

УДК 541.64:542.952.6

**И. С. Волошановский, О. В. Шевченко, Е. В. Буренкова**

Одесский национальный университет им. Мечникова,  
кафедра органической химии,  
ул.Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина  
e-mail: volis15@ukr.net

### ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ИНИЦИИРОВАННОЙ 5-МЕТИЛ-5-ГЕКСЕН-2,4-ДИОНАТОМ КОБАЛЬТА (II)

Исследована кинетика полимеризации метилметакрилата, инициированная 5-метил-5-гексен-2,4-дионатом кобальта (II) (МГД-Со). Показано значительное уменьшение скорости полимеризации по сравнению с другими винил- $\beta$ -дикетонатами. Растворимые макроинициаторы образуются при концентрации хелата  $1 \times 10^{-3}$  моль/л. Их эффективность в процессах прививки стирола значительно выше, чем стирольных макроинициаторов.

**Ключевые слова:** винил- $\beta$ -дикетонаты, инициирование полимеризации, макроинициаторы, привитые полимеры.

Синтез полимерных инициаторов (макроинициаторов (МИ)) может быть осуществлен несколькими методами. Наиболее изученным является метод гомо- и сополимеризации бифункциональных соединений, имеющих в структуре реакционноспособную двойную связь и инициирующую группу. Такие соединения получили название – инимеры. Впервые в качестве инициирующей группировки использовали пероксидные группы: перэферы и гидропероксиды. Эти работы были начаты в 60-х гг. XX века [1,2]. Однако применение перекисных МИ имело ряд недостатков. В случае использовании их для получения привитых полимеров, процесс нельзя было вести до больших конверсий, и при этом, в образованных продуктах содержалось большое количество гомополимера прививаемого мономера, что приводило к увеличению полидисперсности образованного продукта. Молекулярные массы таких МИ были очень низкими. При хранении перекисных МИ их активность уменьшалась. Позже были синтезированы МИ на основе азосоединений [3,4]. Впервые синтезированы олигомерные и полиазоинициаторы на основе азо-бисизобутирагидразона циклогексанона и бутадиенового каучука. С их помощью получены трехблочные сополимеры. Метод фотоинициированной радикальной полимеризации с использованием олигомерного полиазоинициатора позволяет получать блоксополимеры в одну стадию и упростить процесс их синтеза по сравнению с термополимеризацией [5].

Ранее нами были получены полистирольные МИ с  $\beta$ -дикетонатными фрагментами и использованы для получения привитого сополимера полистирол-сополиметилметакрилат [6]. Подробно изучено получение  $\beta$ -дикетонатного МИ, где в качестве инимера взят 5-метил-5-гексен-2,4-дионат кобальта (II) в диапазоне концентраций  $(0,5-20,0) \times 10^{-3}$  моль/л [7]. Было показано ряд особенностей процесса. Начальная скорость полимеризации проходит через максимум при концентрации МГД-Со  $5 \times 10^{-3}$  моль/л. Порядок реакции по инициатору на линейном участке равен 0,2, а молекулярные массы и степень дисперсности полимеров свидетельствуют об ингибирующем действии МГД-Со при концентрациях  $> 5 \times 10^{-3}$  моль/л. Это

подтверждают и расчеты количества кобальта, которые показывают, что только половина взятого хелата входит в полимер. Установлено, что МГД-Со, обладая реакционноспособной двойной связью, сополимеризуется со стиролом, при этом расчет мольных долей МГД-Со в полимеризационной системе и в полимере, показал, что полимер в значительной степени обогащен хелатным мономером. Образующиеся продукты – активные полимеры, способные к макроиницированию привитой гомо- и сополимеризации.

Целью настоящей работы является изучение процесса синтеза полиметилметакрилатных МИ и сравнение полученных результатов с синтезом полистирольных МИ при использовании одного и того же инимера – 5-метил-5-гексен-2,4-дионата кобальта (II).

