

УДК 541.64:542.952:547.538.141

КОНТРОЛИРУЕМАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ ДИТИОБЕНЗОАТОВ В КАЧЕСТВЕ АГЕНТОВ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ¹

© 2006 г. Е. В. Черникова, А. В. Тарабенко, Е. С. Гарина, В. Б. Голубев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 23.01.2006 г.

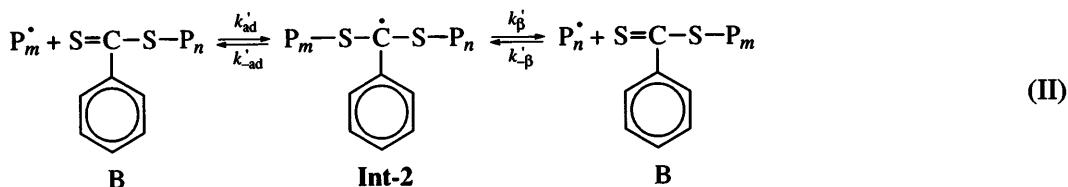
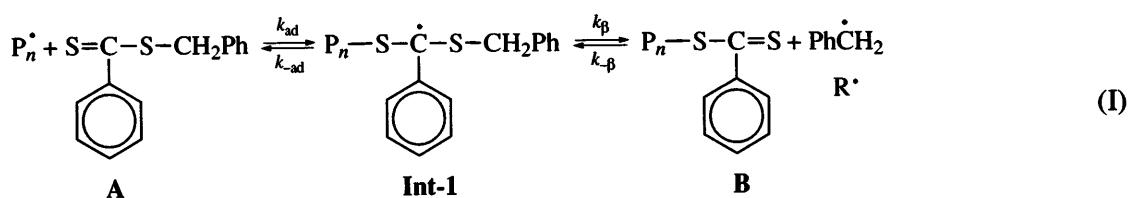
Принята в печать 17.04.2006 г.

Изучена радикальная полимеризация стирола при 60 и 80°C в присутствии бензилдитиобензоата и полистиролдитиобензоата в качестве агентов обратимой передачи цепи. Показано, что оба агента имеют высокие значения констант передачи цепи и позволяют контролировать молекулярно-массовые характеристики продуктов полимеризации. Среднечисленная ММ полистирола линейно растет с увеличением конверсии, и полимеры характеризуются низкими значениями коэффициентов полидисперсности. Обнаружено, что скорость полимеризации заметно понижается при повышении концентрации агентов обратимой передачи цепи, что характерно для полимеризации стирола в присутствии дитиобензоатов. Обсуждаются возможные причины данного явления.

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия активно разрабатываются различные подходы к синтезу полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и необходимой структурой макромолекул методом радикальной полимеризации [1–3]. Одним из наиболее перспективных методов синтеза среди них является псевдоживая (контролируемая) радикальная полимеризация, протекающая по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ) [4–6].

В типичном процессе ОПЦ-полимеризации, предложенном австралийскими учеными [4], используют серосодержащие соединения общей формулы Z–C(=S)–S–R, где Z – стабилизирующая группа, R – уходящая группа (в настоящей работе Z = Ph, R = CH₂Ph). Механизм ОПЦ-полимеризации наряду с обычными для радикальной полимеризации элементарными реакциями инициирования и роста цепи содержит две специфические для ОПЦ-процесса обратимые реакции передачи цепи [7–9]:



¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-33069).

E-mail: chernikova_elena@mail.ru (Черникова Елена Вячеславовна).

Согласно схеме, при наличии в системе заметной концентрации свободного ОПЦ-агента А макрорадикал R_n^+ присоединяется к нему с образованием радикального интермедиата Int-1, который затем фрагментирует на радикал R^\cdot и полимерный ОПЦ-агент В (реакция (I)). Если ОПЦ-агент А является достаточно активным в реакции передачи цепи, то уже на ранних конверсиях происходит его полное превращение в полимерный ОПЦ-агент В. Последний также участвует в аналогичной последовательности обратимых реакций присоединения и фрагментации (реакция (II)); при этом в качестве промежуточного продукта образуется радикальный интермедиат Int-2. При его фрагментации наблюдается “оживание” макрорадикалов, которые будут участвовать в реакции роста цепи до следующего акта присоединения к исходному (если он еще остался) или к полимерному ОПЦ-агенту. В результате этого ММ полимера по ходу реакции линейно повышается с конверсией, а за счет многократного повторения актов передачи цепи длина цепей макрорадикалов усредняется, и ММР получаемого полимера сужается. Выделенный из реакционной смеси полимер содержит на конце активную группу и после введения в новую порцию мономера (того же или другого) способен продолжать процесс, сохраняя все черты, присущие псевдоживой полимеризации.

Многочисленные публикации по ОПЦ-полимеризации посвящены в основном синтезу новых ОПЦ-агентов и их использованию в контролируемом синтезе полимеров [10–12]. Кинетика ОПЦ-полимеризации исследована значительно меньше [13–18], а интерпретация кинетических данных, полученных при исследовании одних и тех же систем разными авторами, зачастую противоречива [18, 19]. На наш взгляд, основная причина разногласий – отсутствие ясной и полной концепции механизма ОПЦ-полимеризации.

При обычной радикальной полимеризации в процессе участвуют только два вида активных частиц: радикалы роста и инициатора. При ОПЦ-полимеризации ситуация заметно усложняется, так как в реакционной системе дополнительно присутствуют радикалы R^\cdot уходящих групп и радикальный интермедиат Int-1, образующиеся на первой стадии (реакция (I)), и радикальный ин-

термедиат Int-2, образующийся на второй стадии (реакция (II)). В зависимости от природы компонентов реакционной смеси и условий проведения процесса реакции (I) и (II) могут перекрываться (поэтому само применение термина “стадия” является достаточно условным), и значительную часть времени все радикалы могут присутствовать в реакционной среде одновременно. Химическая активность таких радикалов зависит от природы мономера и ОПЦ-агента, поэтому кинетическое поведение разных полимеризационных систем может достаточно сильно различаться. Исчерпывающего объяснения многих особенностей полимеризации в присутствии ОПЦ-агентов до сих пор не предложено.

Одной из таких особенностей является влияние ОПЦ-агента на кинетику полимеризации. В отдельных случаях отмечено, что ОПЦ-агент кинетически ведет себя как идеальный передатчик цепи, т.е. резко понижает ММ полимера, но практически не влияет на скорость полимеризации [20, 21]. Однако чаще всего при введении ОПЦ-агента общая скорость полимеризации заметно уменьшается. В некоторых случаях было отмечено появление индукционного периода на первой стадии полимеризации, т.е. ОПЦ-агент может вести себя как сильный ингибитор [22, 23]. При этом сохраняются основные черты псевдоживой полимеризации – линейный рост ММ с конверсией и достаточно узкое ММР образующегося полимера.

Очевидно, что кинетическое действие ОПЦ-агентов прямо или косвенно связано с образованием радикальных интермедиатов Int-1 на первой стадии процесса и Int-2 – на второй стадии. В работе [24] прямым экспериментом было показано, что индукционный период при полимеризации *n*-бутилакрилата в присутствии *tert*-бутилдитиобензоата связан с наличием в системе интермедиата Int-1. Повышение скорости полимеризации коррелирует с расходом ОПЦ-агента А, т.е. с исчезновением указанного интермедиата.

