

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1994, том 36, № 6, с. 901 - 907

СИНТЕЗ
И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(64+515):532.73

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ И ЕЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С АКРИЛАМИДОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ¹

© 1994 г. А. И. Барабанова, В. Ф. Громов, Е. В. Бунэ,
Ю. С. Богачев, Н. В. Козлова, Э. Н. Телешов

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова
103064 Москва, ул. Обуха, 10

Поступила в редакцию 17.08.93 г.

Исследована радикальная полимеризация винилсульфокислоты в водном растворе, а также ее сополимеризация с акриламидом. Скорость гомополимеризации винилсульфокислоты и величина $k_p/k_o^{1/2}$ уменьшаются при изменении рН от 0.15 до 1.65. Дальнейшее увеличение рН сопровождается повышением скорости процесса, которая достигает максимального значения при рН около 2.5 - 3.0 и остается практически постоянной вплоть до рН 11.5. Порядок полимеризации по мономеру также зависит от рН и составляет 1.1 при рН 0.15 и 1.63 при рН 7; при рН 10.2 реакция характеризуется переменным порядком по мономеру, превышающим 1.0. Скорость сополимеризации винилсульфокислоты и ее соли с акриламидом уменьшается при увеличении доли сульфосодержащего мономера в исходной мономерной смеси. Состав образующихся сополимеров во всех случаях обогащен звеньями акриламида и практически не зависит от конверсии вплоть до глубоких степеней превращения. Константы сополимеризации, вычисленные на начальной стадии процесса, для системы акриламид-винилсульфокислота как при рН 1.65, так и при рН 11 составляют $r_1 = 3.5 \pm 0.15$ и $r_2 = 0.30 \pm 0.10$. Дано возможное объяснение полученных экспериментальных результатов.

Кинетические особенности (со)полимеризации водорастворимых мономеров в значительной степени определяются характером межмолекулярных взаимодействий реагентов и существенно зависят от природы растворителя, рН реакционной среды и т.п. Наиболее ярко влияние рН среды проявляется при радикальной полимеризации акриловых кислот. В работах [1, 2] установлен немонотонный характер зависимости общей скорости полимеризации акриловой и метакриловой кислот от рН водного раствора. Скорость полимеризации таких ионогенных мономеров значительно уменьшается при переходе от неионизованной кислоты при рН в интервале 2 - 3 к рН около 7 и затем вновь повышается при дальнейшем

увеличении рН, сопровождающемся возрастанием степени диссоциации кислот и увеличением ионной силы раствора. Такая зависимость обусловлена различными процессами межмолекулярных взаимодействий мономера и макрорадикала [2].

В отличие от слабых кислот, к числу которых относятся акриловая и метакриловая кислоты, влияние характера межмолекулярных взаимодействий на радикальную полимеризацию сильных непредельных кислот изучено в значительно меньшей степени. В литературе в основном имеются данные по полимеризации стиролсульфокислоты и ее солей [3, 4]. Однако в этих работах вопрос о влиянии рН на кинетические параметры процесса специально не рассматривался. В настоящей работе изучено влияние природы реакционной среды (в частности, ее рН) на радикальную (со)полимеризацию винилсульфокислоты в водном растворе.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-4976).

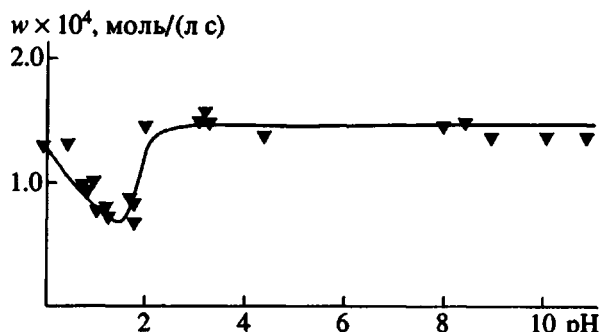


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации ВСК от pH реакционных растворов. $[M] = 1.3$ моль/л, $[\text{персульфат калия}] = 1.58 \times 10^{-2}$ моль/л, 55°C .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коммерческий препарат винилсульфокислоты (ВСК) трижды возгоняли в вакууме. Персульфат калия перекристаллизовывали из воды и сушили в вакууме. В работе использовали бидистиллят. Акриламид возгоняли в вакууме при $45 - 50^\circ\text{C}$ на охлаждаемую при 0°C поверхность.

