

УДК 541.64:542.952.6

**О. В. Шевченко, Е. В. Буренкова, И. С. Волошановский**Одесский национальный университет им. Мечникова,  
кафедра органической химии,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина; e-mail: volis15@ukr.net**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В РАСТВОРАХ КАК СПОСОБ  
ОПТИМИЗАЦИИ СИНТЕЗА  $\beta$ -ДИКЕТОНАТНЫХ  
МАКРОИНИЦИАТОРОВ НА ОСНОВЕ  
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

Изучена полимеризация метилметакрилата (ММА) инициированная 5-метил-5-гексен-2,4-дионатом Co(II) (МГД-Co) в растворах диметилформамида (ДМФА), метилэтилкетона (МЭК) и толуола. Показано, что в растворе ДМФА полимеризация не идет вследствие образования неактивных комплексов  $\beta$ -дикетонат-растворитель. Максимальная скорость полимеризации наблюдалась в МЭК. Полученные продукты растворимы в мономерах, имеют большое количество металлохелатных групп и могут быть использованы в качестве макроинициаторов (МИ) при получении разветвленных и привитых полимеров. При этом общая молекулярная масса привитых цепей во много раз больше, чем основной цепи.

**Ключевые слова:** винил- $\beta$ -дикетонаты, радикальная полимеризация, метилметакрилат, макроинициаторы.

Существует целый ряд методов модификации свойств полимерных материалов. Наиболее применяемая группа методов предусматривает получение различных типов сополимеров на основе известных мономеров. Работы по синтезу статистических сополимеров достаточно многочисленны. Значительно меньше изучены способы получения привитых и блоксополимеров. Кроме того в последнее время возник интерес к получению разветвленных полимеров, которые по комплексу физико-химических характеристик значительно превосходят линейные полимеры [1].

Ранее нами был предложен метод получения разветвленных и привитых полимеров с использованием макроинициаторов  $\beta$ -дикетонатного типа на основе стирола и ряда винил- $\beta$ -дикетонатов 3d металлов [2]. В процессе полимеризации винил- $\beta$ -дикетонаты выполняли одновременно функции инициатора и сомономера. Получение таких МИ в блоке с использованием в качестве матрицы полиметилметакрилата (ПММА) было затруднено в связи с особенностями процесса [3]. В предыдущих работах нами были проанализированы причины этих особенностей [4]. Было показано, что причиной невысоких скоростей полимеризации ММА, инициированной МГД-Co, является низкая активность образующихся из МГД-Co радикалов и их полярный фактор. Кроме того, при полимеризации ММА, инициированной МГД-Co, образовывались полностью или частично сшитые полимеры, и только использование концентраций хелата  $\leq 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л, приводило к образованию растворимых продуктов [3]. Использование малых концентраций хелата обеспечивает, соответственно, и низкое содержание  $\beta$ -дикетонатных групп в МИ, что приводит к снижению их эффективности в процессах пост-полимеризации.

Поэтому целью настоящей работы является модификация метода синтеза полиметилметакрилатных МИ, который позволит получать растворимые МИ с большим числом  $\beta$ -дикетонатных фрагментов.

## **МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Синтез винил- $\beta$ -дикетона 5-метил-5-гексен-2,4-диона (МГД), проводили в соответствии с методикой [5], а кобальтовый комплекс получали по методике [6]. Радикальную полимеризацию ММА в присутствии МГД-Со проводили в растворах при температуре 70°C. В качестве растворителей использовали толуол, МЭК и диметилформамид при соотношении мономер:растворитель 1:1,5. Растворители предварительно очищали по стандартным методикам. Кинетику полимеризации изучали гравиметрическим и дилатометрическим методами. Определение молекулярных масс (м.м.) проводили методом вискозиметрии. Вязкость определяли в растворе бензола на вискозиметре Убеллоде при 25°C. 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 ГСОПМ – Со производства СКТБ Физико-химического института НАНУ им. А.В. Богатского (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**

