

УДК 541(64+515):542.952:532.77

## РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА С N-ВИНИЛ-1,2,3-ТРИАЗОЛАМИ И СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОПОЛИМЕРОВ

© 2003 г. Е. В. Хавула, В. А. Кузнецов, В. Н. Вережников, Г. В. Шаталов

Воронежский государственный университет  
394693 Воронеж, Университетская пл., 1

Поступила в редакцию 11.04.2002 г.  
Принята в печать 16.10.2002 г.

Исследована радикальная сополимеризация N-винилкапролактама с N-винил-1,2,3-триазолом и с N-винилбензтриазолом в растворе и вычислены константы относительной активности мономеров. Использование N-винил-1,2,3-триазола позволяет синтезировать водорастворимые полимеры, у которых увеличение содержания триазольных звеньев в цепи способствует возрастанию значений нижней критической температуры фазового разделения их растворов. Исследовано влияние неорганических солей на температуру фазового разделения и поверхностное натяжение растворов сополимеров. Полученные данные об изменении температуры фазового разделения растворов сополимеров объяснены с учетом представлений о полимер-гидратном комплексе, образующемся в результате взаимодействия молекул воды и ее ассоциатов с группами  $>\text{C}=\text{O}$  звеньев капролактама и основными атомами азота триазольных циклов за счет водородных связей.

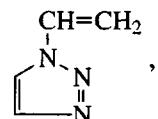
### ВВЕДЕНИЕ

Интерес к полимерам на основе N-виниламидов обусловлен возможностью получения гомо- и сополимеров, многие из которых характеризуются рядом важных физико-химических, химических и биологических свойств. Особое место в ряду полимеров этого класса занимает поли-N-винилкапролактам (ПВК) – полимер, способный к термоосаждению из водного раствора при невысоких температурах (32–38°C) и комплексообразованию со многими низко- и высокомолекулярными соединениями, в том числе белковыми молекулами [1]. Сополимеризация N-винилкапролактама (ВК) с рядом виниловых мономеров позволяет получить продукты с новым комплексом характеристик и изменять температуру фазового разделения ( $T_{\phi,p}$ ), зависящую от состава сополимера [2, 3].

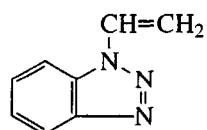
Использование в сополимеризации мономеров ряда N-винилазолов открывает новые возможности в расширении спектра свойств полимеров на основе ВК и их применения. Винилазолы прояв-

ляют комплексообразующую способность [4, 5], что может использоваться при разделении, например, белковых смесей [6]. Они образуют продукты, обладающие противотуберкулезным [7] и иммунным [8] действиями. Показано также [9], что на основе ВК и винилимидазола возможно получение “белковоподобного” сополимера.

Настоящая работа посвящена изучению радикальной сополимеризации ВК с N-винил-1,2,3-триазолом (ВТ)



N-винилбензтриазолом (ВБТ)



и исследованию свойств водных растворов сополимеров.

E-mail:chhtml58@chem.vsu.ru (Шаталов Геннадий Валентинович).

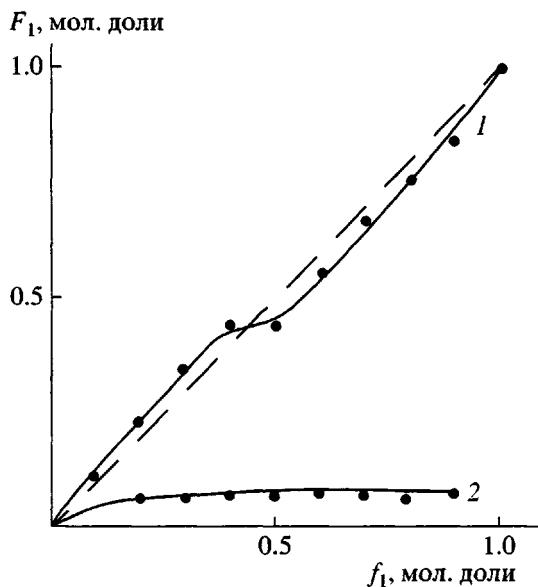


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров от состава мономерной смеси: 1 – BK-BT ( $M_1$ ); 2 – BK-BBT ( $M_1$ ).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономер BK с  $T_{пл} = 33\text{--}34^\circ\text{C}$  и  $T_{кип} = 92\text{--}93^\circ\text{C}/1 \text{ мм рт.ст.}$ , соответствующим литературным данным [2], получали разработанным ранее способом [10]. Мономеры BT и BBT имели  $T_{кип} = 75\text{--}77^\circ\text{C}/5 \text{ мм рт.ст.}$ ,  $n_D = 1.5150$  и  $T_{кип} = 81\text{--}82^\circ\text{C}/0.7 \text{ мм рт.ст.}$  соответственно, что отвечает литературным данным [11].

