5}$  соответственно (табл. 5). Как видно из таблицы,  $T_{g\infty}$  как для линейных, так и разветвленных образцов лежат в интервале 107–112 $^\circ\text{C}$ . Отметим, что значения  $T_{g\infty}$ , рассчитанные по уравнению (2), несколько ниже по сравнению с параметрами, рассчитанными по уравнению Флори–Фокса, и более соответствуют литературным данным по температурам стеклования ПС, определенным различными методами [17, 19].



**Рис. 4.** Зависимость  $T_g$  образцов ПС от  $M_n$ : точки – экспериментальные результаты; сплошные кривые – результаты, вычисленные по уравнению (1) (а). Зависимость  $T_g$  образцов ПС от  $1/M_n$  (б). Условия синтеза ПС приведены в табл. 5. 1 – в отсутствие ДН, 2 – МДН, 3 – БДН, 4 – ФДН.

О кинетической гибкости цепи полимера можно судить по ММ, при которой кривая функции  $T_g = f(M_n)$  выходит на плато, т.е. достигается предельная температура стеклования  $T_{g\infty}$  [20]. Полимеры с разветвленной конформацией имеют большее количество концов цепей, следовательно, более подвижные сегменты при одной и той же ММ [20]. Так, ММ, при которой  $T_{g\infty}$  достигает постоянного значения для линейного ПС, синтезированного в условиях традиционной радикальной полимеризации, составляет около 10 кДа (рис 4, табл. 5). Разветвленные образцы ПС, синтезированные с участием ДН, обладают большей кинетической гибкостью цепи и, как следствие, более низкими  $T_g$  и более высокими ММ, при которых достигается  $T_{g\infty}$ : для МДН и БДН это 13 кДа, а для ФДН – 14 кДа (рис. 4). В целом анализ  $T_g$  ПС, синтезированных с участием ДН глиоксалевого ряда, дополнительно подтверждает возможность синтеза полимеров с разветвленной структурой.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена методика синтеза и модификации полистирола, содержащего в своем составе алкоксиаминовые фрагменты, которая позволяет повысить термостойкость макромолекул. Сравнительный анализ теплофизических свойств линейных образцов полистирола и разветвленных макромолекул, полученных в присутствии динитронов глиоксалевого ряда, показал, что звездообразные макромолекулы характеризуются более низкими значениями температуры стеклования.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00150).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grishin D.F., Grishin I.D. // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. P. 231–264. <https://doi.org/10.1070/RCR4964>
2. Corrigan N., Jung K., Moad G., Hawker C.J., Matyjaszewski K., Boyer C. // Prog. Polym. Sci. 2020. V. 111. P. 101311. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101311>
3. Lamontagne H.R., Lessard B.H. // ACS Appl. Polym. Mater. 2020. V. 2. № 12. P. 5327–5344. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00888>
4. Kolyakina E.V., Grishin D.F. // Russ. Chem. Rev. 2009. V. 78. № 6. P. 535–568. <https://doi.org/10.1070/RC2009v078n06ABEN004026>
5. Sciannamea V., Jérôme R., Detrembleur C. // Chem. Rev. 2008. V. 108. № 3. P. 1104–1126. <https://doi.org/10.1021/cr0680540>
6. Xia K., Rubaie A.J., Johnson B.P., Parker S.A., Tillman E.S. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2019. V. 57. № 20. P. 2113–2120. <https://doi.org/10.1002/pola.29482>
7. Blackburn C.S., Myers K.D., Tillman E.S. // Polymer. 2015. V. 68. P. 284–292. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.05.021>
8. Kolyakina E.V., Shoipova F.H., Alyeva A.B., Grishin D.F. // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 70. № 9. P. 1736–1745. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3278-0>
9. Luo X., Xie S., Huang W., Dai B., Lu Z., Yan D. // Chin. J. Polym. Sci. 2016. V. 34. № 1. P. 77–87. <https://doi.org/10.1007/s10118-016-1730-7>



10. Kolyakina E.V., Alyeva A.B., Sazonova E.V., Zakharychev E.A., Grishin D.F. // Polym. Sci., Ser. B. 2020. V. 62. № 4. P. 328–342.  
<https://doi.org/10.1134/S1560090420040077>
11. Burchard W. Adv. Polym. Sci. 1999. V. 143. P. 113–194.  
<https://doi.org/10.1007/b136243>
12. Rehorek D., Janzen E.G. // J. Prakt. Chem. 1985. V. 327. P. 968–982.  
<https://doi.org/10.1002/prac.19853270615>
13. Roland I., Schmidt-Naake G. // J. Anal Appl. Pyrolysis. 2001. V. 58–59. P. 143–154.  
[https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00158-3](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00158-3)
14. Megiel E., Kaim A., Cyrański M. // J. Phys. Org. Chem. 2010. V. 23. № 12. P. 1146–1154.  
<https://doi.org/10.1002/poc.1685>
15. Bibiao J., Jianbo F., Yang Y., Qiang R., Wenyun W., Jianjun H. // Eur. Polym. J. 2006. V. 42. № 1. P. 179–187.  
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.07.016>
16. Nishizaki H., Yoshida K. // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. № 10. P. 3503–3504.  
<https://doi.org/10.1002/app.1981.070261029>
17. Smirnova N.N., Kolyakina E.V., Kulagina T.G., Grishin D.F. // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. № 10. P. 2251–2257.  
<https://doi.org/10.1007/s11172-013-0325-5>
18. Fox T.G., Flory P.J. // J. App. Phys. 1950. V. 21. № 6. P. 581–591.  
<https://doi.org/10.1063/1.1699711>
19. Alhilfi T., Chambon P., Rannard S.P. // J. Polym. Sci. 2020. V. 58. № 10. P. 1426–1438.  
<https://doi.org/10.1002/pol.20200143>
20. Huang W., Gu W., Yang H., Xue X., Jiang B., Zhang D., Fang J., Chen J., Yang Y., Guo J. // Polymers. 2017. V. 9. № 1. P. 14–24.  
<https://doi.org/10.3390/polym9010014>

## SYNTHESIS AND STUDY OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF POLYSTYRENES OBTAINED IN THE PRESENCE OF CONJUGATED $\alpha$ -DINITRONES BASED ON GLYOXAL

A. B. Alyeva<sup>a</sup>, E. V. Kolyakina<sup>a</sup>, S. A. Stakhi<sup>a</sup>, S. S. Sologubov<sup>a</sup>,  
A. V. Markin<sup>a</sup>, and Corresponding Member of the RAS D. F. Grishin<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, 603950 Nizhny Novgorod, Russian Federation

<sup>\*</sup> E-mail: grishin@ichem.unn.ru

The glass transition temperature was determined by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis, and the thermal stability of linear polystyrene samples obtained in the presence of 2,2'-azobisisobutyronitrile, as well as branched macromolecules synthesized in the presence of conjugated dinitrones (*N,N*-dimethylglyoxaldinitrone, *N,N*-di-*tert*-butylglyoxaldinitrone and *N,N*-diphenylglyoxaldinitrone). It was found that, in contrast to linear analogs, polystyrene macromolecules synthesized with the participation of  $\alpha$ -dinitrones and having a branched structure are characterized by lower glass transition temperatures. Methods for the modification of polymers containing alkoxyamine fragments in the presence of carbon tetrabromide and dodecyl mercaptan, which make it possible to increase the thermal stability of macromolecules, have been proposed.

**Keywords:** radical polymerization, polystyrene, nitroxyl radicals, glass transition temperature, thermal stability