ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, 1994, том 36, № 2, с. 320 - 326

УДК 541(128+64):547.269

# МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА РАСПАДА ТИОКАРБАМАТНЫХ ИНИФЕРТЕРОВ[1]

© 1994 г. В. Б. Голубев, М. Ю. Заремский, С. М. Мельников, А. В. Оленин, В. А. Кабанов

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*
*119899 Москва, Ленинские горы*

Поступила в редакцию 19.07.93 г.

Методом ЭПР при −196°С и методом спиновой ловушки при −30 и +25°С изучен фотораспад (λ = 365 нм) низко- и высокомолекулярных тиокарбаматных инифертеров. Показано, что в обоих случаях распад происходит по связи $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-S-$ с образованием малоактивного тиокарбамильного радикала и соответственно бензильного или полистирольного радикалов. Скорость фотолиза высокомолекулярного инифертера падает с уменьшением длины цепи. Этот эффект согласуется с известным фактом уменьшения скорости полимеризации стирола в присутствии инифертера по ходу процесса.

## ВВЕДЕНИЕ

Инифертеры (**ИФТ**) – это особый класс нетрадиционных инициаторов радикальной полимеризации, принимающих также участие в реакциях передачи и обрыва цепи [1 - 3]. Сам термин происходит от английских аббревиатур *ini* (initiation) – инициирование, *fer* (transfer) – передача, *ter* (termination) – обрыв. От классических радикальных инициаторов, таких как органические пероксиды или азосоединения, инифертеры отличаются тем, что их термо- и фотораспад сопровождается образованием одного активного радикала $R^{\bullet}$ и одного относительно малоактивного радикала $X^{\bullet}$

$$RX \xrightarrow{k_1} R^{\bullet} + X^{\bullet} \qquad (1)$$

или двух малоактивных радикалов

$$XX \xrightarrow{k_1'} 2X^{\bullet}. \qquad (1')$$

Радикалы $R^{\bullet}$ присоединяются к мономеру и начинают реакцию роста цепи

$$\begin{aligned} R^{\bullet} + M &\xrightarrow{k_2} RM^{\bullet}, \\ RM^{\bullet} + M &\xrightarrow{k_p'} RMM^{\bullet}, \\ RM_{i-1}^{\bullet} + M &\xrightarrow{k_p} RM_i^{\bullet}, \end{aligned} \qquad (2)$$

тогда как малоактивные радикалы $X^{\bullet}$, будучи неконкурентоспособными в реакции с мономером (т.е. в инициировании полимеризации), принимают участие практически только в реакции обрыва растущих цепей путем рекомбинации

$$RM_i^{\bullet} + X^{\bullet} \xrightarrow{k_x} RM_iX. \qquad (3)$$

В результате рекомбинации на конце макромолекулы возникает лабильное звено, способное под действием тепла или света вновь диссоциировать по связи $M_i$–X с образованием активного полимерного радикала $RM_i^{\bullet}$ и малоактивного радикала $X^{\bullet}$. Макромолекула $RM_iX$ фактически представляет собой макроинифертер (макро-ИФТ). Повторение реакций роста и обрыва цепи ведет к удлинению макромолекул по ходу процесса подобно тому, как это происходит при полимеризации по механизму "живых" цепей.

Ранее мы показали, что при полимеризации стирола в присутствии типичного фотоинифертера S-бензил-N,N-диэтилдитиокарбамата бимолекулярный обрыв в результате взаимодействия двух полистирольных радикалов практически отсутствует, т.е. полимеризация происходит в строго инифертерном режиме [4 - 6].

В свете сказанного радикальную инифертерную полимеризацию можно определить как полиреакцию, протекающую по механизму "оживляемых" цепей.

В случае инифертеров, распадающихся с образованием двух малоактивных радикалов, т.е. по реакции (1'), инициирование полимеризации все же происходит

$$X^{\bullet} + M \xrightarrow{k_2'} XM^{\bullet}, \qquad (2')$$

так как в отсутствие активных конкурентов радикалы $X^{\bullet}$ успевают атаковать мономер и присоединиться по двойной связи, хотя и с существенно меньшими константами скоростей, чем радикалы $R^{\bullet}$. Далее процесс протекает в описанном выше инифертерном режиме.

[1]Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5842).