Полимеризацию ВСК проводили в вакууме, в качестве инициатора использовали персульфат калия. Перед полимеризацией водный раствор мономера и инициатора освобождали от воздуха многократным повторением циклов замораживания–размораживание в вакууме и переносили в дилатометр. Из данных о плотностях полимера и мономера рассчитаны значения контракции при полимеризации ВСК в щелочной среде, которые составляют 0.228 , 0.236 и 0.239 $\text{см}^3/\text{г}$ при 35 , 45 и 55°C соответственно. Полимеризация ВСК в водном растворе протекает практически без индукционного периода.

Из-за трудности выделения поливинилсульфокислоты образовавшийся при полимеризации ВСК (при низких значениях pH) полимер переводили в солевую форму титрованием едким натром по фенолфталеину и осаждали в большом

Таблица 1. Зависимость скорости иницирования ВСК от величины pH реакционных растворов и концентрации мономера ($[\text{персульфат калия}] = 1.57 \times 10^{-2}$ моль/л, 55°C)

pH	$[M]$, моль/л	$w_p \times 10^7$, моль/(л с)
-0.80	3.85	0.93 ± 0.17
0.15	1.30	0.83 ± 0.17
0.8	1.30	0.75 ± 0.16
1.65	1.30	0.86 ± 0.3
3.35	1.30	0.71 ± 0.15
10.2	1.30	0.87 ± 0.27
11.5	1.30	1.02 ± 0.2
11.5	0.90	1.04 ± 0.20

избытке 70%-ного водного раствора метанола. Для определения характеристической вязкости полимер предварительно переосаждали метанолом из водного раствора. Характеристическую вязкость полимеров измеряли в вискозиметре Уббелоде при 30°C , используя в качестве растворителя водный раствор NaNO_3 различной концентрации, обеспечивающей полное подавление полиэлектролитного эффекта.

Совместную полимеризацию проводили в вакууме, в качестве инициатора использовали персульфат калия. Состав сополимеров определяли методами колебательной спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и ПМР-спектроскопии. При определении состава методом КР реакцию проводили до конверсии мономеров, не превышающей $5 - 7\%$. Образовавшиеся сополимеры выделяли из раствора осаждением в метанол (в случае сополимеров, полученных при высоких значениях pH) или ацетон (сополимеры акриламида с ВСК), отфильтровывали и в случае сополимера акриламида с винилсульфонатом натрия очищали переосаждением из водного раствора в метанол. Изучение состава сополимеров методом ЯМР проводили в ходе процесса непосредственно в ЯМР-спектрометре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для гомополимеризации ВСК изучено влияние pH реакционной среды, концентраций мономера и инициатора, а также температуры на скорость реакции и молекулярную массу образующихся полимеров.

На рис. 1 приведена зависимость общей скорости полимеризации ВСК от величины pH реакционной среды. Реакцию проводили при температуре 55°C и концентрациях мономера 1.3 моль/л и инициатора 1.58×10^{-2} моль/л. Полученные результаты свидетельствуют о нетривиальной зависимости скорости реакции от pH среды. Видно, что скорость полимеризации ВСК (pH 0.15) сначала заметно уменьшается при добавлении к водному раствору едкого натра и достигает минимального значения при pH 1.6. Дальнейшее увеличение pH реакционной среды сопровождается повышением скорости процесса, которая достигает предельного значения при pH $\sim 2.5 - 3.0$ и после этого остается практически постоянной вплоть до pH 11.5. Такая зависимость общей скорости полимеризации от значения pH качественно напоминает ситуацию, наблюдаемую при полимеризации слабых акриловых кислот. Однако минимальная скорость полимеризации ВСК (при pH 1.65) всего в ~ 2 раза меньше скорости полимеризации при pH 0.15 и в интервале pH от 2 до 11. В то же время при полимеризации акриловой и метакриловой кислот скорость процесса в зависимости от pH среды изменяется в $30 - 50$ раз.

