

УДК 541.64:532.73

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОВЕДЕНИЯ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ РАЗМЕРОВ ПОЛИМЕРНЫХ КЛУБКОВ ПОЛИ-Н-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА В ОБЫЧНОЙ И ТЯЖЕЛОЙ ВОДЕ

© 2001 г. М. А. Сибилева*, А. И. Сибилев**, В. В. Клюбин***

*Санкт-Петербургский государственный университет. Физический факультет
198504, Санкт-Петербург, Ульяновская ул., 1

**Санкт-Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константина Российской академии наук
188300 Гатчина Ленинградской обл.

***Государственное унитарное предприятие научно-исследовательский институт синтетического каучука
198035 Санкт-Петербург, Гапсальская ул., 1

Поступила в редакцию 27.07.2000 г.
Принята в печать 16.01.2001 г.

Методами динамического светорассеяния и вискозиметрии изучены температурные изменения гидродинамических размеров макромолекул поли-Н-винилкапролактама ($M = 9.60 \times 10^5$) в H_2O и D_2O . Показано, что в обоих растворителях средний диаметр молекул поливинилкапролактама уменьшается более, чем в 1.5 раза при возрастании температуры от 10 до 32°C. При всех температурах размеры молекулы поливинилкапролактама в D_2O меньше, чем в H_2O , и выше 30°C быстрее убывают с повышением температуры. Четко фиксируемая по светорассеянию температура фазового разделения $T_{\phi,p}$ для поливинилкапролактама в H_2O равна 31.9°C, в D_2O – 31.3°C. При температурах, выше $T_{\phi,p}$, обоими методами регистрируется резкое возрастание размеров структурных единиц, что свидетельствует о выделении полимера в микрофазу, размер которой увеличивается по мере удаления от $T_{\phi,p}$. Сравнение вязкостных размеров макромолекул поливинилкапролактама и ряда синтетических полимеров сходного строения наводит на мысль о том, что $T_{\phi,p}$ отвечает θ -температуре для поливинилкапролактама в воде.

Исследуемый в настоящей работе поли-Н-винилкапролактам (ПВКЛ) относится к группе синтетических поли-Н-виниламидов. Высокая гидрофильность, ярко выраженная склонность к комплексообразованию и хорошие адгезивные свойства позволяют использовать поливиниламиды в самых различных областях. Так, широко известны многочисленные продукты на основе поли-Н-винилпирролидона (ПВП) [1] – одного из наиболее широко исследованных поли-Н-виниламидов. Эти препараты используют в медицине для приготовления плазмозамещающих растворов [2], для выведения ядов и токсичных веществ из организма, для лечения некоторых инфекционных заболеваний. Препараты из ПВП нашли

применение в текстильной, пищевой, косметической, фармацевтической промышленности и при производстве фотоматериалов.

Наиболее интересным среди поли-Н-виниламидов является ПВКЛ, который имеет еще более высокую, чем ПВП, способность к образованию комплексов [3]. В водных растворах ПВКЛ испытывает фазовое разделение при температурах, близких к комнатной. Температура перехода $T_{\phi,p}$ или нижняя критическая температура растворения зависит от ММ полимера и лежит в области 30–50°C. Растворы высокомолекулярных ПВКЛ расслаиваются при температуре около 32°C, а по мере понижения ММ полимера их $T_{\phi,p}$ постепенно растет. Наиболее сильное увеличение $T_{\phi,p}$ происходит для ПВКЛ с $M < 5 \times 10^4$ [3]. Особенности строения молекул ПВКЛ и их взаимодействия с водой обусловливают ряд специфических физико-хи-

E-mail: Kljubin@OK4241.spb.edu (Клюбин Владимир Владимирович).

E-mail: Maja.Sibileva@pobox.spbu.ru (Сибилева Майя Александровна).

мических свойств растворов, в том числе в области фазового перехода, что является причиной неослабевающего интереса к этому полимеру.

Конформационные изменения молекул ПВКЛ в области фазового перехода изучали различными методами [3]. В настоящей работе исследованы изменения гидродинамических размеров ПВКЛ в водных растворах в области однофазного состояния системы при температурах, меньших $T_{\text{ф.р.}}$, и на несколько десятых градуса превышающих ее.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали методы динамического светорассеяния [4, 5] и вискозиметрии. Объектом исследования служил нефракционированный образец ПВКЛ, полученный радикальной полимеризацией в НИФХИ им. Л. Я. Карпова в лаборатории Кирша. ММ образца определяли по величине характеристической вязкости $[\eta]$ в H_2O при 25°C с использованием формулы $[\eta] = 3.5 \times 10^{-4} M^{0.57}$ [3, 6], она составляла 9.6×10^5 . В качестве растворителя применяли дважды перегнанную обычную воду и тяжелую воду с содержанием D_2O 99.9% производства фирмы "Изотоп".

Использованный в работе метод динамического светорассеяния позволяет получать коэффициенты диффузии и гидродинамические размеры полимерных молекул и их ассоциатов в растворах. Измерения проводили с помощью анализатора размеров субмикронных частиц "Autosizer" (фирма "Malvern", Англия), работающего по принципу коррелометра. В приборах этого типа определяется автокорреляционная функция тока фотоумножителя, возбуждаемого светом, рассеянным макромолекулами в неперемешиваемом растворе. Для получения распределения массовых долей молекулярных клубков по гидродинамическим размерам мы использовали метод обработки, описанный в работах [7–11].

