



<https://doi.org/10.15407/polymerj.44.01.076>  
УДК 541.6.+542.97.+541.49

**А.В. ГРЕКОВА,**

Одеський національний медичний університет, 2, Валіховський провулок, Одеса, 65082, Україна,  
ORCID: 0000-0002-6867-7064

**П.О. ІВАНЧЕНКО,**

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, 2, вул. Дворянська, Одеса, 65026, Україна,  
ORCID: 0000-0001-8691-7845

**Я.Ф. БУРДІНА,**

Одеський національний медичний університет, 2, Валіховський провулок, Одеса, 65082, Україна,  
ORCID: 0000-0003-2752-1378

## **ОСОБЛИВОСТІ КІНЕТИКИ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ, ІНІЦІЙОВАНОЇ СИСТЕМАМИ ГІДРОПЕРОКСИДИ – N,N-ДІЕТИЛДИТІОКАРБАМАТ КУПРУМУ (II)**

*Кінетичними дослідженнями встановлено, що системи на основі вторинних і третинних гідропероксидів з N,N-діетилдитіокарбаматом купруму (II) можуть бути використані як ефективні джерела вільних радикалів при полімеризації метилметакрилату в області помірно-низьких температур (323–343 К). Наявність ароматичного кільця у молекулах гідропероксидів (гідропероксид етилбензену та гідропероксид кумолу) підвищує реакційну здатність ініціюючої системи «гідропероксид – комплекс» у порівнянні з гідропероксидом третинного бутилу. Визначено зміщення гелі-ефекту в область високих конверсій при полімеризації метилметакрилату. Такі системи дають змогу форсувати полімеризацію мономеру та вести її в контрольованому режимі. Методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії доведено, що синтезовані полімери містять кінцеві дитіокарбаматні фрагменти. Показано, що полімери, які були отримані та виділені за наявності ініціюючої системи третинний гідропероксид – N,N-діетилдитіокарбамат купруму (II), є макроініціаторами, які можуть ініціювати нову порцію мономеру.*

**Ключові слова:** ініціюючі системи, купрум, дитіокарбамат, гідропероксид, жива радикальна полімеризація.

### **Вступ**

Одним із перспективних напрямів розвитку сучасної полімерної синтетичної хімії залишається використання металокомплексів як каталізаторів розкладу традиційних радикальних ініціаторів і регуляторів росту макромолекул [1, 2]. Метилметакрилат / MMA/ – один з найбільш поширених мономерів для отримання полімерів у промислових масштабах з цінними фізико-механічними властивостями. Разом з тим, цей мономер

широко застосовують при проведенні процесів кополімеризації з метою модифікування властивостей полімерних матеріалів. Раніше [3] було показано, що діетилдитіокарбамати 3d-металів є каталізаторами розкладу третинних гідропероксидів в етилбензені та стирені [4].

Мета роботи полягала в дослідженні ініціюючої активності систем на основі вторинних і третинних гідропероксидів (ROOH) – етилбензену (ГПЕБ), кумолу (ГПК), трет-бутилу (ГПТБ) із N,N-діетилдитіокарбаматом купруму

Цитування: Грекова А.В., Іванченко П.О., Бурдіна Я.Ф. Особливості кінетики полімеризації метилметакрилату, ініційованої системами гідропероксиди – N,N-діетилдитіокарбамат купруму (II). *Полімерний журнал*. 2022. 44, № 1. С. 76–83. <https://doi.org/10.15407/polymerj.44.01.076>

(II) / CuL<sub>2</sub> / при полімеризації MMA в області помірно низьких температур / 323–343 К /.

Мономери – MMA і стирен (Ст) очищували згідно з [4]. Ініціатори – ГПЕБ, ГПК і ГПТБ відповідно до [5], вміст основного продукту становив 94–96 %. N,N-діетилдитіокарбамат купруму (II) синтезували, перекристалізували та ідентифікували відповідно до методики [6]. Хроматографічний аналіз полімерів здійснювали на хроматографі фірми «Waters GPCV 200».

