

УДК 541.64:547(538.141+39)

## СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННО ОДНОРОДНЫХ ГРАДИЕНТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С МЕТИЛАКРИЛАТОМ С ПОМОЩЬЮ “КВАЗИЖИВОЙ” РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ<sup>1</sup>

© 1997 г. М. Ю. Заремский, А. А. Лузин, Е. С. Гарина, В. Б. Голубев, М. Б. Лачинов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет  
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 18.02.97 г.  
Принята в печать 26.03.97 г.

Методами калориметрии, ГПХ, УФ-спектроскопии, турбидиметрического титрования и фракционирования по составу показана возможность получения композиционно однородных градиентных сополимеров стирола с метилакрилатом при “квазиживой” радикальной сополимеризации в массе при 120°C в присутствии инифертара O,O'-дизопропилксантогендисульфида. Начиная с ~20%-ной конверсии, сополимеризация протекает в стационарном режиме.  $\bar{M}_n$  сополимера линейно возрастает с конверсией. Концентрация растущих цепей на стационарном участке не изменяется, а доля звеньев стирола в них монотонно снижается, что приводит к формированию градиентного сополимера. Конечный продукт имеет существенно более узкое распределение по составу, чем сополимер, полученный при инициировании реакции пероксидом бензоила.

Ионная полимеризация по механизму “живых” цепей служит как известно основным способом контролируемого синтеза блок-сополимеров, привитых и градиентных сополимеров, а также монодисперсных гомополимеров. Применение для этой цели обычно радикальной полимеризации ограничено бимолекулярным обрывом растущих цепей. Использование нетрадиционных инициаторов радикальной полимеризации – инифертаров позволяет в определенной мере снять это ограничение и осуществить контролируемый синтез как гомополимеров, так и блок-сополимеров [1–4]. Это оказывается возможным благодаря тому, что обрыв инициированных инифертаром цепей в идеальном случае происходит только на радикалах инифертара, а сама реакция обрыва становится обратимой. Образование каждой макромолекулы происходит путем присоединения мономерных звеньев к макrorадикалу в промежутках между многократно повторяющимися актами его реинициирования и обрыва. Иными словами, в ходе процесса каждая растущая материальная цепь многократно переходит из неактивного в активное состояние, что и обуславливает применение к этому процессу термина “квазиживая” или “псевдоживая” радикальная полимеризация.

Возможность синтеза композиционно однородных градиентных сополимеров методами радикальной полимеризации была теоретически предсказа-

на в работах [5–7]. Критериями получения таких сополимеров являются различие в активности мономеров ( $r_1 \gg r_2$ ), т.е. преимущественный расход одного из компонентов; рост цепи по “псевдоживому” механизму и короткий (в сравнении с общей продолжительностью процесса) период полураспада инифертара. При выполнении этих условий состав каждой растущей макромолекулы должен меняться в соответствии с изменением состава мономерной смеси в ходе сополимеризации, а конечный продукт реакции будет представлять собой набор макромолекул одинакового состава, в которых распределение звеньев изменяется от начала к концу цепи.

Некоторые экспериментальные данные, свидетельствующие о возможности получения однородных градиентных сополимеров при сополимеризации в присутствии инифертаров, были получены в работах [6, 8–12].

Первые исследования механизма сополимеризации с участием инифертаров были осуществлены Otsu еще в 1985 г. [13].

Недавние исследования системы стирол–акрилонитрил [14, 15] позволили установить “псевдоживой” механизм радикальной сополимеризации с участием инифертаров. Однако детальные исследования механизма таких процессов в совокупности с изучением свойств полученных сополимеров нам не известны.

В настоящей работе предпринята попытка исследовать возможность получения композиционно однородных градиентных сополимеров стирола и

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33860a).

