

УДК 541.64:542.952:547.538.141

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ПСЕВДОЖИВОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ НИТРОНА¹

© 2004 г. В. Б. Голубев, М. Ю. Заремский, А. П. Орлова, А. В. Оленин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

*Химический факультет
119899 Москва, Ленинские горы
Поступила в редакцию 03.07.2003 г.
Принята в печать 07.10.2003 г.*

Впервые на примере макронитроксилов NR[·], образующихся *in situ* из фенил-N-*трем*-бутилнитрона, определены количественные параметры, характеризующие псевдоживой механизм радикальной полимеризации стирола под действием макронитроксилов. Константа равновесной диссоциации K_p аддукта PNR полистирольного радикала R[·] с макронитроксилом NR[·], измеренная по закону действующих масс, составляет 4×10^{-10} моль/л. Константа скорости k_d термораспада аддукта PNR, определенная методом ЭПР, подчиняется уравнению Аррениуса в интервале 70–120°C с энергией активации 116 кДж/моль. Константа скорости обратной реакции k_N – рекомбинации радикала роста R[·] с NR[·], установленная методами ЭПР и линеаризации распределения макромолекул по длинам цепей, равна соответственно 7×10^5 и 3.5×10^5 л/моль с. Высокое значение K_p и низкое значение k_N позволяют объяснить существенно большую скорость псевдоживой полимеризации стирола под действием макронитроксилов по сравнению с низкомолекулярными аналогами.

Для осуществления псевдоживой радикальной полимеризации недавно был предложен новый подход [1]. В качестве агентов обратимого ингибирования вместо традиционных низкомолекулярных нитроксильных радикалов, таких, как 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид (ТЕМПО) или ди-*трем*-бутилнитроксил предложено использовать соединения, обычно выполняющие роль спиновых ловушек [2]. При этом нитроксильные радикалы NR[·] образуются *in situ* за счет реакции захвата спиновыми ловушками N радикалов роста R[·]:



В результате этой реакции радикал R[·] становится заместителем в нитроксиле NR[·] и в ходе дальнейшей полимеризации уже не изменяется. Его длина определяется числом актов роста цепи

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32183).

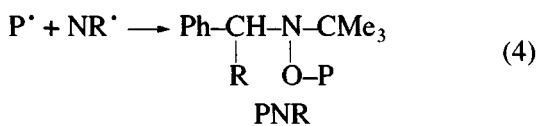
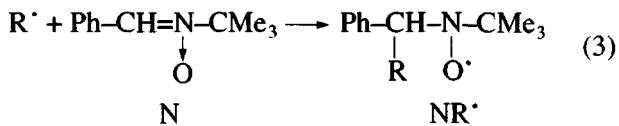
E-mail: zaremski@mail.ru (Заремский Михаил Юрьевич).

от первого акта (присоединения радикала инициатора к стиролу) до захвата радикала роста ловушкой и может составлять от единиц до многих десятков мономерных звеньев в зависимости от концентрации ловушки N. Таким образом, в полимеризующейся системе формируется макронитроксил NR[·], который и играет роль обратимого ингибитора. Полимеризация в этом случае протекает за счет обратимости реакции между радикалами роста R[·] и образовавшимся в системе макронитроксилом NR[·]:



Возникающий при диссоциации аддукта PNR радикал роста R[·] успевает до очередного акта обратимой гибели присоединить к себе несколько звеньев мономера; чередование процессов обратимой гибели и роста цепи определяет псевдоживой характер полимеризации. Хотя оба радикала (R[·] и R[·]) по химической природе идентичны и различаются только длиной, в структуру аддукта они включаются за счет реакций (1) и (2) существ-

венно по-разному. Если ловушка N – фенил-*трет*-бутилнитрон (**ФБН**), то реакции (1) и (2) запишутся в виде



Такой механизм был недавно подтвержден на примере полимеризации стирола в присутствии *трет*-нитрозооктана [3], изопропил-*N*-*трет*-бутилнитрона [4] и ФБН [5]. Методом ЭПР было установлено, что полимеризация происходит на фоне высокой концентрации макронитроксила [3–5]. Обратимая рекомбинация (2) обеспечивает контролируемый рост молекулярной массы ПС по ходу полимеризации. Скорость процесса, ММ и полидисперсность ПС существенно зависят от мольного соотношения нитрон : инициатор, температуры и других условий реакции [4, 5]. Выделенный ПС способен реинициировать дальнейшую полимеризацию стирола или других мономеров [4, 5].