Понятно, что механизм и кинетика реинициирования, т.е. разрыва концевой связи в макро-ИФТ в значительной мере определяют общую кинетику полимеризации и характеристики образующихся макромолекул. В частности, отмеченное многими авторами [2, 7 - 10] изменение скорости полимеризации по ходу процесса на начальных степенях превращения может быть обусловлено особенностями кинетики или механизма распада ИФТ при переходе от низкомолекулярного к высокомолекулярному ИФТ.

Наиболее подробно механизм распада ИФТ изучен на примере ароматических термо-ИФТ: фенилазотрифенилметана и 1,1,2,2-тетрафенилэтанов. Различными методами было показано, что фенилазотрифенилметан распадается с образованием активного фенильного и неактивного трифенилметильного радикалов, а фенилэтаны – с образованием двух малоактивных дифенилметильных радикалов. Однако распад ароматических ИФТ в зависимости от условий эксперимента может сопровождаться побочными реакциями диспропорционирования, изомеризации и другими [11 - 14]. Для многих ИФТ этого ряда определены константы термолиза [14 - 17].

Исследования в области термо- и фотораспада симметричных тио-ИФТ показали [18 - 21], что распад этих соединений происходит по связи S–S

$$RSSR \xrightarrow{\Delta,\ h\nu} 2RS^{\cdot},\ \text{где } R = Ph, -C(S)NAlk_2 \qquad (4)$$

или одновременно по двум связям S–S и C–S

$$RSSR \xrightarrow{h\nu} 2RS^{\cdot},$$
$$RSSR \xrightarrow{h\nu} R^{\cdot} + {}^{\cdot}SSR, \quad \text{где } R = -C(O)Ph. \qquad (5)$$

Механизм фотораспада несимметричных тио-ИФТ – дитиокарбаматов и дитиокарбонатов общей формулы $R(CH_2)_nSC(S)NAlk_2$ и $R(CH_2)_nSC(S)OAlk$ (R = Ph, ацил), как было установлено из анализа продуктов их фотолиза в инертном растворителе, зависит от природы R и числа метиленовых групп *n* [22 - 25]. Образование при распаде неактивных дитиильных радикалов, необходимых для осуществления полимеризации по инифертерному механизму, наблюдали лишь для соединений $PhCH_2SC(S)NAlk_2$, $PhCH_2SC(S)OAlk$ и $AlkCOOCH_2SC(S)NAlk_2$. Прямые экспериментальные данные о кинетике распада таких ИФТ в литературе отсутствуют.

Распад соответствующих макро-ИФТ также практически не изучен. Предполагается [7, 26], что он может происходить по различным механизмам. Так, для тиокарбаматных макро-ИФТ инифертерный распад, вероятно, происходит по реакции

$$\underset{\underset{Y}{|}}{\sim C}HSC(S)NEt_2 \xrightarrow{h\nu} \underset{\underset{Y}{|}}{\sim C}H^{\cdot} + {}^{\cdot}SC(S)NEt_2. \qquad (6)$$

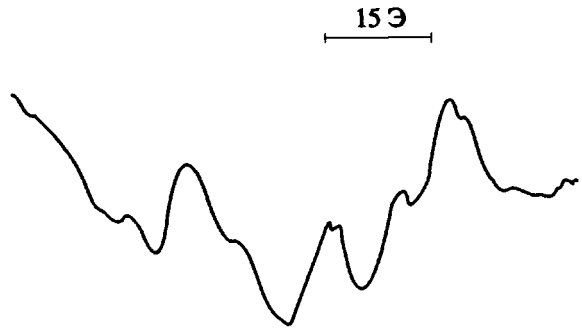



**Рис. 1.** Спектр БТК, облученного в массе УФ-светом. $\lambda = 365$ нм, $T = -196°C$.

При этом образуются активный радикал $\sim\dot{C}HY$ и относительно малоактивный дитиильный радикал $^{\cdot}SC(S)NEt_2$. Вместе с тем допускается также возможность протекания реакций

$$\underset{\underset{Y}{|}}{\sim C}HSC(S)NEt_2 \longrightarrow \underset{\underset{Y}{|}}{\sim C}HS^{\cdot} + {}^{\cdot}C(S)NEt_2, \qquad (7)$$

$$\underset{\underset{Y}{|}}{\sim C}HSC(S)NEt_2 \xrightarrow{h\nu} \underset{\underset{Y}{|}}{\sim C}H^{\cdot} + CS_2 + {}^{\cdot}NEt_2, \qquad (8)$$

в результате которых в системе образуются только активные радикалы. Наличие последних должно приводить к затуханию "живой" полимеризации за счет их необратимого взаимодействия с радикалами роста.