Полимеризацию ММА, инициированную МГД-Со проводили в различных растворителях, которые отличались донорной силой и комплексообразующей способностью. Были использованы толуол, метилэтилкетон (МЭК), диметилформамид (ДМФА), донорная способность которых в этом ряду возрастает при переходе от толуола к ДМФА. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Полимеризации ММА в растворе ДМФА, независимо от взятой концентраций МГД-Со, не происходит. Вероятной причиной отсутствия полимеризации в растворе ДМФА является комплексообразование МГД-Со с растворителем. В литературе описано влияние донорных добавок на инициирующую активность ацетилацетонатов различных металлов [7, 8]. Так, полимеризация ММА, инициированная ацетилацетонатами, ускоряется донорными добавками. Наиболее активным является фенантролин, имеющий два координационных центра (атомы азота с неподеленными электронными парами). Но фенантролин ускоряет процесс полимеризации лишь при инициировании некоторыми ацетилацетонатами, например, Со (III). В случае ацетилацетоната Со (II) фенантролин является ингибитором процесса полимеризации. Авторы не объясняют причину этого явления. Однако избирательность действия донорных добавок общеизвестна и описана в большом числе публикаций. В нашем случае, опираясь на литературные данные, вероятнее всего предположить, что ДМФА образует комплекс с МГД-Со:

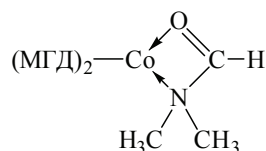


Таблица 1

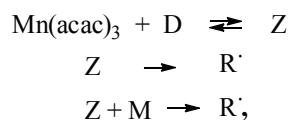
Кинетические и молекулярно-массовые параметры  
полимеризации метилметакрилата в растворителях. Инициатор МГД-Со. T = 70°C.  
Объемное соотношение мономер : растворитель = 1 : 1,5

Растворитель	$C_{ин} \cdot 10^3$ , моль/л	$S_{двл}$ , %	$V_{пол} \cdot 10^5$ , моль/(л·с)	$[\eta]$ , дл/г	$M_n \cdot 10^{-5}$	$w_{Co}^{МИ}$ , мас. %	Обозн. МИ
Толуол	30,0	–	0	–	–	–	Тол I
	10,0	8,4	3,7	гель	гель	0,35	Тол II
	5,0	11,1	3,7	1,60	3,72	0,20	Тол III
	2,5	12,9	3,7	2,18	5,54	0,06	Тол IV
	1,0	9,1	5,6	2,29	5,92	0,03	Тол V
МЭК	30,0	10,6	5,9	гель	гель	0,43	МЭК I
	10,0	10,0	9,8	1,38	3,05	0,23	МЭК II
	5,0	10,1	15,5	0,76	1,40	0,12	МЭК III
	2,5	10,6	21,9	0,49	0,78	0,05	МЭК IV
	1,0	10,9	22,6	0,49	0,78	0,02	МЭК V

$w_{Co}^{МИ}$  – массовое содержание атомов кобальта в МИ.

Наличие в ДМФА двух донорных центров (атома азота и карбонила) приводит к тому, что он занимает два координационных места у атома кобальта, еще четыре координационных места занимают два МГД-лиганда. Таким образом, шестикоординационный кобальт насыщается, образуется устойчивый комплекс, не инициирующий полимеризацию.

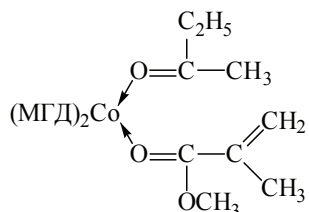
В случае растворителей толуола и МЭК не происходит образования насыщенных комплексов. Толуол вообще слабый донор, а МЭК обладает только одним донорным центром. В случае этих растворителей процесс протекает по классическому механизму, предложенному Бемфордом [7] для ацетилацетоната Mn (III)



где Z – комплекс между β-дикетонатом и добавкой, M-мономер

На первой стадии хелат образует с донорной добавкой первичный комплекс Z, который может распасться с образованием активных радикалов R'. Вероятно, такой одностадийный процесс проходит в растворе толуола. Для МЭК первичный комплекс Z образуется из молекул МГД-Со и МЭК. МЭК за счет карбонила запо-