Вязкость измеряли (в основном) в капиллярном вискозиметре Оствальда, для которого величина среднего градиента скорости потока g для H_2O при 20°C составляла 1000 c^{-1} . Для определения характеристической вязкости $[\eta]$ находили относительные вязкости растворов нескольких концентраций полимера c , а затем, используя графическую экстраполяцию величин $(\eta_r - 1)/c$ и $\ln \eta_r/c$ к нулевой концентрации, получали значение $[\eta]$ в соответствии с ее определением [12]. Обе экстраполяции, как правило, дают одно и то же значение характеристической вязкости $[\eta]$ (в пределах экспериментальной погрешности, которая в наших опытах не превышала 5%). Для

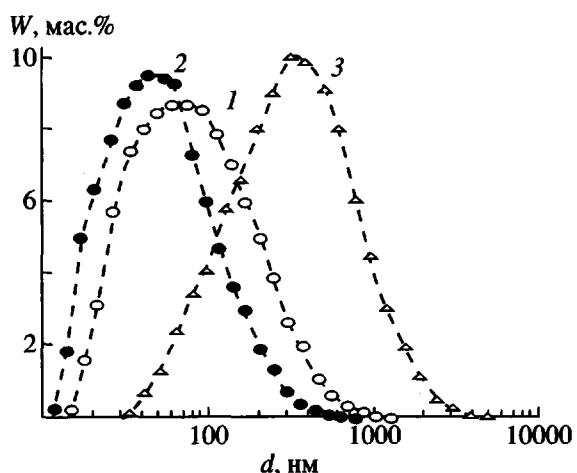


Рис. 1. Дисперсный состав клубков молекул ПВКЛ в обычной воде, измеренный при 15°C (1), 31°C (2) и 31.6°C (3). Концентрация ПВКЛ $c = 0.1$ мас. %.

проверки возможного влияния градиента скорости потока g на измеряемые значения вязкости раствора использовали модифицированный низкоградиентный вискозиметр типа Зимма-Крорзера, описанный в работе [13]. В этих случаях для раствора концентрации c находили зависимость относительной вязкости от градиента скорости потока g (в области g порядка нескольких единиц или десятых долей c^{-1}) и экстраполяцией к $g = 0$ получали значение относительной вязкости η_{r0} , отвечающее невозмущенному потоком состоянию макромолекулы. Используемые в вискозиметрических опытах концентрации c полимера удовлетворяли условию $c[\eta] < 1$ (критерий Дебая), и можно было считать, что при последующих разбавлениях не происходят изменения конформации молекулярной цепи и структурообразования из-за перекрывания соседних клубков. Температуру поддерживали с точностью $\pm 0.05^\circ\text{C}$.

Измерения размеров молекулярных клубков ПВКЛ в воде методом динамического светорассеяния проводили при концентрациях полимера $c = 0.4$ и 0.1 мас. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показано распределение макромолекул ПВКЛ по размерам ($d_{\text{ср}}$) для водного раствора с концентрацией 0.1 мас. % при трех температурах вблизи $T_{\text{ф.р.}}$. Как видно, увеличение температуры раствора от 15°C до 31°C приводит к постепенному уменьшению гидродинамических размеров молекул ПВКЛ, но дальнейшее повышение температуры вызывает резкий рост размеров

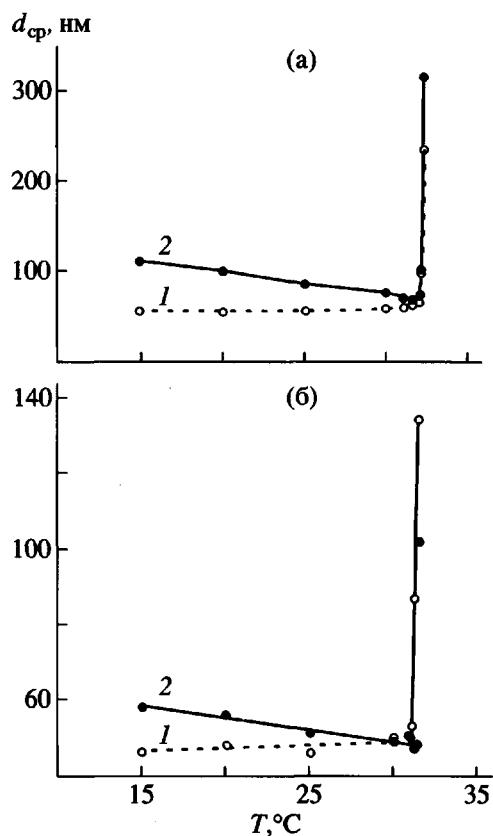


Рис. 2. Зависимость среднего диаметра клубков молекул ПВКЛ в обычной (а) и в тяжелой воде (б) от температуры для концентрации ПВКЛ 0.4 (1) и 0.1 мас. % (2).

структурных единиц, регистрируемых в покоящемся растворе.