метилакрилата методом "псевдоживой" сополимеризации в присутствии  $O_2O'$ -дизопропилкантоген-дисульфида (КДС) как инициатора. Выбор системы обусловлен следующими обстоятельствами. Во-первых, реакционная способность этих мономеров существенно различается:  $r_1 = 0.82$ ,  $r_2 = 0.244$  [16] (здесь и далее индекс 1 относится к стиролу, индекс 2 – к метилакрилату). Во-вторых, благодаря разной химической природе мономеров легко осуществим анализ композиционной неоднородности сополимера. В-третьих, известно, что гомополимеризация как стирола, так и метилакрилата, инициированная КДС, протекает по "псевдоживому" механизму [17, 18].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

КДС синтезировали по реакции изопропилата калия с сероуглеродом с последующим окислением полученной соли нитритом натрия [19, 20] и перекристаллизовывали из спирта. Стирол и метилакрилат очищали по стандартной методике.

Перед проведением сополимеризации образцы вакуумировали до остаточного давления  $5 \times 10^{-3}$  мм рт. ст. Сополимеризацию осуществляли в массе при мольном соотношении стирол : метилакрилат-1 : 4 и температуре 100–140°С.

Кинетику сополимеризации регистрировали по скорости тепловыделения в изотермических условиях на дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-1А. В качестве приближения при расчетах величину теплового эффекта сополимеризации полагали равной 76 кДж/моль и не меняющейся по ходу реакции, так как тепловые эффекты гомополимеризации стирола и метилакрилата близки (70 и 78 кДж/моль соответственно). Рассчитанные значения конверсии хорошо согласуются с измеренными гравиметрически.

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров определяли методом ГПХ на жидкостном хроматографе GPC-2 "Waters" с рефрактометрическим детектором, тремя колонками, наполненными ультрастирогелем с размером пор  $10^4$ ,  $10^5$  и  $10^6$  Å, в ТГФ при 30°С. Пересчет значений  $\bar{M}_n$ , полученных по ПС-стандартам, на истинные значения для сополимера проводили по универсальному калибровочному методу, используя следующие значения параметров уравнения Марка–Куна–Хаувинка:  $k_1 = 1.6 \times 10^{-4}$  дл/г,  $\alpha_1 = 0.706$  (полистирол) [21],  $k_2 = 3.37 \times 10^{-5}$  дл/г,  $\alpha_2 = 0.779$  (сополимер) [22].

Состав сополимеров определяли методом УФ-спектроскопии на спектрофотометре "Spectord M-20" при значении коэффициента экстинкции звеньев стирола 2.16 л/г см при длине волны  $\lambda = 259.2$  нм.

Таблица 1. Зависимость конверсии расслоения  $q^*$  сополимеризационной системы от условий реакции

Инициатор	[I] × 10 <sup>2</sup> , моль/л	T, °С	$q^*, \%$
КДС	3	100	71
	3	120	80
	3	140	91
Пероксид бензола	1	100	40

Примечание. Мольная доля стирола в исходной мономерной смеси  $f_1 = 0.2$ .

Таблица 2. Зависимость удельной оптической плотности  $D$  сополимеров от условий сополимеризации

Инициатор	T, °С	[I] × 10 <sup>2</sup> , моль/л	Конверсия, %	$D, \text{мм}^{-1}$
КДС	140	2.7	93	0.4
		0.24	88	0.4
		0.024	90	0.8
Пероксид бензоила	100	1.0	17	0.27
			93	∞

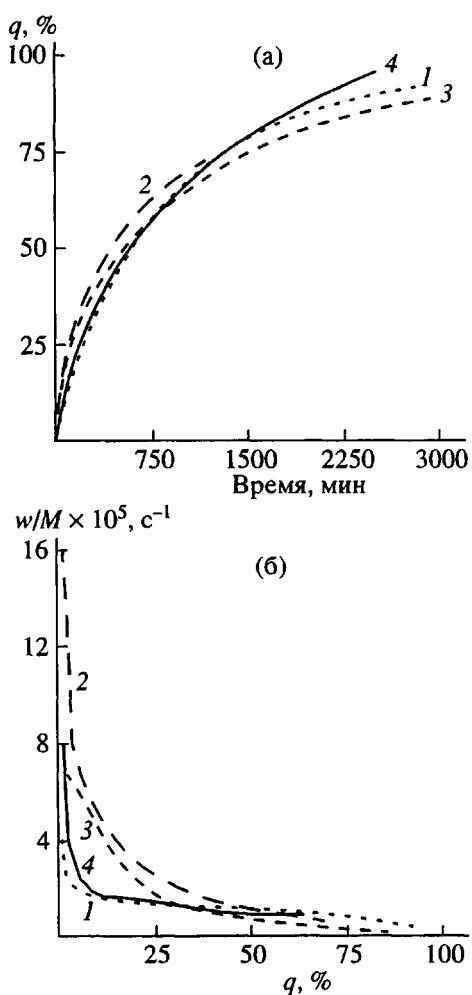
Турбидиметрическое титрование осуществляли в системе хлороформ (растворитель)–циклогексан (осадитель) при концентрации сополимера 1.5 г/л. Оптическую плотность регистрировали при  $\lambda = 600$  нм.