Однако сама причина такого ингибирующего эффекта в настоящее время остается неясной. Одно из возможных объяснений – достаточно высокая стабильность Int-1, иными словами, медленная его фрагментация по реакции (I) (система стирол–кумилдитиобензоат [25]). Другое объяснение сильного снижения скорости полимеризации

на первой стадии основано на гипотезе “селективности” [16, 18]. Согласно данной гипотезе, индукционный период должен наблюдаться в случае, когда константа скорости реакции присоединения радикала R^\cdot (уходящая группа в ОПЦ-агенте А) к мономеру гораздо ниже, чем константа скорости присоединения радикала инициатора к мономеру (система стирол–цианизопропилдитиобензоат [26]).

Эти же соображения могут быть использованы для объяснения уменьшения общей скорости полимеризации. Так, в работах [13, 14, 19, 23] замедление полимеризации на второй стадии было объяснено медленной фрагментацией интермедиата Int-2. Были также предложены кинетические схемы, связывающие снижение скорости с реакциями обрыва, в которых участвуют radicalные интермедиаты [15, 17, 27]. Косвенные данные указывают на то, что такие реакции действительно могут иметь место в ходе ОПЦ-полимеризации некоторых систем [26, 27]. Однако прямых доказательств этого пока не обнаружено, за исключением взаимопротиворечащих публикаций, посвященных ОПЦ-полимеризации с участием кумидитиобензоата [26, 28].

Таким образом, приведенная выше общая схема ОПЦ-полимеризации (реакции (I) и (II)) далеко не исчерпывает всей сложности процесса. Для создания полной картины в настоящее время необходимо накапливать и анализировать кинетические данные для различных пар мономер–ОПЦ-агент.

В настоящей работе изложены результаты подробного кинетического исследования ОПЦ-полимеризации стирола, инициированной ДАК, в присутствии бензилдитиобензоата (БТБ) и полистиролдитиобензоата (ПСТБ) в качестве ОПЦ-агентов. Данные ОПЦ-агенты уже использовались при полимеризации стирола, однако кинетические результаты, полученные для этих систем, неполны и разрознены [9, 27].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол перед использованием перегоняли в вакууме. ДАК перекристаллизовывали из метанола.

БТБ синтезировали по методике [29]. Для синтеза БТБ 0.05 моля *S*-(тиобензоил)тиогликолевой

кислоты растворяли в водном растворе NaOH (0.25 моль/л) и при перемешивании (25°C) добавляли 0.055 моля бензилмеркаптана. Реакционную смесь перемешивали в течение 15 ч. После окончания реакции БТБ экстрагировали эфиром. Органический экстракт промывали 0.1 N водным раствором щелочи и водой, сушили над безводным MgSO₄, отфильтровывали и упаривали. Продукт высушивали в вакууме (0.01 мм рт. ст., 40°C, 12 ч). Выход БТБ, представляющего собой масло темно-красного цвета, 90%. ЯМР ¹³C (CDCl₃, 50 МГц) δ, м.д.: 42.1, 126.7–129.1, 132.2–134.7, 144.4, 227.2.

Для синтеза ПСТБ в свежеперегнанном стироле растворяли инициатор ДАК (10⁻² моль/л) и БТБ (10⁻¹ моль/л). Реакционную смесь заливали в ампулу (~20 мл), дегазировали до остаточного давления ~5 × 10⁻³ мм рт. ст. и отпаивали. Ампулу помещали в термостат (80°C) и полимеризовали в течение 2 ч, затем охлаждали в жидком азоте и вскрывали; образовавшийся полимер высаживали в 10-кратный избыток холодного метанола и отфильтровывали. Затем полимер растворяли в 10-кратном избытке бензола и сушили лиофильно. Получили 2.1 г ПСТБ с $M_n = 1700$, $M_w/M_n = 1.15$.

Образцы для полимеризации готовили растворением рассчитанных количеств БТБ или ПСТБ и инициатора ДАК в стироле. Растворы заливали в ампулы, и после дегазации путем повторения циклов замораживание–размораживание ампулы отпаивали. Полимеризацию стирола в присутствии БТБ и ПСТБ проводили при 60 и 80°C. Полимеры выделяли лиофильным высушиванием из бензола; конверсию полимеров определяли гравиметрически.

Кинетику полимеризации исследовали калориметрическим методом на дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-1а в режиме прямой регистрации скорости тепловыделения в изотермических условиях при 60 и 80°C. На основании калориметрических данных рассчитывали кинетические параметры полимеризации с использованием программ, разработанных на кафедре высокомолекулярных соединений МГУ им. М.В. Ломоносова. В расчетах использовали значение энталпии полимеризации $\Delta H = -67$ кДж/моль [30].

Молекулярно-массовые характеристики образцов полимеров определяли методом ГПХ в ТГФ при 35°C на жидкостном хроматографе "Waters" с рефрактометрическим детектором, тремя колонками, наполненными ультрастирагелем, с размером пор 10³, 10⁵ Å и линейной колонкой. Хроматограммы обрабатывали на интеграторе "Data Module-730" с использованием калибровки по ПС-стандартам.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1307. Терmostатирование образцов проводили, пропуская воздух, нагретый до 80°C, по тефлоновой трубке, проходящей через резонатор. Температуру контролировали в точке расположения образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Молекулярно-массовые характеристики полимеров

Оценка значения константы передачи цепи. Активность ОПЦ-агента в контролируемом синтезе полимеров определяется величиной его константы передачи цепи $C_n = k_n/k_p$, где k_n и k_p – константы скорости реакций передачи и роста цепи соответственно. Выше отмечалось, что реакция передачи на ОПЦ-агент (реакции (I) и (II)) оказывается сложным многоступенчатым процессом; константа скорости k_n является функцией соответствующих элементарных констант и для реакции (I) определяется выражением [9]

$$k_n = k_{ad} \frac{k_\beta}{k_{-ad} + k_\beta}$$

Для реакции передачи цепи на полимерный ОПЦ-агент (реакция (II)) константы $k'_{ad} = k'_\beta$, $k'_{-ad} = k_\beta$, поскольку оба направления фрагментации радикального интермедиата Int-2 при $m \gg 1$ и $n \gg 1$ кинетически эквивалентны. В этом случае выражение для k_n упрощается:

$$k_n = k'_{ad}/2$$

При расчете значений константы передачи C_n в ОПЦ-полимеризации исходят из того очевидного факта, что все макрорадикалы и соответственно макромолекулы в полимеризационной системе возникают либо из радикалов инициатора, либо из радикалов агента передачи цепи.

Макромолекулы, образовавшиеся в результате передачи цепи, содержат фрагменты исходного ОПЦ-агента и являются "живыми". Их концентрация равна разности начальной $[ОПЦ]_0$ и текущей $[ОПЦ]$ концентраций передатчика. Кроме них в системе может присутствовать некоторое количество "мертвых" цепей, образующихся в результате бимолекулярного обрыва макрорадикалов. Если обрыв происходит по механизму рекомбинации, то их число определяется числом распавшихся к данному моменту времени t молекул инициатора I

$$f[I]_0(1 - e^{-k_n t}),$$

где f – эффективность инициирования, равная 0.64 [30], k_n – константа распада инициатора I.

Для оценки C_n используют различные подходы. Например, в случае малоактивного ОПЦ-агента на начальных конверсиях, когда расходом ОПЦ-агента и мономера M можно пренебречь, применяют метод Майо:

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

Здесь P_n и P'_n – значения среднечисленной степени полимеризации в присутствии и в отсутствие ОПЦ-агента.