Главной отличительной особенностью полимеризации в присутствии макронитроксилов, полученных из спиновых ловушек, и в частности нитронов, является высокая скорость полимеризации по сравнению со скоростью, наблюдаемой в системах с ТЕМПО или ди-*трет*-бутилнитроксила в тех же условиях [5].

Существенное преимущество использования макронитроксилов – возможность вовлечения в псевдоживую полимеризацию мономеров, которые не полимеризуются по этому механизму в присутствии обычных нитроксилов из-за недостаточной лабильности концевой связи. Это обстоятельство позволяет получать блок-сополимеры стирола с другими мономерами: акрилонитрилом, изопреном [4] и бутилакрилатом [4, 5] с контролируемой длиной блоков.

К недостаткам процесса полимеризации с участием макронитроксилов *in situ* относится достаточно широкое ММР образующегося полимера. Оно заметно шире, чем ММР полимеров, полученных при псевдоживой полимеризации, инги-

бированной ТЕМПО и другими низкомолекулярными нитроксилами. Однако этот недостаток, по-видимому, не является следствием принципиальных ограничений и в дальнейшем может быть преодолен выбором оптимальных условий проведения реакции и структуры нитроксила [4].

Дальнейшее развитие исследований механизма псевдоживой полимеризации с использованием макронитроксилов затрудняется тем, что количественной информации об этом процессе нет. В настоящей работе впервые определены количественные параметры, характеризующие псевдоживой механизм полимеризации стирола в присутствии ФБН. Полученные параметры – значения константы равновесия диссоциации аддукта PNR, константы скорости его распада (т.е. константы реинициирования) и константы скорости обратной реакции – рекомбинации радикала роста цепи ПС с макронитроксилом позволяют объяснить некоторые особенности полимеризации под действием макронитроксилов на основе нитронов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для полимеризации готовили растворением в свежеперегнанном стироле (“Gold Label”, Fluka) навесок ФБН фирмы Sigma (0.17 моль/л) и пероксида бензоила, перекристаллизованного из спирта (0.017 моль/л). Раствор помещали в ампулу, дегазировали трехкратным замораживанием–размораживанием до остаточного давления 3×10^{-3} мм рт. ст., после чего ампулы отпайвали. Концентрацию макронитроксильных радикалов определяли методом ЭПР на радиоспектрометре РЭ-1307 путем двойного интегрирования спектров по программе ESR(v 4.0)².

Скорость распада аддукта PNR измеряли по методике [6]. Раствор PNR ($M_n = 3.7 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.6$, концентрация 1.3×10^{-4} моль/л) в бензоле вакуумировали и нагревали со 100-кратным избытком свежевозогнанного бензохинона. Количество выделившегося макронитроксила регистрировали с помощью ЭПР.

Скорость рекомбинации ПС-радикала с макропротоксилом NR⁺ изучали в системе стирол (в массе) – ТЕМПО (“Sigma”, концентрация

² Программа составлена А.В. Фионовым, которому авторы выражают свою благодарность.