Таким образом, для понимания общих закономерностей полимеризации, инициированной ИФТ, необходимо исследование механизма и кинетики распада ИФТ.

В настоящей работе методом ЭПР изучены кинетика и механизм фотораспада тиокарбаматных ИФТ: S-бензил-N,N-диэтилдитиокарбамата (**БТК**), S-1-метилбензил-N,N-диэтилдитиокарбамата (**МБТК**), N,N,N',N'-тетраэтилтиурамдисульфида (**ТД**) и макро-ИФТ – ПС, содержащего концевую дитиокарбаматную группу (**ПС–ТК**).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы*

БТК и МБТК синтезировали взаимодействием бензил-хлорида и 1-метилбензилхлорида соответственно с дитиокарбаматом натрия [27], т. кип. БТК 155°C/0.1 мм рт. ст. и МБТК 150°C/0.08 мм рт. ст. ТД получали окислением дитиокарбамата натрия перекисью водорода [28], т. пл. 69 - 70°C; ПС–ТК – полимеризацией стирола в бензоле в присутствии БТК в течение 0.5 - 6.0 ч ([БТК] = $3.0 \times 10^{-4}$ моль/л, [стирол] = 7.6 моль/л, УФ-свет от Hg-лампы ДРШ-250 с $\lambda = 365$ нм (светофильтр Hg-Mon-365, Carl Zeiss, Jena), 25°C). Фракции ПС–ТК с коэффициентом полидисперсности 1.2 - 1.4 получали фракционированием из метанола по стандартной методике. Спиновую

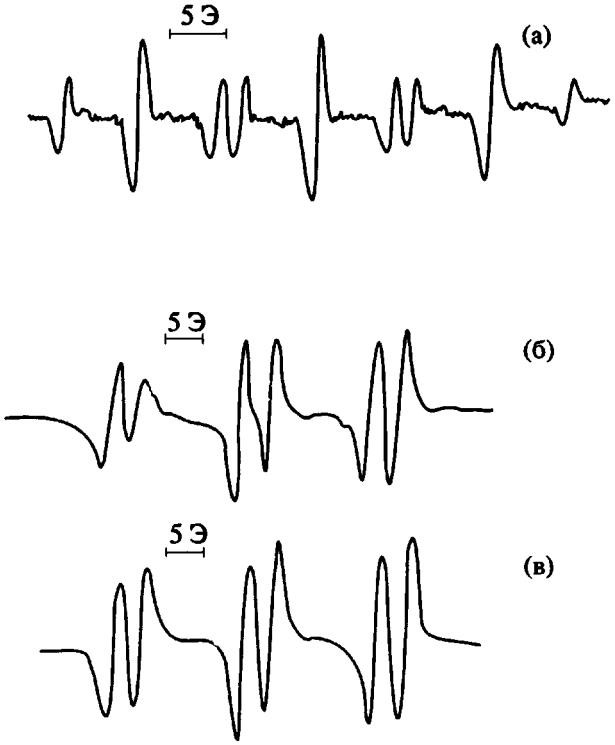



**Рис. 2.** Спектр облученных УФ-светом ($\lambda$ = = 365 нм) БТК (а), ПС–ТК (б) и МБТК (в) в присутствии МНП. а – в гексане, –20°С; б и в – в бензоле, 20°С.

ловушку 2-метил-2-нитрозопропан (**МНП**) фирмы "Sigma" использовали без дополнительной очистки.

### *Исследование фотолиза*

Фотолиз ИФТ под действием УФ-света с $\lambda$ = = 365 нм (Hg-лампа ДРШ-250, светофильтр Hg-Mon-365 "Carl Zeiss," Jena) изучали методом ЭПР на радиоспектрометре РЭ-1307. Скорость распада ИФТ определяли по накоплению аддуктов спиновой ловушки МНП с радикалами, образующимися при фотолизе, а также по расходу стабильного радикала ди-*трет*-бутилнитроксила (**ДТБН**) в ходе фотолиза ИФТ. Все операции в присутствии МНП проводили при свете лампы, защищенной светофильтром СЗС-2 ($\lambda$ = 540 нм), во избежание фотолиза МНП.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Механизм фотолиза БТК*