лняет в координационной сфере атома кобальта (II) только одно место, при этом создается возможность образования вторичного комплекса между Z и MMA:



В этом комплексе молекула MMA координируется за счет карбонила, а не двойной связи. Большая донорная сила карбонила по сравнению с двойной связью показана в работе [9]. При этом в таком тройном комплексе двойная связь MMA активируется. Таким образом, в случае МЭК реализуется селективный двухстадийный механизм. Поэтому скорость полимеризации в этом случае должна быть больше. И действительно, скорости полимеризации MMA в МЭК во много раз выше, чем в толуоле.

Анализ данных табл. 1 также показывает, что при полимеризации в растворителях, гелеобразование проходит только при высоких концентрациях  $\beta$ -дикетоната: для толуола при  $C_{\text{хел}} = 10 \cdot 10^{-3}$  моль/л, а для МЭК при  $C_{\text{хел}} = 30 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Полимеризации MMA в блоке не приводила к образованию структурированных продуктов лишь при  $C_{\text{хел}} \leq 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л [3]. Таким образом, полимеризация в растворе позволяет получать растворимые МИ на основе MMA с высоким содержанием кобальта в макромолекуле. Молекулярные массы ПММА, полученных в растворе толуола, выше, чем в МЭК, что, очевидно, связано с более высокими скоростями процесса в МЭК.

В наших предыдущих исследованиях была показана необычная особенность в поведении винил- $\beta$ -дикетонатов при радикальной полимеризации, которая заключается в способности одновременно проявлять иницирующее и ингибирующее действие [10,11]. Соотношение этих функций определяет скорость полимеризации и может регулироваться концентрационным интервалом, температурой процесса и использованием растворителя. Для большинства изученных нами винил- $\beta$ -дикетонатов концентрационный максимум при полимеризации в блоке составляет  $\sim 1 \times 10^{-2}$  моль/л. Использование более высоких концентраций хелата приводит к усилению ингибирующей функции, что приводит к снижению скорости процесса и снижению выходов полимера. В работе [10] было показано, что повышение температуры реакции, а также использование растворителей, являющихся донорными добавками, позволяет существенно увеличить иницирующую составляющую. При этом предельная концентрация используемых металлокомплексов может быть увеличена до 5 раз, что позволяет значительно повысить содержание  $\beta$ -дикетонатных фрагментов в получаемых МИ.

Сопоставление данных табл. 1 с полученными нами ранее данными [10] для 3-аллилпентан-2,4-дионата кобальта (АПД-Со) (табл. 2) позволяют сделать еще один важный вывод о селективности действия растворителя в зависимости от строения  $\beta$ -дикетонатного лиганда. Так, если в случае МГД-Со ДМФА оказывается неэффективен, то при полимеризации MMA в присутствии АПД-Со использование ДМФА позволяет проводить процесс с приемлемыми скоростями в концентрационном интервале  $(1,0 \div 2,5) \times 10^{-2}$  моль/л. При этом образуются растворимые

полимеры, содержащие ~0,2 мас.% кобальта, являющиеся хорошими макроинициаторами. Известно, что селективное действие донорных добавок обусловлено стерическими и электронными факторами. Изменение природы β-дикетонатного лиганда приводит к перераспределению электронной плотности в хелатном цикле, что сказывается на прочности образования комплекса между хелатом и добавкой. Вероятно, в нашем случае наличие изопропенильного фрагмента, сопряженного с β-дикетонатным циклом, приводит к созданию более прочных комплексов с ДМФА по сравнению с АПД, в котором такое сопряжение отсутствует.

