

УДК 541.64:541.952:547.538.141

КОНТРОЛИРУЕМАЯ РАДИКАЛЬНАЯ АЗЕОТРОПНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И *n*-БУТИЛАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ *трем*-БУТИЛДИТИОБЕНЗОАТА¹

© 2007 г. Е. В. Черникова, А. В. Морозов, М. Б. Казиев, Е. С. Гарина, В. Б. Голубев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 26.09.2006 г.
Принята в печать 26.01.2007 г.

Изучена радикальная азеотропная сополимеризация стирола и *n*-бутилакрилата в массе при 90°C в присутствии *трем*-бутилдитиобензоата и сополи(стирол-*n*-бутилакрилат)дитиобензоата в качестве агентов обратимой передачи цепи. Показано, что низкомолекулярный и высокомолекулярные агенты обратимой передачи цепи позволяют эффективно контролировать молекулярно-массовые характеристики сополимеров. Для всех исследованных систем молекулярная масса линейно растет с конверсией; образующиеся сополимеры характеризуются низкими значениями коэффициентов полидисперсности. При использовании в качестве полимерных агентов обратимой передачи цепи полистиролдитиобензоата и полибутилакрилатдитиобензоата в азеотропной сополимеризации стирола с *n*-бутилакрилатом были получены дилок-сополимеры с контролируемой длиной блоков. Методом ЭПР установлено, что при азеотропной сополимеризации стирола и *n*-бутилакрилата в присутствии *трем*-бутилдитиобензоата и сополимерного агента обратимой передачи цепи образуются радикальные интермедиаты; изучена кинетика их образования. Обнаружено, что скорость азеотропной сополимеризации в присутствии низко- и высокомолекулярного агентов обратимой передачи цепи понижается при увеличении их концентрации. Предложено объяснение наблюдаемых закономерностей.

ВВЕДЕНИЕ

Решение проблемы эффективного контроля молекулярно-массовых характеристик полимеров в радикальной полимеризации – одна из важнейших задач химии полимеризационных процессов. Наиболее перспективным способом ее решения в настоящее время является реализация процессов в режиме псевдоживой полимеризации. В данном случае создаются условия, при которых необратимый процесс гибели радикалов роста заменяется обратимыми реакциями обрыва или передачи цепи, и полимерная цепь растет на протяжении всего времени проведения полимеризации. В настоящее время разработаны различные способы осуществления этих процессов. При гомополимеризации указанными методами

удается получать полимеры с заданной ММ и узким ММР; при сополимеризации к этому добавляется возможность управления строением макромолекул, т.е. получение композиционно однородных сополимеров с различной структурой, в том числе – блок-сополимеров и градиентных сополимеров [1].

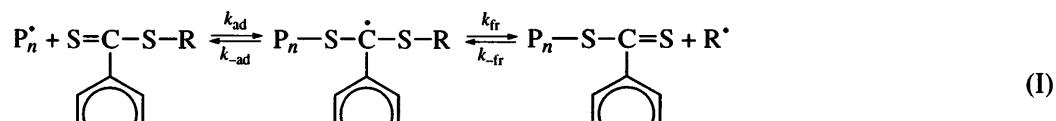
Одним из новых методов контролируемой радикальной полимеризации является радикальная полимеризация в присутствии агентов обратимой передачи цепи (ОПЦ) [2]. Механизм ОПЦ-гомополимеризации был подробно рассмотрен в работе [3]. В настоящее время в литературе описано много примеров использования ОПЦ-гомополимеризации для контролируемого синтеза полимеров и установлены его основные кинетические закономерности. При этом теоретическое осмысление механизма ОПЦ-полимеризации заметно отстает от разработки методов и анализа условий ее практического осуществления. Следует отме-

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

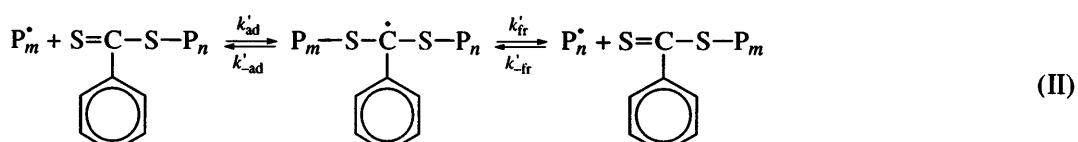
E-mail: chernikova_elena@mail.ru (Черникова Елена Вячеславовна).

тить, что кинетический анализ общей схемы ОПЦ-гомополимеризации очень сложен. Если в обычной радикальной гомополимеризации кинетическая схема включает не более семи элементарных реакций, то в присутствии агентов обратимой передачи цепи количество элементарных реакций – свыше 30.

Подбор оптимальных ОПЦ-агентов и условий проведения процесса остается во многом чисто эмпирическим, поскольку полной картины механизма процесса и надежных количественных данных о значениях кинетических констант элементарных реакций и констант равновесия (реакции (I) и (II)) до настоящего времени очень мало.



Int-1



Int-2

Отметим, что применительно к процессам бинарной ОПЦ-сополимеризации в элементарных реакциях обратимой передачи цепи участвуют макрорадикалы, содержащие концевые звенья мономеров обоих типов. Таким образом, количество элементарных реакций возрастает по меньшей мере в 3 раза. Если учесть тот факт, что скорости присоединения макрорадикала к ОПЦ-агенту и фрагментации образующегося интермедиата могут сильно различаться для разных мономеров, становится ясным, что механизм и кинетическое описание ОПЦ-сополимеризации заметно усложнится по сравнению с ОПЦ-гомополимеризацией.

Механизм ОПЦ-сополимеризации в литературе практически не описан. В работе [4] была изучена сополимеризация различных мономерных пар (метилметакрилат–стирол, метилакрилат–стирол и метилметакрилат–*n*-бутилакрилат) на начальных конверсиях в присутствии кумилдитиобензоата. Авторы проанализировали состав образующихся сополимеров, определили константы сополимеризации и смоделировали изменение состава сополимера при изменении концентрации ОПЦ-агента. Оказалось, что в исследованных системах мольная доля более активного мономера в сополимере несколько выше по срав-

нению с сополимером, полученным в отсутствие ОПЦ-агента. На основании результатов моделирования авторы предположили, что концентрация макрорадикалов и состав сополимера может меняться при введении ОПЦ-агента за счет появления в системе дополнительных реакций, связанных с образованием интермедиата. Важно отметить, что эти выводы касаются главным образом образования интермедиата Int-1 (реакция (I)), в то время как образование интермедиата Int-2 (реакция (II)) заметно не влияет на состав сополимера. До сих пор ни для одного из указанных выше мономеров не удалось прямо наблюдать образования интермедиата Int-1 при полимеризации в присутствии кумилдитиобензоата, хотя из результатов квантово-химических расчетов следует, что он более стабилен, чем интермедиат Int-2 [5].

Простейший и поэтому наиболее удобной моделью для начала исследования кинетики и механизма ОПЦ-сополимеризации являются системы, имеющие азеотропный состав, поскольку именно в таких условиях можно наиболее точно оценить влияние ОПЦ-агента на процесс сополимеризации.

Настоящая работа посвящена изучению азеотропной сополимеризации стирола и *n*-бутилак-

рилата в присутствии *трет*-бутилдитиобензоата. Гомополимеризация обоих мономеров с участием данного ОПЦ-агента, как и классическая радикальная сополимеризация этой сомономерной пары, подробно описаны в литературе [6–11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол и *n*-бутилакрилат (БА) перед использованием перегоняли в вакууме. ДАК перекристаллизовывали из метанола. *трет*-Бутилдитиобензоат (ТБТБ) получали согласно методике [6].

Для синтеза поли(стирол–БА)дитиобензоата (ПАТБ) готовили раствор ДАК (10^{-2} моль/л) и ТБТБ (10^{-1} моль/л) в 20 мл смеси свежеперегнанных мономеров – стирола и БА (мольное соотношение 87 : 13). Реакционную смесь заливали в ампулу, дегазировали путем замораживания–размораживания смеси до остаточного давления $\sim 5 \times 10^{-3}$ мм рт. ст. и ампулу отпивали. Образец помещали в термостат при 90°C, полимеризацию проводили в течение 2.5 ч. Затем ампулу вынимали из термостата, быстро охлаждали в жидким азоте, вскрывали и высаждали при перемешивании в 15-кратный избыток метанола. Полученный полимер отфильтровывали, промывали холодным метанолом и сушили в вакууме. По данным ГПХ значения $M_n = 1750$, $M_w/M_n = 1.17$.

Синтез полистиролдитиобензоата (ПСТБ) осуществляли следующим образом: готовили раствор ДАК (10^{-2} моль/л) и ТБТБ (10^{-1} моль/л) в 20 мл свежеперегнанного стирола. Смесь заливали в ампулу, дегазировали и ампулу отпивали. Полимеризацию проводили при 80°C в течение 2 ч. Выделение полимера проводили, как описано выше. $M_n = 1500$, $M_w/M_n = 1.18$ (ГПХ).