Инициатор ДАК с  $T_{пл} = 102\text{--}103^\circ\text{C}$  перекристаллизовывали из этанола. Растворители изопропанол и ДМФА имели классификацию х.ч.

PVK получали полимеризацией в изопропаноле с концентрацией 3.0 моль/л при  $70^\circ\text{C}$  и содержанием ДАК, равным  $3.0 \times 10^{-2}$  моль/л. Полимер высаживали гексаном и сушили в вакууме при  $55\text{--}60^\circ\text{C}$ . Значение  $M_\eta$ , рассчитанной по формуле  $[\eta] = 1.5 \times 10^{-4} M_\eta^{0.68}$  [4], составляло  $26.5 \times 10^3$ .

Сополимеризацию BK с BT осуществляли в ДМФА, а BK с BBT – в изопропаноле при  $70^\circ\text{C}$ ,  $[M_1] + [M_2] = 1.0 \text{ моль/л}$  и  $[\text{ДАК}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ моль/л}$ . Содержание сомономеров в смеси изменяли в ин-

Константы сополимеризации N-винилкапролактама ( $M_2$ ) с N-винил-1,2,3-триазолом и N-винилбензотриазолом ( $M_1$ )

$M_1$	$r_1$	$r_2$
BТ	$0.55 \pm 0.03$	$0.76 \pm 0.04$
BBT	$0.03 \pm 0.02$	$2.07 \pm 0.17$

тервале 0.1–0.9 мол. долей. Перед сополимеризацией смеси подвергали многократному замораживанию жидким азотом с последующей дегазацией. Полимеры выделяли из растворов высаживанием с дальнейшим переосаждением смесью гексан–эфир (для сополимеров BK–BT) и смесью гексан–ацетон (для сополимеров BK–BTT), после чего сушили при  $55\text{--}60^\circ\text{C}$ .

Состав сополимеров определяли методом УФ-спектроскопии и элементного анализа. Содержание звеньев BBT в сополимере находили по полосе поглощения 276 нм [12]. В случае сополимеров BT с BK содержание звеньев BK рассчитывали по величине оптической плотности при 245 нм; на этой длине волн ПВТ, в отличие от ПВК, не поглощает. УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре СФ-56.

Измерение НКТР проводили турбидиметрическим методом на нефелометре НФМ.

Относительную вязкость растворов сополимеров определяли при  $25^\circ\text{C}$  в вискозиметре Уббело-де, а значения характеристической вязкости находили общепринятым способом.

Поверхностное натяжение водных растворов полимеров измеряли методом отрыва кольца с помощью прибора Дю-Нуи.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение радикальной сополимеризации BK с 1,2,3-триазолсодержащими винильными мономерами ( $M_1$ ) в растворе при термоинициировании с помощью ДАК показало, что гомофазное протекание процесса наблюдается для пары BK–BT в ДМФА и для BK–BTT в изопропаноле. Полученные данные о составе сополимеров, определенные двумя методами, согласуются (в пределах ошибки эксперимента 5–7%) между собой. Зависимость состава сополимеров BK с BT и BBT представлена на рис. 1, а рассчитанные аналитическим методом константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  приведены в таблице. Как видно, мономеры BK и BT при совместной полимеризации проявляют склонность к чередованию. При этом значения  $r_1$  и  $r_2$  существенно не различаются. В случае сополимеризации BK с BBT, содержащим конденсированный гетероцикл, выявлена относительно низкая активность BBT ( $r_2 \sim 0$ ). Такая активность наблюдается и с другими виниловыми мономерами [13], что объясняется высоким значением энергии локализации  $L_\beta$  на  $C_\beta$ -атоме виниловой группы.

Обнаружено, что, в отличие от сополимеров BK–BT, продукты совместной полимеризации

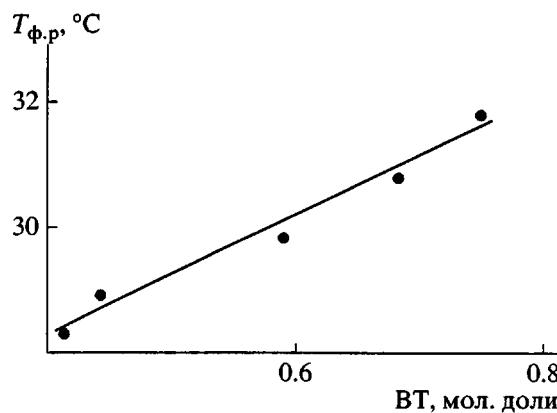


Рис. 2. Зависимость температуры фазового разделения водных растворов сополимеров ВК–ВТ от мольного соотношения звеньев сомономеров.