Таблица 2  
Кинетические параметры полимеризации метилметакрилата в растворителях [10].  
Инициатор АПД-Со. T = 70°C.  
Объемное соотношение мономер : растворитель = 1 : 1,5

Растворитель	$C_{ин} \cdot 10^2$ , моль/л	$V_{пол} \cdot 10^5$ моль/(л·с)	S, %	$[\eta]$ , дл/г	$M_n \cdot 10^{-5}$	$w_{Co}^{MI}$ мас. %
Толуол	25,0	0	—			
	2,0	6,1	12,1			
	1,0	21,4	11,7	1,44	6,25	0,09
	0,5	10,3	9,9	1,49	6,52	0,11
	0,25	8,4	10,1			
ДМФА	50,0	8,1	11,1			
	25,0	20,9	27,5	1,08	4,34	0,26
	10,0	14,8	11,4	0,73	2,64	0,19
	2,0	4,9	10,2			
	1,0	3,0	9,0			
МЭК	25,0	4,2	14,0			
	10,0	6,2	13,6			
	2,0	41,8	13,1	0,54	1,80	0,09
	1,0	48,5	16,0	0,57	1,93	0,04
	0,5	40,3	24,1			
	0,25	19,4	13,5			

В МЭК максимальные скорости полимеризации ММА для АПД-Со наблюдаются при концентрации  $1,0 \times 10^{-2}$  моль/л, тогда как у МГД-Со, исходя из данных табл. 1, этот показатель на порядок ниже ( $1,0-2,5 \times 10^{-3}$  моль/л). Эти данные подтверждают сделанные ранее выводы о более сильном ингибирующем действии МГД-Со по сравнению с винил-β-дикетонатами, у которых отсутствует сопряжение двойной связи лиганда с хелатным циклом. Причины этого явления обсуждены нами в работе [4].

Далее синтезированные полиметилметакрилатные МИ использованы для иницирования пост-полимеризации ММА. Кинетические и молекулярно-

массовые характеристики процесса представлены в табл.3. Прививка ММА на полиметилметакрилатные МИ, полученные в растворе толуола и МЭК, идет со скоростями, значительно более высокими, чем при получении этих МИ (табл. 1). Следовательно, выводы о замедляющем действии мономерного МГД-Со и об отсутствии такого действия для МИ с МГД-Со фрагментами, сделанные нами ранее [3, 4] подтверждаются и этими данными.

Таблица 3

**Кинетические и молекулярно-массовые параметры полимеризации метилметакрилата, инициированной макроинициаторами полученными в растворах толуола и метилэтилкетона.  $C_{\text{ми}} = 2,0$  мас.%.  $T = 85^{\circ}\text{C}$**

МИ	$S_{\text{дил}}^{\text{г}}$ , %	$V_0 \cdot 10^5$ моль/ (л·с)	$V_{\text{ср}} \cdot 10^5$ моль/ (л·с)	$[\eta]$ , дл/г	$M_n \cdot 10^{-5}$	$w_{\text{Co}}^{\text{мн}}$ мас.%
Тол III	9,5	34,3	27,5	2,83	7,8	0,050
Тол V	9,5	15,7	15,2	2,93	8,2	0,009
МЭК II	10,3	54,3	46,6	1,64	3,8	0,060
МЭКIII	10,5	39,8	27,5	2,30	5,9	0,030
МЭК IV	10,3	29,0	20,5	3,08	8,7	0,014
МЭК V	10,3	18,4	14,9	3,49	10,3	–

$w_{\text{Co}}^{\text{мн}}$  мас.% – массовое содержание атомов кобальта в привитом полимере

В табл. 3 для МИ, полученных в растворах наблюдается монотонное уменьшение скорости полимеризации с уменьшением содержания МГД-Со фрагментов в макромолекуле, что говорит о малом влиянии ингибирующего действия  $\beta$ -дикетонатов. Средневязкостные м.м. возрастают с уменьшением скоростей полимеризации, что соответствует классическим представлениям. Абсолютные значения м.м. для МИ, полученных в обоих растворителях, мало отличаются. Однако если сравнить м.м. привитых полимеров с м.м. МИ (табл. 1), то четко видно, что в случае МИ, полученных в толуоле, прирост м.м. значительно меньше, чем полученных в МЭК. В последнем случае м.м. возросли более чем в 10 раз и превышают миллион.