Изменение общей скорости полимеризации при варьировании pH может быть обусловлено изменением скоростей элементарных реакций инициирования, роста и обрыва цепей.

Для определения скорости инициирования полимеризации реакцию проводили в присутствии небольших количеств (не более 5 - 10% по отношению к инициатору) эффективного ингибитора радикальной полимеризации – стабильного свободного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-N-оксида. Скорость инициирования w_i рассчитывали из данных о продолжительности индукционного периода в присутствии известного количества ингибитора, полагая, что каждая молекула ингибитора реагирует с одним иницирующим радикалом. Полученные таким образом значения w_i приведены в табл. 1. Видно, что скорость инициирования практически не зависит от величины pH. Такое поведение хорошо согласуется с известными данными. Несмотря на то что скорость распада персульфата калия существенно возрастает с уменьшением pH, скорость образования иницирующих радикалов при распаде персульфата калия лишь в незначительной степени изменяется с изменением pH реакционной среды [5]. Изучение температурной зависимости скоростей инициирования полимеризации ВСК при pH 7.0 и 10.2 позволило определить значение энергии активации реакции инициирования, которое при обоих значениях pH составляет около 138 кДж/моль.

Образующиеся полимеры имеют относительно невысокую молекулярную массу при всех изученных значениях pH. Характеристическая вязкость этих полимеров находится в пределах 0.03 - 0.06 дл/г.

С целью выяснения влияния температуры на полимеризацию ВСК при pH 7.0 и 10.2 опыты проводили при 35, 45 и 55°C. На основании линейной зависимости начальной скорости полимеризации указанных мономеров от температуры в координатах уравнения Аррениуса были рассчитаны эффективные суммарные энергии активации процесса полимеризации, которые оказались одинаковыми и равными 92.2 кДж/моль.

Скорость полимеризации ВСК при различных значениях pH (0.15 - 10.2) пропорциональна концентрации инициатора в степени 0.5, что свидетельствует о бимолекулярном обрыве растущих радикалов.

Более сложная зависимость наблюдается между скоростью полимеризации и концентрацией мономера (рис. 2). Увеличение концентрации мономера во всех случаях сопровождается ростом скорости полимеризации и молекулярной массы образующихся полимеров. Порядок реакции по мономеру при полимеризации ВСК в водном растворе без добавок NaOH (pH 0.15) составляет 1.1, в то время как при полимеризации ВСК при pH 7 он равен 1.63. Полимеризация ВСК в щелочной

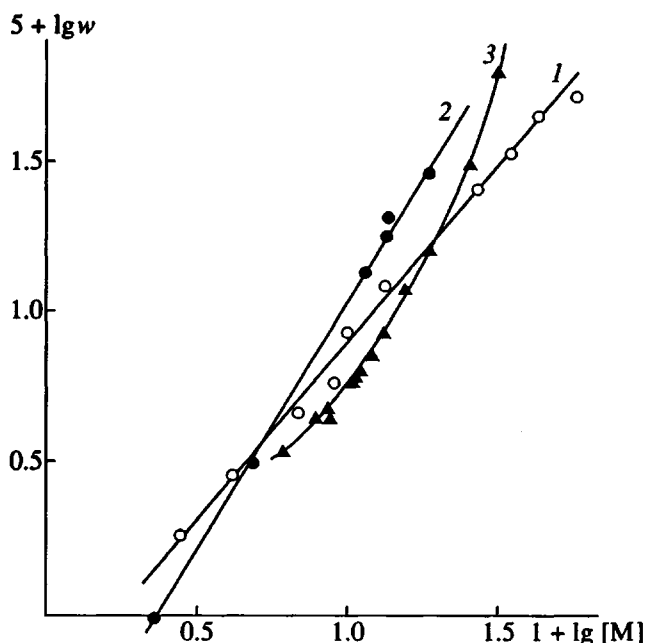


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации ВСК от концентрации мономера при pH 0.15 (1); 7.0 (2) и 10.2 (3).