При фотолизе твердого стеклообразного БТК (–196°С) наблюдается плохо разрешенный спектр при $g$ = 2.00 и триплет равных по интенсивности компонент с константой расщепления 14 Э и $g$ = 2.024 (рис. 1). Значение $g$-фактора этого триплета характерно для S-центрированных радикалов [29]; триплетное расщепление связано с взаимодействием неспаренного электрона с ядром азота. Этот спектр естественно отнести к дитиокарбамильному радикалу, образующемуся при фотолизе БТК

$$\underset{\underset{S}{\|}}{PhCH_2-SCNEt_2} \xrightarrow{h\nu} \underset{R^\bullet}{PhCH_2^\bullet} + \underset{X^\bullet}{{}^\bullet\underset{\underset{S}{\|}}{SCNEt_2}}\cdot \qquad (9)$$

Ранее такой триплет наблюдали [30] при терморасаде ТД в каучуковой матрице

$$\underset{ТД}{\underset{\underset{S}{\|}}{Et_2NCS}-\underset{\underset{S}{\|}}{SCNEt_2}} \longrightarrow \underset{X^\bullet}{2Et_2\underset{\underset{S}{\|}}{NCS^\bullet}}\cdot \qquad (10)$$

При нагревании до комнатной температуры радикалы, полученные при фотолизе твердого БТК, погибают. Однако при длительном фотолизе жидкого БТК в системе накапливаются нерастворимые смолообразные продукты, в которых дитиокарбамильные радикалы стабилизируются и могут существовать при нагревании до 100°С, аналогично тому, как в работе [30] эти радикалы наблюдались в матрице каучука. Возможность существования дитиокарбамильных радикалов при высоких температурах свидетельствует об их малой активности.

Плохое разрешение спектра с $g$ = 2.00 не позволяет провести надежную идентификацию других образующихся радикалов. Поэтому мы воспользовались методом спиновой ловушки. При облучении УФ-светом БТК в гексане в присутствии спиновой ловушки МНП наблюдается характерный спектр (рис. 2), принадлежащий аддукту ($A_R$) МНП с бензильным радикалом R$^\bullet$

$$\underset{R^\bullet}{PhCH_2^\bullet} + \underset{МНП}{\underset{\underset{O}{\|}}{N}-t\text{-}Bu} \longrightarrow \underset{A_R}{PhCH_2-\underset{\underset{O^\bullet}{|}}{N}-t\text{-}Bu}\cdot \qquad (11)$$

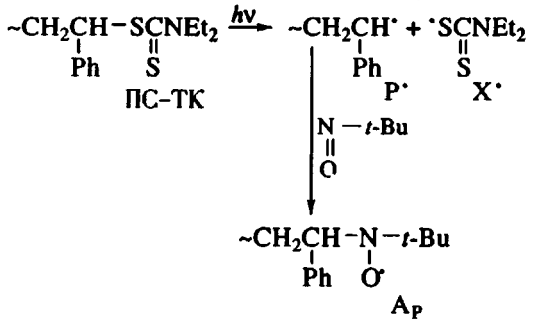
Из-за нестабильности $A_R$ опыты проводили при –30°С. Дитиокарбамильный радикал X$^\bullet$, как и другие малоактивные радикалы, спиновой ловушкой не захватывается [31].

Никакие другие радикалы методом ЭПР при фотолизе БТК не регистрируются. Поэтому можно считать, что фотолиз БТК по реакции (9) – единственный путь его распада.

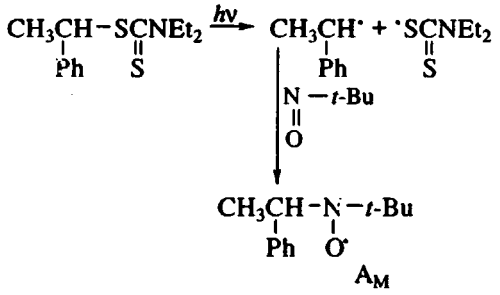
### *Механизм фотолиза макро-ИФТ*

Спектр ЭПР облученного УФ-светом в бензоле или толуоле при комнатной температуре макроинифертера ПС–ТК в присутствии спиновой ловушки представляет собой триплет дублетов, характерный для аддукта $A_P$ МНП с полистирольным радикалом. Аналогичный спектр имеет облученный в тех же условиях низкомолекулярный аналог макроинифертера МБТК, принадлежащий аддукту $A_M$ МНП с 1-метилбензильным радикалом (рис. 2). Константы расщепления $a_N$