Для синтеза поли(*n*-бутилакрилат)дитиобензоата (ПБАТБ) в ампуле готовили раствор ДАК (10^{-3} моль/л) и ТБТБ (10^{-1} моль/л) в 20 мл свежеперегнанного БА. Полимеризацию осуществляли при 90°C в течение 3 ч. Ампулу вынимали из термостата, охлаждали в жидким азоте, вскрывали и отгоняли мономер при пониженном давлении. Полученный полимер растворяли в 10-кратном избытке бензола и лиофильно сушили в вакууме. $M_n = 700$, $M_w/M_n = 1.13$ (ГПХ).

Образцы для полимеризации готовили растворением рассчитанного количества ДАК в азеотропной смеси дважды перегнанных мономеров

(стирол : БА = 87 : 13 мол. %). В отдельный сосуд помещали навеску ОПЦ-агента (ТБТБ, ПАТБ, ПСТБ или ПБАТБ) и приливали необходимое количество раствора ДАК в смеси сомономеров. Растворы с различными концентрациями ОПЦ-агентов готовили путем последовательного разбавления исходной реакционной смеси стирол–БА–ОПЦ-агент–ДАК раствором ДАК в смеси стирол–БА. Растворы заливали в ампулы; после дегазации путем повторения циклов замораживания–размораживания ампулы отпивали. Полимеризацию проводили при 90°C. Полимеры выделяли лиофильным высушиванием из бензола; конверсию определяли гравиметрически.

Кинетику полимеризации исследовали калориметрическим методом на дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-1а в режиме прямой регистрации скорости тепловыделения в изотермических условиях при 90°C. Из калориметрических данных рассчитывали кинетические параметры сополимеризации с помощью программ, разработанных на кафедре высокомолекулярных соединений МГУ им. М.В. Ломоносова. В расчетах использовали значение энталпии полимеризации $\Delta H = -67$ и -75 кДж/моль для стирола и БА соответственно; средний тепловой эффект реакции перекрестного роста принимали равным 72 кДж/моль [12].

Молекулярно-массовые характеристики образцов полимеров определяли методом ГПХ в ТГФ при 35°C на жидкостном хроматографе “Waters” с рефрактометрическим детектором и колонками, наполненными ультрастирагелем с размером пор 10^3 , 10^5 Å и линейной колонкой. Хроматограммы обрабатывали на интеграторе “Data Module-730” с использованием калибровки по ПС-стандартам.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1307. Термостатирование образцов проводили, пропуская воздух, нагретый до 90°C, по тefлоновой трубке, проходящей через резонатор. Температуру контролировали в точке расположения образца. Количество радикалов определяли двойным интегрированием по программе EPR (версия 2.3). Стандартом служил калибранный образец сахарного угля, содержащий 6×10^{15} спин.

Спектры ПМР снимали в 10%-ных растворах сополимеров в $CDCl_3$ в Университете имени Пьера

и Марии Кюри (Париж, Франция) на спектрометре "Bruker DRX-200" с рабочей частотой 200 МГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Молекулярно-массовые характеристики полимеров

Азеотропная сополимеризация стирола и БА в присутствии ТБТБ. Ранее было показано, что ТБТБ является эффективным ОПЦ-агентом в гомополимеризации БА [6] и стирола [7], т.е. в его присутствии удается получать гомополимеры с заданной ММ и узким ММР. В указанных системах исходный ТБТБ полностью расходуется на начальных конверсиях, при этом концентрация "живых" цепей становится постоянной и практически равной концентрации введенного ОПЦ-агента. Для такого случая теоретическая среднечисленная молекулярная масса гомополимеров, образующихся в ходе полимеризации, описывается уравнением [3]

$$M_n^{\text{теор}} = M_{\text{ОПЦ}} + \frac{q[M]_0}{[OПЦ]_0 + [ДАК]_0(1 - e^{-k_n t})} M_M, \quad (1)$$

где $M_{\text{ОПЦ}}$, M_M – молекулярные массы ОПЦ-агента и мономера, $[M]_0$, $[OПЦ]_0$ и $[ДАК]_0$ – начальные концентрации мономера, ОПЦ-агента и инициатора соответственно, k_n – константа распада ДАК, t – время полимеризации.

Если речь идет о бинарной сополимеризации, то уравнение (1) усложняется за счет участия в процессе полимеризации двух мономеров. Иными словами, в общем случае необходимо учитывать изменение состава сомономерной смеси с увеличением конверсии. Если при азеотропной ОПЦ-сополимеризации, как и в случае классической радикальной сополимеризации, состав сомономерной смеси сохраняется постоянным в ходе процесса, то уравнение (1) можно представить в виде

$$M_n^{\text{теор}} = M_{\text{ОПЦ}} + \frac{q(f_1[M]_{1,0} + f_2[M]_{2,0})}{[OПЦ]_0 + [ДАК]_0(1 - e^{-k_n t})} (f_1 M_{M,1} + f_2 M_{M,2}), \quad (2)$$

где $[M]_{1,0}$ и $[M]_{2,0}$ – начальные концентрации мономеров M_1 и M_2 , а f_1 и f_2 – их мольные доли.

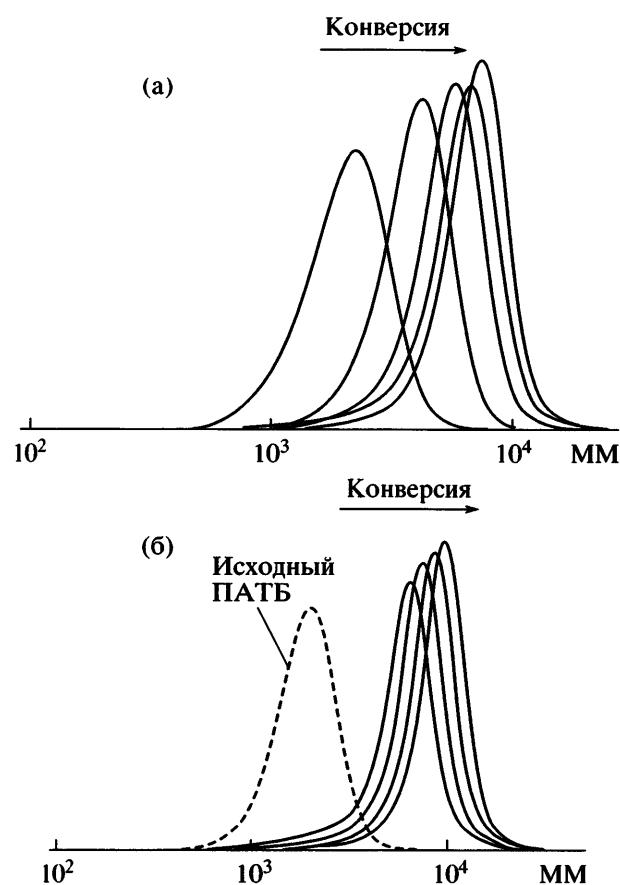


Рис. 1. Нормированные к единичной площади ГПХ-кривые сополимеров, полученных при азеотропной сополимеризации стирола и БА в присутствии ТБТБ (а) и ПАТБ (б). $[TBTB]_0 = [PATTB]_0 = 10^{-1}$, $[ДАК]_0 = 10^{-2}$ моль/л. 90°C.

В настоящей работе исследованы состав и молекулярно-массовые характеристики сополимеров, синтезированных в ходе азеотропной сополимеризации трех систем с концентрацией компонентов $[TBTB]_0 = [ДАК]_0 = 10^{-3}$ моль/л, $[TBTB]_0 = 10^{-2}$, $[ДАК]_0 = 10^{-3}$ моль/л и $[TBTB]_0 = 10^{-1}$, $[ДАК]_0 = 10^{-2}$ моль/л.

На рис. 1а представлены типичные кривые ГПХ полученных сополимеров, нормированные к единичной площади. Видно, что с ростом конверсии унимодальные кривые последовательно сдвигаются в область высоких ММ.