ВК–ВТ, даже при невысоких значениях их характеристической вязкости  $[\eta] = 0.01$  дл/г ( $\text{CHCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ), не растворимы в воде.

Учитывая способность ПВК к термоосаждению из водных растворов, исследована зависимость НКТР растворов сополимеров ВК–ВТ от мольного соотношения звеньев сомономеров. Как видно из рис. 2, увеличение звеньев ВТ в сополимере способствует возрастанию значений НКТР. Найдено, что ПВК при близком значении характеристической вязкости с изучаемыми сополимерами (0.10–0.12 дл/г в  $\text{H}_2\text{O}$ ) имеет НКТР водного раствора, равную  $32.5^\circ\text{C}$ . Понижение НКТР у сополимеров по сравнению с ПВК связано с наличием звеньев ВТ, изменяющих конформацию макроцели и нарушающих определенную структуру гидратных оболочек, характерную для цепи со звеньями ВК [1].

Как известно [14], температура перехода растворение–осаждение в водном растворе ПВК зависит от присутствия неорганических солей, так как они также влияют на характер и структуру гидратной оболочки макромолекулы. Изучено влияние неорганических солей на значения НКТР сополимеров в сравнении с данными для ПВК. Исследование этой зависимости проведены с использованием образца, содержащего 0.59 мол. доли ВК, в присутствии солей  $\text{NaCNS}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Из рис. 3 следует, что введение солей существенно влияет на величину  $T_{\phi.p.}$ , причем характер этого воздействия сильно зависит от природы и концентрации соли. Для солей, содержащих анионы  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , наблюдается резкое

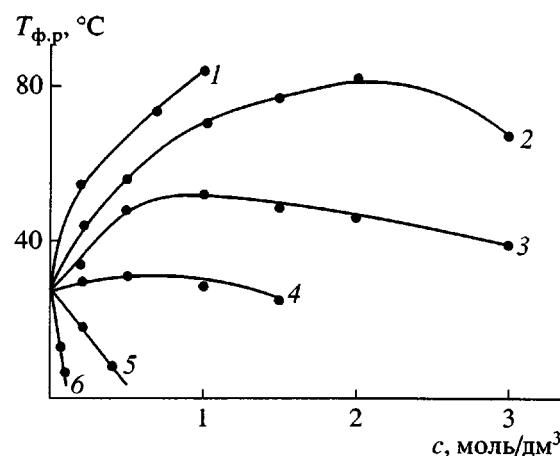


Рис. 3. Зависимость температуры фазового разделения водного раствора сополимера ВК (0.59 мол. доли) с ВТ от концентрации солей  $\text{NaCNS}$  (1),  $\text{KI}$  (2),  $\text{KBr}$  (3),  $\text{KCl}$  (4),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (5) и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (6).

снижение  $T_{\phi.p.}$ , практически пропорциональное концентрации соли. Так, карбонат калия с содержанием 0.4 моль/л снижает  $T_{\phi.p.}$  до  $\sim 8^\circ\text{C}$ . Это указывает на то, что рассмотренные соли дестабилизируют систему сополимер– $\text{H}_2\text{O}$ .

Другая группа солей, содержащая анионы  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , напротив, при малых концентрациях повышает  $T_{\phi.p.}$ . В ряде случаев зависимость  $T_{\phi.p.} - c_{\text{соли}}$  проходит через максимум. Наиболее значительное возрастание  $T_{\phi.p.}$  вызывает  $\text{NaCNS}$ , который при концентрации 1 моль/л увеличивает  $T_{\phi.p.}$  почти в 3 раза относительно величины  $T_{\phi.p.}$  при концентрации соли, равной нулю. Близкое к этому возрастание  $T_{\phi.p.}$  в случае  $\text{KI}$  достигается лишь при  $c_{\text{соли}} = 2$  моль/л, после чего  $T_{\phi.p.}$  снижается при дальнейшем увеличении содержания соли. Сходный характер имеет зависимость  $T_{\phi.p.} = f(c_{\text{соли}})$  для  $\text{KBr}$  и  $\text{KCl}$ , хотя в последнем случае изменения  $T_{\phi.p.}$  незначительны. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что соли в зависимости от концентрации могут оказывать как стабилизирующее, так и дестабилизирующее действие на рассматриваемую систему.