Если макромолекулы образуются главным образом за счет реакции передачи цепи на ОПЦ-агент, а образованием "мертвых" макромолекул можно пренебречь, то уравнение (1) можно представить в виде

$$\frac{1}{P_n} \approx C_n \frac{[ОПЦ]_0}{[M]_0} \quad (1a)$$

В случае активного ОПЦ-агента ($C_n \gg 1$) выражение (1a) становится неприменимым даже на ранних конверсиях, поскольку ОПЦ-агент быстро расходуется на реакцию передачи цепи.

Скорости расхода ОПЦ-агента на реакцию передачи цепи и мономера на реакцию роста цепи соответственно равны

$$\begin{aligned} \frac{d[ОПЦ]}{dt} &= k_n [P'_n] [ОПЦ] \\ \frac{d[M]}{dt} &= k_p [P'_n] [M] \end{aligned} \quad (2)$$

Можно показать, что

$$\frac{1}{P_n} = \frac{[OПЦ]_0}{[M]_0} \frac{1 - (1 - q)^{C_n}}{q}, \quad (3)$$

где q – конверсия мономера. С увеличением конверсии q сомножитель $\frac{1 - (1 - q)^{C_n}}{q}$ стремится к значению $1/q$ тем быстрее, чем больше величина C_n .

Для корректного нахождения C_n мы использовали подход, предложенный в работе [9], согласно которому

$$C_n = \frac{k_n}{k_p} \approx \frac{d(\ln[OПЦ])}{d(\ln(M))} \quad (4)$$

Текущую концентрацию мономера легко определить из кинетики полимеризации. Чтобы найти текущую концентрацию ОПЦ-агента, была предложена [9] методика, основанная на анализе ММ-характеристик полученного полимера.

Значение P_n полимера выражается уравнением

$$P_n = \frac{q[M]_0}{([OПЦ]_0 - [OПЦ]) + f[I]_0(1 - e^{-k_n t})} \quad (5)$$

$$P_n = \frac{q[M]_0}{[OПЦ]_0([OПЦ]_0 - [OПЦ])/[OПЦ]_0 + f[I]_0(1 - e^{-k_n t})/[OПЦ]_0} \quad (7)$$

Введем понятие конверсии ОПЦ-агента $q_{опц}$

$$q_{опц} = \frac{[OПЦ]_0 - [OПЦ]}{[OПЦ]_0} \quad (8)$$

Тогда, комбинируя уравнения (6), (7) и (8), можно выразить конверсию ОПЦ-агента:

$$q_{опц} = \frac{P_n^{\text{пред}}}{P_n} - f \frac{[I]_0}{[OПЦ]_0}(1 - e^{-k_n t}) \quad (9)$$

Из уравнений (3) и (9) следует, что при малых t

$$q_{опц} = 1 - (1 - q)^{C_n}, \quad (10)$$

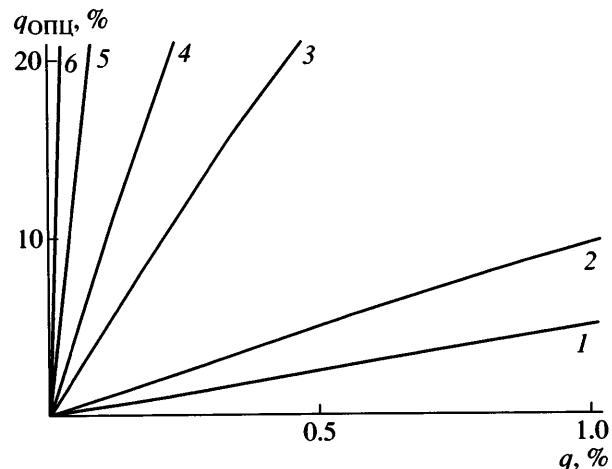


Рис. 1. Зависимость конверсии ОПЦ-агента от конверсии мономера при значениях $C_n = 5$ (1), 10 (2), 50 (3), 100 (4), 300 (5) и 1000 (6), рассчитанных по уравнению (10).

В предельном случае, когда ОПЦ-агент мгновенно расходуется на реакцию передачи цепи и образованием “мертвых” цепей можно пренебречь, получаем

$$P_n^{\text{пред}} = \frac{q[M]_0}{[OПЦ]_0} \quad (6)$$

Поделив числитель и знаменатель уравнения (5) на $[OПЦ]_0$, имеем

$$q_{опц} = \frac{1}{([OПЦ]_0 - [OПЦ])/[OПЦ]_0 + f[I]_0(1 - e^{-k_n t})/[OПЦ]_0} \quad (7)$$

откуда можно найти величину C_n :

$$C_n = \frac{\ln(1 - q_{опц})}{\ln(1 - q)} \quad (11)$$

На рис. 1 представлены зависимости конверсии ОПЦ-агента $q_{опц}$ от конверсии мономера q при различных значениях C_n , рассчитанные по уравнению (10). Видно, что с ростом C_n наблюдается заметный расход ОПЦ-агента уже при конверсии мономера меньше 1%. Таким образом, для корректного определения значения C_n полимеризацию необходимо останавливать при самых ранних конверсиях мономера.

Таблица 1. Влияние начальной концентрации БТБ на молекулярно-массовые характеристики полистирола ($[ДАК]_0 = 10^{-3}$ моль/л)

<i>T</i> , °C	Время, мин	$[БТБ]_0 \times 10^3$, моль/л	<i>q</i> , %	<i>P_n</i>	<i>M_w/M_n</i>	<i>q_{опц}</i> , %
60	40	0	2.4	1570	2.61	—
		0.3	1.4	245	1.50	100
		1.0	1.3	94	1.56	100
		3.0	1.0	35	1.49	81
		10.0	0.8	8	1.43	87
		15.0	0.7	5	1.37	81
70	30	0	1.6	1347	2.12	—
		0.3	1.4	264	1.43	100
		1.0	1.3	76	1.87	100
		3.0	0.9	30	1.74	86
		10.0	0.8	9	1.56	77
80	20	0	1.9	1240	2.10	—
		0.3	1.7	313	1.41	99
		1.0	1.4	116	1.54	89
		3.0	1.3	42	1.64	85
		10.0	1.4	14	1.60	87
90	10	0	1.7	820	2.11	—
		0.3	1.5	289	1.46	87
		1.0	1.6	119	1.53	96
		3.0	1.6	39	1.81	100
		10.0	1.3	16	1.51	75

Мы проанализировали ММ-характеристики ПС, полученного при малых конверсиях мономера в присутствии БТБ. В табл. 1 представлены молекулярно-массовые характеристики образующегося ПС и результаты расчета конверсии ОПЦ-агента. Видно, что с ростом начальной концентрации БТБ величина *P_n* заметно понижается; полимеры, образующиеся в ходе ОПЦ-полимеризации, характеризуются более низкими значениями коэффициентов полидисперсности, чем полимеры, полученные при классической полимеризации стирола. Важно отметить, что уже при конверсии стирола ~1% конверсия БТБ близка к 100%; следовательно, БТБ является достаточно активным ОПЦ-агентом. Значение *C_п*, рассчитанное из полученных данных, мало изменяется при повышении температуры от 60 до 90°C и составляет $\sim 190 \pm 50$. Отсутствие зависимости *C_п* от температуры указывает на то, что энергия активации реакции передачи цепи на БТБ оказывается величиной того же порядка, что и энергия активации реакции роста цепи (~30 кДж/моль). Этот вывод хорошо согласуется с литературными

данными, полученными для другого ОПЦ-агента – полистиролдитиоацетата [21].