Зависимости среднечисленной молекулярной массы M_n от конверсии для сополимеров, полученных в исследованных системах, приведены на рис. 2а. Как мы и ожидали, M_n сополимеров повышается по ходу процесса, и во всем интервале изученных конверсий экспериментальные данные удо-

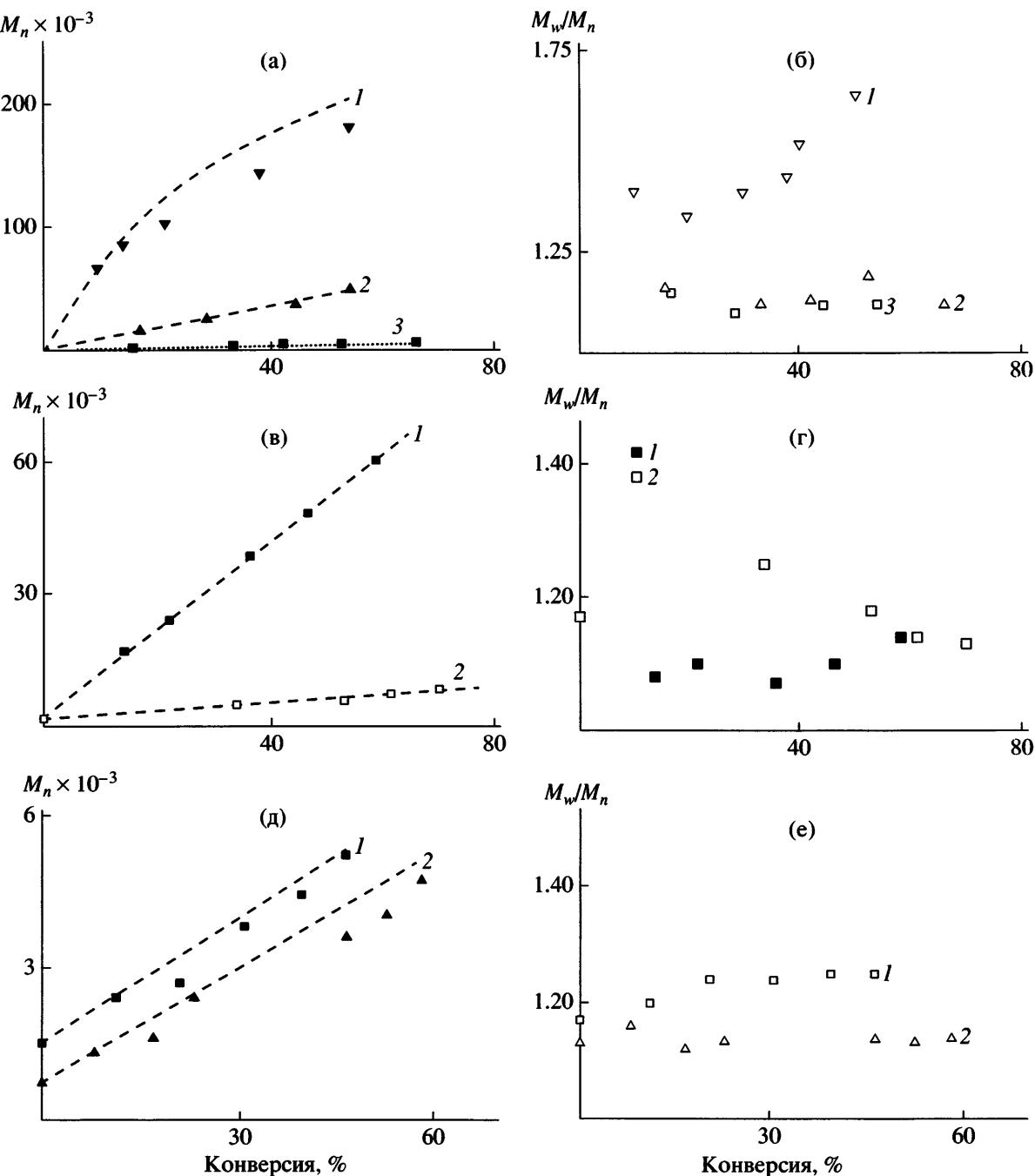


Рис. 2. Зависимость M_n (а, в, д) и M_w/M_n (б, г, е) от конверсии сополимеров, полученных при азеотропной сополимеризации стирола и БА при 90°C в присутствии ТБТБ (а, б), ПАТБ (в, г) и ПСТБ и ПБАТБ (д, е). а, б: 1 – $[ТБТБ]_0 = 10^{-3}$, $[ДАК]_0 = 10^{-3}$, 2 – $[ТБТБ]_0 = 10^{-2}$, $[ДАК]_0 = 10^{-3}$, 3 – $[ТБТБ]_0 = 10^{-1}$, $[ДАК]_0 = 10^{-2}$ моль/л; в, г: 1 – $[ПАТБ]_0 = 10^{-2}$, $[ДАК]_0 = 10^{-3}$, 2 – $[ПАТБ]_0 = 10^{-1}$, $[ДАК]_0 = 10^{-2}$ моль/л; д, е: 1 – $[ПСТБ]_0 = 10^{-1}$, $[ДАК]_0 = 10^{-2}$, 2 – $[ПБАТБ]_0 = 10^{-1}$, $[ДАК]_0 = 10^{-2}$ моль/л. а, в, д: пунктирные линии – расчет по уравнению (2).

вляетворительно описываются теоретическими зависимостями, рассчитанными по уравнению (2).

Из рис. 2б видно, что сополимеры, образующиеся при малом относительном количестве

инициатора ($[ДАК]_0 : [ТБТБ]_0 = 0.1$), характеризуются низкими значениями коэффициентов полидисперсности (1.10–1.17). При увеличении относительного количества инициатора ($[ДАК]_0 : [ТБТБ]_0 = 1$) полидисперсность возрас-

тает до 1.4–1.6. Полученный результат обусловлен, как мы показали ранее [3], тем, что с увеличением отношения $[ДАК]_0 : [ТБТБ]_0$ доля “живых” цепей уменьшается, и процесс все сильнее приближается к обычной радикальной полимеризации.

Приведенные данные однозначно свидетельствуют о том, что процесс азеотропной ОПЦ-сополимеризации стирола и БА, как и гомополимеризации этих мономеров в присутствии ТБТБ, происходит по псевдоживому механизму.

Азеотропная сополимеризация стирола и БА в присутствии полимерных ОПЦ-агентов. После того, как исходный низкомолекулярный ОПЦ-агент полностью израсходуется, “живой” механизм сополимеризации в присутствии радикального инициатора должен обеспечиваться сополимером, который содержит концевую дитиобензатную группу и является полимерным ОПЦ-агентом. Такой сополимер, выделенный на начальных конверсиях, был добавлен к новой порции сомономеров и инициатора. В этом случае также удалось эффективно контролировать ММ-характеристики сополимеров.

Как следует из рис. 1б, хроматограммы вновь образующихся сополимеров являются унимодальными и последовательно сдвигаются в область высоких ММ с увеличением конверсии.

На рис. 2в представлены зависимости M_n от конверсии для сополимеров, полученных в присутствии сополимерного ОПЦ-агента, а именно – ПАТБ. Видно, что M_n в исследованных системах линейно растет с конверсией, и экспериментальные данные удовлетворительно описываются теоретическими зависимостями, рассчитанными по уравнению (2). Сополимеры, полученные в указанных системах, как и ожидалось, характеризуются низкими значениями коэффициентов полидисперсности: $M_w/M_n \sim 1.1\text{--}1.2$ (рис. 2г), и, как будет представлено ниже, имеют азеотропный состав.

Приведенные результаты показывают, что, как и в случае гомополимеризации стирола и БА [6, 7], полимерные ОПЦ-агенты остаются также эффективными и в азеотропной сополимеризации этих мономеров. Естественно ожидать, что в качестве полимерных агентов обратимой передачи цепи могут быть использованы не только со-

полимерный ПАТБ, но и гомополимерные ОПЦ-агенты – ПСТБ и ПБАТБ, полученные гомополимеризацией стирола и БА соответственно в присутствии ТБТБ. Данное предположение полностью подтвердилось: и в этих случаях значения M_n сополимеров линейно увеличиваются с конверсией, а синтезированные продукты характеризуются узким ММР (рис. 2д, 2е). В каждой из указанных систем образуются дублок-сополимеры, в которых первый блок представляет собой гомополимер (от исходного полимерного ОПЦ-агента), а второй – “нарастающий” сополимер стирола и БА, имеющий азеотропный состав.

Таким образом, низкомолекулярный ТБТБ и полимеры, полученные с его участием (ПАТБ, ПСТБ и ПБАТБ), являются эффективными ОПЦ-агентами в псевдоживой сополимеризации стирола и БА.

Радикальные интермедиаты в ОПЦ-сополимеризации

Радикальные интермедиаты, образующиеся при сополимеризации в присутствии ТБТБ. Ранее было показано [13], что в ходе гомополимеризации стирола и БА в присутствии ТБТБ методом ЭПР можно прямо наблюдать радикальные интермедиаты Int-1 и Int-2 (реакции (I) и (II)). Естественно было ожидать, что и в ходе сополимеризации названных мономеров в присутствии ТБТБ методом ЭПР будет фиксироваться образование тех же интермедиатов.