Определены значения коэффициента стабилизации  $\gamma$ . Согласно работе [13], коэффициент стабилизации рассчитывается из величины наклона начального линейного участка кривых  $T_{\phi.p.} = f(c_{\text{соли}})$ . Значения  $\gamma$  для соответствующих солей даны в скобках:  $\text{NaCNS}$  (115.0),  $\text{KI}$  (81.0),  $\text{KBr}$  (16.5),  $\text{KCl}$  (8.5),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (-50.0),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (-200.0). Отрицательные величины  $\gamma$  соответствуют дестабилизирующему действию солей. Природа ани-

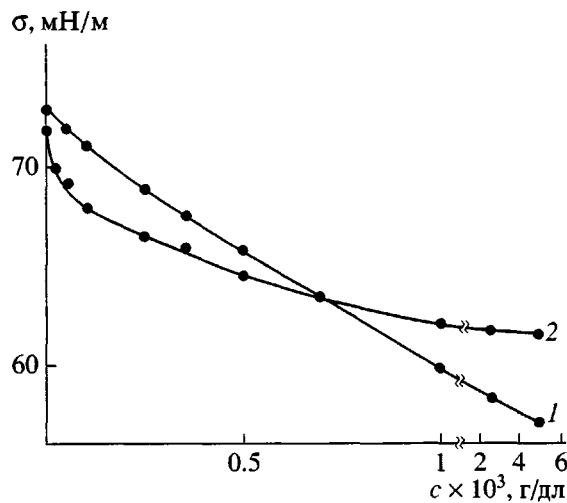


Рис. 4. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПВК (1) и сополимера ВК (0.59 мол. доли) с ВТ (2).

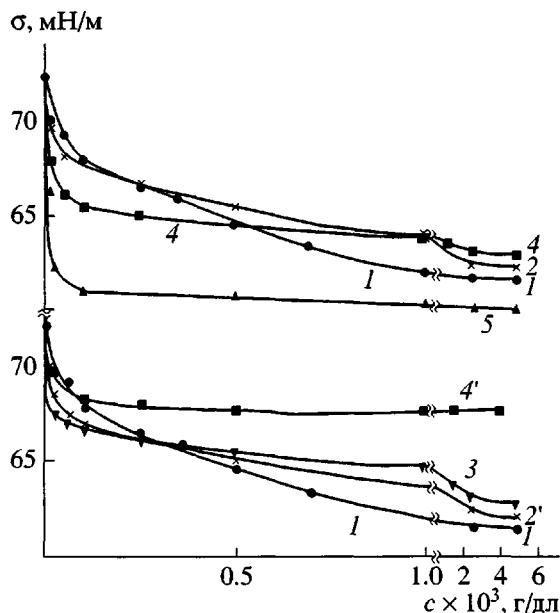


Рис. 5. Влияние солей  $NaCNS$  (2, 4, 5) и  $K_2CO_3$  (2', 3, 4') на поверхностное натяжение водных растворов сополимера ВК-ВТ. Концентрация солей 0 (1), 0.2 (2, 2'), 0.4 (3), 1.0 (4, 4') и 1.5 моль/л (5).

на, как установлено для ПВК [1], больше влияет на  $T_{\phi,p}$ , чем природа катиона. По эффективности влияния на термостабильность системы сополимер- $H_2O$  анионы исследованных солей можно расположить в ряд  $CNS^- > I^- > Br^- > Cl^- > CO_3^{2-} > SO_4^{2-}$ , который совпадает с аналогичным рядом для системы ПВК- $H_2O$ . Это указывает на общность тех явлений, которые лежат в основе на-

блюдаемых закономерностей как для гомо-, так и для сополимеров на основе ВК.

С целью определения поверхностью-активных характеристик сополимера ВК-ВТ в сравнении с ПВК найдены зависимости поверхностного натяжения  $\sigma$  от концентрации полимера (рис. 4). Видно, что как гомополимер, так и сополимер в разбавленных водных растворах вызывают небольшое снижение  $\sigma$  (до  $\sim 60$  мДж/м<sup>2</sup> при концентрациях  $2.5 \times 10^{-3}$ – $5.0 \times 10^{-3}$  г/дл), что отличает их от типичных коллоидных (мицеллообразующих) низкомолекулярных ПАВ, для которых предельное снижение  $\sigma$  достигает 30–40 мДж/м<sup>2</sup> [15]. Это, очевидно, связано с отсутствием у макромолекул той резко выраженной асимметричности в положении гидрофильных и гидрофобных групп, которая свойственна дифильным молекулам низкомолекулярных ПАВ. Характерно, что сополимер по сравнению с ПВК в большей степени снижает  $\sigma$  при малых концентрациях. Однако предельное снижение  $\sigma$  для него меньше, чем для гомополимера.