4.6×10^{-4} моль/л) – аддукт PNR (с содержанием макронитроксила NR[·] 2.1×10^{-3} моль/л) при 50°C. Расход ТЕМПО и NR[·] регистрировали с помощью ЭПР.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом ГПХ на жидкостном хроматографе “Waters” в ТГФ с рефрактометрическим детектором и колонками, наполненными ультра-стирогелем с размерами пор 10^5 , 10^3 Å и линейной колонкой. Для ГПХ-анализа полимеры из реакционной смеси выделяли лиофильным высушиванием в вакууме. Для исследования методом ЭПР выделенные полимеры дополнительно очищали двукратным переосаждением из бензола в метанол.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Константа равновесия обратимого ингибирования

Определяющую роль в реализации псевдоживого механизма в присутствии нитроксилов, в том числе и возникающих *in situ* из нитронов, играет равновесие обратимого ингибирования (2). Значение константы равновесия диссоциации K_p должно находиться в интервале 10^{-11} – 10^{-9} моль/л. При $K_p < 10^{-11}$ моль/л равновесие практически полностью смещено в сторону недиссоциированного аддукта и скорость полимеризации оказывается низкой и соизмеримой со скоростью побочных реакций. При $K_p > 10^{-9}$ становится заметным квадратичный обрыв радикалов роста, и по ходу процесса накапливается “мертвый” полимер.

В работе [5] мы подробно исследовали полимеризацию стирола в присутствии ФБН при 90° и 120°C и показали, что она подчиняется всем закономерностям, характерным для псевдоживого механизма.

Методом ЭПР были определены концентрации стабильных нитроксильных макрорадикалов RN[·]; из калориметрических данных по скорости полимеризации $w = k_p[P^{\cdot}][M]$ была рассчитана концентрация [P[·]] радикалов роста, а по данным о конверсии и ММ полимера – концентрация аддукта PNR. Эти данные позволили вычислить зна-

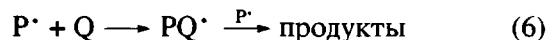
чение константы равновесия диссоциации (реакции, обратной (2))

$$K_p = [P^{\cdot}][NR^{\cdot}]/[PNR]$$

Рассчитанные для 90 и 120°C величины K_p оказались равными $(3.3 \pm 0.8) \times 10^{-11}$ и $(40 \pm 14) \times 10^{-11}$ моль/л соответственно; они лежат внутри интервала, определяющего псевдоживой характер полимеризации. Дальнейшее изучение кинетики полимеризации стирола в присутствии ФБН позволило подойти к определению этой важнейшей характеристики процесса с другой стороны.

Константа скорости распада аддукта PNR радикала роста стирола с макронитроксидом (константа скорости реинициирования)

При нагревании аддукта PNR с избытком бензохинона Q в бензole наблюдается выделение свободных радикалов NR[·], регистрируемое методом ЭПР. Очевидно, что выделение NR[·] – результат “обмена ингибиторами”:



Концентрацию бензохинона (100-кратный избыток) подбирали так, чтобы начальная скорость выделения макронитроксидов NR[·] не зависела от концентрации хинона. При таких условиях скорость распада PNR (5) и скорость высвобождения NR[·] совпадают:

$$-d[PNR]/dt = d[NR^{\cdot}]/dt \quad (7)$$

Кинетические кривые образования NR[·] представлены на рис. 1. Видно, что на начальном участке наблюдается линейный рост концентрации NR[·]. Константа скорости распада k_d , рассчитанная на этом участке по формуле

$$d[NR^{\cdot}]/dt = k_d[PNR], \quad (8)$$

составляет 4.8×10^{-4} с⁻¹ при 120°C. Это близко к значению $k_d = 8 \times 10^{-4}$ с⁻¹, найденному для константы скорости распада аддукта радикала ПС с нитроксидом ТЕМПО [6, 7].

Величина энергии активации $E_a = 116 \pm 6$ кДж/моль термораспада аддукта PNR, определенная по уравнению Аррениуса, оказалась мень-

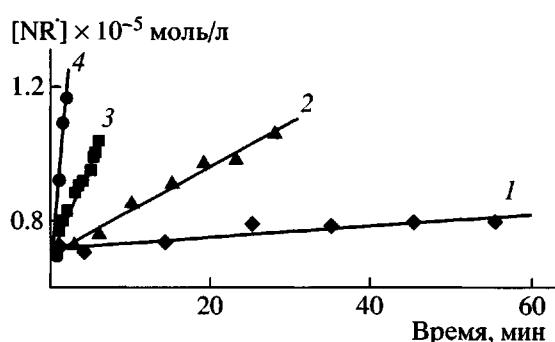


Рис. 1. Кинетические кривые выделения макронитроксила NR^{\cdot} при термолизе системы аддукт PNR –бензохинон–бензол. $[\text{PNR}] = 1.3 \times 10^{-4}$ моль/л, [бензохинон] : $[\text{PNR}] = 100$, $T = 70$ (1), 85 (2), 100 (3) и 120°C (4).