Мы изучили образование радикальных интермедиатов при азеотропной сополимеризации стирола и БА в присутствии ТБТБ. Следует отметить, что в этих экспериментах использованы существенно более высокие концентрации ДАК и ТБТБ, чем в предыдущих опытах. При нагревании до 90°C реакционной смеси уже в первые секунды появляется сложный мультиплетный спектр ЭПР, приведенный на рис. 3а. Спектр состоит из четырех основных компонент сверхтонкой структуры с соотношением интенсивности 1 : 3 : 3 : 1, расщепленных в свою очередь не менее чем на 14 компонент каждая. Как было показано ранее, полученный спектр отвечает интермедиату Int-1, образующемуся по реакции радикала роста с ТБТБ [6, 13]. Сверхтонкая структура этого спектра ЭПР в первую очередь определяется взаимодействием неспаренного электрона с

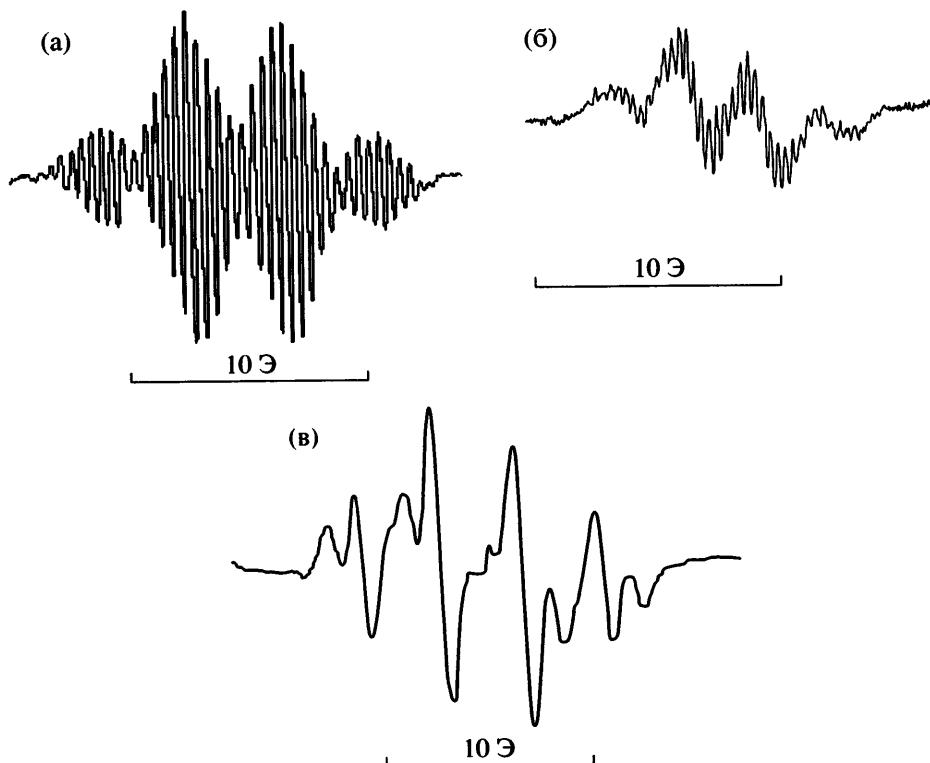


Рис. 3. Спектры ЭПР, наблюдавшиеся при азеотропной сополимеризации стирола и БА в присутствии ТБТБ при 90°C и времени полимеризации 3 мин (а), 30 мин (б) и 90 мин (в). $[ТБТБ]_0 = 1.3$, $[ДАК]_0 = 0.2$ моль/л.

протонами бензольного кольца. Кроме того, вклад в сверхтонкую структуру спектра дают протоны уходящей *трем-бутильной* группы. Протоны полимерного заместителя в спектре не проявляются, поэтому различить природу концевого звена в полимерном заместителе Int-1 по спектрам ЭПР, к сожалению, невозможно [13].

По ходу процесса спектр ЭПР деформируется (рис. 3б): компоненты убывающего по интенсивности спектра интермедиата Int-1 накладываются на растущий более широкий (в основном также четырехкомпонентный) спектр, который затем становится единственным (рис. 3в). Данный спектр отвечает радикальному интермедиату Int-2, в структуре которого уже нет уходящей *трем-бутильной* группы, но есть два полимерных заместителя, и спектр определяется только сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона с протонами бензольного кольца [13].

Различие в виде спектров интермедиатов Int-1 и Int-2 позволило разделить сигналы, отвечающие этим интермедиатам [13], и определить изменение концентрации каждого из них в ходе процесса. На рис. 4а приведены кинетические кри-

ые изменения суммарной концентрации интермедиатов, образующихся в ходе сополимеризации при различных значениях концентраций ДАК и ТБТБ. Видно, что суммарная концентрация интермедиатов достигает своего максимального значения в первые 3–10 мин полимеризации, затем медленно понижается в ходе процесса; увеличение концентрации ТБТБ приводит к повышению суммарной концентрации интермедиатов. Интересно отметить тот факт, что при уменьшении концентрации ДАК в ходе эксперимента более чем на порядок ($\tau_{1/2} \sim 20$ мин при 90°C [12]) концентрация интермедиатов уменьшается всего в 2–3 раза. На рис. 4б видно, что концентрация интермедиата Int-1 достигает своего максимального значения в первые минуты нагревания, после чего резко падает, в то же время в системе появляется интермедиат Int-2, концентрация которого вначале растет, а затем выходит на стационарное значение. Оказалось, что чем выше начальная концентрация ТБТБ, тем дольше наблюдается в системе интермедиат Int-1.

Исследования, проведенные нами ранее [6, 13], показали, что при гомополимеризации БА концен-

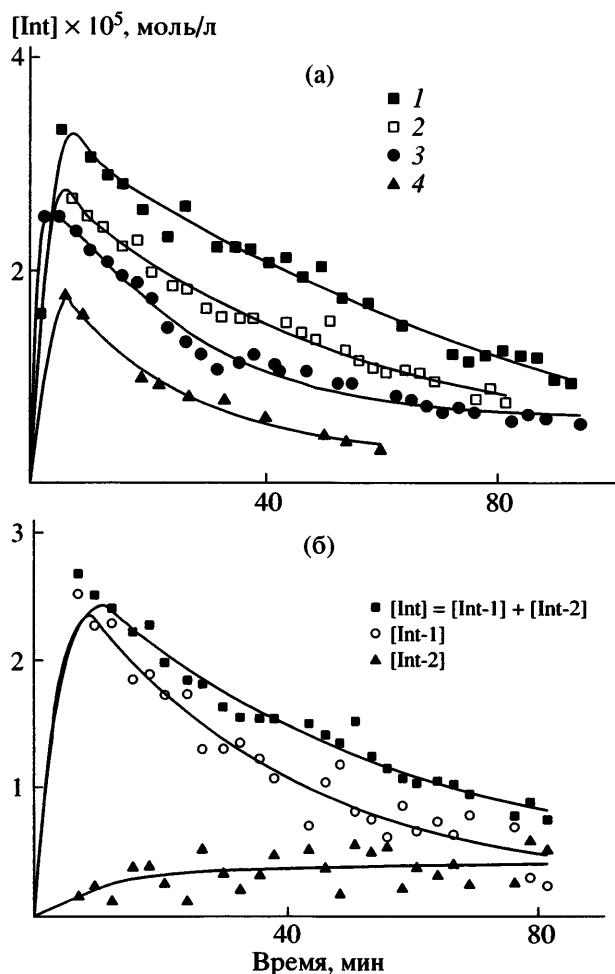


Рис. 4. Кинетические кривые изменения суммарной концентрации интермедиатов (а) и концентраций интермедиатов Int-1 и Int-2 (б), образующихся в модельных системах при азеотропной сополимеризации стирола и БА в присутствии ТБТБ при 90°C. а: $[ТБТБ]_0 = 1.30$ (1), 0.87 (2), 0.66 (3) и 0.40 моль/л (4); $[ДАК]_0 = 0.20$ (1), 0.23 (2) 0.25 (3) и 0.28 моль/л (4); б: $[ДАК]_0 = 0.23$, $[ТБТБ]_0 = 0.87$ моль/л.

трацию радикальных интермедиатов $\sim 10^{-5}$ моль/л удается наблюдать при $[ДАК]_0 = 0.05$ и $[ТБТБ]_0 = 0.3$ моль/л, но при гомополимеризации стирола та же концентрация интермедиатов достигается при существенно более высоких концентрациях компонентов: $[ДАК]_0 = 0.3$ и $[ТБТБ]_0 = 0.6$ моль/л. При азеотропной сополимеризации стирола и БА концентрация интермедиатов оказывается в ~ 3 раза выше, чем при гомополимеризации стирола, но заметно ниже, чем при гомополимеризации БА (рис. 4а). Это вполне естественный результат, так как содержание стирола в исходной мономерной смеси составляет 87%.

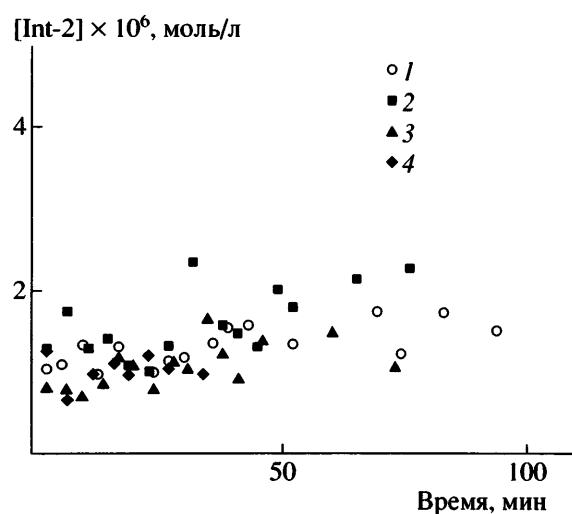


Рис. 5. Изменение во времени концентрации интермедиатов, образующихся при азеотропной сополимеризации стирола и БА в присутствии ПАТБ при 90°C. $[ДАК]_0 = 0.3$ моль/л, $[ПАТБ]_0 = 0.2$ (1), 0.15 (2), 0.1 (3) и 0.075 моль/л (4).