среде при pH 10.2 в интервале концентраций мономера от 0.6 до 3.2 моль/л характеризуется переменным порядком по мономеру, превышающим первый.

Из данных о скорости инициирования и скорости полимеризации ВСК были рассчитаны значения $k_p/k_o^{1/2}$ при различных значениях pH. Эти результаты приведены в табл. 2. Видно, что отношение $k_p/k_o^{1/2}$ в зависимости от pH реакционной среды имеет минимум.

Одной из причин установленного влияния pH реакционной среды на порядок реакции полимеризации по мономеру может являться разная степень диссоциации ВСК и ее полимера при различных значениях pH. Мономерная ВСК явля-

Таблица 2. Влияние pH реакционной среды на полимеризацию ВСК ([персульфат калия] = 1.57×10^{-2} , [M] = 1.3 моль/л, 55°C)

pH	$w_0^* \times 10^4$	$w_i \times 10^7$	$k_p/k_o^{1/2}$ (л/моль с) ^{1/2}
	моль/л с		
0.15	1.32	0.83	0.36
0.80	0.94	0.75	0.28
1.65	0.69	0.86	0.19
3.35	1.49	0.71	0.43
10.2	1.49	0.87	0.39
11.4	1.49	0.95	0.38

* Начальная скорость полимеризации.

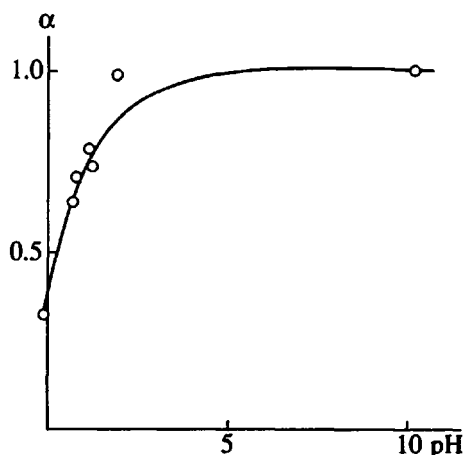


Рис. 3. Зависимость степени ионизации поливинилсульфокислоты от pH раствора.

ется сильной кислотой, которая в водных растворах при концентрации до 3 моль/л полностью диссоциирована во всем исследованном интервале pH [6]. По-видимому, несколько иным образом pH влияет на степень ионизации полимерной кислоты и полимерных радикалов ВСК.

Определение степени ионизации кислоты методом КР основано на изменении относительной интенсивности и частоты колебаний ν_{SO_2} при ионизации ВСК. При переходе от ВСК в массе, где она ионизована лишь в малой степени (20 - 30%), к ее разбавленному раствору в воде, в котором она полностью ионизована, интенсивность полосы поглощения возрастает в ~10 раз, а ее частота меняется от 1057 до 1052 $см^{-1}$. Следует отметить, что ни положение полосы поглощения при 1052 $см^{-1}$, ни ее интенсивность не изменяются при изменении pH водного раствора ВСК от 2.5 до 11.5. Используя такое смещение полосы поглощения при ионизации сульфокислотной группы, мы рассчитывали степень ионизации полимерной кислоты. С этой целью записывали ИК-спектры реакционной смеси после полимеризации и измеряли интенсивность полосы поглощения при 1052 $см^{-1}$. Определив независимым методом степень превращения, рассчитывали количество ионизованных полимерных сульфокислотных групп.