### Материалы и методы исследования

Синтез винил-β-дикетона 5-метил-5-гексен-2,4-диона (МГД), проводили в соответствии с методикой [8], а кобальтовый комплекс получали по методике [9]. Кинетику полимеризации изучали гравиметрическим и дилатометрическим методами. В расчетах использовались плотности мономера и полимера метилметакрилата (ММА), т.к. содержание в сополимеризующейся системе второго сомономера МГД-Со составляло менее 0,2 % от мольной концентрации метилметакрилата. Молекулярные массы полимеров определяли вискозиметрически. Содержание кобальта в полимере определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Сатурн». Навеску полимера (0,05-0,10г) предварительно растворяли при нагревании на песчаной бане в 25-30 мл смеси концентрированных азотной и хлорной кислот (5:3). После этого полученный раствор разбавляли до 10 мл дистиллированной водой. Для определения использовали стандартные растворы ГСОРМ – Со производства СКТБ Физико-химического института НАНУ г. Одесса. Для исключения вероятных погрешностей, обусловленных влиянием указанных минеральных кислот (азотной и хлорной), уравнивали их содержание в анализируемых и стандартных растворах.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Проведена полимеризация ММА, в присутствии МГД-Со при различных концентрациях. Поскольку МГД-Со одновременно является инициатором и мономером [7], схему синтеза полиметилметакрилатного МИ можно представить следующим образом:

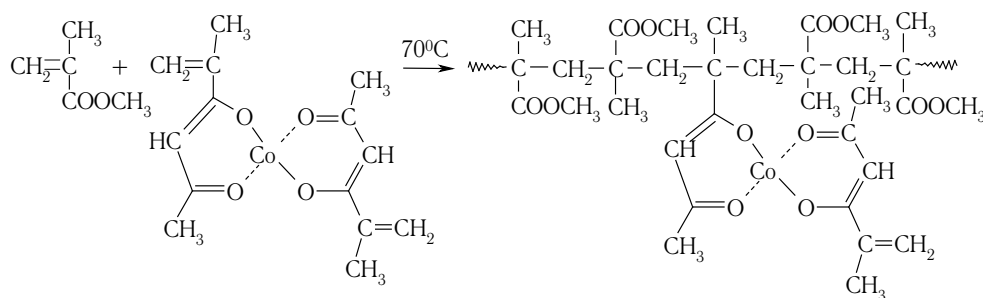


Рис.1 Схема сополимеризации ММА с МГД-Со.

Ввиду большей растворимости МГД-Со в ММА, чем в стироле, достигнута максимальная концентрация  $30 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Определено содержание кобальта в полученных полимерах и рассчитаны мольные доли хелата в мономерной смеси и полимере. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Зависимость кинетических параметров полимеризации метилметакрилата, инициированной МГД-Со, от концентрации инициатора. T = 70°C**

$C_{ин} \cdot 10^3$ , моль/л	$V_0 \cdot 10^5$ моль/ (л·с)	$V_{ср} \cdot 10^5$ моль/(л·с)	$S_{дил}^*$ , %	$S_{грав}^*$ , %	$W_{Со}^{МИ}$ , мас. %	$N_{хел}^0$ $\cdot 10^3$	$N_{хел}^{II}$ $\cdot 10^3$	$\frac{N_{хел}^{II}}{N_{хел}^0}$	МИ
30,0	0	0	–	–	–	–	–	–	I-м
10,0	11,6	3,4	4,8	–	–	–	–	–	II-м
5,0	19,2	10,1	8,0	3,5	0,42	0,56	7,2	12,9	III-м
2,5	21,9	13,3	8,7	8,0	0,19	0,28	3,2	11,4	IV-м
1,0	13,3	10,8	9,1	7,0	0,07	0,11	1,2	10,9	V-м

$V_0$  и  $V_{ср}$  – начальная и средняя скорости полимеризации;

$S_{дил}^*$  и  $S_{грав}^*$  – конверсия, определенная методом дилатометрии и гравиметрии;

$W_{Со}^{МИ}$  – содержание кобальта в МИ;

$N_{хел}^{II}$  и  $N_{хел}^0$  – мольные доли хелата в мономерной смеси и полимере соответственно;

$\frac{N_{хел}^{II}}{N_{хел}^0}$  – степень обогащения полимера хелатом.