Радикальные интермедиаты, образующиеся при сополимеризации в присутствии ПАТБ. При использовании в качестве ОПЦ-агента полимерного ПАТБ естественно ожидать образования интермедиата Int-2, поскольку образование интермедиата Int-1 в данном случае уже невозможно. Действительно, при нагревании (90°C) реакционной смеси, содержащей мономеры, ДАК и ПАТБ, мы наблюдали спектр ЭПР, идентичный представленному на рис. 3в. Этот спектр, как мы уже отмечали выше, принадлежит радикальному интермедиату Int-2.

На рис. 5 представлены кинетические кривые изменения концентрации интермедиата Int-2 от времени, полученные при различных концентрациях ПАТБ и постоянной концентрации ДАК. Видно, что уже в первые минуты нагревания концентрация интермедиата достигает значения $\sim (1-2) \times 10^{-6}$ моль/л и далее сохраняется практически постоянной в течение всего эксперимента. Отметим, что в предыдущих экспериментах с ТБТБ концентрация интермедиата Int-2 также достигала стационарного значения после полного исчезновения в системе интермедиата Int-1. Существенно, что и в экспериментах с ПАТБ уменьшение текущей концентрации ДАК в ходе опыта более чем на порядок практически не отражается на содержании интермедиата Int-2.

Если сравнить эти данные с результатами, полученными при исследовании гомополимеризации [14, 15], то оказывается, что при азеотропной сополимеризации кинетика изменения концентрации интермедиата Int-2 близка к наблюдаемой при гомополимеризации стирола.

Таким образом, в ходе азеотропной сополимеризации стирола и БА в присутствии ТБТБ и ПАТБ удается зафиксировать образование радикальных интермедиатов, обнаруженных ранее в гомополимеризации указанных мономеров. При этом кинетические закономерности изменения концентрации образующихся интермедиатов близки к закономерностям, обнаруженным для гомополимеризации стирола.

Кинетика сополимеризации

Состав сополимера и выбор кинетической модели для описания кинетики сополимеризации. Первая проблема, которая возникает при исследовании кинетики сополимеризации, – выбор кинетической модели. Из литературных данных известно, что кинетика классической радикальной сополимеризации стирола и БА описывается моделью неявного эффекта предконцевого звена [16]. Однако прежде всего необходимо убедиться в том, что параметры, используемые для описания кинетики классической радикальной сополимеризации, пригодны и для описания кинетики ОПЦ-сополимеризации. Эта проблема возникла в ходе анализа литературы; в соответствии с данными работы [4], при высоких концентрациях ОПЦ-агента (кумилдитиобензоата) состав сополимера, а следовательно, и константы сополимеризации в системах MMA–стирол, МА–стирол, БА–ММА несколько отличаются от состава сополимеров, полученных классической радикальной сополимеризацией.

Аналогичную картину наблюдали при сополимеризации стирола и БА в присутствии ТБТБ при малой конверсии. Ранее мы показали, что при $[ТБТБ]_0 \leq 10^{-2}$ моль/л константы сополимеризации $r_{\text{стирол}}$ и $r_{\text{БА}}$ совпадают со значениями, определенными для классической полимеризации ($r_{\text{стирол}} = 0.88$ и $r_{\text{БА}} = 0.20$), но при $[ТБТБ]_0 = 10^{-1}$ моль/л константы меняются и составляют 0.42 и 0.28 соответственно [17]. Причины такого влияния могут быть различны. Например, при повышении концентрации ОПЦ-агента увеличивается отно-

шение скорости реакции передачи цепи к скорости реакции роста и повышается общая концентрация радикальных интермедиатов. При этом соотношение концентраций макрорадикалов с концевым стирольным или БА-звеном может изменяться по сравнению с классической радикальной сополимеризацией, поскольку скорости образования и фрагментации радикальных интермедиатов, содержащих в полимерном заместителе концевое стирольное и БА-звенья, могут различаться. Это может привести к изменению состава сополимера.

Методом ПМР был исследован состав сополимеров, синтезированных при соотношении мономеров стирол : БА = 87 : 13 при концентрации ТБТБ 10^{-1} и 10^{-2} моль/л. Такой состав мономерной смеси, как уже было отмечено, отвечает азеотропному в классической радикальной полимеризации при 90°C.

Типичный спектр ПМР сополимера, полученного в присутствии ТБТБ при 90°C, инициированной ДАК, представлен на рис. 6. В спектре можно выделить три характерные области. Первая область от 6 до 7.7 м.д. отвечает сигналам протонов бензольного кольца; вторая область от 3 до 4 м.д. – сигналам протонов группы CH_2 в *n*-бутильном фрагменте звена БА; в третьей области располагаются сигналы протонов групп CH_2 и CH_3 основной цепи и боковых радикалов. Учитывая, что на одну макромолекулу приходится только одна дитиобензойная группа, сигналом этой группы можно пренебречь. Тогда состав сополимера можно рассчитать по следующим формулам: $F_{\text{стирол}} = \frac{(I_1/5)}{(I_1/5 + I_2/2)}$, $F_{\text{БА}} = \frac{(I_2/2)}{(I_1/5 + I_2/2)}$, где I_1 – площадь первой области в спектре ПМР, I_2 – площадь второй области.

Из рис. 7 следует, что состав сополимеров остается постоянным в ходе сополимеризации и не зависит от концентрации ТБТБ. Экспериментальные точки лежат на теоретической прямой, рассчитанной для классического азеотропного состава ($r_{\text{стирол}} = 0.88$ и $r_{\text{БА}} = 0.20$). Это означает, что в интервале концентраций ТБТБ $\leq 10^{-1}$ моль/л ОПЦ-агент практически не влияет на состав сополимера, а изменение значений констант сополимеризации, обнаруженное нами [17] на малых конверсиях при высоких концентрациях ТБТБ, от значе-

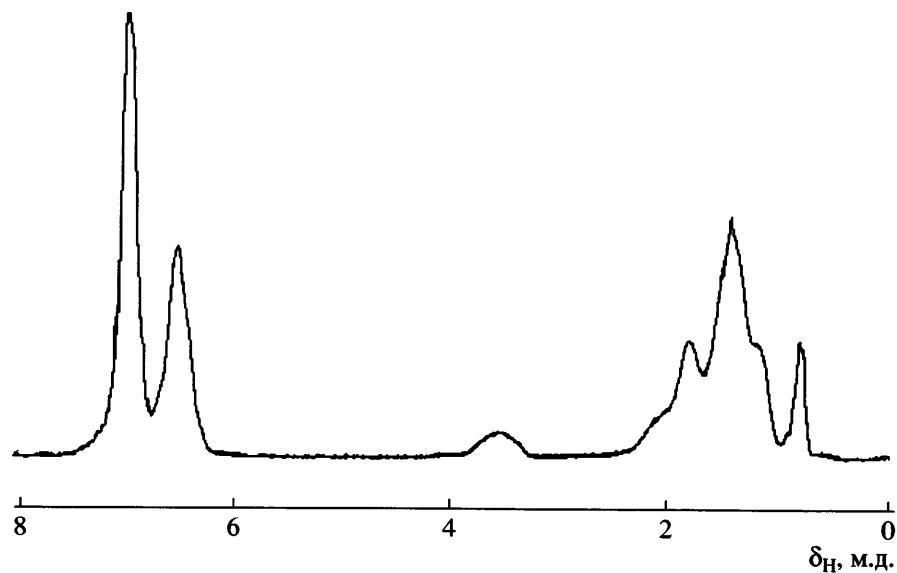


Рис. 6. Спектр ПМР сополимера стирола и БА, полученного при азеотропной сополимеризации при 90°C. $[ТБТБ]_0 = 10^{-2}$, $[ДАК]_0 = 10^{-3}$ моль/л; конверсия 28%.

ний классической радикальной сополимеризации вызвано иными причинами.

Опираясь на полученные результаты и используя литературные значения параметров $r_1 = 0.88$ (стирол), $r_2 = 0.20$ (БА), $s_1 = 0.90$ (стирол), $s_2 = 0.11$ (БА), $k_p, \text{стирол} = 890$ л/моль с, $k_p, \text{БА} = 5.9 \times 10^4$ л/моль с для модели неявного эффекта предконцевого звена [11], мы рассчитали значение константы скорости роста k_p азеотропной сополимеризации:

$$k_p = \frac{r_1(f_1)^2 + 2f_1f_2 + r_2(f_2)^2}{\frac{r_2f_2r_2f_2 + f_1s_2}{k_{p,2}} + \frac{r_1f_1r_1f_1 + f_2s_1}{k_{p,1}}},$$

которая составила 1020 л/моль с. Как и следовало ожидать, эта величина оказалась близкой к значению константы скорости роста цепи при полимеризации стирола.