После того, как исходный БТБ будет полностью израсходован, “живой” механизм полимеризации должен обеспечиваться полистиролом ПСТБ, содержащим концевую дитиобензоатную группу, который, согласно реакции (II), выполняет функцию полимерного ОПЦ-агента В. Ранее сообщалось, что константа передачи цепи на ПСТБ имеет очень высокое значение (~6000) [21].

Проведенное нами детальное исследование молекулярно-массовых характеристик ПС, образующегося на начальных стадиях полимеризации в присутствии ПСТБ, показало, что значение *C_п* должно быть по крайней мере не ниже, чем величина *C_п* в присутствии исходного БТБ. Действительно, как видно из рис. 2, ГПХ-кривые ПС, выделенного на самых ранних конверсиях (0.6–0.9%) при полимеризации в присутствии ПСТБ, взятого в различных концентрациях, являются унимодальными; это подтверждает очень высокую склонность

рость расхода полимерного ОПЦ-агента ПСТБ в реакции передачи цепи. Важно отметить, что конверсия ПСТБ во всех случаях составляла ~100%, что не позволило определить величину C_n . При понижении температуры до 40°C мы наблюдали аналогичные закономерности даже при более низкой конверсии мономера (~0.02%). На основании приведенных данных можно утверждать, что величина константы скорости k_p передачи цепи на ПСТБ должна быть не менее чем на три порядка более высокой по сравнению с k_p , т.е. C_n должна составлять не менее 10^3 (рис. 1).

Более низкое значение C_n для низкомолекулярного ОПЦ-агента по сравнению с полимерным отмечалось и ранее [8, 9, 21]. Это может быть связано с более сложным механизмом реакции передачи цепи на исходный ОПЦ-агент (БТБ) по сравнению с полимерным (ПСТБ). Действительно, фрагментация радикального интермедиата Int-1 по реакции (I) может приводить не только к образованию полимерного ОПЦ-агента В и отрыву уходящей группы R^\cdot , но и сопровождаться регенерацией исходного низкомолекулярного ОПЦ-агента А и макрорадикала P_n^\cdot , т.е. реакция способна в той или иной степени “возвращаться” назад. Кроме того, на первой стадии может протекать реакция между радикалом R^\cdot и образовавшимся полимерным ОПЦ-агентом В, сопровождающаяся регенерацией исходных компонентов. Это будет кинетически восприниматься как уменьшение значения C_n . Для полимерного ОПЦ-агента это невозможно.

Тем не менее, оба ОПЦ-агента (БТБ и ПСТБ) являются достаточно активными в полимеризации стирола, что позволяет ожидать хорошего контроля молекулярно-массовых характеристик ПС, образующегося в исследуемых системах.

Контроль молекулярно-массовых характеристик полистирола. Среднечисленная молекулярная масса M_n полимеров, образующихся в ОПЦ-полимеризации в присутствии активных передатчиков, определяется уравнением

$$M_n = M_{\text{опц}} + \frac{q[M]_0}{[OПЦ]_0 + f[I]_0(1 - e^{-k_p t})} M_M, \quad (12)$$

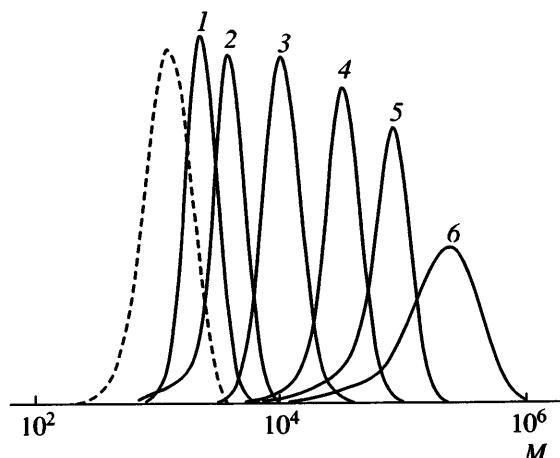


Рис. 2. Нормированные к единичной площади ГПХ-кривые ПС, образующегося при полимеризации в массе, инициированной ДАК (10^{-3} моль/л), в присутствии ПСТБ при 60°C после 40 мин полимеризации. $[PСTБ]_0 = 10^{-2}$ (1), 3×10^{-3} (2), 10^{-3} (3), 3×10^{-4} (4), 10^{-4} (5) и 0 моль/л (6). Штриховая кривая – исходный ПСТБ.

где M_M и $M_{\text{опц}}$ – молекулярные массы мономера и ОПЦ-агента соответственно. Если образованием цепей от распада ДАК можно пренебречь (при $[ДАК]_0 \ll [OПЦ]_0$ или в условиях медленного распада ДАК, когда $\tau_{1/2, ДАК} \gg t$), то уравнение (12) упрощается

$$M_n = M_{\text{опц}} + \frac{q[M]_0}{[OПЦ]_0} M_M \quad (13)$$

Зависимости M_n от конверсии для ПС, полученного в присутствии БТБ и ПСТБ, представлены на рис. 3 и в табл. 2 соответственно. Из рис. 3 видно, что экспериментальные значения M_n хорошо согласуются с теоретическими, рассчитанными по уравнениям (12) и (13), в широком интервале конверсии мономера.

Значения M_n полистирола, полученного в присутствии полимерного ОПЦ-агента, также последовательно возрастают с увеличением степени превращения мономера (табл. 2), однако значения M_n полимеров оказываются на 20–30% выше соответствующих теоретических значений, рассчитанных по уравнениям (12) и (13).

Из рис. 4, на котором приведены зависимости коэффициентов полидисперсности M_w/M_n от конверсии для ПС, полученного в присутствии БТБ (рис. 4а) и ПСТБ (рис. 4б), видно, что образующи-

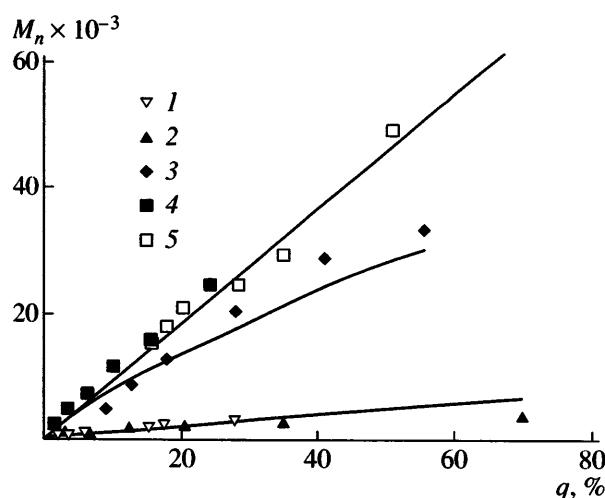


Рис. 3. Зависимости M_n от конверсии для ПС, образующегося при полимеризации в массе, инициированной ДАК, в присутствии БТБ: $[ДАК]_0 = 10^{-2}$ (1–3) и 10^{-3} (4, 5); $[БТБ]_0 = 10^{-1}$ (1, 2) и 10^{-2} моль/л (3–5); $T = 60$ (1, 4) и 80°C (2, 3, 5). Прямые линии – теоретические зависимости, рассчитанные по уравнениям (12) (3) и (13) (1, 2, 4, 5).

еся полимеры характеризуются низкими значениями коэффициентов полидисперсности ($M_w/M_n = 1.1$ – 1.2); исключение составляют системы с $[ДАК]_0 = 10^{-2}$ и $[ОПЦ]_0 = 10^{-2}$ моль/л ($M_w/M_n \sim 1.4$). Относительно высокое значение коэффициента полидисперсности в последнем случае естественно объясняется тем, что с ростом отношения $[ДАК]_0/[ОПЦ]_0$ доля “живых” цепей уменьшается, и процесс все сильнее приближается к обычной радикальной полимеризации.