Как следует из табл. 1, при концентрации инициатора  $30 \cdot 10^{-3}$  моль/л полимеризация не происходит в связи с ингибирующим действием хелата. При концентрации  $10 \cdot 10^{-3}$  моль/л полимеризация идет, однако с небольшой скоростью, при этом образуется полностью сшитый продукт. Образцы III-м-IV-м – это полимеры, набухающие при растворении с образованием геля. Следует отметить, что полимеризация стирола, инициированная МГД-Со, не приводила к образованию сшитых полимеров [7]. Процесс сшивания молекул ММА может проходить по нескольким причинам. За счет двойных связей хелата, не вступивших в полимеризацию и за счет обрыва растущих радикалов ММА на хелатных группах соседних макромолекул. Нельзя исключить участие в процессе сшивания концевых двойных связей ММА, образованных при диспропорционировании растущих цепей, что не происходит при полимеризации стирола. Поэтому чем больше фрагментов хелата в макромолекуле, тем глубже сшивание. Образец II-м полностью сшитый, III-м и IV-м – с редкой сшивкой. И только при концентрации  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л (V-м) образуются полностью растворимые полимеры. Наличие в полимеризующейся системе нерастворимой фракции приводит к образованию гетерогенной системы, что сказывается на кинетике процесса и свойствах полученных МИ. Поэтому результаты, полученные при применении концентрации МГД-Со выше  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л, будут не вполне корректными.

Скорости полимеризации, в зависимости от концентрации, проходят через максимум при  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, что соответствует результатам полимеризации стирола [7] и хорошо согласуется с результатами работы [10].

Наиболее интересным является аномально низкая начальная скорость полимеризации ( $V_0$ ) ММА, инициированная МГД-Со. Ранее было показано [11], что при инициировании полимеризации ММА другими винил- $\beta$ -дикетонатами кобальта (7-октен-2,4-дионатом и 3-аллилпентан-2,4-дионатом) при температуре 70°C  $V_0$  полимеризации стирола составляла  $9,2 \cdot 10^{-5}$  моль/(л·с) и  $11,5 \cdot 10^{-5}$  моль/(л·с), а при полимеризации ММА и тех же условиях  $V_0$  равно  $107,5 \cdot 10^{-5}$  моль/(л·с) и  $166 \cdot 10^{-5}$  моль/(л·с), соответственно. Т.е.  $V_0$  для ММА было выше, чем для стирола более чем в 10 раз. Проведенные нами эксперименты по определению скорости полимеризации стирола и ММА, инициированной МГД-Со, при температуре 70°C показали, что для стирола  $V_0 = 18,0 \cdot 10^{-5}$  моль/(л·с), а для ММА  $V_0 = 19,2 \cdot 10^{-5}$  моль/(л·с), т.е. они практически равны. Причиной такой низкой инициирующей активности могут быть несколько факторов. Необходимо учитывать, что МГД-Со принимает участие в процессе полимеризации как инициатор, сомономер, и ингибитор. Как сомономер МГД-Со при раскрытии двойной связи образует радикалы, стабилизированные за счет сопряжения с металлохелатным циклом. Это должно приводить к уменьшению скорости полимеризации. Но почему тогда полимеризация стирола идет со скоростями, сравнимыми для других винил- $\beta$ -дикетонатов? Возможной причиной может быть полярный фактор МГД-Со как сомономера.

В работе [12] изучена сополимеризация МГД-лиганда со стиролом, акрилонитрилом (АН) и N-винилпирролидоном (N-ВП). Q-е факторы Алфрея-Прайса, рассчитанные по константам сополимеризации приведены в табл. 2.

Таблица 2

Q-е факторы МГД при сополимеризации с некоторыми виниловыми мономерами

$M_1$	$M_2$	$e_1$	$Q_1$	$E_2$	$Q_2$
МГД	N-ВП	0,35	1,30	-1,14	0,14
МГД	АН	-0,51	5,10	1,20	0,60
МГД	Стирол	0,57	3,70	-0,80	1,00

Из полученных данных следует, что e-фактор МГД меняется в широких пределах. Из классических представлений известно, что Q-е факторы для каждого мономера постоянны и не изменяются в зависимости от сомономера. Для МГД при сополимеризации с сильно акцепторной двойной связью АН e-фактор отрицательный, т.е. его двойная связь донорная. Напротив, по сравнению со стирольной двойной связью e-фактор МГД положительный. Авторы работы [12] объясняют это наличием у МГД нескольких типов таутомеров, каждый из которых обладает различной реакционной способностью и избирательностью к другим сомономерам. Но этот вывод никак не подтвержден экспериментально. Можно предположить, что причиной указанной аномалии является образование комплекса между МГД и вторым сомономером. Наличие комплексов между  $\beta$ -дикетонатами и мономерами широко описано в литературе [13]. Причем структура и прочность таких комплексов будет полностью зависеть от природы сомономера. Очевидно, что наличие в ММА карбонильной группы обеспечивает образование более прочных комплексов с МГД-Со, чем стирол. Кроме того, полярный e-фактор ММА (+0,4) также может быть причиной аномально низких скоростей полимеризации ММА при инициировании его МГД-Со.