Влияние ТБТБ на кинетику азеотропной сополимеризации стирола и *n*-бутилакрилата. На рис. 8а представлены начальные участки кривых зависимости конверсии от времени для систем с постоянной концентрацией ДАК и разной концентрацией ТБТБ. Видно, что при $[ТБТБ]_0 \leq 10^{-2}$ моль/л скорость ОПЦ-сополимеризации практически не отличается от скорости классической радикальной сополимеризации (т.е. в отсутствие ТБТБ), и

лишь введение в систему ТБТБ с концентрацией 3×10^{-2} моль/л и выше приводит к резкому понижению скорости полимеризации и появлению на кинетической кривой индукционного периода.

Явление замедления скорости ОПЦ-полимеризации, особенно при высоких концентрациях ОПЦ-агента, хорошо известно [18–22]. Замедление сополимеризации, проявляющееся на ранних конверсиях при $[ТБТБ]_0 \geq 10^{-1}$ моль/л, на наш

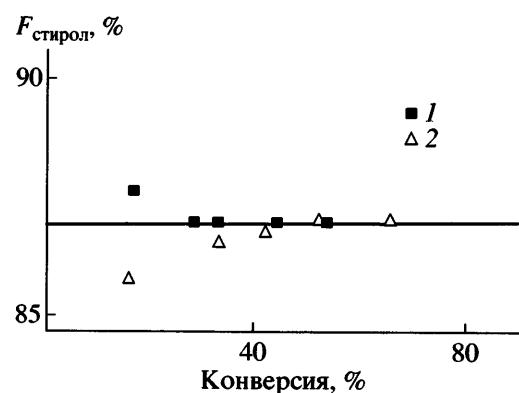


Рис. 7. Зависимость состава сополимера от конверсии в системе стирол–БА, $f(\text{стирол}) : f(\text{БА}) = 87 : 13$; 90°C; $[ТБТБ]_0 = 10^{-2}$ (1) и 10^{-1} моль/л (2), $[ДАК]_0 = 10^{-3}$ (1) и 10^{-2} моль/л (2). Прямая линия – теоретическая зависимость, рассчитанная по модели неявного эффекта предконцевого звена со значениями констант сополимеризации $r_{\text{стирол}} = 0.88$, $r_{\text{БА}} = 0.20$.

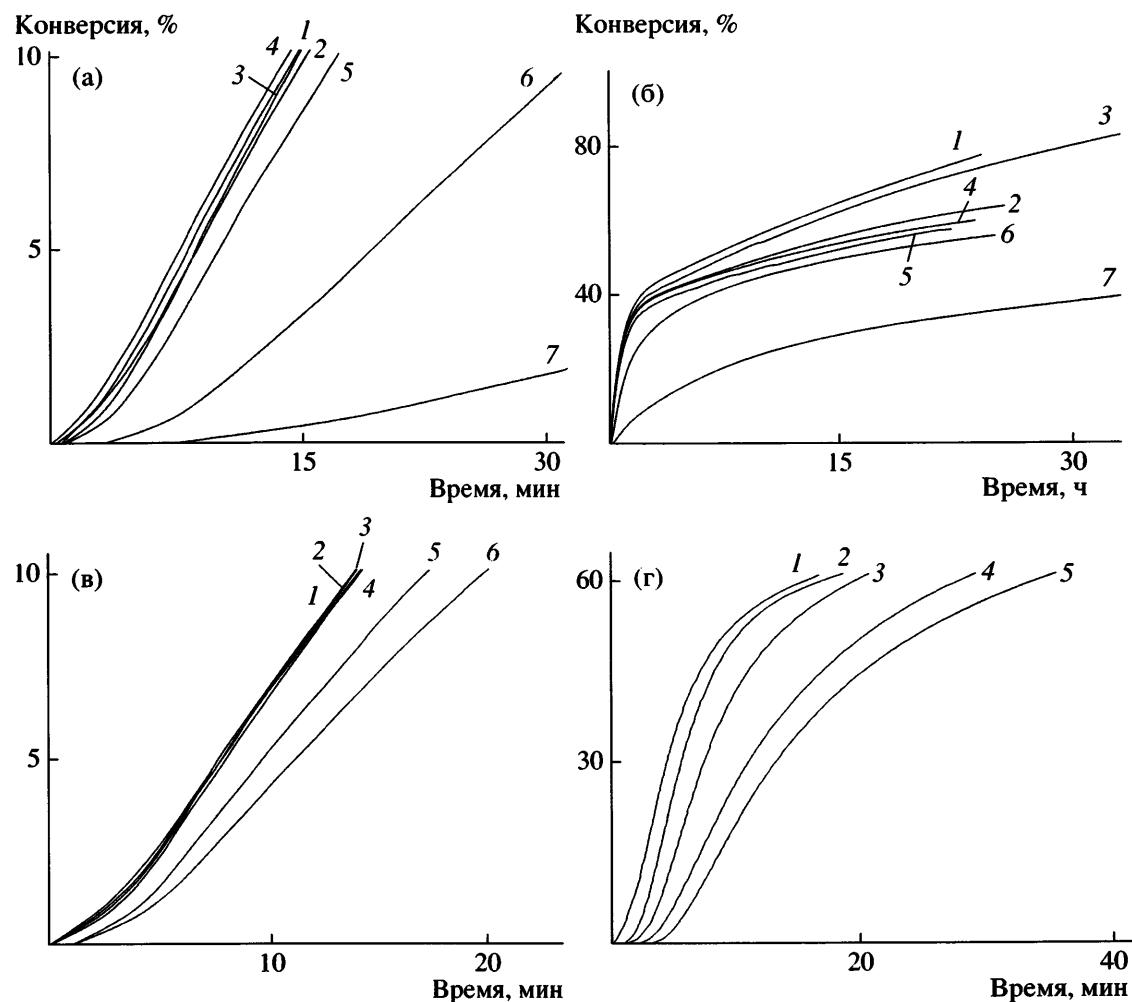


Рис. 8. Зависимость конверсии от времени при азеотропной сополимеризации стирола и БА в присутствии ТБТБ (а, б) и ПАТБ (в, г) при 90°С. а, в – на начальном участке, б, г – во всем интервале конверсий; а, б: $[ДАК]_0 = 10^{-2}$, $[ТБТБ]_0 = 0$ (1), 10^{-3} (2), 3×10^{-3} (3), 10^{-2} (4), 3×10^{-2} (5), 10^{-1} (6) и 3×10^{-1} моль/л (7); в: $[ДАК]_0 = 10^{-2}$, $[ПАТБ]_0 = 0$ (1), 3×10^{-3} (2), 6×10^{-3} (3), 10^{-2} (4), 6×10^{-2} (5), 10^{-1} моль/л (6); г: $[ДАК]_0 = 0.3$, $[ПАТБ]_0 = 0$ (1), 7.5×10^{-2} (2), 10^{-1} (3), 1.5×10^{-1} (4), 2×10^{-1} моль/л (5).

взгляд, может быть связано с относительно медленной фрагментацией радикальных интермедиатов Int-1 и Int-2. Действительно, выше было показано, что при высоких концентрациях ДАК и ТБТБ (~0.3 и 0.4 моль/л соответственно) в системе наблюдается образование обоих интермедиатов (рис. 3–5), и их концентрация оказывается достаточно высокой. Следствием этого должно явиться заметное уменьшение концентрации макrorадикалов, т.е. понижение скорости полимеризации.

Полные кинетические кривые сополимеризации, полученные при постоянной концентрации ДАК и разной концентрации ТБТБ, приведены на рис. 8б. Видно, что замедление полимеризации

наблюдается и на глубоких конверсиях. При увеличении концентрации ТБТБ уменьшается также и значение предельно достижимой конверсии.

На рис. 9а кинетические данные представлены в виде зависимости скорости полимеризации R_p , приведенной к концентрации мономера и инициатора, $(R_p/[M][ДАК]^{1/2})$ от конверсии мономера. Видно, что при $[ТБТБ]_0 < 10^{-1}$ моль/л приведенная скорость мало меняется с ростом конверсии; это означает, что в системе успевает установиться стационарная концентрация радикалов роста, а внутренний порядок по концентрации мономера и инициатора близок 1 и 0.5 соответственно. При более высоких концентрациях ТБТБ (рис. 9а, кривые 6 и 7) приведенная скоп-

рость заметно понижается по сравнению с остальными системами. Возможные причины этого будут обсуждены ниже.

Влияние полимерного ОПЦ-агента на кинетику азеотропной сополимеризации стирола и *n*-бутилакрилата. Учитывая высокую эффективность ТБТБ в реакции передачи цепи [6, 7], можно полагать, что первая стадия (реакция (I)) в этой системе завершается достаточно быстро по времени и по конверсии, после чего “живой” механизм сополимеризации обеспечивается полимерным ОПЦ-агентом – ПАТБ (реакция (II)). Таким образом, в присутствии как низко-, так и высокомолекулярного ОПЦ-агентов (ТБТБ и ПАТБ) равновесие (II) может устанавливаться уже на начальных конверсиях, и кинетические закономерности сополимеризации в обоих случаях должны быть одинаковыми.