На рис. 3 приведена зависимость степени ионизации поливинилсульфокислоты от величины pH реакционной смеси. Видно, что в сильноокислых средах эта кислота диссоциирована не полностью; при увеличении pH до ~2 степень диссоциации полимерной кислоты возрастает. Можно думать, что диссоциация полимерных радикалов изменяется аналогичным образом. Таким образом, в интервале pH от 0 до 1.65 степень диссоциации полимерного радикала увеличивается.

Исходя из данных о диссоциации мономерной и полимерной ВСК можно сделать следующие

выводы. При pH 0.15 поливинилсульфокислота диссоциирована в малой степени, вследствие чего наблюдается первый порядок реакции полимеризации по мономеру. В то же время в нейтральной и щелочной средах аномальный порядок реакции по мономеру при полимеризации ВСК совпадает с таковым в случае полимеризации акрилат-аниона [2]. Это указывает на близкую природу влияния pH среды на скорость полимеризации акриловой и винилсульфоновой кислот. По-видимому, изменение константы скорости реакции роста цепей с повышением pH среды в этой области значений pH является основной причиной изменения скорости полимеризации. Образование ионных пар способствует росту k_p в нейтральной и щелочной средах. В пользу этого предположения свидетельствует также установленное нами увеличение скорости полимеризации ВСК при добавлении к реакционной системе низкомолекулярного электролита. В то же время падение скорости полимеризации в диапазоне pH от 0.15 до 1.65 обусловлено повышением степени диссоциации макрорадикала и уменьшением концентрации анионов ВСК в полимерном клубке в результате электростатического отталкивания между одноименно заряженными ионами мономера и радикала, поскольку вследствие относительно малой концентрации противоионов в этих условиях не происходит образования ионных пар.

Процесс образования ионных пар начинается, очевидно, при pH > 1.65. Специфическое связывание макрорадикалами присутствующих в реакционной системе ионов Na^+ приводит, естественно, к ослаблению электростатического отталкивания между мономером и растущим радикалом и сопровождается повышением общей скорости полимеризации. По достижении определенного pH происходит экранирование заряженных концов всех макрорадикалов, и дальнейшее изменение pH не приводит к изменению скорости полимеризации ВСК.

Следует отметить, что, поскольку полимерная кислота, как правило, является более слабой по сравнению с ее мономерным аналогом, диссоциация полимера, а следовательно, и полимерного радикала может быть в некоторой степени подавлена в присутствии мономера. Такое влияние мономера на степень диссоциации макрорадикалов, по-видимому, может сказываться на порядке полимеризации ВСК по мономеру при различных значениях pH. При полимеризации кислоты в массе, когда растущие радикалы поливинилсульфокислоты практически не ионизованы, концентрация мономера не влияет на степень их ионизации и эффективную реакционную способность. В результате наблюдается первый порядок по мономеру, как и для обычной виниловой полимеризации. При переходе к более высоким значениям pH, при которых мономерная кислота полностью ионизована, увеличение ее концентрации уменьшает степень

диссоциации полимерных радикалов и тем самым повышает общую скорость полимеризации. Это обуславливает более высокий порядок по мономеру.

Увеличение концентрации мономера в реакционной смеси сопровождается некоторым повышением вязкости раствора. При изменении концентрации ВСК от 0.4 до 4.0 моль/л вязкость возрастает в ~ 2 раза. Такое изменение вязкости реакционной системы должно приводить к уменьшению скорости реакции обрыва цепей, следовательно, и к увеличению общей скорости. Поэтому из данных о скорости полимеризации и вязкости исходной реакционной смеси в предположении, что скорость процесса пропорциональна квадратному корню из величины вязкости системы, были рассчитаны значения скорости реакции при одинаковой вязкости исходного раствора. Однако учет изменения вязкости также не приводит к получению первого порядка по мономеру.

Сополимеризацию акриламида с ВСК исследовали при 45°C и постоянной общей концентрации мономеров 2.0 моль/л.