Фракционирование сополимеров по составу проводили в той же системе при концентрации сополимера 30 г/л путем дробного осаждения по методике [23].

Пленки из сополимеров толщиной ~100 мкм готовили поливом из раствора в хлороформе. Оптическую плотность пленок регистрировали при  $\lambda = 600$  нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакционные смеси стирола с избытком метилакрилата расслаиваются при сополимеризации в присутствии традиционных инициаторов из-за композиционной неоднородности получаемых продуктов. Проведенное нами исследование показало, что расслоение, фиксируемое визуально, наступает при степени превращения около 40%, а при глубоких степенях превращения сополимеры представляют собой практически непрозрачные продукты молочно-белого цвета. При сополимеризации, инициированной КДС, расслоение происходит лишь при 70–90% превращения (табл. 1), причем образцы сополимеров на предельных степенях превращения лишь незначительно опалесцируют. Оптическая плотность пленок сополимера, полученного с КДС на глубоких конверсиях,

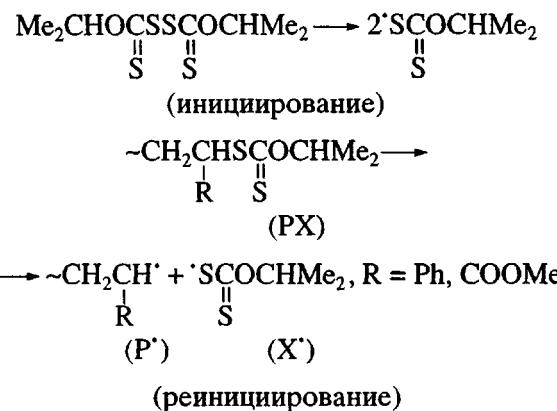


**Рис. 1.** Интегральные (а) и дифференциальные (б) кинетические кривые сополимеризации в системе стирол–метилакрилат–КДС. [КДС] = 0 (1),  $2.4 \times 10^{-4}$  (2),  $2.4 \times 10^{-3}$  (3) и  $2.7 \times 10^{-2}$  моль/л (4);  $T = 120^\circ\text{C}$ .

приближается к оптической плотности однородного сополимера, полученного с пероксидом бензоила на начальных конверсиях (табл. 2). Таким образом, визуально сополимер, синтезированный с инифильтером, оказывается более однородным,

чем полученный с обычным инициатором. При этом однородность продуктов, как видно из табл. 1 и 2, зависит от условий проведения инифертной сополимеризации.

На рис. 1 приведены кинетические кривые сополимеризации в системе стирол-метилакрилат для широкого интервала концентраций КДС. На этих кривых ясно видны два участка. Вначале, в течение ~2 ч, скорость реакции уменьшается, а затем, при степени превращения около 20%, становится постоянной, и сополимеризация протекает в стационарном режиме вплоть до достижения предельной конверсии. На первом участке скорость сополимеризации зависит от концентрации КДС, причем она уменьшается по мере увеличения исходной концентрации инифтера. Причина снижения скорости по ходу процесса, по-видимому, обусловлена тем, что скорость реиницирования в указанной системе ниже скорости иницирования. Это естественно связать с разными энергиями диссоциации связи S-S в исходном инифтере и связи C-S в концевой группе сополимера:



На втором участке вне зависимости от начальных условий приведенные скорости  $w/[M]$  выравниваются и практически не отличаются от скорости фоновой сополимеризации в отсутствие инициатора. Близкий к нулевому порядок  $w/[M]$  по инифертегу на стационарном участке наблюдали и ранее для гомополимеризации, инициированной термораспадом инифертегов [4, 24, 25].