обоих спектров в бензоле совпадают (14.3 Э), а константы расщепления $a_{H_\beta}$ близки друг другу (3.7 и 3.4 Э для аддуктов $A_M$ и $A_P$ соответственно). Таким образом, концевая тиокарбаматная группа в ПС–ТК распадается с образованием полистирольного и дитиокарбамильного радикалов




(12)




(13)

Необходимо отметить, что в спектрах ЭПР не были обнаружены сигналы аддуктов каких-либо других радикалов, предполагавшихся при распаде тиокарбаматных макро-ИФТ (реакции (7) и (8)). Это свидетельствует о единственно возможном механизме фотолиза полистирольного макро-ИФТ по реакции (12), аналогичном механизму фотолиза низкомолекулярного инифертера БТК.

В спектрах ЭПР не было зафиксировано также сигналов аддуктов МНП с изомерным ПС-радикалом, имеющим конфигурацию типа "голова–голова": ~CH(Ph)–CH$_2$–N(O)–*t*-Bu, что указывает на отсутствие в полимере заметного количества концевых тиокарбаматных групп типа ~CH$_2$CH(Ph)–CH(Ph)CH$_2$–SC(S)NEt$_2$.

### *Кинетика фотолиза инифертеров*

Кинетику фотолиза низкомолекулярных и макро-ИФТ изучали по скорости накопления аддуктов МНП $A_P$ и $A_M$ с радикалами, образовавшимися при фотолизе. Макроинифертер ПС–ТК был предварительно расфракционирован; характеристики фракций представлены в таблице.

Кинетические кривые накопления аддуктов при фотолизе ИФТ приведены на рис. 3. При малых временах фотолиза процесс определяется только реакциями (12) и (13), а концентрация аддуктов линейно растет во времени. С повышением концентрации аддуктов становится заметной их гибель по реакции с активными радикалами фотолиза

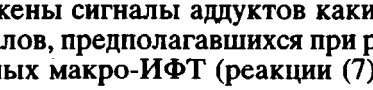
$$A_P + P^\cdot \longrightarrow \text{гибель}, \quad (14)$$

$$A_M + M^\cdot \longrightarrow \text{гибель}, \quad (15)$$

что приводит к отклонению кривой накопления от линейности. Это отклонение наблюдается тем раньше, чем меньше концентрация ловушки. Однако угол наклона начальных участков кинетических кривых, который и определяет скорость фотолиза, от концентрации ловушки не зависит.

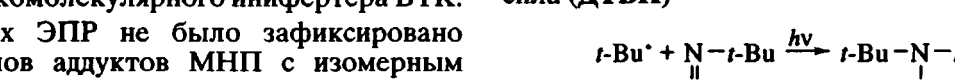
С увеличением концентрации ИФТ пропорционально возрастает и скорость фотолиза. Это обстоятельство весьма существенно, поскольку свидетельствует об отсутствии в системе побочных реакций, искажающих получающийся результат.

Известно, что сама ловушка МНП не инертна фотохимически [31]. Под действием красного ($\lambda_{макс}$ = 680 нм) или УФ-света происходит фотораспад МНП с образованием *трет*-бутильного радикала




(16)

Возникновение *трет*-бутильных радикалов в рассматриваемой системе не влияет на результаты исследования кинетики фотолиза ИФТ: если бы *трет*-бутильные радикалы участвовали в реакциях с ИФТ или продуктами его фотолиза, то измеряемая скорость фотолиза зависела бы от концентрации ловушки. Естественным оттоком *трет*-бутильных радикалов является их захват ловушкой с образованием ди-*трет*-бутилнитроксила (**ДТБН**)




(17)

ДТБН обнаруживается по появлению триплетного спектра ЭПР ($a_N$ = 15.6 Э). В условиях эксперимента ([МНП] = $2 \times 10^{-3}$ моль/л, [ИФТ] = $1 \times 10^{-3}$ моль/л) величина сигнала ДТБН незначительна по сравнению с сигналом аддукта ИФТ (рис. 2), и его присутствие не мешает измерению скорости фотолиза ИФТ.