шай, чем в случае ПС–ТЕМПО (140 кДж/моль [8]). Заниженное значение $E_a = 102$ кДж/моль было получено также для аддукта ПС с макронитроксилом – ТЕМПО, привитым на ПС [9]. Эти результаты позволяют сделать вывод о том, что наличие объемных полимерных заместителей в структуре нитроксила, как и предполагалось [5], облегчает термораспад аддукта.

Однако, как следует из величин k_d для низко- и высокомолекулярных аддуктов в относительно узкой области рабочих температур (100 – 120°C), при которых осуществляется псевдоживая полимеризация, указанное снижение E_a не сильно влияет на скорость их термораспада.

Константа скорости рекомбинации (константа обратимого обрыва)

Прямые экспериментальные методы хорошо разработаны лишь для определения констант рекомбинации низкомолекулярных радикалов с нитроксилами [10 и ссылки в ней]. Реакции взаимодействия макрорадикалов с нитроксилами исследованы гораздо хуже. Несколько нам известно, достоверно установлено значение только константы рекомбинации ПС-радикала с нитроксилом ТЕМПО [7, 11, 12]. Поэтому в нашей работе с целью определения константы обратимого обрыва (т.е. реакции рекомбинации радикалов роста P^{\cdot} и макронитроксила NR^{\cdot}) при полимеризации стирола в присутствии ФБН мы использовали метод конкурентного ингибиования.

При введении в полимеризующуюся смесь двух ингибиторов I_1 и I_2 относительная скорость их расхода по реакции взаимодействия с растущими радикалами подчиняется соотношению

$$w_1/w_2 = k_1[I_1]/k_2[I_2], \quad (9)$$

где k_1 и k_2 – константы скорости ингибиования веществами I_1 и I_2 . Если значение одной константы известно, вторая может быть рассчитана в соответствии с этим соотношением.

Для нахождения неизвестного значения константы скорости k_N рекомбинации радикала роста P^{\cdot} с макронитроксидом NR^{\cdot} мы выбрали модельную систему – стирол, пероксид бензоила и два нитроксила – NR^{\cdot} и ТЕМПО (T^{\cdot}). В качестве источника макронитроксидов NR^{\cdot} использовали аддукт PNR , в котором после выделения содержится несколько процентов свободного нитроксила NR^{\cdot} [5].

При невысоких концентрациях ингибиторов прямой реакцией радикалов инициатора с ингибиторами по сравнению с взаимодействием этих радикалов со стиролом можно пренебречь. Поэтому основными в модельной системе будут процессы гибели радикалов роста стирола P^{\cdot} на нитроксилах T^{\cdot} и NR^{\cdot} .



Исследования проводили при 50°C в условиях необратимости реакций (10) и (11), чтобы исключить возможность завышения концентраций радикалов T^{\cdot} и NR^{\cdot} за счет диссоциации аддуктов PT и PNR .

Отношение скоростей реакций (10) и (11) определяется формулой

$$w_{\text{T}}/w_{\text{N}} = k_{\text{T}}[\text{T}^{\cdot}]/k_{\text{N}}[\text{NR}^{\cdot}] \quad (12)$$

Спектр нитроксила ТЕМПО (рис. 2, спектр *a*) – триплет с $a_N = 15.4$ Э, $g = 2.0061$; спектр ЭПР макронитроксила RN^{\cdot} (рис. 2, спектр *b*) – триплет дублетов с $a_N = 14.6$ Э и $a_{H_B} = 2.1$ Э и $g = 2.0058$. Наложение этих спектров в исследуемой модельной системе приводит к появлению асимметрич-

ногого спектра (рис. 2, спектр δ), вид которого зависит от соотношения концентраций нитроксилов ТЕМПО и NR^{\cdot} .