**Таблица 3. Молекулярно-массовые характеристики сополимеров**

Инициатор	$[I] \times 10^2$ , моль/л	$T, ^\circ\text{C}$	Конверсия, %	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
КДС	1.0	120	4.6	6.01	24.5	4.1
			7.9	12.6	41.2	3.3
			14.2	14.1	62.1	4.4
			28.2	22.2	129	5.8
			64.2	46.8	200	4.3
			95	74.2	259	3.5
Пероксид бензола	4.0	100	97	16.2	150	9.2
—	—	140	91	45.2	625	14.0

Таким образом, наличие области стационарности на кинетических кривых при 120°C позволяет сделать предположение о реализации кинетически контролируемой полимеризации в широком интервале степеней превращения.

Следует отметить, что с увеличением температуры до 140°C абсолютное значение скорости сополимеризации возрастает, однако  $w/[M]$  снижается по ходу реакции во всем интервале степеней превращения.

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров, выделенных в ходе сополимеризации при 120°C, представлены в табл. 3 и на рис. 2. С повышением степени превращения унимодальные хроматограммы последовательно сдвигаются в область высоких ММ. Характерно, что при этом  $\bar{M}_n$  увеличивается по линейному закону вплоть до глубоких степеней превращения. Это означает, что в условиях сополимеризации под действием КДС практически все цепи, независимо от природы концевого звена, остаются способными к реинициированию и дальнейшему росту.

Строго говоря, в данной системе с увеличением степени превращения положение пика на хроматограммах может меняться не только из-за повышения ММ, но и вследствие изменения состава сополимера. Однако, как было показано в работе [22], гидродинамические параметры сополимера стирол-метилакрилат в ТГФ практически не зависят от состава и определяются только ММ.

Сополимеры, выделенные в ходе сополимеризации при 120°C, характеризуются более высокими значениями коэффициента полидисперсности  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ , чем можно было ожидать, учитывая "псевдоживой" механизм процесса. Это может быть связано как с медленным инициированием сополимеризации радикалами  $X^-$ , так и с образованием "мертвых" макромолекул за счет фонового инициирования. Тем не менее в целом ММР конечных продуктов сополимеризации, имеющих близкие  $\bar{M}_w$ , оказывается менее широким, чем у сополимеров, полученных в присутствии пероксида бензоила или при фоновом инициировании (табл. 3).

Важно отметить, что несмотря на указанные ограничения, концентрация растущих цепей на стационарном участке практически не изменяется и совпадает с исходной концентрацией КДС. При этом доля звеньев стирола в сополимере  $F_1$  монотонно изменяется с 0.366 до 0.221 при увеличении выхода полимера с 14.2 до 95% (табл. 4). Это означает, что состав практически всех цепей изменяется сходным образом по мере их удлинения. Итак, в результате сополимеризации образуется градиентный сополимер, т.е. такой, состав индивидуальных макромолекул которого меняется по направлению от начала цепи к концу.

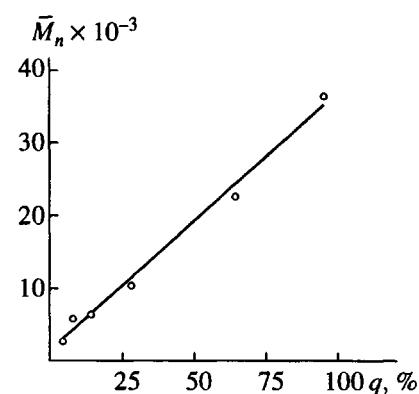


Рис. 2. Зависимость среднечисленной молекулярной массы сополимера от конверсии  $q$ .  $[КДС] = 1.0 \times 10^{-2}$  моль/л;  $T = 120^\circ\text{C}$ .