Характеристики исходных макро-ИФТ на основе ПС–ТК

| $\bar{P}_n$ | $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ | Содержание дитиокарбаматных групп на 1 цепь ПС–ТК |
|---|---|---|
| 1(МБТК) | 1.0 | 1.0 |
| 16 | 1.4 | 0.9 |
| 40 | 1.2 | 0.9 |
| 53 | 1.4 | 0.9 |
| 87 | 1.5 | 0.9 |
| 570 | 1.2 | – |

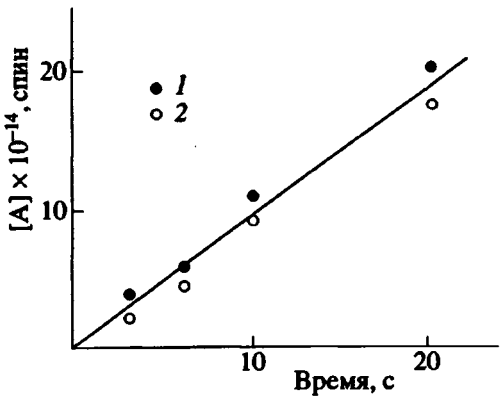



**Рис. 3.** Кинетическая кривая накопления аддуктов *A* МНП с полистирольным радикалом ($\bar{P}_n$ = = 40). [ПС–ТК] = 1.0 × $10^{-3}$ моль/л; [МНП] = = 2.0 × $10^{-2}$ (*1*) и 2.0 × $10^{-3}$ моль/л (*2*).

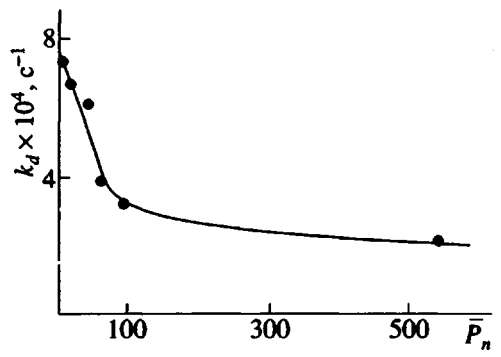



**Рис. 4.** Зависимость эффективной константы распада $k_d$ макроинифертера ПС–ТК от его степени полимеризации $\bar{P}_n$.

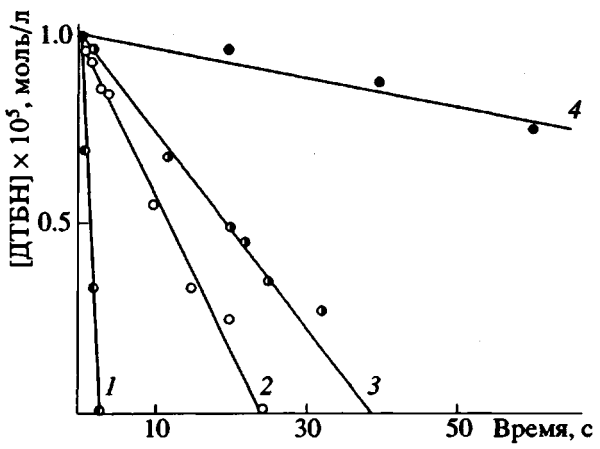


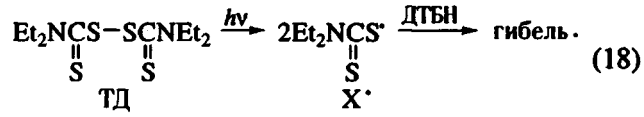

**Рис. 5.** Кинетические кривые расхода аддуктов *A* ди-*трет*-бутилнитроксила при облучении УФ-светом (λ = 365 нм) системы инифертер–ДТБН–бензол. [БТК] = 1.5 × $10^{-4}$ (*1*) и 1.5 × $10^{-3}$ моль/л (*2*); [ТДС] = 1.6 × $10^{-2}$ моль/л (*3*). *4* – фоновый расход ДТБН в отсутствие инифертера.

Облучение раствора ИФТ в присутствии МНП красным светом (λ = 680 нм) вызывает распад только МНП и приводит к появлению ДТБН. Если образец предварительно был облучен УФ-светом, то фотолиз красным светом приводит к росту интенсивности спектра ДТБН, но не меняет интенсивности спектра аддукта с радикалом инифертера.

Таким образом, в рассматриваемой системе побочные реакции фотолиза МНП не влияют на кинетику изучаемой реакции фотолиза ИФТ.