Следует подчеркнуть, что интенсивность ингибирующего действия МГД-Со при полимеризации ММА меньше, чем для стирола. Это может быть оценено по сопоставлению величин начальной ( $V_0$ ) и средней ( $V_{cp}$ ) скоростей полимеризации [11]. Так, при полимеризации стирола различие в скоростях полимеризации  $V_0$  и  $V_{cp}$  для МИ III-V составляло 5; 5; 3 раза, соответственно [7], а при полимеризации ММА и тех же концентрациях хелата только 1,9; 1,6; 1,2 раза, соответственно (см. табл.1). Сопоставление мольных долей хелата в мономерной смеси и полимере показало, что идет интенсивное (более чем в 10 раз) обогащение полимера хелатмономером. При полимеризации стирола обогащение хелатмономером также наблюдалось [7], но было в 2 раза меньше. Вследствие этого, с одной стороны, МИ на основе ММА будут содержать больше хелатных групп, а с другой стороны, будет идти быстрое исчерпание хелата. Поэтому хелатные группы в МИ будут расположены неравномерно по цепи, и с увеличением степени конверсии рост макромолекулы будет проходить в основном за счет ММА. Поэтому для получения эффективных МИ с равномерным распределением хелатных групп по цепи, очевидно, необходимо дробное добавление хелата в процессе полимеризации. В полученных МИ определено содержание кобальта (табл.1). Оказалось, что в МИ на основе ММА кобальта содержится значительно больше, чем в стирольных МИ. Так при концентрации МГД-Со  $5 \cdot 10^{-3}$ ;  $2,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л при полимеризации стирола количество кобальта составило 0,19; 0,07; 0,05 мас.% соответственно, а при полимеризации ММА эта величина более, чем в 2 раза выше.

Так как среди полученных метилметакрилатных МИ только один V-м (при концентрации хелата  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л) был растворим в стироле и ММА, то дальнейшие исследования проводились с V-м МИ. МИ III-м и IV-м также можно использовать для прививки, но для них процесс будет гетерогенным.

Была изучена привитая полимеризация стирола и ММА на полиметилметакрилатный МИ V-м. Полученные результаты представлены в табл.3 и табл. 4.

Таблица 3  
Кинетические и молекулярно-массовые параметры привитой полимеризации стирола и ММА, на МИ V-м.  $C_{ми} = 1,25$  мас.%.  $T = 85^\circ C$

Мономер	$V_0 \cdot 10^5$ моль/(л·с)	$V_{cp} \cdot 10^5$ моль/(л·с)	$S_{дил}$ , %	$[\eta]$ , дл/г	$M_n \cdot 10^{-5}$	$W_{Co}^{пп}$ , мас.%
стирол	4,3	3,4	9,8	2,44	9,3	0,01
ММА	19,6	16,4	10,3	2,86	7,9	0,01

$W_{Co}^{пп}$  – содержание кобальта в привитом полимере;

$[\eta]$  – характеристическая вязкость;

$M_n$  – средневязкостная молекулярная масса.

Для иницирования использовали сравнительно небольшую концентрацию МИ (1,25 мас.%), так как применение более высоких концентраций невозможно ввиду низкой растворимости образца в мономерах. МИ V-м содержал небольшое количество кобальта 0,07 мас.%, поэтому следовало ожидать невысоких скоростей полимеризации. Тем не менее,  $V_0$  при полимеризации ММА достаточно высока по сравнению с полистирольными МИ, содержащими такое же количество кобальта.

Так при прививке ММА на полистирольный МИ, содержащий 0,07 мас.% кобальта  $V_0 = 9,6 \times 10^{-5}$  моль/(л·с), при этом концентрация МИ была 5 мас.% [14]. Сравнив эти данные с результатами табл. 3, можно утверждать, что полиметилметакрилатный МИ значительно более эффективен, чем полистирольный. Кроме того, при иницировании МИ, содержащими фрагменты МГД-Со, в отличие от иницирования мономерным МГД-Со, скорость полимеризации ( $V_0$ ) для ММА значительно больше, чем для стирола. М.м. полученных привитых полимеров были высокими так же, как и в случае применения полистирольных МИ, где  $M_n = 9,1 \cdot 10^5$ . При этом содержание кобальта в привитых полимерах оказалось незначительным (0,01 мас.%).