Кинетика полимеризации

Высокая эффективность БТБ в реакции передачи цепи обеспечивает его быстрый расход (табл. 1), поэтому можно ожидать, что первая стадия (реакция (I)) в этой системе завершится достаточно быстро по времени и по конверсии, после чего “живой” механизм полимеризации будет обеспечиваться полимерным ОПЦ-агентом ПСТБ (реакция (II)). Таким образом, можно предполагать, что кинетические закономерности полимеризации стирола в присутствии БТБ и ПСТБ уже на ранних конверсиях, когда в системе установится равновесие (реакция (II)), должны быть одинаковыми.

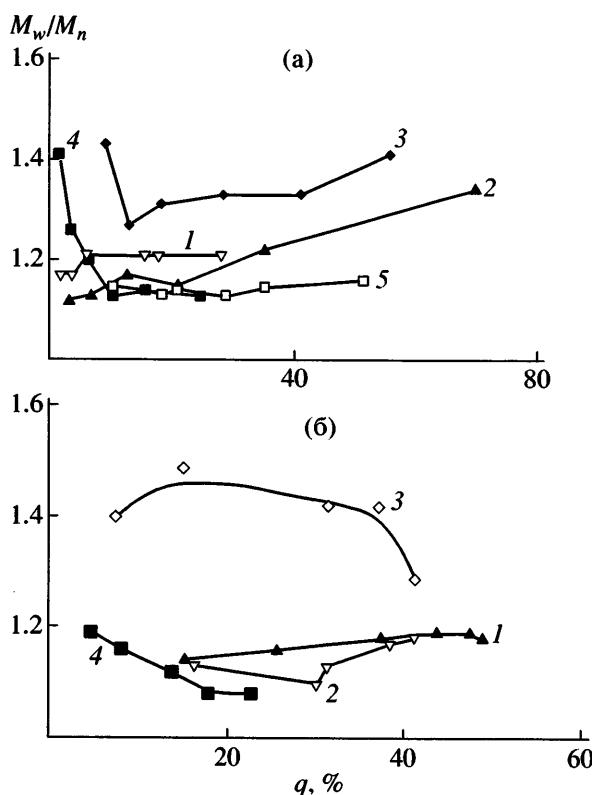


Рис. 4. Зависимости M_w/M_n от конверсии для ПС, образующегося при полимеризации в массе, инициированной ДАК (а) и ПСТБ (б). а: $[ДАК]_0 = 10^{-2}$ (1–3) и 10^{-3} (4, 5); $[БТБ]_0 = 10^{-1}$ (1, 2) и 10^{-2} моль/л (3–5); $T = 60$ (1, 4) и 80°C (2, 3, 5); б: $[ДАК]_0 = 10^{-2}$ (1, 3), 0 (2) и 10^{-3} (4); $[ПСТБ]_0 = 10^{-1}$ (1, 2) и 10^{-2} моль/л (3, 4); $T = 80^\circ\text{C}$.

На рис. 5 представлены начальные участки зависимости скорости полимеризации от конверсии, полученные при полимеризации в системах стирол–ДАК–БТБ (а) и стирол–ДАК–ПСТБ (б) при 60°C . Видно, что в обеих системах повышение начальной концентрации ОПЦ-агентов приводит к последовательному снижению скорости полимеризации. При увеличении температуры до 80°C (рис. 6) замедление полимеризации при тех же концентрациях ОПЦ-агентов проявляется слабее.

Таким образом, как и ожидалось, кинетические закономерности полимеризации в обеих системах оказались одинаковыми. Однако видно, что скорость полимеризации в присутствии ПСТБ всегда несколько выше, чем при полимеризации в присутствии БТБ, взятого в тех же концентрациях. Возможную причину этого явления,

как и завышение значения M_n полистирола в данном случае, мы рассмотрим ниже.

Важная особенность полимеризации в обеих системах – медленное (по сравнению с классической радикальной полимеризацией) установление квазистационарного состояния по концентрации макрорадикалов. Иными словами, выход скорости полимеризации на постоянное значение достигается при конверсии мономера 1–2% (рис. 5 и 6).

Медленное установление стационарной скорости полимеризации в системе стирол–ДАК–БТБ не может быть связано с относительно медленной фрагментацией радикального интермедиата Int-1, как это предполагалось, например, для полимеризации *n*-бутилакрилата в присутствии *tert*-бутилдитиобензоата [22]. Действительно, исследование реакционной смеси стирол–ДАК–БТБ при 80°C методом ЭПР показало, что даже при очень высоких концентрациях ДАК и БТБ (~1 моль/л) концентрация радикального интермедиата Int-1 остается за пределами чувствительности метода, т.е. менее 10⁻⁷ моль/л, что указывает на его достаточно высокую реакционную способность.

Концепция “селективности”, подробно изложенная в работах [16, 18, 26], также не позволяет объяснить наблюдаемое явление, поскольку константы скорости присоединения к стиролу бензильного радикала, высвобождающегося после реакции передачи цепи на БТБ, и цианизопропильного радикала, образующегося при распаде ДАК, близки и составляют около 4000 л/моль с [9].

Очевидно, что медленное установление стационарной скорости полимеризации в системе стирол–ДАК–БТБ определяется вовсе не первой стадией (реакция (I)). Заметим, что при использовании ПСТБ скорость полимеризации достигает своего стационарного значения также после конверсии мономера ~1–2% (рис. 6). Полагаем, что подобное поведение обеих систем может быть связано только с относительно медленной фрагментацией второго радикального интермедиата Int-2, образование которого по спектрам ЭПР происходит сразу при нагревании реакционной смеси стирол–ДАК–ПСТБ при 80°C (рис. 7). Аналогичный спектр наблюдается и при нагревании смеси стирол–ДАК–БТБ через некоторое время

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики ПС, полученного при полимеризации в массе при 80°C в присутствии ПСТБ

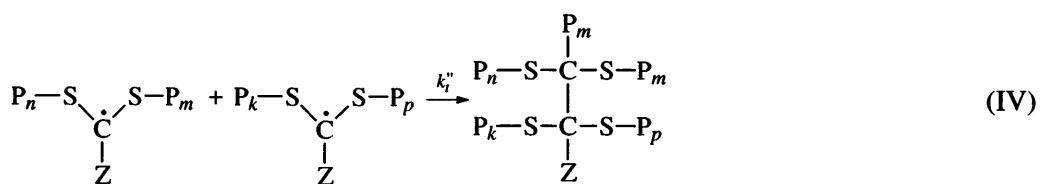
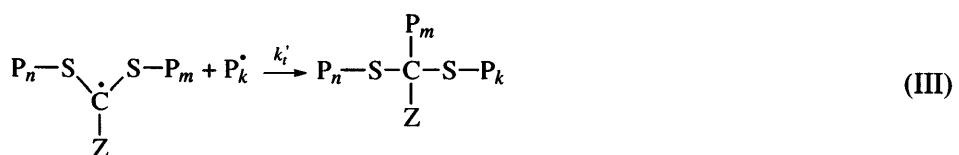
[ДАК] × 10 ³ , моль/л	[ПСТБ] × 10 ² , моль/л	<i>q</i> , %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_n^{\text{теор}} \times 10^{-3}$
1	1	4.8	9.6	6.3
		8.1	14.3	9.3
		13.7	20.9	14.4
		17.7	27.5	18.1
		227	32.0	22.6
		7.4	10.5	7.9
10	1	14.9	15.8	13.0
		31.4	26.7	20.6
		37.2	28.9	24.0
		41.5	36.1	26.6
		16.0	3.4	3.1
		30.0	5.0	4.3
0	10	31.2	5.0	4.4
		38.5	6.0	5.1
		41.3	6.2	5.3
		15.0	3.5	3.0
		25.6	4.4	3.9
		37.4	5.1	4.9
10	10	44.0	5.3	5.2
		46.7	5.7	5.4
		55.0	6.4	6.1

Примечание. Значения $M_n^{\text{теор}}$ рассчитаны по уравнениям (12) или (13).