Результаты исследования скорости фотораспада инифертеров ПС–ТК и МБТК, рассчитанной по линейным начальным участкам кинетических кривых, представлены на рис. 4. Оказалось, что эффективная константа распада $k_d$ (т.е. произведение константы распада на эффективность инициирования) макроинифертера ПС–ТК зависит от степени его полимеризации. Наиболее резко (в 3.5 раза) она уменьшается при увеличении длины цепи от одного до ста звеньев, при дальнейшем удлинении цепи макро-ИФТ скорость фотолиза меняется уже незначительно.

Указанный метод не позволяет определить $k_d$ для инифертера ТД, поскольку аддукты МНП с дитиокарбамильным радикалом вообще не образуются. Поэтому скорость распада ТД определяли по скорости расходования ДТБН при облучении системы ТД–ДТБН–бензол (25°С) УФ-светом. При этом протекают следующие процессы:




(18)

Кинетические кривые фотолиза ТД в условиях избытка ДТБН представляют собой прямые линии с тангенсом угла наклона, пропорциональным концентрации ИФТ (рис. 5). Рассчитанная для наших условий константа распада $k_d$ ТД составляет 1 × $10^{-4}$ $с^{-1}$. Определенное тем же способом значение $k_d$ для БТК равно 10 × $10^{-4}$ $с^{-1}$, что близко к значению $k_d$ для МБТК (8 × $10^{-4}$ $с^{-1}$), измеренному с помощью спиновой ловушки. Таким образом, константа фотораспада симметричного инифертера ТД по связи S–S оказывается на порядок ниже, чем константа фотолиза несимметричного БТК по связи С–S.

Обнаруженное впервые методом ЭПР нарушение принципа Флори для константы распада тиокарбаматных ИФТ при переходе от низкомолекулярного к макро-ИФТ, безусловно, выходит за рамки ошибок эксперимента (относительная ошибка внутри серии не превышает ±15%). Оно подтверждается также хроматографическим анализом ММР полимеров, полученных в присутствии макро-ИФТ.

Наблюдаемый эффект не может быть связан с накоплением в ПС–ТК "мертвых" (неспособных

фотолизоваться) макромолекул, поскольку из результатов спектрального анализа следует, что содержание фотоактивных тиокарбаматных групп в полимере не меняется с ростом его длины и составляет 0.9 - 1.0 групп на 1 молекулу (таблица). Из приведенного исследования следует также, что этот эффект не связан с изменением механизма распада макро-ИФТ. Уменьшение скорости распада не обусловлено и повышением вязкости среды при переходе от низко- к высокомолекулярным ИФТ, поскольку введение "мертвого" ПС в систему не меняет скорости фотолиза. Причина этого эффекта пока не ясна. По нашему мнению, уменьшение скорости распада может быть связано с возрастанием клеточного эффекта при увеличении длины цепи макро-ИФТ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование методом ЭПР фотолиза низко- и высокомолекулярных тиокарбаматных ИФТ убедительно показало, что распад БТК и ПС–ТК под действием УФ-света ($\lambda$ = 365 нм, 25°C) происходит по одному и тому же механизму с разрывом связи $-\overset{|}{\underset{|}{C}}\!\perp\!SC(S)-$ и образованием активного бензильного или полистирольного радикала. Фотолиз ИФТ по связи $-\overset{|}{\underset{|}{C}}S\!\perp\!C(S)-$ в исследованных условиях не наблюдается. Идентичность механизма распада БТК и ПС–ТК хорошо объясняет тот факт, что закономерности полимеризации в присутствии низко- и высокомолекулярных ИФТ оказываются качественно одинаковыми.