Методом ПМР-спектроскопии был определен состав образующихся сополимеров. Сигналы с хим. сдвигами в области $\delta = 5.6$ и 6.6 м. д. относятся к протонам винильных групп сомономеров. В спектрах смеси мономеров эти сигналы перекрываются и можно выделить две области: в области $\delta = 6.6 - 6.4$ м. д. сигналы относятся к двум протонам акриламида и одному протону ВСК, а сигналы с $\delta = 6.1 - 5.6$ м. д. — к двум протонам ВСК и одному протону акриламида. В интервале хим. сдвигов 2.9 - 1.6 м. д. наблюдаются сигналы от протона сополимера. Используя описанную нами ранее методику обсчета спектров ПМР [7], был рассчитан состав образующихся сополимеров на различных глубинах превращения.

На рис. 4 представлена зависимость состава сополимера акриламид-ВСК от состава исходной мономерной смеси. Экспериментальные точки получены при различных конверсиях. Эти данные свидетельствуют о том, что состав сополимеров акриламида с ВСК (при pH 11) практически не изменяется с конверсией. Во всех случаях отношение звеньев акриламид : ВСК в сополимере в ~ 3 раза больше, чем в исходной смеси. Как показано нами ранее [7], такая независимость состава сополимера от конверсии может наблюдаться только в том случае, когда

$$r_1 = X_0/aX \text{ и } r_2 = aX/X_0, \quad (1)$$

где X_0 и X — отношение концентраций сомономеров в мономерной смеси в начальный и текущий моменты времени; a — коэффициент, равный в нашем случае $1/3$. Исходя из этого на начальной стадии полимеризации, когда $X = X_0$, $r_{1(\text{акриламид})} = 3.0$ и $r_2 = 0.33$. Расчет констант сополимеризации с использованием полученных для начальных стадий полимеризации данных ПМР-спектроскопии и

КР дает практически одинаковые значения констант сополимеризации, которые независимо от pH составляют $r_1 = 3.5 \pm 0.15$ и $r_2 = 0.30 \pm 0.10$. Видно хорошее соответствие экспериментальных значений констант сополимеризации с теоретическими величинами. В работе [8] также установлено обогащение сополимера акриламида с винилсульфонатом натрия акриламидными звеньями.

Независимость состава сополимера от конверсии обусловлена, по нашему мнению, тем, что в процессе сополимеризации вблизи активного центра поддерживается постоянное соотношение

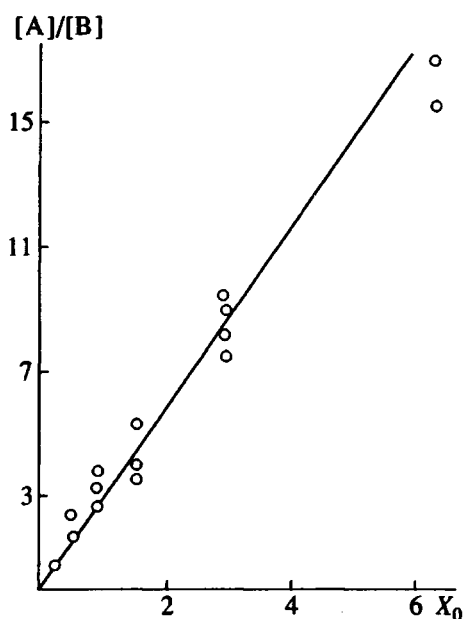


Рис. 4. Зависимость отношения количества мономерных звеньев $[A]/[B]$ в сополимере акриламид-ВСК от состава исходной мономерной смеси $X_0 = [A]_0/[B]_0$.