Графическое разделение спектров позволяет определить вклад каждого из них, и следовательно, найти порознь концентрации нитроксилов. Зависимость концентрации ТЕМПО и NR^{\cdot} в модельной системе от времени приведена на рис. 3. Графическое дифференцирование кинетических кривых позволяет найти отношение скоростей в любой точке этих кривых и, следовательно, значение отношения констант рекомбинации k_T/k_N .

Среднее значение k_T/k_N , найденное для различных точек кинетических кривых и для различных концентраций T^{\cdot} и NR^{\cdot} составляет $k_T/k_N = 34 \pm 6$.

Известно, что реакционная способность низкомолекулярных нитроксилов в реакции рекомбинации слабо зависит от их природы [13, 14]. Разница более чем в 30 раз в реакционной способности низкомолекулярного ТЕМПО и высокомолекулярного нитроксила NR^{\cdot} по отношению к одним и тем же радикалам роста стирола, связана, по-видимому³, только со стерическими препятствиями, возникающими с появлением у нитроксила высокомолекулярного заместителя R.

Энергия активации реакции рекомбинации очень мала (обычно она не превышает 4 кДж/моль [15]), тем более мала их разность, поэтому мы предполагаем, что отношение констант слабо зависит от температуры.

Если для значения константы k_T принять величину $(2.4 \pm 1.0) \times 10^7$ л/моль с (усредненное значение из имеющихся в литературе данных [7, 11, 12]), то для константы скорости рекомбинации радикала роста стирола и макронитроксила получаем значение $k_N = 7 \times 10^5$ л/моль с. Эта величина существенно ниже типичных значений констант скорости рекомбинации низкомолекулярных нитроксилов с низко- и высокомолекулярными радикалами ($\sim 10^8$ и $\sim 10^7$ л/моль с соответственно [10, 14]).

³ Заметим, что данные настоящей работы не позволяют надежно судить о длине полимерного заместителя R у нитроксила NR^{\cdot} , поскольку экспериментально определяемая ММ полимерного аддукта PNR, содержащего в качестве естественной примеси нитроксил NR^{\cdot} , определяется совместной длиной обоих заместителей R и P.

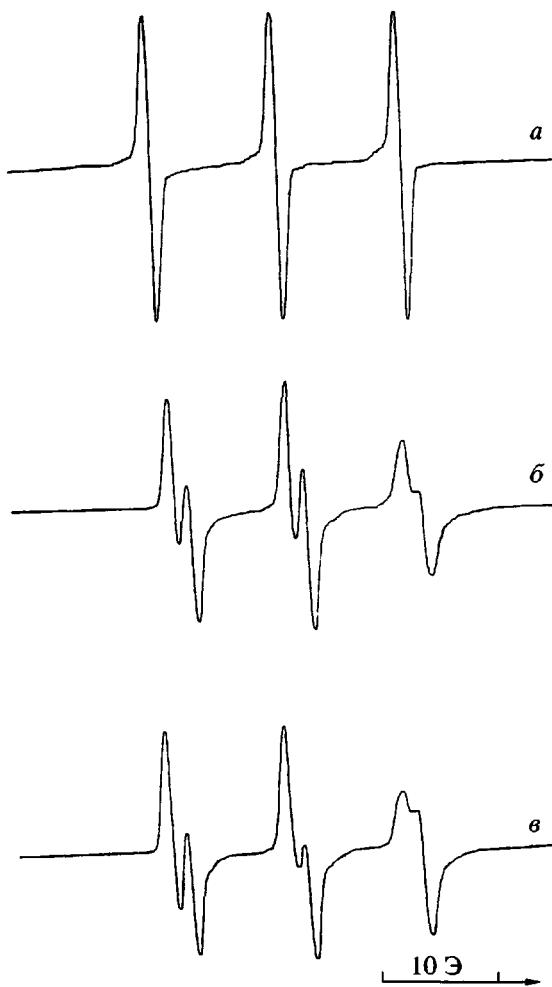


Рис. 2. Спектры ЭПР нитроксила T^{\cdot} (a), нитроксила NR^{\cdot} (b) и смеси нитроксилов T^{\cdot} и NR^{\cdot} ($[\text{NR}^{\cdot}]/[\text{T}^{\cdot}] = 20$) (c).