после начала полимеризации. Спектр ЭПР интермедиата Int-2 был описан ранее в работе [31].

Таким образом, можно полагать, что относительно медленное установление стационарной концентрации макрорадикалов в исследуемых системах отвечает установлению равновесия на второй стадии (реакция (II)).

После установления стационарной скорости следовало ожидать, что скорость ОПЦ-полимеризации не будет отличаться от скорости классической радикальной полимеризации при тех же температуре и концентрации инициатора. Однако, как видно из рис. 5 и 6, она снижается, и, вероятнее всего, причиной этого является протекание реакций перекрестного (реакция (III)) или квадратичного (реакция (IV)) обрыва с участием радикальных интермедиатов Int-2:



Согласно кинетической модели, учитывающей протекание указанных реакций обрыва, стационарная скорость ОПЦ-полимеризации на второй стадии описывается уравнением [26]

$$\left(\frac{R_{p,0}}{R_p}\right)^2 = 1 + 2 \frac{k'_t}{k_t} K_{eq} [\text{ОПЦ}]_0 + \frac{k''_t}{k_t} K_{eq}^2 [\text{ОПЦ}]_0^2, \quad (14)$$

где $R_{p,0}$ и R_p – начальная скорость полимеризации в отсутствие и в присутствии ОПЦ-агента, K_{eq} –

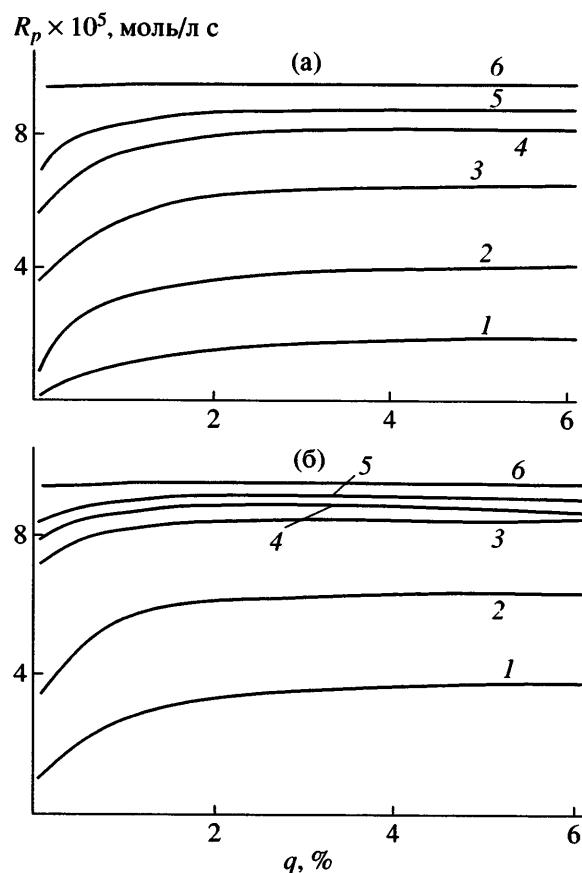


Рис. 5. Зависимости скорости полимеризации стирола в массе, инициированной ДАК в присутствии БТБ (а) и ПСТБ (б) при 60°C от конверсии. $[\text{ДАК}]_0 = 10^{-2}$ моль/л; $[\text{БТБ}]_0 = [\text{ПСТБ}]_0 = 10^{-1}$ (1), 3×10^{-2} (2), 10^{-2} (3), 3×10^{-3} (4), 10^{-3} (5) и 0 моль/л (6).

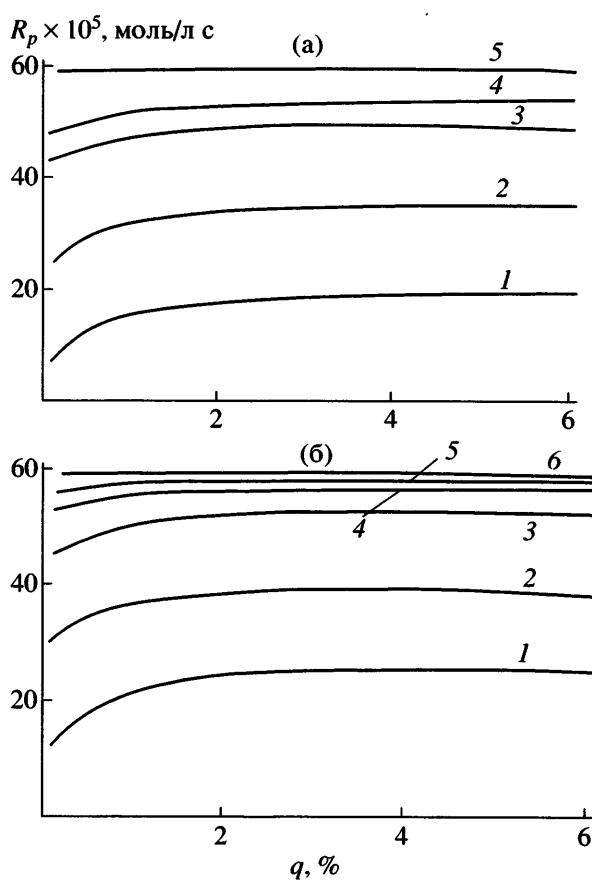


Рис. 6. Зависимости скорости полимеризации стирола в массе, инициированной ДАК, в присутствии БТБ (а) и ПСТБ (б) при 80°C от конверсии. $[\text{ДАК}]_0 = 10^{-2}$ моль/л. а: $[\text{БТБ}]_0 = 10^{-1}$ (1), 3×10^{-2} (2), 10^{-2} (3), 3×10^{-3} (4) и 0 моль/л (5); б: $[\text{ПСТБ}]_0 = 10^{-1}$ (1), 3×10^{-2} (2), 10^{-2} (3), 3×10^{-3} (4), 10^{-3} (5) и 0 моль/л (6).

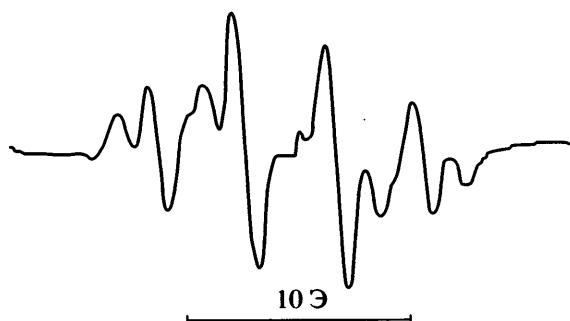


Рис. 7. Спектр ЭПР радикального интермедиата Int-2, образующегося при полимеризации стирола в массе, инициированной ДАК, в присутствии ПСТБ при 80°C. $[ДАК]_0 = 0.1$, $[ПСТБ]_0 = 0.2$ моль/л.

константа равновесия (реакция (II)) $K_{eq} = k'_{ad}/k'_\beta$, k_t – константа скорости квадратичного обрыва макрорадикалов, k'_t и k''_t – константы скорости перекрестного и квадратичного обрыва радикальных интермедиатов соответственно.