### Експериментальна частина

Вивчення кінетики полімеризації MMA за наявності ініціюючих систем ROOH – CuL<sub>2</sub> проводили за постійних концентрацій: MMA (9,43 моль/л), Ст (8,74 моль/л), гідропероксидів (5·10<sup>-2</sup> моль/л) і комплексу (5·10<sup>-4</sup> моль/л) методами дилатометрії та термогравіметрії. Для порівняльного оцінювання активності досліджуваних ініціюючих систем вивчена полімеризація MMA і за наявності індивідуальних ROOH.

Загальновідомо, що для полімеризації MMA реалізується механізм обриву ланцюгів шляхом як рекомбінації, так і диспропорціонування. Виходячи з сукупності отриманих експериментальних значень швидкості полімеризації (V<sub>п</sub>) MMA з урахуванням частки диспропорціонування (λ) були розраховані значення швидкості ініціювання (V<sub>ін</sub>) полімеризації за рівнянням:

$$V_{\text{ін}} = \frac{V_{\text{п}}^2 \cdot 1/2(1 + \lambda)}{\left(\frac{k_p}{k_o^{1/2}}\right)^2 \cdot [M]^2}$$

де: k<sub>p</sub> і k<sub>o</sub> – константи росту та обриву ланцюга; [M] – концентрація мономеру.

У табл. 1 наведені дані температурної залежності початкових швидкостей полімеризації

MMA, отриманих у діапазоні 323 – 343К із застосуванням ініціюючих систем ROOH – CuL<sub>2</sub>. На їх основі розраховано значення енергії активації процесу полімеризації та ініціювання.

При аналізі даних табл. 1 можна зробити висновок, що N,N-діетилдитіокарбамат купруму (II), є каталізатором розкладу третинних гідропероксидів на вільні радикали за умов полімеризації мономеру. Порівняння значень швидкості полімеризації MMA, ініційованої ROOH та системою ROOH – CuL<sub>2</sub>, свідчить, що значення ініціюючої активності останніх в 4–10 разів вище, ніж у окремих гідропероксидів у всьому діапазоні температур. Енергія активації полімеризації та ініціювання для систем ROOH – CuL<sub>2</sub> нижча енергії активації відповідних процесів за наявності індивідуальних ROOH. Висока реакційна здатність ініціюючої системи ROOH – CuL<sub>2</sub> зумовлена, ймовірно, плоско-квадратною структурою металокомплексу [6], завдяки якій молекули гідропероксиду посідають вакантні п'яте і шосте місця в його внутрішній сфері. Їх координація сприяє ослабленню зв'язку O–O у молекулах гідропероксиду і подальшому розкладу його на вільні радикали. В результаті такої взаємодії зростає число молекул гідропероксиду, які розкладаються з утворенням вільних радикалів. Такий вплив комплексу зумовлює форсування полімеризаційного процесу.

З літературних даних відомо, що дітіокарбамати металів можуть, залежно від умов, бути в різних ланцюгових реакціях як каталізаторами, так і інгібіторами [7, 8]. З метою з'ясування їх значення вивчена концентраційна залежність швидкості полімеризації MMA за компонентами ініціюючої системи ROOH – CuL<sub>2</sub>. Результати дослідження показали, що залежно від вмісту комплексу він проявляє як каталітичну, так і інгібуючу дію.

Таблиця 1. Температурна залежність швидкості полімеризації MMA, ініційованої ROOH та системами ROOH – CuL<sub>2</sub>. [ROOH] = 5·10<sup>-2</sup> моль/л, [CuL<sub>2</sub>] = 5·10<sup>-4</sup> моль/л

T, К	V <sub>п</sub> · 10 <sup>4</sup> , моль/(л·с)					
	ГПК	ГПК-CuL <sub>2</sub>	ГПТБ	ГПТБ-CuL <sub>2</sub>	ГПЕБ	ГПЕБ – CuL <sub>2</sub>
323	0,4	2,8	0,3	1,8	0,4	2,1
333	0,8	4,9	0,6	2,9	0,8	4,5
343	1,9	7,7	1,4	7,5	1,2	11,8
E <sub>Ап.</sub> / E <sub>Аін.</sub> , кДж/моль	70/	47/	73/	64/	95/	75/
	110	61	117	99	115	86