Полученные результаты показали, что синтезированные в растворе МЭК МИ обладают высокой иницирующей активностью и могут быть использованы для получения разветвленных и привитых полимеров. Следует подчеркнуть, что растворитель, в котором получены МИ, должен обладать средней донорной силой, так как в сильно донорных растворителях (ДМФА) полимеризация вообще не идет, а слабый донор толуол обеспечивает МИ меньшую иницирующую активность и меньший прирост м.м. продуктов.

Гравиметрические характеристики привитой полимеризации ММА на МИ, полученных в растворителях, представлены в табл. 4. Рассчитанные величины вхождения МГД-Со в полимер показали, что весь МГД-Со, находящийся в МИ, вошел в полимер, что соответствует результатам, полученным ранее для полистирольных МИ [2]. Величины удельного привеса на полиметилметакрилатных МИ,

приведенные в табл. 3, показывают, что эти МИ в два раза более эффективны, чем полистирольные.

Таблица 4

**Гравиметрические характеристики полимеризации ММА, инициированной макроинициаторами, полученными в растворах толуола и МЭК.  $C_{\text{ми}} = 2,0$  мас.%,  $T = 85^\circ\text{C}$**

МИ	$m_{\text{м}}, \text{г}$	$m_{\text{ми}}, \text{г}$	$m_{\text{пп}}, \text{г}$	$m_{\text{прив.}}, \text{г}$	$m_{\text{Co}}^{\text{ми}} \cdot 10^3, \text{г}$	$m_{\text{Co}}^{\text{пп}} \cdot 10^3, \text{г}$	$\frac{m_{\text{Co}}^{\text{ми}}}{m_{\text{Co}}^{\text{пп}}}, \%$	$m_{\text{прив.уд.}}, \text{г}$
Тол III	2,8300	0,0567	0,2276	0,1709	0,114	0,114	100	1,0650
Тол V	3,7800	0,0786	0,2733	0,1947	0,023	0,024	104	0,6553
МЭК II	4,7000	0,0945	0,3566	0,2621	0,210	0,214	99	0,5901
МЭК III	3,780	0,0756	0,2820	0,2064	0,091	0,085	97	0,7232
МЭК IV	4,7000	0,0949	0,3447	0,2498	0,047	0,048	102	0,5600
МЭК V	4,7000	0,0978	0,3006	0,2028	–	–	–	0,4412

$m_{\text{м}}, m_{\text{ми}}, m_{\text{пп}}$  – массы мономера, МИ и привитого полимера, соответственно;  $m_{\text{Co}}^{\text{ми}}$  и  $m_{\text{Co}}^{\text{пп}}$  – масса кобальта в исходном МИ и привитом полимере, соответственно;  $m_{\text{прив.}}$  – масса привитых цепей;  $m_{\text{прив.уд.}}$  – удельный вес привитых цепей (масса привитых цепей, приведенная к 1 г мономера и 1 г МИ).

Таким образом, использование донорного растворителя МЭК позволяет избежать сшивания макромолекул на стадии получения МИ, получать растворимые продукты с более высокой скоростью и в несколько раз большим содержанием  $\beta$ -дикетонатных фрагментов. Использование этих МИ при полимеризации ММА приводит к получению разветвленных продуктов с молекулярной массой привитых цепей более чем в 10 раз превышающих массу матричного полимера. Полученные полиметилметакрилатные макроинициаторы имеют значительно большую эффективность, чем полистирольные.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антонова Л.А., Губанов Э.Ф., Шугарова Н.Н. Разветвленные полистиролы, полученные на полифункциональных радикальных инициаторах // Тезисы докладов XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Казань. – 2003. – С. 39.
2. Шевченко О.В., Буренкова Е.В., Волошановский И.С. Новые макроинициаторы с  $\beta$ -дикетонатными фрагментами в привитой полимеризации метилметакрилата // Высокомолекулярные соединения, Сер. А, – 2006, – Т. 48, № 9. – С.1573-1578. <http://dx.doi.org/10.1134/s0965545x06090045>
3. Волошановский И.С., Шевченко О.В., Буренкова Е.В. Особенности радикальной полимеризации метилметакрилата, инициированной 5-метил-5-гексен-2,4-дионатом кобальта (II) // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2012. – Т. 17, № 2. – С.18-25. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.2\(42\).31972](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.2(42).31972)