Таблица 4

**Гравиметрические характеристики привитой полимеризации стирола и ММА на МИ V-м.  $C_{ми} = 1,25$  мас.%.  $T = 85^\circ C$**

Мономер	$m_m$ , г	$m_{ми}$ , г	$m_{пп}$ , г	$m_{привес}$ , г	$W_{Co}^{MI}$ , г	$W_{Co}^{пп}$ , г	$\frac{W_{Co}^{пп}}{W_{Co}^{MI}}$ , %	$m_{прив.уд}$ , г
стирол	7,2400	0,1000	0,6932	0,5932	0,07	0,07	100	0,82
ММА	6,0400	0,0800	0,4372	0,3572	0,06	0,05	83	0,74

$m_m$  и  $m_{ми}$  – массы мономера и МИ в полимеризующейся системе;

$m_{пп}$  – масса привитого полимера;

$W_{Co}^{MI}$  и  $W_{Co}^{пп}$  – масса кобальта в МИ и привитом полимере, соответственно;

$\frac{W_{Co}^{пп}}{W_{Co}^{MI}}$  – процент вхождения хелата в привитой полимер;

$m_{прив.уд}$  – количество привитого полимера на единицу массы МИ.

Гравиметрические характеристики привитых полимеров представлены в табл. 4. На их основе был рассчитан процент вхождения кобальта в продукты. Оказалось, что с учетом точности измерений практически весь кобальт, находящийся в МИ, перешел в привитый полимер. Рассчитанная величина удельного привеса, которая фактически показывает эффективность прививки, для полиметилметакрилатных МИ оказалась значительно больше, чем полистирольных. Так для полистирольных МИ, она составила 0,33 г, что в сравнении с результатами, приведенными в табл. 4 показывает существенное увеличение эффективности прививки.

## Выводы

Изучена кинетика полимеризации ММА, инициированная 5-метил-5-гексен-2,4-дионатом кобальта (II). Процесс по целому ряду параметров отличается от полимеризации стирола, инициированной этим же хелатом.

При полимеризации ММА, в зависимости от концентрации хелата, образуются полностью или частично сшитые полимеры, а при концентрациях  $\leq 1 \times 10^{-3}$  моль/л образуется растворимый продукт, который может использоваться как ма-

кроинициатор для получения привитых полимеров с разветвленной структурой. Эффективность такого МИ значительно выше, чем полистирольного.

Полимеризация ММА проходит с аномально низкими скоростями, что связано со стабильностью радикалов мономерного металлокомплекса, которая обусловлена сопряжением неспаренного электрона с металлохелатным циклом, а также образованием комплексов МГД-Со с ММА и полярным фактором мономера.

Установлено, что мономерное состояние хелата вызывает аномально низкие скорости полимеризации ММА, тогда как вхождение МГД-Со в полимерную цепь, обеспечивает обычную кинетическую картину, характерную для других винил- $\beta$ -дикетонатов, у которых отсутствует сопряжение двойной связи с хелатным циклом.