Таблиця 2. Порівняльна оцінка значень молекулярних мас ПММА, виділеного на різних глибинах полімеризації, ініційованої ГПК та ГПК – CuL<sub>2</sub>. T<sub>пол</sub> = 333 К. [ГПК] = 5·10<sup>-2</sup> моль/л, [CuL<sub>2</sub>] = 5·10<sup>-4</sup> моль/л

Система	S, %	M <sub>n</sub> ·10 <sup>-3</sup>	M <sub>n</sub> ·10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> ·10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
ГПК	10	630	164,7	428,7	2,5
	40	629	160,1	416,3	2,6
ГПК – CuL <sub>2</sub>	10	456	125,0	319,9	2,5
	20	847	321,1	660,7	2,0
	30	1200	420,3	1227,0	2,8
	40	1253	596,0	1404,8	2,3

Порядки за компонентами розраховували як тангенс кута нахилу  $\lg V_n = f(\lg[\text{компонент}])$ . Залежність швидкості полімеризації від концентрації комплексу має складний характер. Експериментально встановлено, що залежність швидкості полімеризації MMA від концентрації CuL<sub>2</sub> в інтервалі 1·10<sup>-5</sup> – 1·10<sup>-3</sup> моль/л лінійна. Швидкість полімеризації з урахуванням порядків реакції за компонентами описується кінетичним рівнянням:

$$V_n = k [\text{MMA}] \cdot [\text{ROOH}]^{0,5} \cdot [\text{CuL}_2]^{0,6}.$$

Перший порядок за мономером було підтверджено попередніми дослідженнями вивчення залежності швидкості полімеризації від концентрації MMA у бензені.

За високих концентрацій ([CuL<sub>2</sub>] понад 1·10<sup>-3</sup> моль/л) порядок реакції за комплексом стає рівним нулю, що свідчить, ймовірно, про його участь також і в реакціях обриву ланцюга. Аналогічну поведінку комплексу спостерігали і в разі полімеризації стирену [4]. Отже, сукупність експериментальних даних, отриманих при ініціюванні полімеризації MMA системами ROOH – CuL<sub>2</sub>, свідчить про існування оптимального концентраційного співвідношення ініціатор : каталізатор, а саме (100–250) : 1.

Встановлено, що навіть термічна полімеризація метилметакрилату і стирену за наявності тільки N,N-діетилдитіокарбамату купруму (II) в області зазначених температур не реалізується, тобто CuL<sub>2</sub> проявляє себе як інгібітор.

Однією з основних особливостей процесів радикальної полімеризації є зниження молекулярної маси при збільшенні концентрації традиційних ініціаторів. Це пов'язано з тим, що довжина матеріального ланцюга дорівнює довжині кінетичної, або її подвоєному значенню при механізмі обриву ланцюга шляхом

рекомбінації та диспропорціонування відповідно. Тому підвищення швидкості полімеризації за рахунок зростання швидкості ініціювання супроводжується зменшенням молекулярної маси.

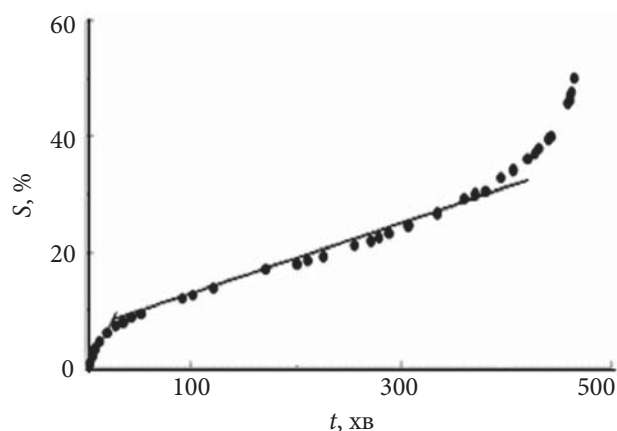
Відкриття методології контрольованої радикальної полімеризації дає змогу знайти можливість регулювання росту полімерного ланцюга, зміщенням або виродженням небажаного гел-ефекту за рахунок зміни механізму обриву ланцюга шляхом підбору компонентів ініціюючої системи.