Для независимой проверки этого важного результата мы оценили величину константы k_N рекомбинации принципиально иначе – методом линеаризации распределения макромолекул по длине цепи. Данный подход, предложенный Gilbert [16–18] для определения констант скорости передачи цепи, можно распространить и на случай псевдоживой полимеризации, если предположить, что единственным видом обрыва материальных цепей является псевдомономолекулярный обрыв на нитроксилах. Уравнение для распределения макромолекул по длине цепи $P(M)$ в этом случае трансформируется в следующее:

$$\ln P(M) = A - (k_N [\text{NR}^{\cdot}]/k_p[M])(M/m_{\text{звена}}) \quad (13)$$

Анализ распределения ПС, полученного при 120°C в начале полимеризации (когда изменени-



Рис. 3. Кинетические кривые расхода ТЕМПО (1) и макронитроксила NR· (2) в модельной системе стирол–пероксид бензоила (0.015 моль/л)–ТЕМПО–PNR при 50°C.

ем Р(М) за счет реакции реинициирования и других побочных процессов можно пренебречь), показал, что высокомолекулярная ветвь Р(М) хорошо спрямляется в координатах уравнения (13) с тангенсом угла наклона, отвечающим $k_N = 3.5 \times 10^5$ л/моль с (рис. 4).

Таким образом, два принципиально разных метода – конкурентного ингибиования в модельной реакции и анализ ММР полимера, полученного в ходе реального процесса псевдоживой полимеризации – приводят к близким значениям k_N , но к значительно более низким, чем значения констант рекомбинации с участием низкомолекулярных нитроксильов.

Следует отметить, что предложенный нами подход, основанный на методе конкурентного ингибиования, может быть успешно применен и для определения констант рекомбинации других радикалов роста с нитроксильами. В случае более быстрых реакций, чем взаимодействие радикалов с ТЕМПО, в качестве “стандарта” может быть использован стабильный радикал гальвиноксил; константа захвата гальвиноксилом ПС-радикала роста цепи по нашим данным составляет 1.4×10^8 л/моль с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отношение кинетических констант реакций реинициирования–рекомбинации $K_p = k_d/k_N = (5 \times 10^{-4})/(7 \times 10^5)$ дает величину $K_p = 7 \times 10^{-10}$ моль/л (120°C), близкую к значению, полученному по закону действующих масс (4×10^{-10} моль/л). Расхож-

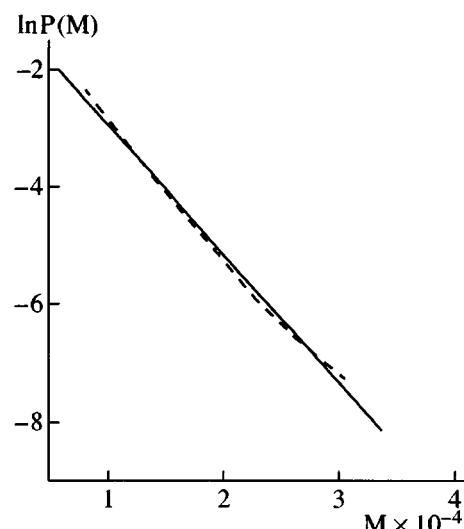


Рис. 4. Линеаризация распределения макромолекул по длине цепи (Р(М)) в координатах уравнения (13) на примере ПС, полученного в системе: стирол–пероксид бензоила (0.017 моль/л)–ФБН (0.17 моль/л), конверсия 8%, $T = 120^\circ\text{C}$. Штриховая линия – экспериментальное распределение, сплошная – линейная аппроксимация в соответствии с уравнением (13).