Изменение средних размеров $d_{\text{ср}}$ полимерных клубков в H_2O во всем температурном интервале

Таблица 1. Средние размеры клубков макромолекул ПВКЛ ($d_{\text{ср}}$) и значения $\delta = \Delta d/d_{\text{ср}}$ в обычной и тяжелой воде

T, °C	$d_{\text{ср}}$, нм	δ	T, °C	$d_{\text{ср}}$, нм	δ
обычная вода			тяжелая вода		
15	56/110	0.97/0.93	15	46/58	0.97/0.91
20	55/99	0.95/0.95	20	48/56	0.95/0.86
25	55/85	0.93/0.93	25	46/51	0.93/0.89
30	58/75	0.89/0.89	30	47/49	0.89/0.85
31	59/70	0.82/0.88	31	51/50	0.82/0.81
31.5	62/68	0.80/0.87	31.2	53/47	0.80/0.84
32	66/69	0.87/0.87	31.4	87/48	0.87/0.84
32.2	96/100	1.04/0.93	31.6	134/102	1.04/0.86
32.4	235/315	1.11/0.95	31.8	374/402	1.11/1.03
32.6	960/875	1.35/1.02	32	861/1331	1.35/1.03

Примечание. В числителе – для концентрации ПВКЛ 0.4 мас. %, в знаменателе – для 0.1 мас. %.

показано на рис. 2а и в табл. 1, в которой приведены также и относительные полуширины распределений $\delta = \Delta d/d_{\text{ср}}$. Видно, что для растворов с концентрацией 0.1 мас. % при повышении температуры от 15 до 31°C происходит уменьшение гидродинамических размеров молекул в ~1.6 раза. Как будет показано дальше (табл. 2), такое же (в 1.7 раза) изменение линейных размеров молекул ПВКЛ фиксируется и по характеристической вязкости. Это связано с ухудшением термодинамического качества водного растворителя, который при $T = 10-15^{\circ}\text{C}$ является хорошим растворителем для ПВКЛ. При температуре $\sim 32^{\circ}\text{C}$ на зависимости $d_{\text{ср}}(T)$ наблюдается излом, температуру которого естественно отождествить с температурой $T_{\Phi,\text{р}}$ перехода водного раствора ПВКЛ из однофазного состояния в двухфазное. Рыхлые при низких температурах ($10-15^{\circ}\text{C}$) клубки по мере увеличения температуры становятся все более компактными, они сжимаются, вытесняют воду из своего объема, и при температуре $T_{\Phi,\text{р}}$ растворимость молекул ПВКЛ в воде ухудшается настолько, что при дальнейшем незначительном ее росте им оказывается более выгодным объединяться в ассоциаты, уменьшая суммарную поверхность контакта с водой. Таким образом, при температуре чуть выше $T_{\Phi,\text{р}}$ взаимодействие углеводородных частей макромолекулы оказывается сильнее взаимодействия карбонильных групп капролактамовых колец с водой.

Из табл. 1 и рис. 2 следует, что при $T > 32^{\circ}\text{C}$ в растворе ПВКЛ с $c = 0.1\%$ наблюдаются крупные структурные единицы. В температурном интервале ~1 градус их размер увеличивается почти в 10 раз. Этот лавинообразный рост размеров ассоциатов несомненно связан с процессом расслоения системы при $T > T_{\Phi,\text{р}}$, когда макромолекулы ПВКЛ начинают собираться вместе, создавая в растворе области повышенной концентрации полимерных молекул, которые в опыте регистрируются как отдельные структурные единицы.

Для концентрации $c = 0.4$ мас. % также наблюдается процесс расслоения и лавинообразный рост размеров ассоциатов при температурах выше $T_{\Phi,\text{р}}$. Однако в области температур ниже $T_{\Phi,\text{р}}$ характер изменения размеров макромолекулярных клубков существенно отличается от наблюдавшегося при более низкой концентрации. В растворе с концентрацией 0.4 мас. % средний размер молекул ПВКЛ при повышении температуры от 15 до 31°C не уменьшается, а даже немного увеличивается. Это хорошо прослеживается на рис. 2. В данном случае во всем указанном интервале

Таблица 2. Температурные изменения размеров молекул ПВКЛ в H_2O по данным характеристической вязкости и динамического светорассеяния

$T, ^\circ C$	Характеристическая вязкость			Динамическое светорассеяние				$\frac{d_{cp}}{d_\eta}$
				для $c = 0.4$ мас. %		для $c = 0.1$ мас. %		
	[η], дл/г	$\langle h^2 \rangle^{1/2}$, нм	$d_\eta = 2R_w$, нм	d_{cp} , нм	$c[\eta]$	d_{cp} , нм	$c[\eta]$	
10	1.65	92	75	-	0.67	-	0.17	-
15	1.50	88	73	56	0.56	110	0.14	1.51
20	1.18	82	67	55	0.44	99	0.11	1.48
25	0.90	67	55	55	0.34	85	0.08	1.55
30	0.50	55	45	58	0.20	75	0.05	1.67
31.5	0.42	52	43	62	0.17	68	0.04	1.58

температур размеры клубков молекул ПВКЛ оказываются меньше, чем при $c = 0.1$ мас. %.