Враховуючи подвійну роль N,N-діетилдитіокарбамату купруму (II), доцільно було вивчити його властивості як регулятора росту ланцюга, в процесі полімеризації MMA, ініційованої третинними гідропероксидами. Для цього були досліджені специфічні особливості кінетики полімеризації та властивості полімеру, який утворюється на різних стадіях процесу.

Визначення молекулярних мас ПММА, синтезованих за умов полімеризації мономеру, ініційованої ГПК і системою ГПК – CuL<sub>2</sub>, проводили методами віскозиметрії та гель-проникаючої хроматографії. Зразки полімерів, при різних конверсіях перетворення мономеру, були отримані висадженням їх із бензенових розчинів петролейним етером.

Результати вимірювання молекулярних мас полімерів, синтезованих за різних ступенів полімеризації MMA, ініційованої ГПК і системою ГПК – CuL<sub>2</sub>, як приклад, наведено у табл. 2.

З даних, наведених у табл. 2, видно, що молекулярні маси зразків ПММА, отриманих на різних ступенях полімеризації за наявності лише ГПК як ініціатора, залишається постійним незалежно від конверсії. В разі використання ініціюючої системи ГПК – CuL<sub>2</sub> спостерігається їх



**Рисунок.** Кінетична крива полімеризації MMA, ініційованої системою ГПК-CuL<sub>2</sub>. [ГПК] = 5·10<sup>-2</sup> моль/л, [CuL<sub>2</sub>]=5·10<sup>-4</sup> моль/л, T = 333K

закономірне збільшення в діапазоні конверсії 10–40. Отже, використання системи ГПК – CuL<sub>2</sub> дає змогу не тільки форсувати процес полімеризації MMA, а й реалізувати його в контрольованому режимі, тобто отримувати полімери з необхідною молекулярною масою. Середньочисельне значення M<sub>n</sub> отриманих полімерів лінійно зростає з конверсією. За наявності ініціюючої системи ГПК – CuL<sub>2</sub> утворюється ПММА з такою ж однорідністю (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,55), як і при застосуванні ГПК (2,6).

Важливо відзначити, що залежність молекулярних мас від конверсії має лінійний характер, який зберігається до 30–40 %, а потім процес стає неконтрольованим, що і спостерігали в роботі [9] із застосуванням ініціюючої системи на основі азоізобутиронітрилу і заміщених дитіокарбаматів та, мабуть, зумовлено появою гель-ефекту на глибоких стадіях полімеризації. Це було підтверджено вивченням кінетики полімеризації MMA на глибоких стадіях перетворення мономеру. Гель-ефект при полімеризації MMA, ініційованої лише ГПК, без комплексу, настає приблизно за 10 % -вої конверсії.

На рисунку подана кінетична крива залежності конверсії від часу при полімеризації MMA, ініційованої системою ГПК – CuL<sub>2</sub>.

Як видно з рисунка, за наявності системи ГПК – CuL<sub>2</sub> автоприскорення процесу зсувається в бік глибоких конверсій (~35 %).

Для ідентифікації кінцевих функціональних груп – дитіокарбаматних лігандів, у полімерному ланцюзі використовували метод <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопії. Попередні спроби виявлення кінцевих груп у ПММА, отриманого за умов [ROOH]= 5·10<sup>-2</sup> моль/л, [CuL<sub>2</sub>] = 5·10<sup>-4</sup> моль/л і T = 333 K, виявилися безуспішними у зв'язку з незначною концентрацією дитіокарбаматних груп у молекулах полімеру та високими молекулярними масами. З метою підвищення вмісту функціональних груп і зменшення молекулярної маси ПММА були синтезовані полімери за більш високих концентрацій ініціатора (0,1 моль/л) і каталізатора (1·10<sup>-3</sup> моль/л), а також за підвищеної температури (353 K). Зразки полімерів були виділені за 10 % -вої конверсії, а потім декілька разів піддавалися переосажденню з бензенових розчинів петролейним етером для видалення залишку каталізатора у масі.