### Литература

1. Юрженко Т.И., Виленская М.Р., Осецкая В.А. Синтез полимеризующихся перекисных эфиров акриловой и метакриловой кислот // ДАН СССР-1965. – Т. 163, № 5. – С.1181-1184.
2. Юрженко Т.И., Виленская М.Р., Хуторской Э.И. Синтез ненасыщенных и полимеризующихся гидроперекисей и некоторые их реакции // Ж. орг. химии – 1966. – Т.11, №7. – С.1161-1166.
3. Грищенко Ф.Р., Фальченко З.В., Бусько Н.А. Новые инициаторы радикальной полимеризации // Высокомолекул. соед. – 1990. – Т. 32Б, №10. – С.728-731.
4. Matsuyama Akira, Ichiryu Yoshikatsu, Aota Hiroyuki. Free-radical crosslinking copolymerization of 2,2'-azobis-[N-(2-propenyl)-2-methylpropionamide] with vinyl benzoate resulting in polymeric azo initiators // J. Polym. Sci. – 2002. –Vol. 40 A, № 3. – P. 317-325.
5. Грищенко В.К., Бусько Н.А., Привалко В.П. Блок-сополимеры на основе виниловых мономеров и олигомерных инициаторов // Тез. докл. Межд. конф. «Олигомеры-2002». – М., 2002. – С.57.
6. Шевченко О.В., Буренкова Е.В., Волошановский И.С. Новые макроинициаторы с  $\beta$ -дикетонатными фрагментами в привитой полимеризации метилметакрилата // Высокомолекул. соединения. Сер.А. – 2006. – Т. 48, № 9. – С. 1573-1578.
7. Волошановский И.С., Шевченко О.В., Буренкова Е.В. Особенности радикальной полимеризации стирола в присутствии полифункционального компонента процесса – метакрилоилацетоната кобальта (II) // Полімерний журнал. – 2011. – Т.33, № 1. – С. 76-81.
8. Teyssie Ph., Smets S. Synthesis and polymerization of methacroylacetone // Makromol. Chem. – 1958. – V. 26, N 3. – P. 245-251.
9. Комплексы меди (II), никеля (II), кобальта (II) с непредельными  $\beta$ -дикетонатами / И.С. Волошановский, О.В. Шевченко, А.С. Бережницкая, Е.А. Краснова // Укр. хим. журн. – 2001. – Т. 67, № 5. – С. 5-10.
10. Шевченко О.В., Волошановский И.С., Бербат Т.И. Влияние винил- $\beta$ -дикетонатов переходных металлов на радикальную полимеризацию // Ж. прикл. химии. – 2006. – Т. 79, № 4. – С. 669-673.
11. Волошановский И.С. Функциональные полимеры на основе  $\beta$ -дикетонатов и порфиринов: Дис... докт. хим. наук: 02.00.06/ОНУ.- Одесса, 2001. – 300 с.
12. В.В. Копейкин, Е.Ф. Пакарин, И.С. Милевская Таутомерное равновесие и полимеризационная активность метакрилоилацетона // Высокомолекул. соед. – 1977. – Т. 19А, № 4. – С. 861-866.
13. Низельский Ю.Н. Каталитические свойства  $\beta$ -дикетонатов металлов. – К.: Наукова думка, 1983. – 127с.
14. Буренкова Е.В. Макроинициаторы на основе 5-метил-5-гексен-2,4-дионата кобальта (II) : Дис... канд.хим.наук: 02.00.06/ОНУ.- Одесса, 2009. – 181 с.

**І. С. Волошановський, О. В. Шевченко, К. В. Буренкова**

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова  
кафедра органічної хімії,  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна  
email: volis15@ukr.net

## ОСОБЛИВОСТІ РАДИКАЛЬНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ, ЯКУ ІНІЦІЮВАЛИ 5-МЕТИЛ-5-ГЕКСЕН- 2,4-ДІОНАТОМ КОБАЛЬТУ (II)

### Резюме

Досліджено кінетику полімеризації метилметакрилату, яку ініціювали 5-метил-5-гексен-2,4-діонатом кобальту (II). Показано, значне збільшення швидкості полімеризації порівняно з іншими вініл- $\beta$ -дикетонатами. Розчинні макроініціатори утворюються при концентрації хелату  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Їх ефективність в процесах шеплення стиролу і метилметакрилату значно вища, ніж у стирольних макроініціаторів.

**Ключові слова:** вініл- $\beta$ -дикетонати, ініціювання полімеризації, макроініціатори, прищеплені полімери.

**I. S. Voloshanovsky, O. V. Shevchenko, K. V. Burenkova**

I.I. Mechnikov Odessa National University,  
Organic Chemistry Department,  
Dvorianskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine  
email: volis15@ukr.net

## THE CHARACTERISTICS OF RADICAL POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE INITIATED BY COBALT (II) 5-METHYL- 5-HEXENE-2,4-DIONATE

### Summary

The polymerization kinetics methyl methacrylate initiated by cobalt (II) 5-methyl-5-hexene-2,4-dionate has been investigated. Considerable decrease of polymerization rate in comparison with other vinyl- $\beta$ -diketonates has been shown. The soluble macroinitiators appear during the concentration of  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/l chelate. Their efficiency in the processes of the styrene grafting is considerably higher, than for polystyrene macroinitiators.

**Key words:** vinyl- $\beta$ -diketonates, initiation of polymerization, macroinitiators, grafted polymers

Стаття надійшла до редакції 10.03.12