Как показывают наши измерения, обычная вода не является хорошим растворителем для молекул ПВКЛ в области высоких температур. При $25^\circ C$ показатель степени при M в уравнении Марка-Куна-Хаувинка $\alpha = 0.57$ [3, 6], т.е. близок к значению 0,5 в θ -условиях. Возникает вопрос, изменяется ли растворимость ПВКЛ при переходе от обычной воды к D_2O . По имеющимся в литературе сведениям растворы низко- и высокомолекулярных соединений в обычной и тяжелой воде обладают различными свойствами [14, 15]. В связи с этим в настоящей работе были исследованы также растворы ПВКЛ в тяжелой воде D_2O .

В табл. 1 и на рис. 2б приведены результаты измерений температурного хода средних гидродинамических размеров клубков молекул ПВКЛ в тяжелой воде при двух концентрациях полимера. Видно, что зависимость $d_{cp}(T)$ молекул ПВКЛ в тяжелой воде при увеличении температуры качественно совпадает с аналогичной зависимостью в обычной воде, но имеются и некоторые отличия. Из сопоставления кривых рис. 2 видно, что средние размеры клубков молекул ПВКЛ в растворах в обычной воде выше. При $15^\circ C$ размеры отличаются в 1.5 раза, а при $T_{\phi,p}$ – на 20%. Таким образом, тяжелая вода растворяет ПВКЛ хуже, чем обычная. Это соответствует данным о сравнительной растворимости некоторых органических соединений в H_2O и D_2O , приведенным в работе [15]. Второе различие состоит в том, что раслоение в тяжелой воде происходит при более низкой температуре. Температура фазового раз-

деления в обычной воде равна $31.9 \pm 0.1^\circ C$, а в тяжелой – $31.3 \pm 0.1^\circ C$. Эти температуры на кривых рис. 2 соответствуют точкам излома зависимостей $d_{cp}(T)$.

Подобный результат получен и для вискозиметрических данных. Как видно из рис. 3а, характеристическая вязкость молекул ПВКЛ в H_2O при температуре $10^\circ C$ ($[\eta] = 1.65 \pm 0.03$ дл/г) оказывается несколько выше соответствующей величины в тяжелой воде ($[\eta] = 1.59 \pm 0.03$ дл/г). Значительно большее различие в величинах $[\eta]$ наблюдается при температуре $31.5^\circ C$, для которой $[\eta] = 0.42 \pm 0.01$ дл/г в H_2O и 0.27 ± 0.005 дл/г в D_2O . Эти значения характеристической вязкости свидетельствуют о том, что в тяжелой воде молекулы ПВКЛ принимают меньшие размеры, чем в H_2O , что находится в хорошем согласии с результатами метода динамического светорассеяния.

Полученные нами данные о температурной зависимости $[\eta]$ ПВКЛ в растворах представлены на рис. 4 и в табл. 2. Они позволяют утверждать, что разница в размерах (объеме) молекулярных клубков ПВКЛ в обычной и тяжелой воде становится более заметной при возрастании температуры, и особенно вблизи $T_{\phi,p}$. Это может быть связано как с более быстрым температурным ухудшением термодинамического качества тяжелой воды как растворителя ПВКЛ по сравнению с H_2O , так и с известным из литературы [16] более быстрым разрушением структуры D_2O (по сравнению с H_2O) при нагревании. Эти факторы приводят к различиям всего полимер-гидратного комплекса в двух изотопных растворителях. Подтверждением является разница в значениях $T_{\phi,p}$,

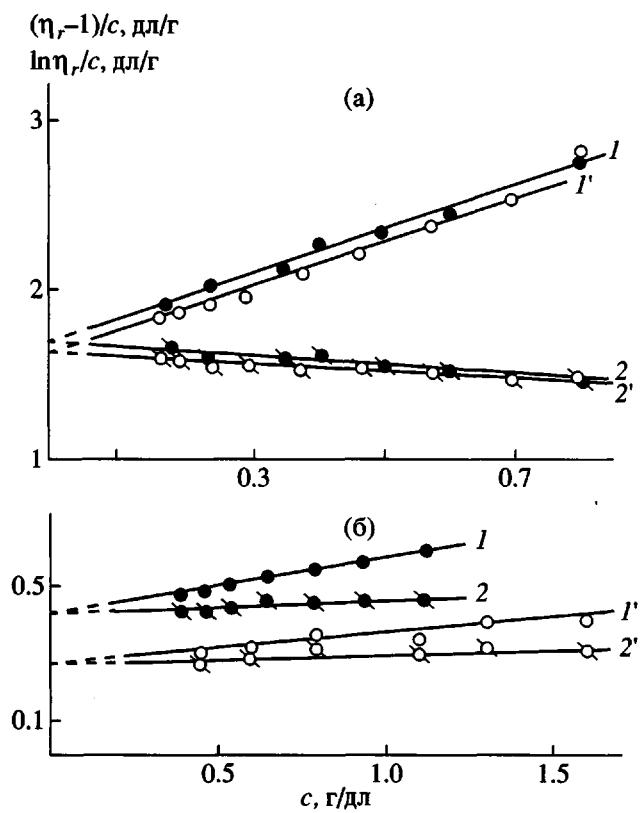


Рис. 3. Концентрационные зависимости величин $(\eta_r - 1)/c$ (1, 1') и $\ln \eta_r/c$ (2, 2') для растворов ПВКЛ в H_2O (1, 2) и D_2O (1', 2') при 10 (а) и 31.5°C (б).