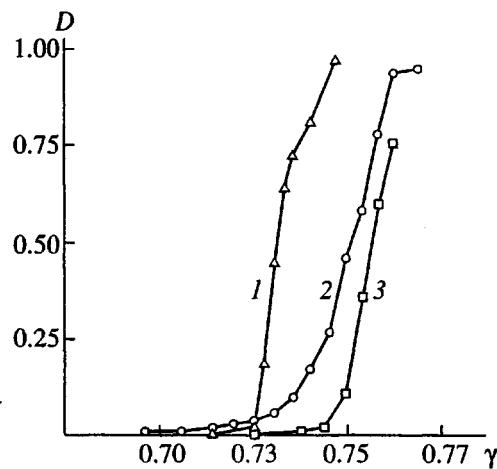


Рис. 3. Кривые турбидиметрического титрования сополимеров в координатах оптическая плотность  $D$  – объемная доля осадителя  $\gamma$ .  $F_1 = 0.2$ . 1 –  $1 \times 10^{-2}$  моль/л пероксида бензоила, конверсия 18%,  $T = 80^\circ\text{C}$ ; 2 –  $1 \times 10^{-2}$  моль/л пероксида бензоила, конверсия 93%,  $T = 100^\circ\text{C}$ ; 3 –  $2.4 \times 10^{-3}$  моль/л КДС, конверсия 88%,  $T = 140^\circ\text{C}$ .

Естественно было ожидать, что сополимер, полученный на глубоких конверсиях в присутствии КДС ("инифертерный"), будет обладать более узким распределением макромолекул по составу в сравнении с "классическим" (полученным

Таблица 4. Изменение концентрации  $N$  и состава растущих цепей в ходе сополимеризации ( $120^\circ\text{C}$ ,  $[КДС] = 1.0 \times 10^{-2}$  моль/л,  $f_1 = 0.2$ )

Время, ч	Конверсия, %	$N \times 10^2$ , моль/л	$F_1$
0.85	7.9	0.53	0.38
2	14.2	0.85	0.366
6	28.2	1.1	0.358
23	64.2	1.2	0.259
55	95	1.1	0.221

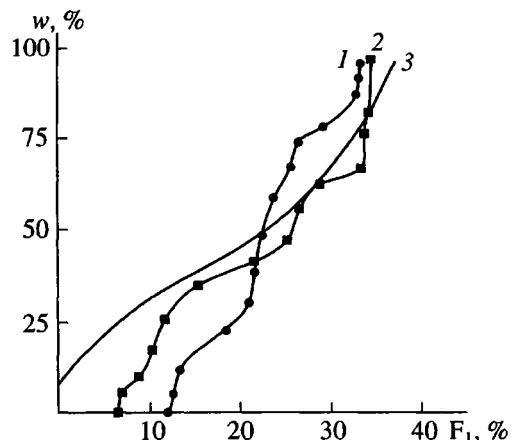


Рис. 4. Интегральные кривые композиционного распределения "инифертерного" (1) и "классического" (2) сополимеров, а также теоретическая кривая распределения (3), рассчитанная в рамках концевой модели роста цепи.

в присутствии пероксида бензоила) сополимером. Последний, согласно концевой модели сополимеризации, должен иметь на глубоких конверсиях полный набор молекул с содержанием стирола от 0.5 до 38%.

Таблица 5. Результаты фракционирования сополимеров

$\gamma$	$\alpha^*, \%$	$F_1, \%$	$\gamma$	$\alpha^*, \%$	$F_1, \%$
"классический" сополимер			"инифертерный" сополимер		
0.698	2.3	—	0.750	4.2	—
0.712	5.5	7.0	0.756	5.0	13.4
0.723	7.5	10.2	0.763	6.7	12.7
0.732	4.2	8.9	0.769	11.0	18.4
0.739	8.3	11.7	0.771	7.7	20.9
0.746	9.2	15.3	0.774	8.1	21.5
0.753	6.6	21.5	0.776	10.0	22.3
0.758	5.7	25.1	0.778	10.2	23.6
0.761	2.9	26.5	0.783	6.8	26.5
0.765	6.0	26.5	0.786	7.0	32.7
0.770	6.6	28.8	0.790	4.0	33.2
0.773	5.9	34.1	0.793	4.5	33.0
0.777	4.4	33.3	0.797	4.0	29.2
0.782	4.4	33.7	0.804	2.1	29.2
0.787	5.0	33.7	0.821	3.9	25.5
0.792	2.5	34.4	0.835	4.7	25.5
0.798	3.4	34.4			
0.808	2.4	34.5			
0.822	3.6	34.5			
0.841	1.6	34.5			
0.878	2.0	34.5			