Отличительной особенностью фотолиза тиокарбаматного макро-ИФТ ПС–ТК является то, что его скорость существенно зависит от длины цепи макро-ИФТ. При увеличении степени полимеризации от 1 до 100 звеньев скорость фотолиза ПС–ТК резко понижается, а затем, по достижении некоторой критической длины ~100 - 200 звеньев, перестает зависеть от степени полимеризации. Из данных результатов следует важный вывод: скорость полимеризации, инициированной тиокарбаматными ИФТ, должна уменьшаться по ходу удлинения цепи полимера до критической величины вследствие понижения скорости инициирования, а затем сохраняться постоянной. Этот эффект хорошо согласуется с отмеченным в работах [2, 7] уменьшением скорости полимеризации стирола в присутствии БТК по ходу процесса, а также позволяет объяснить изменение скорости полимеризации в других системах [8 - 10].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. *Otsu T., Yoshida M., Tazaki T.* // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1982. № 3. P. 127.
2. *Otsu T., Yoshida M.* // Polym. Bull. 1982. V. 7. P. 45.
3. *Бениска И.* // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 9. С. 1790.
4. *Кучанов С.И., Заремский М.Ю., Оленин А.В., Гарина Е.С., Голубев В.Б.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 303. № 2. С. 371.
5. *Заремский М.Ю., Гарина Е.С., Оленин А.В., Кучанов С.И., Голубев В.Б.* М., 1989. 45 с. – Деп. в ВИНИТИ 13.07.89. № 4690-В.
6. *Заремский М.Ю., Оленин А.В., Гарина Е.С., Кучанов С.И., Голубев В.Б., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2167.
7. *Otsu T., Kuriyama* // J. Macromol. Sci. A. 1984. V. 21. P. 961.
8. *Tazaki T., Otsu T.* // Mem. Fac. Eng., Osaka City Univ. 1989. V. 30. P. 103.
9. *Bledzky A., Braun D., Titzschkau K.* // Makromol. Chem. A. 1987. B. 24. S. 567.
10. *Niwa M., Matsumoto T., Izumi H.* // J. Macromol. Sci. Chem. 1987. V. 184. P. 745.
11. *Pryor W.A., Smith K., Echols J.T., Fuller D.L.* // J. Org. Chem. 1972. V. 37. P. 1753.
12. *Kryger R.G., Lorand J.P., Stevens N.R., Herron N.R.* // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 7589.
13. *Bledzky A., Braun D.* // Makromol Chem. 1981. B. 182. S. 1047.
14. *Ziegler K., Deparade W., Kuhlhorn H.* // Ann. Chem. 1950. B. 567. S. 151.
15. *Neuman R.C., Lockyer G.D.* // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 3982.
16. *Pryor W.A., Smith K.* // J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 5403.
17. *Borsig E., Lazaz M., Capla M.* // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 1968. V. 33. P. 4264.
18. *Barton A.F., Bevington J.C.* // Trans. Faraday Soc. 1966. V. 62. P. 433.
19. *Зигмунт М.М., Шапиро Б.И., Кузьминский А.С.* // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 10. С. 2361.
20. *Sato T., Abe M., Otsu T.* // Makromol. Chem. 1979. B. 180. S. 1165.
21. *Sato T., Abe M., Otsu T.* // Makromol. Chem. 1977. B. 178. S. 1951.
22. *Okawara M., Nakai T., Morishita T., Imoto E.* // Kogyo Kagaku Zasshi. 1964. V. 67. P. 2108.
23. *Okawara M., Nakai T., Imoto E.* // Kogyo Kagaku Zasshi. 1966. V. 69. P. 973.
24. *Okawara M., Nakai T.* // Bull. Tokyo Inst. Technol. 1966. V. 78. P. 1.
25. *Niwa M., Nigashi N., Shimizu M., Matsumoto T.* // Makromol. Chem. 1988. B. 189. S. 2187.
26. *Turner S.R., Blewins R.W.* // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 1856.
27. *Shidiki W., Yoshio Y., Yoshio I.* // Agric. Biol. Chem. 1969. V. 39. P. 1367.
28. Methoden der Organishen Chemie. Schwefel. Stuttgart. 1959. S. 851.
29. *Bielski B.H.J., Gebicki J.M.* Atlas of Electron Spin Resonance Spectra. New York; London: Academic Press, 1967.
30. *Дегтярев Л.С., Ганюк Л.Н.* // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 1. С. 28.
31. *Зубарев В.Е.* Метод спиновых ловушек. М.: МГУ, 1984.

# Mechanism and Kinetics of the Decomposition of Thiocarbamate Iniferters

**V. B. Golubev, M. Yu. Zaremskii, S. M. Mel'nikov, A. V. Olenin, and V. A. Kabanov**

*Moscow State University*
*Moscow, 119899 Russia*

**Abstract** – Photodecomposition ($\lambda$ = 365 nm) of low- and high-molecular-weight thiocarbamate iniferters is studied by ESR at −196°C and by spin trap method at −30°C and +25°C. In both cases the decomposition is shown to proceed through $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-S-$ bond with the formation of low-reactive thiocarbamyl radical and benzyl or polystyrene radical, respectively. The rate of photolysis of high-molecular-weight iniferter falls with the decrease in chain length. The effect agrees with known decrease with conversion in the polymerization rate of styrene in the presence of iniferter.