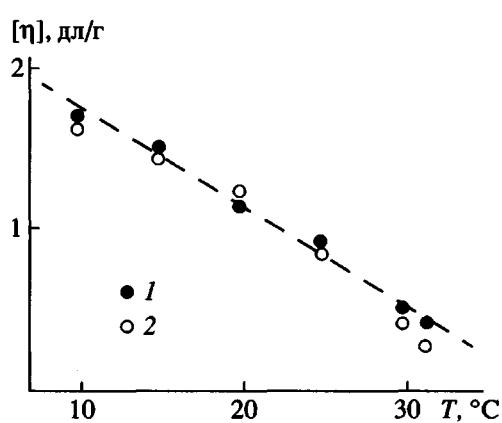


Рис. 4. Температурная зависимость величин характеристической вязкости ПВКЛ в H_2O (1) и D_2O (2), полученных с помощью вискозиметра Оствальда.

найденных в настоящей работе по точкам излома на графиках рис. 2. Эти же $T_{\Phi,p}$ с достаточной точностью фиксируются также и визуально по резкому помутнению раствора. Отметим, что на рис. 3б концентрационные зависимости вязкости для

ПВКЛ в D_2O относятся к температуре большей, чем $T_{\Phi,p}$. Тем не менее полимерная система и в этом случае, несмотря на опалесценцию, была устойчивой, однородной и обратимой, давала воспроизводимые результаты при измерениях вязкости в капиллярном вискозиметре.

Как видно из рис. 4, величина $[\eta]$ ПВКЛ в H_2O при повышении температуры от 10 до 31.5°C уменьшается в 4 раза (от 1.65 до 0.42 dl/g). Отметим, что в работе [17] был исследован образец ПВКЛ с $M = 6.2 \times 10^5$ (судя по величине характеристической вязкости в H_2O при 25°C), и авторы получили более слабую, чем у нас, температурную зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ ПВКЛ в H_2O . В то же время при 30°C величины $[\eta]$ оказались одинаковыми у нас, и у них.

Мы рассчитали линейные размеры макромолекул, используя формулу [12]

$$[\eta] = \frac{\Phi}{M} (\langle h^2 \rangle)^{3/2}, \quad (1)$$

где Φ – постоянная Флори. При расчетах мы принимали, что постоянная Флори для ПВКЛ в H_2O при 25, 30, 31.5°C равна $\Phi_0 = 2.86 \times 10^{23}$ моль⁻¹, как и для большого числа полимеров в Θ -условиях, а при низких температурах (10, 15, 20°C – хороший растворитель) мы считали $\Phi = 2.1 \times 10^{23}$ моль⁻¹. Далее по формуле

$$\langle R_u^2 \rangle = \frac{1}{6} (\langle h^2 \rangle), \quad (2)$$

где $\langle R_u^2 \rangle$ – среднеквадратичный радиус инерции, мы вычислили значения средних размеров $d_\eta = 2R_u$ и соединили их со средними размерами d_{cp} , полученными методом динамического светорассеяния. Результаты сравнения представлены в табл. 2. Как видно, средние гидродинамические размеры d_{cp} молекул ПВКЛ для концентраций 0.4 и 0.1 мас. % приближаются друг к другу только при температурах, близких к $T_{\Phi,p}$ (30 и 31.5°C). При этих температурах для раствора с концентрацией 0.4 мас. % произведение $c[\eta] = 0.17$. Несмотря на то, что неравенство $c[\eta] < 1$ (критерий Дебая) выполняется во всей области использованных температур, гидродинамические размеры молекул, полученные при разных и тех же температурах для разных концентраций полимера, оказываются различными. В связи с этим сравнение средних гидродинамических размеров клубков d_{cp} с результатами вискозиметрических измерений d_η , дающих информацию об изолированных молекулах в условии $c \rightarrow 0$, проводили для растворов с концентрацией 0.1 мас. %. Сопоставление величин d_η и d_{cp} , представленных в табл. 2, показыва-

ет, что при всех температурах вязкостные размеры молекул ПВКЛ в воде d_η в 1.5 раза меньше размеров d_{cp} , полученных с помощью метода динамического светорассеяния. Это отличие не является неожиданным и отражает различие условий эксперимента. Вязкостные размеры d_η определяли в ламинарном потоке при больших значениях градиентов скорости ($g \approx 1000 \text{ c}^{-1}$), что может привести к разрушению межмолекулярных ассоциатов, возможно, существующих в растворе.

Для проверки этого предположения были измерены значения относительной вязкости растворов ПВКЛ в обычной и тяжелой воде с помощью низкоградиентного ротационного вискозиметра [13], позволяющего получить η_r при $g = 0$. Оказалось, что при 21°C величины относительной вязкости η_r ПВКЛ в H_2O не зависят от градиента скорости потока g и близки к величинам η_r , получаемым в вискозиметре Освальда при $g \approx 1000 \text{ c}^{-1}$. Такое совпадение обычно наблюдается для полимеров, ММ которых не превышают 10^6 . Итак, можно утверждать, что вблизи комнатных температур раствор ПВКЛ в H_2O имеет молекулярные размеры, обычные для полимеров вдали от θ -условий.