Примечание. "Классический" сополимер получен при концентрации пероксида бензоила  $4 \times 10^{-2}$  моль/л, 100°C, конверсия 97%,  $F_1 = 21.6\%$ , "инифертерный" — при  $[КДС] = 1 \times 10^{-2}$  моль/л, 120°C, конверсия 95%,  $F_1 = 22.1\%$ .

\* $\alpha$  — массовая доля полимера.

Для изучения композиционной неоднородности сополимеров были выбраны методы турбидиметрического титрования и препаративного фракционирования в системе хлороформ-циклогексан [23]. В качестве объектов сравнения были взяты сополимеры, полученные в присутствии КДС и пероксидом бензоила на предельных конверсиях, а также однородный сополимер, полученный с пероксидом бензоила на начальных конверсиях. Состав образцов во всех трех случаях был одинаков ( $F_1 = 0.2$ ), а средние ММ близки ( $\sim 10^5$ ).

Кривые турбидиметрического титрования, ширина которых определяется композиционным распределением, представлены на рис. 3. Видно, что сополимер, синтезированный с пероксидом бензоила на начальных конверсиях, имеет самую узкую область титрования. Для аналогичного образца, полученного при глубоких конверсиях, она значительно шире и имеет длинный "хвост" в области малых долей осадителя. "Инифертерный" сополимер, выделенный на глубоких конверсиях, характеризуется узкой областью титрования, следовательно, он в сравнении с "классическим" является существенно более композиционно однородным.

Поскольку турбидиметрическое титрование не может дать количественную информацию о степени композиционной неоднородности, такая информация была получена препаративным фракционированием по составу в той же системе (табл. 5). Полученные интегральные кривые распределения приведены на рис. 4. Вид кривой для распределения "классического" сополимера, полученного на глубоких конверсиях, подтверждает его композиционную неоднородность. Распределение характеризуется неявно выраженной бимодальностью с максимумами при  $F_1 = 0.35$  и  $F_1 = 0.1$ , отвечающими макромолекулам, формирующими соответственно на начальных и на глубоких степенях превращения. За исключением области малых  $F_1$ , отвечающей глубоким конверсиям, экспериментальная кривая распределения достаточно хорошо соответствует теоретической, рассчитанной в предположении, что концевая модель роста цепи справедлива во всей области степеней превращения. "Инифертерный" сополимер имеет более узкое распределение по составу с максимумом в интервале  $F_1 = 0.2-0.25$ . Дисперсия композиционного распределения фракций составляет 0.0035 для "инифертерного" образца и 0.010 для "классического". Таким образом, полученные результаты фракционирования подтверждают "псевдоживой" механизм сополимеризации стирола с метилакрилатом в присутствии КДС, предполагающий образование композиционно однородных продуктов.

Вместе с тем наличие у "инифертерного" сополимера небольших "хвостов" распределения при высоких и низких  $F_1$  не позволяет говорить о строго "псевдоживом" механизме сополимеризации и

подтверждает высказанное выше предположение о наличии в системе незначительной доли "мертвого" сополимера. При повышении температуры сополимеризации доля "мертвых" макромолекул в сополимере становится более ощущимой, о чем свидетельствует более высокий коэффициент полидисперсности полученных продуктов.

Совокупность экспериментальных результатов позволяет утверждать, что сополимеризация в системе стирол–метилакрилат в присутствии инициатора КДС происходит по "псевдоживому" механизму. Это дает уникальную для радикальных процессов возможность контролировать как макромолекулярно-массовые, так и композиционные характеристики продуктов и позволяет получать градиентные сополимеры, отличающиеся по своим свойствам от обычных статистических сополимеров.