Аналіз <sup>1</sup>H ЯМР-спектрів ПММА, синтезованого за наявності системи ГПТБ –CuL<sub>2</sub>, показав наявність сигналів за 1,3 та 4,2–4,25 ppm, які відповідають протонам в етильній групі дитіокарбаматного ліганду, тобто з каталізатора. Різниця між сигналами протонів метиленестерних груп мономерних ланок основного полімерного ланцюга (3,6) і ланок, пов'язаних безпосередньо з дитіокарбаматними кінцевими групами (3,71), зумовлені впливом останніх. Отримані сигнали відповідають літературним даним [10]. Всі зазначені сигнали відсутні в спектрах зразків ПММА, синтезованого за наявності індивідуальних ініціаторів ГПК і ГПТБ. Отже, аналіз полімерів, отриманих за наявності ROOH – CuL<sub>2</sub>, однозначно свідчить

**Таблиця 3.** Результати порівнювального впливу макроініціаторів на кінетику (ко)полімеризації вінілових мономерів та M<sub>n</sub> отриманих полімерів. S=10%

Мономер	T, K	MI	M <sub>n</sub> (MI) · 10 <sup>-3</sup>	W <sub>MI</sub> , %	V <sub>n</sub> · 10 <sup>5</sup> моль/(л·с)	M <sub>n</sub> · 10 <sup>-3</sup>
Ст	353	-	-	0	1,5	-
		ПММА <sub>1</sub> *	456	5,0	4,3	-
MMA	333	-	-	0	1,3	-
		ПММА <sub>1</sub> *	456	5,2	3,4	524



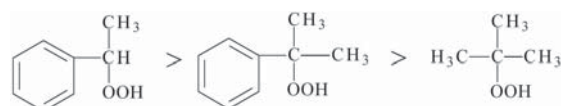
викликає гомолітичний розклад ГПЕБ із утворенням вільних радикалів (2). Зростання ланцюга (3) зумовлено взаємодією  $RO\cdot$ ,  $HO\cdot$  із мономером, оскільки  $L\cdot$  внаслідок малої активності практично не реагують із мономером (4) за умов полімеризації. При цьому слід зазначити, що такі радикали здатні брати участь в обриві ланцюга з утворенням «сплячих» макромолекул (dormant species) з кінцевими групами, що містять лабільний зв'язок C – S [10]. Завдяки наявності такого зв'язку незворотний бімолекулярний обрив ланцюга замінюється зворотною реакцією радикалів росту з радикалами  $L\cdot$  (5): пряма реакція між  $P_n\cdot$  і  $L\cdot$  з константою дезактивації ( $k_d$ ) супроводжується утворенням «сплячої» макромолекули, а зворотна реакція (реініціювання) регенерацією радикала, який продовжує зростання полімерного ланцюга (6). На відміну від радикальної полімеризації, ініційованої традиційними пероксидними ініціаторами, в нашому випадку стаціонарна концентрація макрорадикалів досягається за рахунок балансу між швидкостями активації  $k_a$  і  $k_d$ . Процес повторення обриву і зростання («сну» і «життя») полімерного ланцюга забезпечує поступове зростання всіх матеріальних ланцюгів у ході полімеризації.

Отже,  $CuL_2$  дає змогу не тільки форсувати процес полімеризації, а й цілеспрямовано регулювати реакційну здатність макрорадикалів і проводити полімеризацію вінілових мономерів у режимі «живих» ланцюгів.

Порівнюємо результати, отримані у цій роботі, залежно від природи ініціатора.