4. Шевченко О.В., Волошановский И.С., Буренкова Е.В. Причины кинетических и структурных особенностей полимеризации метилметакрилата, иницированной метакрилоилацетонатом кобальта (II). // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2013. – Т.18, № 2. – С.49-56. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.2\(46\).31367](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.2(46).31367)
5. Teysse Ph, Smets S. Synthesis and polymerization of methacryloylacetone. // Makromol. Chem. – 1958. – V. 26, N 3. – P.245-251.
6. Волошановский И.С., Шевченко О.В., Бережницкая А.С., Комплексы меди (II), никеля (II), кобальта (II) с непердельными β-дикетонатами // Укр. хим. журн. – 2001. – Т. 67, № 5. – С.5-10.
7. Бемфорд К. Металлоорганические производные переходных металлов как инициаторы радикальной полимеризации // В сб.: Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров. Под ред. Дженкинс А. и Ледвис А. – М.: Мир, 1977. – 645с.
8. Низельский Ю.Н. Каталитические свойства β-дикетонатов металлов. – К: Наукова думка, 1983. – 127с.
9. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. – М.: Химия, 1987. – 254с.
10. Шевченко О.В., Волошановский И.С., Бербат Т.И. Влияние винил – β-дикетонатов переходных металлов на радикальную полимеризацию // Журн. прикл. химии. – 2006. – Т.79, № 4. – С.669-673. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070427206040306>
11. Шевченко О.В., Бербат Т.И., Буренкова Е.В., Захария А.Н. β-Дикетоны и их металлокомплексы в реакциях ингибирования радикальных процессов // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. – 2006. – Т. 11, № 1-2. – С.106-111.

Стаття надійшла до редакції 10.09.2016

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

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова

кафедра органічної хімії,

вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

e-mail: volis15@ukr.net

## **ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ В РОЗЧИНАХ ЯК СПОСІБ ОПТИМІЗАЦІЇ СИНТЕЗУ β-ДИКЕТОНАТНИХ МАКРОІНІЦІАТОРІВ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ**

Вивчено полімеризація метилметакрилату, яку ініціювали 5-метил-5-гексен-2,4-діонатом Со(II) в розчинах диметилформаміду (ДМФА), метилетилкетону (МЕК) та толуолу. Показано, що в ДМФА полімеризації не відбувається внаслідок утворення стійких комплексів β-дикетонат-розчинник. Максимальна швидкість полімеризації спостерігалась в МЕК. Продукти, що отримали, є розчинними в мономерах, мають велику кількість металохелатних груп та можуть бути використані для отримання розгалужених та прищеплених полімерів. При цьому загальна молекулярна маса прищеплених ланцюгів в декілька разів більша, ніж основного ланцюга.

**Ключові слова:** вініл-β-дикетонати, радикальна полімеризація, метилметакрилат, макроініціатори.



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

I.I. Mechnikov Odessa National University,  
Organic Chemistry Department,  
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine  
e-mail: volis15@ukr.net

## POLYMERIZATION IN SOLUTION AS A WAY TO OPTIMIZE THE SYNTHESIS OF BETA-DIKETONATE MACROINITIATORS BASED ON POLYMETHYLMETHACRYLATE

The polymerization of methyl methacrylate initiated by Co (II) 5-methyl-5-hexene-2,4-dionate (MHD-Co) solution in dimethylformamide, methyl ethyl ketone and toluene has been studied. It is shown that polymerization does not take place in the solution of dimethylformamide due to the formation of inactive complexes « $\beta$ -diketonate-solvent». Maximal polymerization rate has been observed in methyl ethyl ketone. The polymerization rate increases with decreasing of initiator concentration due to the MHD-Co inhibitory effect at high concentrations of chelate. The optimal concentration range of MHD-Co for polymerization initiation of methyl methacrylate in methyl ethyl ketone is  $1,0-2,5 \times 10^{-3}$  mol/l. The differences are noted in the behavior of the MHD-Co which chelate ring is conjugated with the double bond of the ligand, in comparison to cobalt 3-allylpentane-2,4-dionate where such conjugation is absent.