Аппроксимация результатов кинетических измерений линейной функцией, т.е. предположение о том, что в системе реализуется лишь один из двух процессов обрыва, не дает надежных результатов. Аппроксимация зависимости $(R_{p,0}/R_p)^2$ полиномом второй степени (т.е. учет возможности одновременного протекания обеих реакций обрыва) оказалась более удачной. Для системы стирол–ДАК–ПСТБ были определены значения коэффициентов уравнения (14) (рис. 8), которые составля-

ют $\frac{2k'_t}{k_t}K = 102 \pm 3$ л/моль и 34.0 ± 0.2 л/моль, $\frac{k''_t}{k_t}K^2 = 776 \pm 27$ л²/моль², 330 ± 2 л²/моль² при 60 и 80°C соответственно.

Высокая формальная точность найденных значений, естественно, не отвечает реальной точности кинетических измерений. Ясно, что при таком методе обработки речь может идти лишь об оценке порядка величины этих коэффициентов и, в конечном счете, констант k'_t перекрестного и k''_t квадратичного обрыва радикальных интермедиатов.

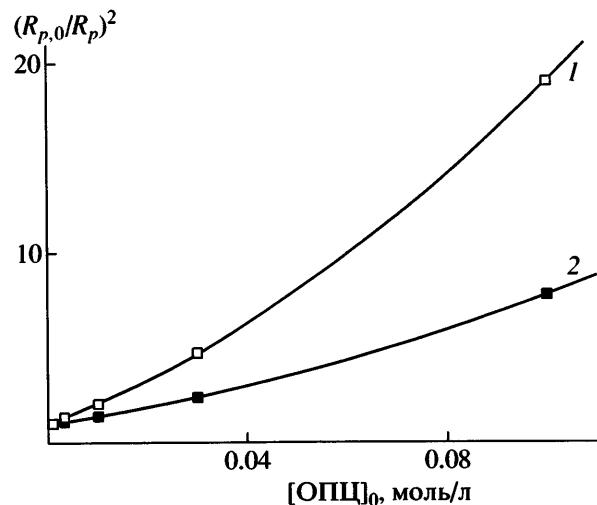


Рис. 8. Зависимость $(R_{p,0}/R_p)^2$ от начальной концентрации ОПЦ-агента (ПСТБ) при 60 (1) и 80°C (2) в координатах уравнения (14).

Отметим, что значение коэффициента $\frac{2k'_t}{k_t}K$,

определенного при 60°C в нашей работе, по порядку величины близко к данным, полученным ранее для систем стирол–ДАК–кумилдитиобензоат $\left(\frac{2k'_t}{k_t}K = 108$ л/моль, 80°C, 300 бар [32] и стирол–ДАК–ПСТБ $\left(\frac{2k'_t}{k_t}K = 54$ л/моль, 60°C [27]).

Поскольку по данным [27] значение $2k'_t/k_t$ при 60°C близко к единице, можно оценить величину k''_t/k_t , которая оказалась равна ~0.07.

С учетом найденных значений коэффициентов уравнение (14) запишется в виде (для 60°C)

$$\left(\frac{R_{p,0}}{R_p}\right)^2 = 1 + 102[ОПЦ]_0 + 776[ОПЦ]_0^2$$

Нетрудно оценить, что при высоких концентрациях ПСТБ ($[ОПЦ] > 0.1$ моль/л) свой вклад в уменьшение скорости полимеризации вносят оба механизма гибели интермедиатов; при более низких концентрациях ПСТБ в системе реализуется в основном реакция перекрестной гибели (реакция (III)). Этот качественный вывод остается справедливым и для полимеризации стирола при 80°C, т.е. практически для всего рабочего интервала температур.

Такой результат представляется естественным, так как с увеличением концентрации ОПЦ-агента концентрация радикальных интермедиатов возрастает и, следовательно, скорость их квадратичного обрыва повышается быстрее, чем скорость перекрестного обрыва.

Аналогичная обработка результатов кинетических исследований полимеризации стирола в присутствии низкомолекулярного ОПЦ-агента БТБ приводит к значениям коэффициентов

$$\frac{2k'_t}{k_t} K = 140 \pm 16, 54 \pm 12 \text{ л/моль, и } \frac{k''_t}{k_t} K^2 = 340 \pm$$

$\pm 150, 350 \pm 113 \text{ л}^2/\text{моль}^2$ при 60 и 80°C соответственно. Учитывая оценочный характер таких расчетов, можно считать, что эти данные, как и следовало ожидать, не расходятся с результатами исследований полимеризации в присутствии полимерного ОПЦ-агента и подтверждают вывод о преимущественном протекании реакции перекрестного обрыва интермедиатов при рабочих температурах и концентрациях ОПЦ-агента.

Полученные результаты позволяют сделать некоторые существенные оценки. Полагая, что значение энергии активации реакций квадратичного обрыва макrorадикалов и перекрестного обрыва радикальных интермедиатов близки, можно считать, что значение коэффициента $2k'_t/k_t$ практически не изменяется при повышении температуры. При этих условиях оценим величину K_{eq} : при 60°C она составляет около 120 л/моль , при 80°C – около 45 л/моль . Понижение величины K_{eq} с ростом температуры хорошо объясняет наблюдавшееся нами (рис. 5 и 6) уменьшение зависимости скорости полимеризации от концентрации ОПЦ-агента (уравнение (14)).

С учетом полученных значений K_{eq} , отношение констант скорости перекрестной k'_t и квадратичной k''_t гибели интермедиата Int-2 равно $k'_t/k''_t = 5 \pm 3$. При этом предполагается, что отношение констант гибели слабо зависит от температуры. Константа скорости квадратичной гибели относительно малоактивных интермедиатов Int-2 заметно ниже константы скорости перекрестной гибели Int-2 при реакции с радикалом роста цепи.

К идею важности процессов обрыва с участием радикальных интермедиатов независимо приво-

дят и отмеченные выше факты некоторого завышения скорости полимеризации в присутствии ПСТБ по сравнению с полимеризацией в присутствии БТБ и завышение найденных значений M_n по отношению к рассчитанным. Оба факта легко объяснялись бы тем, что в случае ПСТБ полимерный ОПЦ-агент наряду с “живыми” цепями содержит ~20–30% “мертвых” цепей (табл. 2). Однако если судить по количеству инициатора, израсходованного к моменту выделения ПСТБ, их число не может превышать 5–10%. Эта разница, по-видимому, и отвечает числу цепей, выбывших из процесса за счет реакций обрыва с участием интермедиатов.

Следует оговориться, что согласие экспериментальных данных с кинетической моделью, учитывающей протекание реакций обрыва с участием радикальных интермедиатов и расчет количественных параметров этих реакций, основанный на данной модели, по-видимому, нельзя считать окончательным аргументом в пользу существования этих реакций; он требует дополнительного подтверждения прямыми экспериментами по исследованию структуры продуктов реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одной из характерных особенностей ОПЦ-полимеризации различных мономеров в присутствии дитиобензоатов является медленное по сравнению с классической радикальной полимеризацией достижение стационарного значения скорости полимеризации. Данные настоящей работы позволяют сделать определенные предположения о механизме этого явления.