За однакових умов була здійснена полімеризація вінілових мономерів. Сукупність отриманих експериментальних даних подана в табл. 4, з якої видно, що гідропероксиди етилбензену і кумолу при їх індивідуальному використанні мають однакову ініціюючу активність при полімеризації стирену та метилметакрилату в порівнянні з гідропероксидом третинного бутилу. Застосування N,N-діетилдитіокарбамату купруму (II), як каталізатора розкладу гідропероксидів на вільні радикали, дає змогу істотно збільшити їх ініціюючу активність у процесі полімеризації вінілових мономерів. Привертає увагу висока ініціююча активність індивідуального гідропероксиду етилбензену сумісно з комплексом: вона приблизно в 5–6

разів вища, ніж у разі індивідуального ГПЕБ. Із урахуванням отриманих експериментальних даних ініціюючої активності досліджені гідропероксиди за наявності каталізатора N,N-діетилдитіокарбамату купруму (II) можна розташувати у такий ряд:



Прояв таких реакційно здатних властивостей у ГПЕБ і ГПК можна пояснити взаємним впливом електронних ефектів у їх молекулах. Метильні групи, проявляючи позитивний індуктивний ефект (+ I), стабілізують атом карбону у C–OOH-групі, тим самим зв'язок O–O також стабілізується за рахунок локалізації електронної густини третинного атома карбону та сусіднього з ним атома кисню. Однак, заміна  $CH_3$ -групи на  $-C_6H_5$  зсуває електронну густину з вторинного і третинного атома карбону на бензенове кільце, що супроводжується зниженням електронної густини у O–O зв'язку, тобто, зменшенням її енергії.

## Висновки

1. Виявлено ознаки контрольованої радикальної полімеризації: лінійна залежність молекулярних мас від ступеня перетворення мономеру, зсув гелі-ефекту в бік глибших конверсій. Отримані полімери здатні відновлювати полімеризацію при додаванні нової порції мономеру. Синтезовані гомо- і блок-кополімери за участю макроініціатора поліметилметакрилату, що містить лабільну  $SC(S)N(C_2H_5)_2$ -групу.

2. Визначено кінетичні параметри полімеризації MMA в масі, ініційованої системами на основі вторинних і третинних гідропероксидів з N,N-діетилдитіокарбаматом купруму (II): порядки реакцій за компонентами ініціюючої системи, ефективна енергія активації процесу. Узагальнене кінетичне рівняння швидкості полімеризації має вигляд:

$$V_n = k [MMA] \cdot [ROOH]^{0.5} \cdot [CuL_2]^{0.6}$$

Встановлено, що такі ініціюючі системи є джерелом вільних радикалів для форсування полімеризації MMA в області помірно-низьких температур (323–343 K) у порівнянні з індивідуальним застосуванням гідропероксиду.