Наибольший интерес представляет поведение ПВКЛ вблизи температуры фазового разделения, механизм которого до сих пор остается неясным. Результаты наших измерений, представленные на рис. 5, показали сильную градиентную зависимость относительной вязкости η_r растворов ПВКЛ в H_2O и D_2O при 30 и 31.2°C . Из рис. 5 (кривые 1, 1', 2, 2') видно, что даже для небольших концентраций полимера величина η_r ПВКЛ в H_2O растет с уменьшением g в области $g = (8 - 1) \text{ c}^{-1}$ и при этом тем сильнее, чем меньше g , так что нахождение экстраполяционной величины $\eta_{r0} = \lim_{g \rightarrow 0} \eta_r$

представляется затруднительным. Зависимость η_r от g становится довольно слабой уже при относительно небольших $g \approx 7 - 8 \text{ c}^{-1}$, однако величины η_r в этих условиях оказываются значительно выше получаемых в капиллярном вискозиметре при $g = 10^3 \text{ c}^{-1}$. Такое поведение относительной вязкости свидетельствует о том, что вблизи температуры расслоения в растворе ПВКЛ имеют место сильные межмолекулярные взаимодействия, приводящие к образованию лабильных агрегатов или "сеток" из макромолекул, которые разрушаются в большей или меньшей степени в зависимости от величины g . Исследование растворов ПВКЛ в тяжелой воде свидетельствует о более сильной градиентной зависимости относительной вязкости η_r в этом случае по сравнению с растворами в H_2O . Рисунок 5 (кривые 3, 3', 4, 4') показывает, что даже для растворов с концентрациями, в

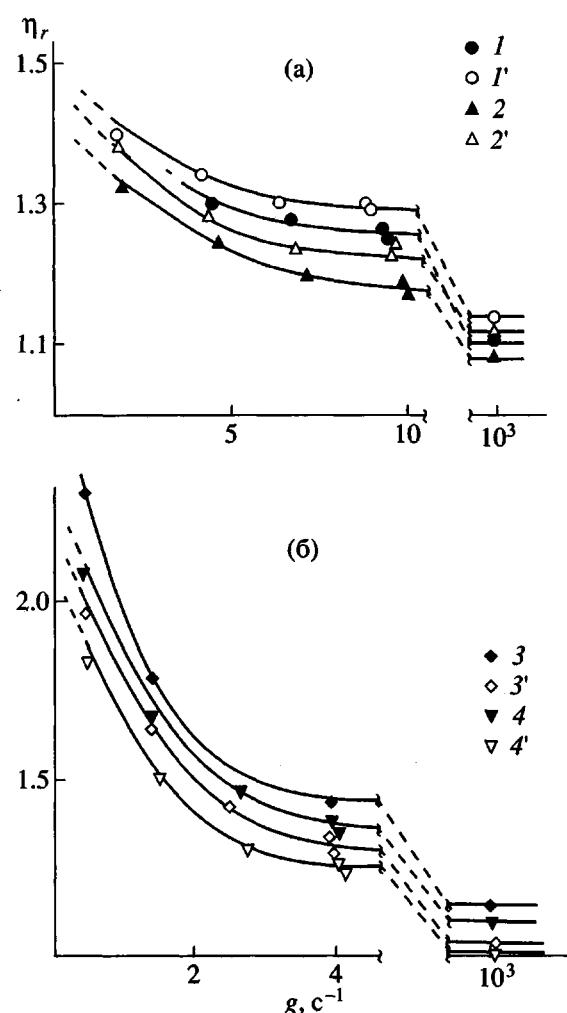


Рис. 5. Зависимость относительной вязкости η_r от градиента скорости потока g для растворов ПВКЛ в H_2O (1, 1', 2, 2') и D_2O (3, 3', 4, 4') при 30 (1–4) и 31.2°C (1'–4'). Концентрация полимера в растворе 0.240 (1, 1'), 0.20 (2, 2'), 0.093 (3, 3') и 0.069 дл/г (4, 4').

~3 раза меньшими, чем в случае H_2O , измеряемые величины η_r почти в 2 раза выше, и их рост с уменьшением g проявляется сильнее. Это означает, что агрегация и образование "сеток" молекул ПВКЛ в случае D_2O происходит значительно легче, чем в H_2O . Указанный факт отчасти может быть связан с тем, что температура опытов 30 и 31.2°C ближе к температуре расслоения растворов в D_2O , чем для растворов в H_2O . Впрочем, дело, возможно, не только в этом. Полученные данные указывают еще на одно различие между данными растворителями: повышение температуры от 30 до 31.2°C приводит к уменьшению относительной вязкости η_r растворов в H_2O и, наоборот, – к возрастанию η_r растворов в D_2O в использованном интервале малых g .

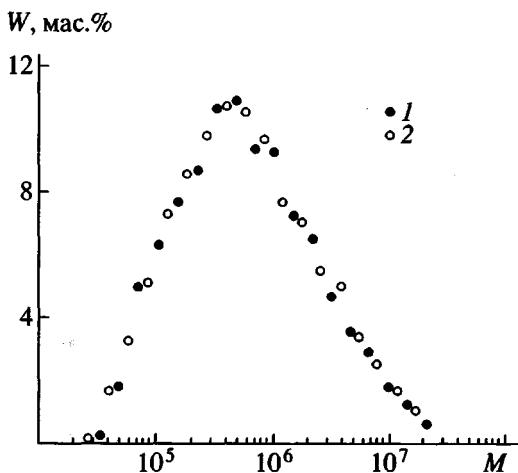


Рис. 6. Молекулярно-массовое распределение исследованного образца ПВКЛ, измеренное при 31°C (1) и 25°C (2).