В заключение авторы благодарят В.А. Кабанова за обсуждение работы и ценные замечания, учтенные при написании статьи.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кучанов С.И. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 1345.
2. Greszta D., Mardare D., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 3. P. 638.
3. Otsu T., Matsunaga T., Kuriyama A., Yoshioka M. // Eur. Polym. J. 1989. V. 25. № 7/8. P. 643.
4. Braun D. // Angew. Makromol. Chem. 1994. B. 223. S. 69.
5. Кучанов С.И. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 2. С. 199.
6. Кучанов С.И., Оленин А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 8. С. 563.
7. Смирнов Б.Р. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 583.
8. Заремский М.Ю., Мельников С.М., Юдаков Е.Н., Гарина Е.С., Оленин А.В., Лачинов М.Б. // Химия. М.: МГУ, 1994. С. 147.
9. Zaremsky M.U., Olenin A.V., Udakov E.N., Garina E.S., Lachinov M.B. // Abstrs. 35th IUPAC Intern. Symp. on Macromolecules. Akron, 1994. P. 202.
10. Bon S.A.F., Bergman F.A.C., Chambard G., Bosveld M., Lengowski P.E., Snellen E.H.H., Span P., Gottgens C.M., Cameron N.R., Klumperman B., German A.L. // Prepr. 2nd IUPAC Intern. Symp. on Free Radical Polymerization: Kinetics and Mechanism. Santa Margherita Ligure, Italy, 1996. P. 225.
11. Matyjaszewski K. // Prepr. 2nd IUPAC Intern. Symp. on Free Radical Polymerization: Kinetics and Mechanism. Santa Margherita Ligure, Italy, 1996. P. 22.
12. Chem. Brit. 1996. V. 32. № 7. P. 20.
13. Otsu T., Kuriyama A. // Polym. J. 1985. V. 17. № 1. P. 97.
14. Заремский М.Ю., Ляхов А.А., Гарина Е.С., Лачинов М.Б. // Докл. РАН. 1996. Т. 347. № 6. С. 766.
15. Fukuda T., Terauchi T., Goto A., Tsujii Y., Miyamoto T. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 8. P. 3050.
16. Polymer Handbook / Ed. by Brandrup J., Immergut E.H. New York; London; Sydney: Wiley, 1974.
17. Niwa M., Matsumoto T., Izumi H. // J. Macromol. Sci., Chem. 1987. V. 24. № 5. P. 567.
18. Niwa M., Sako Y., Shimizu M. // J. Macromol. Sci., Chem. 1987. V. 24. № 11. P. 1315.
19. Журавлев С.В. // Журн. прикл. химии. 1948. Т. 21. С. 300.
20. Willet J., Whitemore F. // Ind. Eng. Chem. Analyt. Edition. 1935. V. 7. P. 129.
21. Billiani J., Amtman I., Mayr T., Lederer K. // J. Liq. Chromatogr. 1990. V. 13. № 15. P. 2973.
22. Teramachi S., Hasegawa A., Akatsuka M., Yamashita A. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 6. P. 1206.
23. Teramachi S., Hasegawa A., Hasegawa S., Ishibe T. // Polym. J. 1981. V. 13. № 4. P. 319.
24. Ван Ч.Т.Т. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1993.
25. Бениска И. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 8. С. 1790.

### Synthesis of Compositionally Homogeneous Gradient Copolymers of Styrene with Methyl Acrylate by "Quasi-Living" Radical Polymerization

M. Yu. Zaremskii, A. A. Luzin, E. S. Garina, V. B. Golubev, and M. B. Lachinov

Department of Chemistry, Moscow State University,

Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia

The possibility of obtaining compositionally homogeneous gradient copolymers of styrene with methyl acrylate by "quasi-living" radical copolymerization in bulk at 120°C in the presence of the initiator O,O'-diisopropylxanthogen disulfide was established using calorimetry, gel permeation chromatography, turbidimetric titration, and fractionation by composition. Beginning from ~20% conversion, the copolymerization occurs in the steady-state regime. The  $\bar{M}_n$  of the copolymer increases linearly as conversion increases. The concentration of growing chains in the steady-state region does not change, and their fraction of styrene units decreases monotonically, which results in the formation of a gradient copolymer. The final product has a substantially narrower composition distribution as compared to the copolymer obtained when the reaction is initiated by benzoyl peroxide.