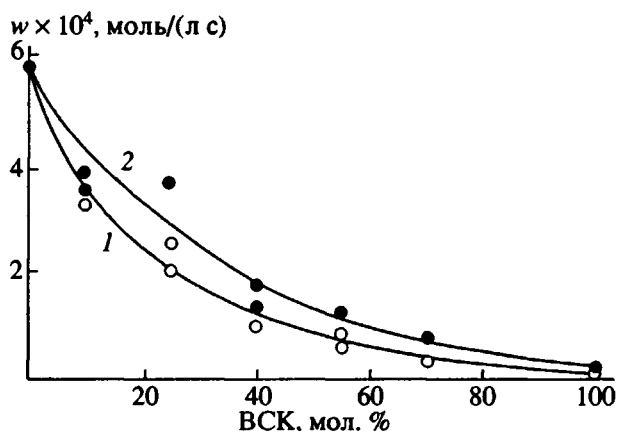


Рис. 5. Зависимость общей скорости сополимеризации акриламида с ВСК при pH 1.65 (1) и 11 (2) от состава исходной мономерной смеси. Кривые — расчет по уравнению А.Д. Абкина [9].

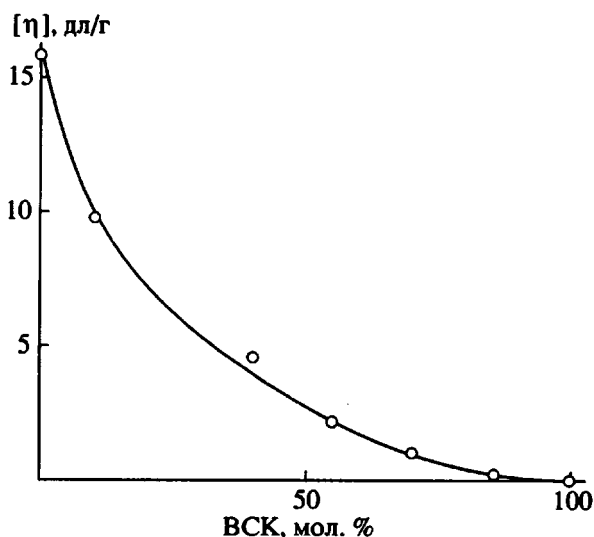


Рис. 6. Зависимость величины характеристической вязкости сополимеров акриламида с ВСК от содержания ВСК в исходной мономерной смеси.

между сомономерами. Аналогичная картина обнаружена нами ранее при сополимеризации акриламида с другим водорастворимым сомономером – сернокислой солью диметиламиноэтилметакрилата [7]. Можно полагать, что такая закономерность является специфической особенностью полимеризации водорастворимых мономеров и связана с гидрофобным характером основной полимерной цепи, приводящим к возникновению в водном растворе микроагрегатов типа мицелл, которые предпочтительно сольбилизируют гидрофобные группировки. В водном растворе сульфосодержащий мономер полностью ионизован и присутствует в виде свободных ионов, сольватированных молекулами воды. Это обстоятельство должно затруднять вхождение заряженных винилсульфонатных анионов в гидрофобные ассоциаты, в связи с чем смесь в этих агрегатах будет обогащена акриламидом по сравнению со средним составом мономерной смеси.

Зависимость общей скорости сополимеризации от состава мономерной смеси приведена на рис. 5. Из этих данных следует, что скорость раздельной полимеризации акриламида значительно превышает скорость гомополимеризации ВСК как в кислой (рН 1.65), так и в щелочной (рН 11) среде. При добавлении к акриламиду второго сомономера скорость сополимеризации плавно уменьшается по мере увеличения молярного содержания этого сомономера в исходной мономерной смеси. Как и в случае гомополимеризации, скорость сополимеризации при рН 11 несколько выше, чем в кислой среде при рН 1.65. Такое различие наблюдается при всех составах исходной мономерной смеси.

Используя полученные константы сополимеризации, а также скорости раздельной полимеризации изученных нами мономеров, с помощью кинетического уравнения А.Д. Абкина [9] были рассчитаны скорости сополимеризации акриламида с ВСК для разных составов исходных мономерных смесей. Эти результаты приведены на рис. 5 в виде сплошных кривых (точки – экспериментальные данные). Видно довольно хорошее совпадение экспериментальных результатов с теоретическими кривыми.