На рис. 8в представлены начальные участки кривых зависимости конверсии от времени для систем с постоянной концентрацией ДАК и разной концентрацией ПАТБ. Видно, что кинетические закономерности сополимеризации в присутствии ПАТБ действительно аналогичны описанным выше для ТБТБ. Кроме того, исследование кинетики сополимеризации систем, содержащих более высокие концентрации ПАТБ и ДАК, показало, что и в этом случае кинетические закономерности оказываются похожими (рис. 8г). На основании приведенных данных можно сделать вывод о том, что замедление сополимеризации, проявляющееся на ранних конверсиях при высоких концентрациях ОПЦ-агентов, скорее всего, связано с относительно медленной фрагментацией радикальных интермедиатов Int-1 и Int-2 (в случае ТБТБ) и Int-2 (в случае ПАТБ).

Естественно, что характер изменения скорости, приведенной к концентрации мономера и инициатора ($R_p/[M][ДАК]^{1/2}$), с конверсией в системах с ТБТБ и ПАТБ также оказывается практически одинаковым (рис. 9а и 9б).

Рассмотрим возможные причины замедления полимеризации после установления стационарной концентрации макрорадикалов в исследуемых системах. Для описания скорости ОПЦ-полимеризации на стационарном участке была предложена кинетическая схема, учитывающая возможность протекания реакций обрыва интер-

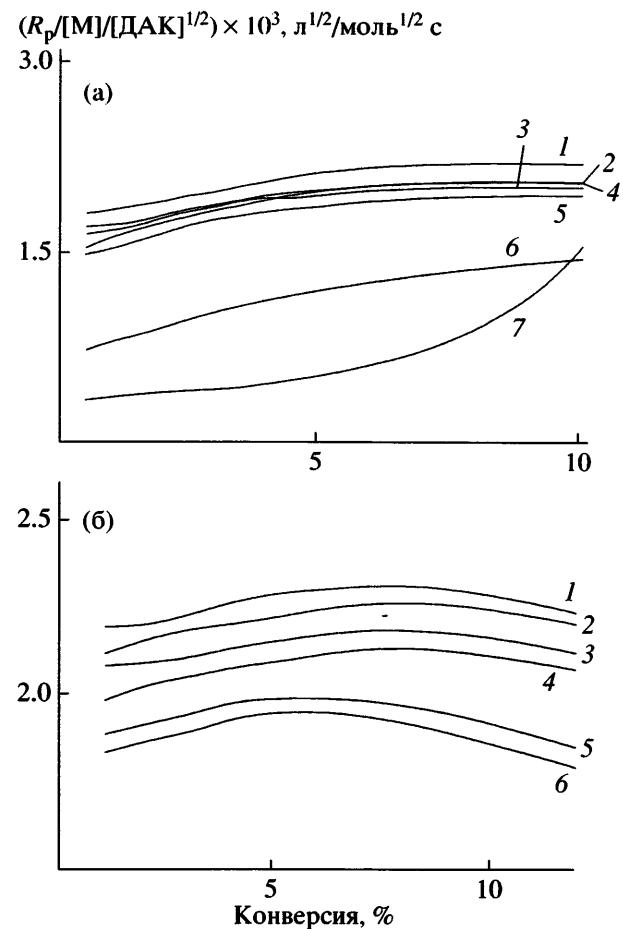


Рис. 9. Зависимость скорости полимеризации, приведенной к концентрации мономера и инициатора, от конверсии при азеотропной сополимеризации стирола и БА при 90°C и $[ДАК]_0 = 10^{-2}$ моль/л. а: $[ТБТБ]_0 = 0$ (1), 10^{-3} (2), 3×10^{-3} (3), 10^{-2} (4), 3×10^{-2} (5), 10^{-1} (6) и 3×10^{-1} моль/л (7); б: $[ПАТБ]_0 = 0$ (1), 3×10^{-3} (2), 6×10^{-3} (3), 10^{-2} (4), 6×10^{-2} (5) и 10^{-1} моль/л (6).

медиатов с макрорадикалами (перекрестный обрыв k'_o) и друг с другом (квадратичный обрыв k''_o) [23]. В соответствии с этой схемой скорость ОПЦ-полимеризации описывается уравнением

$$(R_p)^2 = \frac{(R_{p,0})^2}{1 + 2\frac{k'_o}{k_o}K[ОПЦ]_0 + \frac{k''_o}{k_o}K^2[ОПЦ]^2}, \quad (3)$$

где R_p , $R_{p,0}$ – скорость полимеризации в присутствии и в отсутствие ОПЦ-агента соответственно, K – константа равновесия (реакция (II)), k_o – константа скорости квадратичного обрыва макрорадикалов. Таким образом, если в системе замедление не про-

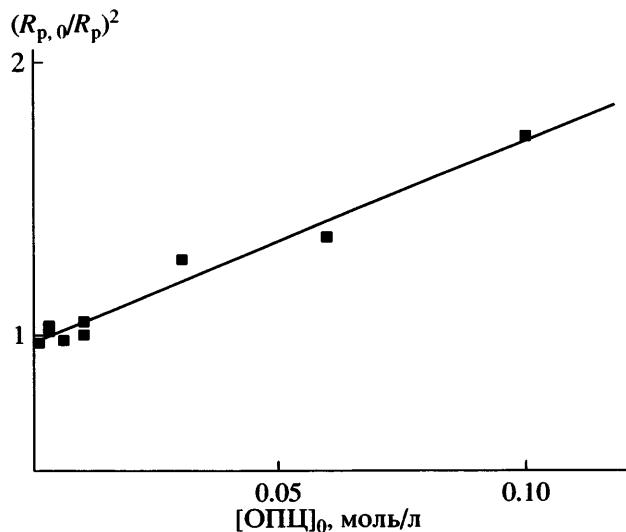


Рис. 10. Зависимость $(R_{p,0}/R_p)^2$ от начальной концентрации ОПЦ-агентов в координатах уравнения (3).

является, то коэффициент $1 + 2k'_o/k_o K [ОПЦ]_0 + k''_o/k_o K^2 [ОПЦ]^2_0 = 1$, и для описания скорости ОПЦ-полимеризации используется то же уравнение, что и для скорости классической радикальной полимеризации, т.е. значения скорости, приведенной к концентрации мономера и инициатора, для них будут совпадать. Если замедление наблюдается, то коэффициент $1 + 2k'_o/k_o K [ОПЦ]_0 + k''_o/k_o K^2 [ОПЦ]^2_0 > 1$, и приведенная скорость ОПЦ-полимеризации будет меньше скорости классической полимеризации. В исследуемой системе полимеризация замедляется при $[ОПЦ]_0 \geq 10^{-1}$ моль/л. Можно предположить, что при этих концентрациях ОПЦ-агента реакциями обрыва с участием интермедиатов уже пренебречь нельзя.

На рис. 10 приведена зависимость $(R_{p,0}/R_p)^2$ от $[ОПЦ]_0$; мы использовали результаты, полученные для систем, содержащих как ТБТБ, так и ПАТБ. Аппроксимация данных полиномом второй степени (т.е. учет возможности одновременного протекания обеих реакций обрыва) показала, что значение коэффициента $k''_o/k_o K^2$ близко к нулю, т.е. квадратичный обрыв радикальных интермедиатов для исследуемых систем нехарактерен. Аппроксимация экспериментальных данных линейной зависимостью позволила нам оценить

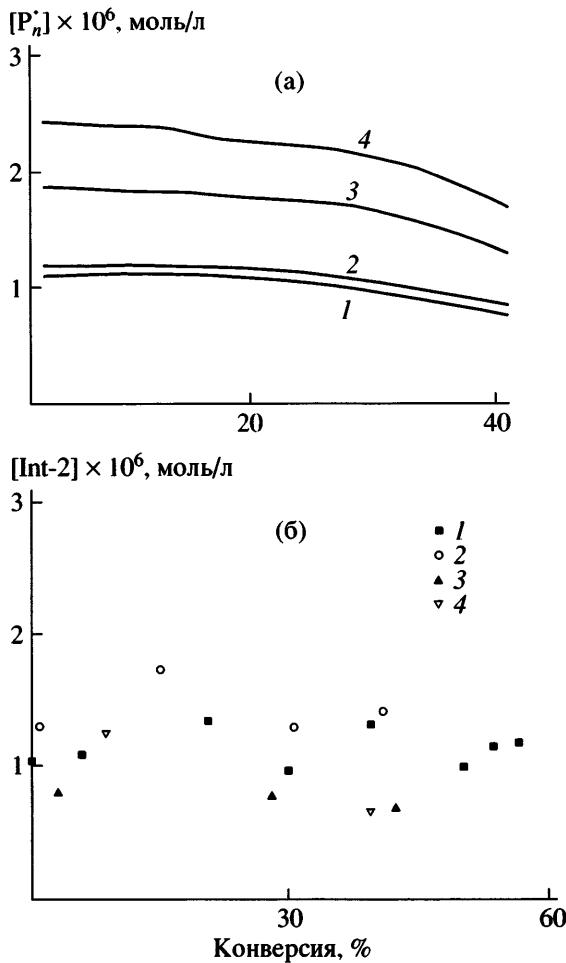


Рис. 11. Изменение концентраций макрорадикалов P_r' (а) и интермедиата Int-2 (б) с конверсией при азеотропной сополимеризации стирола и БА при 90°C. $[ДАК]_0 = 0.3$ моль/л, $[ПАТБ]_0 = 2 \times 10^{-1}$ (1), 1.5×10^{-1} (2), 10^{-1} (3), 7.5×10^{-2} моль/л (4).