REFERENCES

1. Robert B. Grubbs, Robert H. Grubbs. 50th Anniversary Perspective: Living Polymerization – Emphasizing the Molecule in Macromolecules. *Macromolecules*, 2017, **50**, 18: 6979–6997. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b01440>.
2. Kostas Parkatzidis, Hyun Suk Wang, Athina Anastasaki. Recent Developments and Future Challenges in Controlled Radical Polymerization. *Chem*, 2020, **6**, 7: 1575–1588. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.06.014>.
3. Grekova A. V., Ivanchenko P. A., Seyfullina I. Y. N,N-dietilditiokarbamatyi 3d-metallov – katalizatoryi razlozheniya tretichnyih gidroperoksidov. *Zhurnal prikladnoy himii*, 2014, **87**, 3: 323–327. <https://doi.org/10.1134/S1070427214030070>.
4. Ivanchenko P., Grekova A., Seyfullina I. Kontrolovana radikalna polimerizatsiya stirolu za nayavnostI tretinnih peroksidiv ta N,N-dietilditiokarbamatu Cu(II). *Visnik Lvivskogo natsionalnogo universitetu*, 2012, **53**: 345–351. <https://doi.org/10.1134/S0037446612020164>.
5. Antonovskiy V. L., Hursan S. L. Fizicheskaya himiya organicheskikh peroksidov. – M.: IKTs Akademkniga, 2003: 391. ISBN 5-94628-126-7.
6. Byirko V.M. Ditiokarbamatyi. – M.: Nauka, 1984: 342. В пер.
7. Zaremskiy Yu.M., Golubev V.B. Obratimoe ingibirovanie v radikalnoy polimerizatsii. *Visokomolekulyarnyye soedineniya. Seriya C*, 2001, **43**, 9: 1698–1728.
8. Vinogradova V.G. Zverev A.N. Ingibirovanie polimerizatsii stirola helatami tyazhelyih metallov. *Zhurnal obschey himii*, 1993, **63**, 5: 1041–1048.
9. Otsu T., Yamashita K., Tsuda K. Synthesis, reactivity, and role of 4-vinylbenzyl N,N-diethyldithiocarbamate as a monomer-iniferter in radical polymerization. *Makromolecules*, 1986, **19**: 287–290. <https://doi.org/10.1021/ma00156a007>.
10. Qin D.Q., Qin S.H., Qiu K.Y. Reverse atom transfer radical polymerization of vinyl monomers with Fe[SC(S)NEt<sub>2</sub>]<sub>3</sub> alone as the catalyst. *J. Polymer Science*, 2001, **39**, 19: 3464–3473. <https://doi.org/10.1002/pola.1328>.
11. Xiaoming Wan, Xiulin Zhu, Jian Zhu et. al. Synthesis of dithiocarbamate bearing azobenzene group and use for RAFT polymerization of vinyl monomers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2007, **45**, 14: 2886–2896. <https://doi.org/10.1002/pola.22045>.
12. John T. Lai, Ronald Shea. Controlled radical polymerization by carboxyl- and hydroxyl-terminated dithiocarbamates and xanthates. *J Polym Sci. Part A*, 2006, **44**, 14: 4298–4316. <https://doi.org/10.1002/pola.21532>.
13. Qin S.H., Qiu K.Y. A new polymerizable photoiniferter for preparing poly(methyl methacrylate)macromonomer. *Eur. Polym. J.*, 2001, **37**, 4: 711–717. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(00\)00158-0](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(00)00158-0).
14. Matyjaszewski K., Tsarevsky N.V. Macromolecular Engineering by Atom Transfer. Radical Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 18: 6513–6533. <https://doi.org/10.1021/ja408069v>.
15. Dimitri Matioszek, Stéphane Mazières, Oleksii Brusylivets, Ching Yeh Lin, Michelle L. Coote, Mathias Destarac, Simon Harrisson. Experimental and Theoretical Comparison of Addition–Fragmentation Pathways of Diseleno- and Dithiocarbamate RAFT Agents. *Macromolecules*, 2019, **52**, 9: 3376–3386. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b00214>.

Received 27.09.2021

*A. V. Grekova,*

Odessa National Medical University, 2, Valihovsky lane, Odessa, 65082, Ukraine

e-mail: alla785@ukr.net

*P.A. Ivanchenko,*

Odessa I.I. Mechnikov National University, 2, Dvoryanska street, Odessa, 65026, Ukraine

*Ya.F. Burdina,*

Odessa National Medical University, 2, Valihovsky lane, Odessa, 65082, Ukraine

#### FEATURES OF KINETICS POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE INITIATED BY HYDROPEROXIDES -N, N-DIETHYLDITHIOCARBAMATES OF COPPER (II) SYSTEMS

Kinetic studies have shown that the use of systems based on secondary and tertiary hydroperoxides with N, N-diethyldithiocarbamate copper (II) can be used as effective sources of free radicals in the polymerization of methyl methacrylate in moderately low temperatures region (323–343 K). The introduction of an aromatic ring in molecules of hydroperoxides (ethylbenzene hydroperoxide and cumene hydroperoxide) increases the reactivity of the initiating system «hydroperoxide – complex» in comparison with tertiary butyl hydroperoxide. The shift of the gel effect to the region of high conversions during the polymerization of methyl methacrylate was noted. Such systems allow not only to accelerate the polymerization of the monomer, but also to conduct it in a controlled mode. H<sup>1</sup> NMR spectroscopy showed that the formed polymers contained end dithiocarbamate fragments. Such groups are labile. It has been shown that the obtained and isolated in the presence of the initiating system tertiary hydroperoxide – N,N-diethyldithiocarbamate of copper(II) polymers are macroinitiators that can initiate a new portion of the monomer.

*Key words:* initiating systems, dithiocarbamate, copper, peroxide, living radical polymerization.