Уменьшение общей скорости сополимеризации акриламида при добавлении к нему ВСК в солевой форме сопровождается существенным падением молекулярной массы образующихся сополимеров (рис. 6). Определить молекулярную массу сополимеров акриламида с ВСК (получаемых при проведении реакции в сильнокислой среде при рН 0.15) не представлялось возможным из-за нерастворимости этих сополимеров в воде, которая, вероятно, обусловлена сшиванием полимерных цепей за счет имидизации акриламидных звеньев в кислой среде.

Таким образом, результаты, полученные при исследовании гомо- и сополимеризации ВСК, показывают, что, как и в случае слабых акриловых кислот, при полимеризации сильной кислоты рН реакционной среды существенно влияет на кинетические закономерности процесса. Однако ВСК практически полностью ионизована во всем изученном интервале рН. Изменение рН сказывается только на величине степени диссоциации полимерной кислоты, причем ее полная диссоциация достигается уже при рН ~ 2 (в случае акриловых кислот полная диссоциация наблюдается лишь в нейтральной или слабощелочной средах). В такой кислой среде концентрация ионных пар, вероятно, сопоставима с концентрацией свободных анионов. В связи с этим увеличение степени диссоциации полимерных радикалов приводит, с одной стороны, к отталкиванию одновременно заряженных диссоциированных сульфогрупп полимерного радикала и мономера и, с другой – к образованию ионных пар, нивелирующих электростатическое отталкивание. Два этих процесса антибатно влияют на скорость полимеризации, поэтому наблюдаемая нами зависимость скорости полимеризации от рН в кислой области выражена в меньшей степени, чем в случае слабых непредельных кислот.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Katchalsky A., Blauer G. // Trans. Faraday Soc. 1951. V. 47. P. 1360.
2. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизирующихся мономеров. М.: Наука, 1975.
3. Куренков В.Ф., Тихонова Г.П., Калашиникова В.И., Мягченков В.А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 303.

4. Kurenkov V.F., Vagarova A.K., Myagchenkov V.A. // Eur. Polym. J. 1982. V. 18. № 9. P. 763.
5. Kolthoff J.M., Miller J.R. // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. № 7. P. 3055.
6. Tanaka N., Kitano H., Ise N. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 9. P. 2652.
7. Громов В.Ф., Богачев Ю.С., Бунэ Е.В., Журавлева И.Л., Телешов Э.Н. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 7.
8. Breslow D.S., Kutner A. // J. Polym. Sci. 1958. V. 27. P. 295.
9. Абкин А.Д. // Докл. АН СССР. 1950. Т. 75. № 3. С. 403.

Radical Polymerization of Vinylsulfonic Acid and Its Copolymerization with Acrylamide in Aqueous Solution

A. I. Barabanova, V. F. Gromov, E. V. Buné, Yu. S. Bogachev,
N. V. Kozlova, and E. N. Teleshov

Karpon Institute of Physical Chemistry, ul. Obukha 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract – Radical polymerization of vinylsulfonic acid in aqueous solution and its copolymerization with acrylamide were studied. The rate of homopolymerization of vinylsulfonic acid and the magnitude of $k_p/k_o^{1/2}$ decrease with an increase in Ph from 0.15 to 1.65. When the pH is increased further, the reaction rate increases, reaches a maximum at pH about 2.5 - 3.0, and remains virtually constant until pH 11.5 is attained. The reaction order of polymerization with respect to monomer is also a function of pH and it equals 1.1 at pH 0.15 and 1.63 at pH 7; at pH 10.2, the reaction order with respect to monomer is variable exceeding 1.0. The rate of copolymerization of vinylsulfonic acid or its salt with acrylamide decreases with an increase in the content of sulfo-containing monomer in the monomer feed. In all cases, composition of the copolymers formed is enriched with acrylamide units and is independent of reaction conversion up to high conversions. For acrylamide–vinylsulfonic acid, reactivity ratios, as calculated for the initial stage of the process, are $r_1 = 3.5 \pm 0.15$ and $r_2 = 0.30 \pm 0.10$ both at pH 1.65 and pH 11. Possible explanation of the obtained experimental results is presented.