значение коэффициента $2k'_o K/k_o$, который оказался равен 7 ± 2 л/моль. Из оценки следует, что при высоких концентрациях ОПЦ-агента ($[ОПЦ]_0 > 0.1$ моль/л) свой вклад в уменьшение скорости сополимеризации вносит перекрестный обрыв интермедиатов; при более низких его концентрациях реакции обрыва с участием интермедиатов не играют заметной роли.

Константа равновесия в ОПЦ-сополимеризации

Величина константы равновесия (реакция (II)) в значительной степени определяет кинетику ОПЦ-полимеризации [24]. В исследуемых систе-

макс при $[ДАК]_0 = 0.3$ моль/л устанавливается стационарная концентрация макрорадикалов P_n^{\bullet} и интермедиата Int-2 (рис. 11); это позволяет определить значение константы равновесия K

$$K = \frac{[Int-2]}{[P_n^{\bullet}][OПЦ]_0}$$

Зависимость константы K от конверсии приведена на рис. 12. Видно, что в широком интервале конверсий значение K практически постоянно и не зависит от концентрации исходного ОПЦ-агента; оно составляет 5.7 ± 1.6 л/моль.

Выше на основании анализа кинетики сополимеризации мы оценили величину коэффициента $2k'_o K/k_o$. Подставляя значение константы $K = 5.7$ л/моль, получаем, что $2k'_o/k_o \sim 1$; данная оценка хорошо согласуется с величиной, полученной нами для гомополимеризации стирола [15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Стирол и БА по отдельности легко полимеризуются по псевдоживому механизму с обратимой передачей цепи в присутствии ТБТБ; при этом образуются узкодисперсные гомополимеры с ММ, которая заранее задается концентрацией ОПЦ-агента. То же полностью относится и к их азеотропной сополимеризации.

Количественные кинетические и термодинамические характеристики процесса оказались промежуточными между соответствующими характеристиками гомополимеризации данных мономеров в присутствии как исходного ОПЦ-агента (ТБТБ), так и образующегося полимерного ОПЦ-агента (ПАТБ). Поскольку в составе азеотропной смеси мономеров содержится существенный избыток стирола, соответствующие количественные характеристики процесса оказались более близкими к процессу гомополимеризации стирола.

Отметим также, что введение ТБТБ не меняет азеотропного состава сополимера в широком интервале концентраций ОПЦ-агента. Нельзя исключать, что эти свойства присущи лишь конкретному процессу азеотропной сополимеризации стирола и БА и не являются общими.

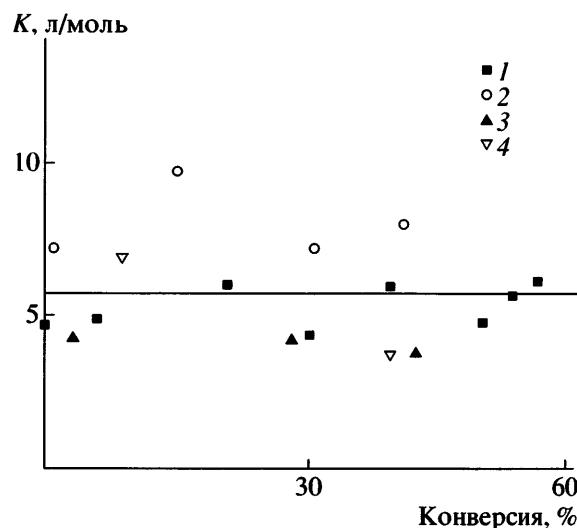


Рис. 12. Зависимость константы равновесия K от конверсии при азеотропной сополимеризации стирола и БА при 90°C. $[ДАК]_0 = 0.3$ моль/л, $[ПАТБ]_0 = 2 \times 10^{-1}$ (1), 1.5×10^{-1} (2), 10^{-1} (3), 7.5×10^{-2} моль/л (4).

В заключение необходимо подчеркнуть, что использование режима ОПЦ-сополимеризации позволяет получать узкодисперсные блок-сополимеры стирола и БА различного строения с регулируемой длиной блоков и заданной ММ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of Radical Polymerization / Ed. by Matyjaszewski K., Davis T.P. Hoboken: Wiley, 2002.
2. Mayadunne R.T.A., Rizzardo E., Chieffari J., Chong J., Chong Y.K., Moad G., Thang S.H. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 21. P. 6977.
3. Черникова Е.В., Тарасенко А.В., Гарина Е.В., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 10. С. 1787.
4. Feldermann A., Toy A.A., Phan H., Stenzel M.H., Davis T.P., Barner-Kowollik C. // Polymer. 2004. V. 45. P. 3997.
5. Feldermann A., Coote M.L., Stenzel M.H., Davis T.P., Barner-Kowollik C. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 15915.
6. Chernikova E., Morozov A., Leonova E., Garina E., Golubev V., Bui Ch., Charleux B. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 19. P. 6329.
7. Chong Y.K., Krstina J., Le T.P.T., Moad G., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 7. P. 2256.

8. Kaszas G., Foldes-Berezsnich T., Tudos F. // J. Macromol. Sci., Chem. 1985. V. 22. P. 1571.
9. Semchikov Yu., Smirnova L.A., Knyazeva T., Bulgakova S.A. // Eur. Polym. J. 1990. V. 26. P. 883.
10. Chambard G., Klumperman B., German A.L. // Polymer. 1999. V. 40. P. 4459.
11. Dube M.A., Penlidis A., O'Driscoll K.F. // Chem. Eng Sci. 1990. V. 45. P. 2785.
12. Polymer Handbook/Ed. by Brandrup J., Immergut E.H., Crulue E.A. New York: Wiley, 1999.
13. Голубев В.Б., Черникова Е.В., Леонова Е.А., Морозов А.В. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 7. С. 1115.
14. Chernikova E., Morozov A., Terpugova P., Golubev V., Charleux B., Bui Ch. // Proc. Eur. Polym. Congress. Moscow. 2005. Section. 1. o.1.1.6.
15. Тараканко А.В., Морозов А.В., Юлусов В.В., Черникова Е.В., Гарина Е.С., Голубев В.Б. // Тез. докл. IV Всероссийской Каргинской конференции "Hayka о полимерах XXI веку". Москва, 2007, Т. 2. С. 271.
16. Fukuda T., Ma Y.-D., Kubo K., Inagaki H. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 2. P. 370.
17. Morozov A., Tarasenko A., Kaziev M., Garina E., Golubev V., Chernikova E., Bui Ch., Charleux B. // Proc. Eur. Polym. Congress. Moscow, 2005. Section 1. P. 1.2–37.
18. McLeary J.B., Calitz F.M., McKenzie, Tonge M.P., Sanderson R.D., Klumperman B. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 7. P. 2383.
19. Feldermann A., Toy A., Davis T., Stenzel M., Barner-Kowollik Ch. // Polymer. 2005. V. 46. № 19. P. 8448.
20. Черникова Е.В., Терпугова П.С., Гарина Е.С., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 2. С. 208.
21. Perrier S., Barner-Kowollik C., Quinn J.F., Vana P., Davis T.P. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 22. P. 8300.
22. Goto A., Sato K., Tsujii Y., Fukuda T., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 3. P. 402.
23. Kwak Y., Goto A., Fukuda T. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 4. P. 1219.
24. Barner-Kowollik C., Quinn J.F., Morsley D.R., Davis T.P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2001. V. 39. P. 1353.

Controlled Free-Radical Azeotropic Copolymerization of Styrene and *n*-Butyl Acrylate in the Presence of *tert*-Butyl Dithiobenzoate

E. V. Chernikova, A. V. Morozov, M. B. Kaziev, 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 free-radical azeotropic bulk copolymerization of styrene and *n*-butyl acrylate at 90 mediated by *tert*-butyl dithiobenzoate and copoly(styrene–*n*-butyl acrylate) dithiobenzoate as reversible chain-transfer agents has been studied. It has been shown that low- and high-molecular mass chain-transfer agents allow one to efficiently control the molecular-mass characteristics of the copolymers. For all studied systems, the molecular mass linearly increases with conversion, and the copolymers are characterized by low polydispersity indexes. When polystyryl dithiobenzoate and poly(butyl acrylate) dithiobenzoate are used as polymer reversible chain-transfer agents in the azeotropic copolymerization of styrene and *n*-butyl acrylate, the diblock copolymers with the controlled block lengths have been prepared. As evidenced by ESR studies, radical intermediates are formed in the course of the azeotropic copolymerization of styrene and *n*-butyl acrylate mediated by *tert*-butyl dithiobenzoate and the copolymer reversible chain-transfer agent; the kinetics of formation of these intermediates has been investigated. It has been demonstrated that the rate of the azeotropic copolymerization mediated by low- and high-molecular-mass reversible chain-transfer agents decreases with an increase in their concentration. The possible causes of this phenomenon are discussed.