дение не превышает точности экспериментальных методов. Это подтверждает достоверность полученных количественных параметров псевдоживого процесса.

Совокупность полученных нами количественных параметров свидетельствует о том, что высокая скорость радикальной полимеризации под действием нитронов, а также большая концентрация свободного полимерного нитроксила, на фоне которого она протекает, являются следствием высокого значения константы равновесия K_p . Это в свою очередь, по данным настоящей работы, связано с низким значением константы рекомбинации радикала роста с макронитроксилем. Значение константы реинициирования в относительно узкой области температур 100–120°C близко к типичным для псевдоживой полимеризации в присутствии нитроксильов. Однако относительно малая энергия активации распада высокомолекулярного аддукта PNR (116 кДж/моль) позволяет осуществлять контролируемую полимеризацию при более низких температурах.

Авторы выражают благодарность Е.С. Гариной за ГПХ-анализ полимеров и М.Б. Лачинову за замечания, внесенные при обсуждении статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nesvadba P., Kramer A., Steinmann A., Stauffer W. // PCT Pat. WO99/03894, 1999.
2. Заремский М.Ю., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1689.
3. Catala J.-M., Jousset S., Lamps J.-P. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 25. P. 8654.
4. Detrembleur C., Sciannamea V., Koulic C., Cleas M., Hoebeke M., Jerome R. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 20. P. 7214.
5. Заремский М.Ю., Орлова А.П., Гарина Е.С., Оленин А.В., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 6. С. 871.
6. Королев Г.В., Березин М.П., Бакова Г.М., Кочнева И.С. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 12. С. 2190.
7. Fukuda T., Tsujii Y., Miyamoto T. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1997. V. 38. P. 723.
8. Слонкина Е.В., Заремский М.Ю., Гарина Е.С., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 10. С. 1873.
9. Tao Y., He J., Wang Z., Pan H., Jiang H., Chen S., Yang Y. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 14. P. 4742.
10. Ananchenko G.S., Souaille M., Fischer H., Le Mercier C., Tordo P. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. 2002. V. 40. P. 3264.
11. Veregin R.P.N., Odell P.G., Michalak L.M., Georges M.K. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 10 P. 3346.
12. Черникова Е.В., Леонова Е.А., Гарина Е.С., Заремский М.Ю., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 2 . С. 383.
13. Королев Г.В., Марченко А.П. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
14. Bowry V.W., Ingold K.U. // J. Am. Chem Soc. 1992. V. 144. № 13. P. 4992
15. Денисов Е.Т. // Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971.
16. Clay P.A., Gilbert R.G. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 3. P. 552.
17. Christie D.I., Gilbert R.G. // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. № 2. P. 403.
18. Clay P.A., Gilbert R.G., Russel G.T. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 7. P. 1935.

Quantitative Characteristics of Pseudoliving Polymerization of Styrene in the Presence of Nitrone

V. B. Golubev, M. Yu. Zaremskii, A. P. Orlova, and A. V. Olenin

Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119899 Russia

Abstract—The quantitative parameters characterizing the mechanism of the pseudoliving free-radical polymerization of styrene mediated by macronitroxyls are determined for the first time by the example of NR[·] macronitroxyls formed in situ from phenyl-*N*-*tert*-butylnitrene. The constant K_{eq} of the equilibrium dissociation of the PNR adduct formed by the polystyrene radical P[·] and the macronitroxyl NR[·] is measured according to the mass action law and amounts to 4×10^{-10} mol/l. The rate constant k_d of the thermal decomposition of the PNR adduct, determined by ESR, is described by the Arrhenius equation in the 70–120°C range with an activation energy of 116 kJ/mol. The rate constants k_N of the reverse reaction of recombination between the propagating radical P[·] and NR[·] are equal to 7×10^5 and 3.5×10^5 l/(mol s) for measurements using ESR and linearization of the macromolecular chain length distribution, respectively. The high value of K_{eq} and the low value of k_N explain the substantially higher rate of the pseudoliving polymerization of styrene mediated by macronitroxyls in comparison with low-molecular-mass analogs.