Таким образом, на основании опытов по вязкости можно утверждать, что полимер-гидратные комплексы в обычной и тяжелой воде существенно различаются. Можно сказать, что в D_2O устойчивость полимер-гидратного комплекса заметно ниже, чем в H_2O (о чём свидетельствует уже более низкое значение $T_{\phi,p}$), а образование полимерных "сеток" начинается при более низких температурах. В то же время прочность межцепных связей в них для двух растворителей примерно одинакова, если судить о ней по значению g , при котором зависимость $\eta_r = f(g)$ выходит на плато (близкий к горизонтальному участку кривых рис. 5).

Вязкостные измерения в области малых градиентов скорости потока позволяют уточнить линейные размеры макромолекул ПВКЛ, определяемые двумя методами. По градиентной зависимости относительной вязкости ПВКЛ в H_2O можно найти (в данном случае — только приблизительно) ее значение $\eta_{r0} = \lim_{g \rightarrow 0} \eta_r$ (в отсутствие возмущающего действия потока) для самой низкой из измеренных концентраций раствора $c = 0.20 \text{ г/дл}$ и оценить величины характеристической вязкости $[\eta]_0$ в условиях $g = 0$. Они оказались равными 2.2 дл/г при 30°C и 1.9 дл/г при 31.2°C (вместо величин 0.50 и 0.42 дл/г, полученных в капиллярном вискозиметре). Найденные из этих значений $[\eta]_0$ величины диаметров d_η макромолекул ПВКЛ в квазистатических условиях равны 71 и 67 нм, что хорошо согласуется с данными, получаемыми при этих температурах методом динамического светорассеяния (75 и 68 нм).

Подводя итоги исследований температурной зависимости гидродинамических размеров макромолекул ПВКЛ в H_2O , уместно поставить вопрос о характере их конформационного изменения — четырехкратного уменьшения удельного объема в указанном интервале температур. Для выяснения этого мы воспользовались результатами измерений характеристической вязкости $[\eta]$, полученными Chinai с сотр. и Flory с сотр. и проанализированными в работе [18], для фракций ряда неструктурированных полимеров в θ -растворителях: ПММА, полиэтилметакрилата, поли-*n*-бутилметакрилата и других полимеров. При этом были учтены различия в молекулярных массах M_0 их мономеров. Оказалось, что размеры молекул ПВКЛ в H_2O при 31.5°C точно соответствуют невозмущенным размерам молекул перечисленных полимеров в θ -условиях, при 30°C — превышают их, а при 25°C они совпадают с полученными для ПММА в бензole, являющимся хорошим растворителем для этого полимера. Таким образом, можно полагать, что температура фазового разделения $T_{\phi,p}$ является θ -температурой для изучаемого нами полимера.

Используя результаты динамического светорассеяния и вискозиметрических измерений, можно получить информацию о ММР исследуемых полимеров. Для изучаемого в работе образца ПВКЛ мы получили средневязкостное значение молекулярной массы полимера M_η , равное 9.6×10^5 . Среднее значение ММ, получаемое из измерений вязкости в растворителях, близких к θ -растворителям, оказывается на ~10% меньше средневесового значения [12]. Поэтому для исследованного в работе образца ПВКЛ средневесовое значение молекулярной массы M_w можно считать равным 1.06×10^6 . Используя полученную оценку M_w и методику расчета, описанную в работах [7–11], мы определили ММР исследованного образца ПВКЛ (рис. 6). В методе динамического светорассеяния при расчетах используется связь ММ полимера с его коэффициентом диффузии D следующего вида:

$$D = K_D M^\beta \quad (3)$$

Показатель степени β уравнения (3) связан с показателем степени α уравнения Марка–Куна–Хаувинка простым соотношением

$$\beta = \frac{1 + \alpha}{3} \quad (4)$$

Вблизи $T_{\phi,p}$ вода является θ -растворителем для ПВКЛ, поэтому для данной температуры $\alpha = 0.50$ и $\beta = 0.50$. Величину K_D можно получить, используя значение M_w . Результаты расчетов молекулярно-массового распределения ПВКЛ показаны

на рис. 6. При проведении этих расчетов были получены следующие значения коэффициентов уравнения (3):

$T, ^\circ\text{C}$	31	25
$K_D \times 10^5$	8.6	7.8
β	0.50	0.52

Таким образом, в результате проведенной работы можно сделать следующие выводы о характере температурных изменений конформации молекул ПВКЛ в водных растворах. Для ПВКЛ в обычной воде температура 31.9°C , а в тяжелой воде – 31.3°C являются θ -температурами. При температурах $10\text{--}15^\circ\text{C}$ клубки макромолекул ПВКЛ оказываются значительно более рыхлыми, чем при θ -температуре, и их структура соответствует состоянию макромолекул в хорошем растворителе. При температурах, превышающих θ -температуру, межмолекулярные взаимодействия в водном растворе ПВКЛ становятся настолько сильными, что однородный до этой температуры раствор начинает расслаиваться. Возникающие при этом области повышенной концентрации полимера по своим размерам становятся сравнимыми с длиной волны видимого света, и в системе возникает опалесценция. Как показывают наши измерения, при незначительном удалении (несколько десятых градуса) от θ -температуры в области двухфазного состояния размеры областей повышенного содержания полимера возрастают на порядок по сравнению с размерами невозмущенных макромолекулярных клубков.