Высокое значение константы C_n передачи цепи в системе стирол–ДАК–БТБ определяет очень быстрое образование радикального интермедиата Int-1. Вместе с тем его концентрация в системе достаточно мала ($[Int-1] < 10^{-7} \text{ моль/л}$), и зафиксировать методом ЭПР его не удается. Это означает, что скорость фрагментации интермедиата Int-1 также должна быть велика. В таком случае уже на самых ранних этапах реакции в системе исчезает исходный ОПЦ-агент (БТБ), а следовательно, и радикальный интермедиат Int-1; вместо них появляются полимерный ОПЦ-агент (ПСТБ) и интермедиат Int-2, которые и обеспечивают

псевдоживой механизм роста цепей в ходе полимеризации до предельных конверсий.

Радикальный интермедиат Int-2 в отличие от интермедиата Int-1 существенно устойчивее; его концентрация в системе оказывается заметно выше ($\sim 2 \times 10^{-6}$ моль/л), и он легко фиксируется методом ЭПР уже в первые минуты процесса. Можно предполагать, что именно образование относительно устойчивого интермедиата Int-2 (реакция (II)), и, как следствие, переход части радикалов роста в неактивную форму, является причиной уменьшения скорости полимеризации на ранних конверсиях и относительно медленного установления стационарного значения скорости полимеризации. Сказанное, естественно, относится и к системе, содержащей полимерный ОПЦ-агент (ПСТБ), поскольку после быстрого исчерпания исходного БТБ обе системы становятся кинетически идентичными.

Замедление полимеризации (по сравнению с обычной радикальной полимеризацией) после установления стационарной скорости полимеризации не может быть объяснено медленной фрагментацией интермедиата Int-2. Необходимо допустить, что это связано с заметным вкладом реакций обрыва с участием интермедиата Int-2.

В условиях, обычно используемых для контролируемого синтеза полимеров, преобладающим является перекрестный обрыв интермедиата Int-2 с радикалами роста. Есть некоторые основания предполагать [33], что реакции обрыва с участием интермедиатов не являются тупиковой ветвью процесса, и соответствующие продукты “гибели” могут снова распадаться, продолжая “живой” процесс. Однако прямых доказательств этому пока нет. Существенно, что квадратичный обрыв макрорадикалов в исследуемых процессах важной роли не играет, что и обуславливает эффективный контроль ММ и узкое ММР образующихся полимеров.

В заключение авторы выражают благодарность профессору Bernadette Charleux (Университет Пьера и Марии Кюри, Париж, Франция) за обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hawker C.J., Bosman A.W., Harth E. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 3661.
2. Matyjaszewski K., Xia J. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 2921.
3. Charmot D., Corpart P., Adam H., Zard S.Z., Biadatti T., Bouhadir G. // Macromol. Symp. 2000. V. 150. P. 23.
4. Mayadunne R.T.A., Rizzato E., Chiefari J., Chong J., Chong Y.K., Moad G., Thang S.H. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 21. P. 6977.
5. Ladavière C., Dörr N., Clavierie J.P. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 16. P. 5370.
6. Chiefary J., Chong Y.K., Krstina J., Mayadunne R.T.A., Postma A., Rizzato E., Thang S.H. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 16. P. 5559.
7. Moad G., Chiefari J., Chong Y.K., Krstina J., Mayadunne R.T.A., Postma A., Rizzato E., Thang S.H. // Polym. Int. 2000. V. 49. P. 993.
8. Chiefary J., Mayadunne R.T.A., Moad C.L., Moad G., Rizzato E., Postma A., Skidmore M.A., Thang S.H. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 7. P. 2273.
9. Chong Y.K., Krstina J., Le T.P.T., Moad G., Postma A., Rizzato E., Thang S.H. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 7. P. 2256.
10. Chiefary J., Mayadunne R.T.A., Thang S.H. // Am. Chem. Soc., Symp. Ser. 2000. V. 768. P. 278.
11. Moad G., Mayadunne R.T.A., Rizzato E., Skidmore M.A., Thang S.H. // Am. Chem. Soc., Symp. Ser. 2003. V. 854. P. 520.
12. Chen M., Ghiggino K.P., Mau A.W.H., Rizzato E., Thang S.H., Wilson G.J. // Chem. Commun. 2002. P. 2276.
13. Vana P., Davis T.P., Barner-Kowollik C. // Macromol. Theory Simul. 2002. V. 11. P. 823.
14. Barner-Kowollik C., Coote M.L., Davis T.P., Radom L., Vana P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2003. V. 41. P. 2828.
15. Monteiro M.J., de Brouwer H. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 3. P. 349.
16. Calitz F.M., McLeary J.B., McKenzie J.M., Tonge M.P., Klumperman B., Sanderson R.D. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 26. P. 9687.
17. Kwak Y., Goto A., Tsujii Y., Murata Y., Komatsu K., Fukuda T. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 8. P. 3026.
18. Calitz F.M., Tonge M.P., Sanderson R.D. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 1. P. 5.
19. Barner-Kowollik C., Quinn J.F., Morsley D.R., Davis T.P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2001. V. 39. P. 1353.

20. Barner-Kowollik C., Quinn J.F., Nguyen T.L.U., Heuts J.P.A., Davis T.P. // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 22. P. 7849.
21. Goto A., Sato K., Tsujii Y., Fukuda T., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 3. P. 402.
22. Chernikova E., Morozov A., Leonova E., Garina E., Golubev V., Bui Ch., Charleux B. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 19. P. 6329.
23. Perrier S., Barner-Kowollik C., Quinn J.F., Vana P., Davis T.P. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 22. P. 8300.
24. Morozov A., Leonova E., Golubev V., Chernikova E., Bui C., Charleux B. //www.e-polymers.org / paris. 2004.
25. Drache M., Schmidt-Naake G., Buback M., Vana P. //www.e-polymers.org / paris. 2004.
26. McLeary J.B., Calitz F.M., McKenzie, Tonge M.P., Sanderson R.D., Klumperman B. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 7. P. 2383.
27. Kwak Y., Goto A., Fukuda T. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 4. P. 1219.
28. Feldermann A., Toy A., Davis T., Stenzel M., Barner-Kowollik Ch. // *Polymer*. 2005. V. 46. № 19. P. 8448.
29. Chernikova E., Terpugova P., Bui Ch., Charleux B. // *Polymer*. 2003. V. 44. P. 4401.
30. *Polymer Handbook* / Ed. by Brandrup J., Immergut E.H., Crulue E.A. New York: Wiley, 1999.
31. Hawthorne D.G., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 16. P. 5457.
32. Arita T., Beuermann S., Buback M., Vana P. // *e-Polym.* 2004. 003. 1–14.
33. Chernikova E., Morozov A., Terpugova P., Golubev V., Charleux B., Bui Ch. Proc. Eur. Polym. Congress. Moscow, 2005. Sec. 1. o.1.1.6.

Controlled Radical Polymerization of Styrene Mediated by Dithiobenzoates as Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer Agents

E. V. Chernikova, A. V. Tarasenko, E. S. Garina, and V. B. Golubev

*Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia
e-mail: chernikova_elena@mail.ru*

Abstract—The radical polymerization of styrene at 60 and 80°C mediated by benzyl dithiobenzoate and poly(styrene dithiobenzoate) as reversible addition-fragmentation chain-transfer agents has been studied. It has been shown that both agents are characterized by high chain-transfer constants and provide control over molecular-mass characteristics of polymerization products. The number-average molecular mass of polystyrene linearly grows with conversion, and the polymers are characterized by low values of polydispersity indexes. It has been demonstrated that the rate of polymerization significantly decreases with an increase in the concentration of reversible addition-fragmentation chain-transfer agents. This effect is typical of styrene polymerization mediated by dithiobenzoates. The possible reasons for this phenomenon are discussed.