The synthesized products are soluble in the monomers, they have a large number of metal chelate groups and can be used as macroinitiators in the preparation of branched and graft polymers. The total molecular weight of the grafted chains is much longer than the main chain.

**Keywords:** vinyl- $\beta$ -diketonates, radical polymerization, methyl methacrylate, macroinitiators.

## REFERENCES

1. Antonova L.A., Gubanov E.F., Shugarova N.N. *Razvetvlenyie polistirolyi, poluchennyie na polifunktionalnyih radikalnyih initsiatorah* Tezisy dokladov XVII Mendeleevskogo s'ezda po obschey i prikladnoy himii. Kazan, 2003, pp. 39. (in Russian)
2. Shevchenko O.V., Burenkova E.V., Voloshanovskiy I.S. *Graft polymerization of methyl methacrylate: New macroinitiators containing  $\beta$ -diketonate moieties* Polymer Science Series A, 2006, vol. 48, no 9, pp. 905-909. <http://dx.doi.org/10.1134/s0965545x06090045>
3. Voloshanovskiy I.S., Shevchenko O.V., Burenkova E.V. *Osobennosti radikalnoy polimerizatsii metilmetakrilata, initsirovannoy 5-metil-5-geksen-2,4-dionatom kobalta (II)* Visn. Odes. nac. univ., 2012, vol. 17, no 2, pp.18-25. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.2\(42\).31972](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.2(42).31972) (in Russian)
4. Shevchenko O.V., Voloshanovskiy I.S., Burenkova E.V. *Prichiny kineticheskikh i strukturnyih osobennostey polimerizatsii metilmetakrilata, initsirovannoy metakriloliatsetonatom kobalta (II)*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol. 18, no. 2, pp. 49-56. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.2\(46\).31367](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.2(46).31367) (in Ukrainian)
5. Teyssie Ph., Smets S. *Synthesis and polymerization of methacryloylacetone*. Makromol. Chem., 1958, vol. 26, no 3, pp. 245-251.
6. Voloshanovskiy I.S., Shevchenko O.V., Berezhnitskaya A.S. *Kompleksyi medi (II), nikelya (II), kobalta (II) s nepredelnyimi  $\beta$ -diketonatami* Ukr. him. zhurn., 2001, vol. 67, no 5, pp. 5-10. (in Ukrainian)
7. Bemford K. *Metalloorganicheskie proizvodnyie perehodnyih metallov kak initsiatoryi radikalnoy polimerizatsii* V sb.: Reaktsionnaya sposobnost, mehanizmyi reaktsiy i struktura v himii polimerov. Pod red. Dzhenkins A. i Ledvis A., Moscow, Mir, 1977, 645 p. (in Russian)
8. Nizelskiy Yu.N. *Kataliticheskie svoystva  $\beta$ -diketonatov metallov*. Kiev, Naukova dumka, 1983, 127 p. (in Russian)
9. Kabanov V.A., Zubov V.P., Semchikov Yu.D. *Kompleksno-radikalnaya polimerizatsiya*. Moscow, Himiya, 1987, 254 p. (in Russian)
10. Shevchenko O.V., Voloshanovskiy I.S., Berbat T.I. *Radical polymerization in the presence of vinyl-substituted transition metal  $\beta$ -diketonates* Russ. J. Appl. Chem., 2006, vol. 79, no 4, pp. 660-664. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070427206040306>
11. Shevchenko O.V., Berbat T.I., Burenkova E.V., Zahariya A.N.  *$\beta$ -Diketonyi i ih metallokompleksyi v reaktsiyah ingibirovaniya radikalnyih protsessov* Visn. Odes. nac. univ., Him., 2006, vol.11, no 1-2, pp. 106-111. (in Ukrainian)