Представленное здесь исследование термочувствительного поведения гидродинамических размеров молекул поли-*N*-винилкапролактама можно считать относящимся к одному из новых подходов к изучению структуры воды, развиваемых в работах Кирша и сотрудников (см., например, обзор [19]). При детальном изучении различными физико-химическими методами строения и особенностей гидратации ряда водорастворимых полимеров ими было обнаружено, что поли-*N*-винилкапролактам может быть индикатором структурных изменений воды, происходящих при введении в раствор различных неорганических и органических добавок. Эти вопросы мы предполагаем изучать в ближайшем будущем.

Авторы признательны профессору Юрию Эриховичу Киршу за любезно предоставленный для исследований образец ПВКЛ и полезные обсуждения и глубоко скорбят в связи с преждевременной кончиной этого замечательного человека и ученого. Благодарим Н.И. Матвееву и Т.В. Васильеву за участие в измерениях и С.В. Пастон за помощь при оформлении рукописи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидельковская Ф.П. Химия *N*-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 1970.
2. Петров И.П., Филатов А.Н. Плазмозаменяющие растворы. Л.: Медгиз, 1958.
3. Кирш Ю.Э. Поли-*N*-винилпирролидон и другие поли-*N*-виниламиды: Синтез и физико-химические свойства. М.: Наука, 1998.
4. Berne B.J., Pecora R. Dynamic Light Scattering. New York: Wiley, 1976.
5. Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов / Под ред. Камминса Г., Пайка Э. М.: Мир, 1978.
6. Шелухина Г.Д., Карапутадзе Т.М., Остроуский С.А., Касаикин В.А., Кирш Ю.Э. // Тез. докл. 2 Конф. "Водорастворимые полимеры и их применение". Иркутск, 1982. С. 74.
7. Брагинская Т.Г., Клюбин В.В. А. с. 1226194 СССР // Б. И. 1986. № 15. С. 48.
8. Брагинская Т.Г., Клюбин В.В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 6. С. 1222.
9. Клюбин В.В. // Тез. докл. 8 Всерос. конф. "Математические методы в химии". Тула, 1993. С. 160.
10. Клюбин В.В. // Тез. докл. 3 Республ. конф. "Нефтехимия-94". Нижнекамск, 1994. С. 216.
11. Клюбин В.В. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 4. С. 670.
12. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
13. Фрисман Э.В., Щагина Л.В., Воробьев В.И. // Коллоид. журн. 1965. Т. 27. № 1. С. 130.
14. Бродский А.И. Химия изотопов. М.: Изд-во АН СССР, 1957.
15. Лобышев В.И., Калиниченко Л.П. Изотопные эффекты D_2O в биологических системах. М.: Наука, 1978.

16. Синюков В.В. Структура одноатомных жидкостей, воды и водных растворов электролитов. М.: Нauка, 1976.
17. Solomon O.F., Corciovei M., Ciuta I., Bognina C. // J. Appl. Polym. Sci. 1968. V. 12. P. 1835.
18. Фрисман Э.В., Сибилева М.А., Нгуен Тхи Ким Нган, Некрасова Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 8. С. 1834.
19. Кирш Ю.Э., Калниньши К.К.// Журн. прикл. химии.1999. Т. 72. № 8. С. 1233.

Study of the Temperature Behavior of Hydrodynamic Dimensions of Poly(N-vinylcaprolactam) Polymer Coils in Light and Heavy Water

M. A. Sibileva*, A. I. Sibilev**, and V. V. Klyubin***

*Faculty of Physics, St. Petersburg State University,
Ul'yanovskaya ul. 1, St. Petersburg, 198504 Russia

**Konstantinov Institute of Nuclear Physics, Russian Academy of Sciences,
Gatchina, St. Petersburg, 188300 Russia

***Research Institute of Synthetic Rubber,
Gapsal'skaya ul. 1, St. Petersburg, 198035 Russia

Abstract—Variation of hydrodynamic dimensions of poly(N-vinylcaprolactam) (PVCL) macromolecules ($M = 9.60 \times 10^5$) in H_2O and D_2O with temperature was studied by dynamic light scattering and viscometry. In both solvents, the average diameter of PVCL molecules decreases by more than 1.5 times with temperature increasing from 10 to 32°C. At all temperatures studied, the PVCL molecular dimensions in D_2O are smaller than in H_2O and, beginning with 30°C, decrease faster with increasing temperature. The phase separation temperature T_{ps} is 31.9°C for PVCL in H_2O and 31.3°C for PVCL in D_2O , which is clearly fixed by light scattering. At temperatures above T_{ps} , a sharp increase of sizes of structural units is observed by both methods, which indicates separation of the polymer to a microphase, the size of which increases in moving away from T_{ps} . Comparison of viscometric dimensions of PVCL macromolecules and a series of synthetic polymers of similar structure allows us to assume that T_{ps} corresponds to the θ temperature for PVCL in water.