На рис. 5 приведены зависимости  $\sigma$ – $c$  для растворов сополимера, содержащих различные добавки солей ( $NaCNS$  и  $K_2CO_3$ ), оказывающих противоположное влияние на  $T_{\phi,p}$ . Как видно, при  $c_{\text{сопол}} \rightarrow 0$  крутизна кривых в обоих случаях возрастает с повышением концентрации соли. Это означает увеличение поверхностной активности  $G$ , которая оценивается как  $G = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{d\sigma}{dc}$ . Однако при увеличении концентрации сополимера обнаруживается противоположное влияние солей на ход зависимостей  $\sigma$  от  $c$ . В случае  $NaCNS$  рост концентрации соли вызывает смещение кривых в сторону более низких значений  $\sigma$ . Для  $K_2CO_3$  наблюдается, напротив, повышение  $\sigma$  с ростом  $c_{\text{соли}}$ .

Эта закономерность подтверждается кривыми зависимости  $\sigma$  от концентрации солей (рис. 6) при постоянной концентрации сополимера ( $1.0 \times 10^{-3}$  и  $0.05 \times 10^{-3}$  г/дл). Для  $NaCNS$  и  $KI$ , резко повышающих  $T_{\phi,p}$ , величина  $\sigma$  растворов монотонно снижается с увеличением концентрации соли. В случае  $K_2CO_3$  и  $Na_2SO_4$ , которые снижают  $T_{\phi,p}$  растворов сополимера (и гомополимера ВК [14]), зависимость  $\sigma$ – $c_{\text{соли}}$  проходит через минимум. Аналогичное явление наблюдается (кривая 3) при введении  $K_2CO_3$  в растворы гомополимера. Наличие этого минимума, очевидно, связано со способностью соответствующих солей снижать  $T_{\phi,p}$ . Введение  $K_2CO_3$  или  $Na_2SO_4$  резко снижает  $T_{\phi,p}$  и ее значение уже при концентрации 0.2 моль/л (для  $K_2CO_3$ ) достигает комнатной температуры,

при которой и измеряли  $\sigma$ . Начинается процесс фазового разделения, о чем свидетельствует начало резкого повышения мутности раствора (кривая 6 на рис. 6). Вызванное этим уменьшение концентрации молекулярно диспергированной части сополимера в растворе обнаруживается в повышении поверхностного натяжения. Для растворов, содержащих NaCNS, как и следовало ожидать, мутность остается постоянной независимо от концентрации соли (кривая 7).

Приведенные экспериментальные данные для водных растворов сополимера ВК с ВТ согласуются с представлениями о полимер-гидратном комплексе для ПВК [1], который образуется в результате взаимодействия макромолекул с молекулами воды и ее ассоциатами. Очевидно, что обратимый процесс осаждение-растворение в водном растворе полимера контролируется двумя типами взаимодействий. С одной стороны, водородные связи между молекулами воды и группами C=O капролактамовых звеньев, а также основными атомами азота триазольного цикла в случае сополимера должны стабилизировать конформационное состояние макромолекул и препятствовать их агрегации. С другой, между капролактамовыми кольцами внутри как одной макромолекулы, так и соседних, действуют дисперсионные силы притяжения. Баланс этих двух типов взаимодействий зависит от температуры, а также от природы и концентрации третьего компонента раствора — солей, органических веществ. Эти факторы влияют на структуру полимер-гидратного комплекса и его устойчивость. Квантово-химические расчеты структуры ПВК [1] показали, что две соседние группы C=O связаны водородными связями посредством мостика из двух молекул H<sub>2</sub>O. Они в свою очередь связаны с двумя другими молекулами воды, одна из которых образует H-связь за счет атома кислорода “мостиковой” молекулы воды. Второй и последующие гидратные слои образуют молекулы H<sub>2</sub>O, окружающие капролактамовое звено.

Фазовое разделение растворов ПВК и его сополимера при повышении температуры сопровождается частичным разрушением гидратной оболочки макромолекул не только за счет периферических слоев, но и за счет разрушения “мостиковых” H-связей гидратного слоя. Это, вероятно, способствует возникновению неполярных контактов между гидрофобными фрагментами макромолекул и выделению частиц новой фазы.

В случае сополимера ВК-ВТ повышение  $T_{\text{ф.р}}$  в широкой области составов (рис. 2), указывающее на повышение стабильности полимер-гидратно-

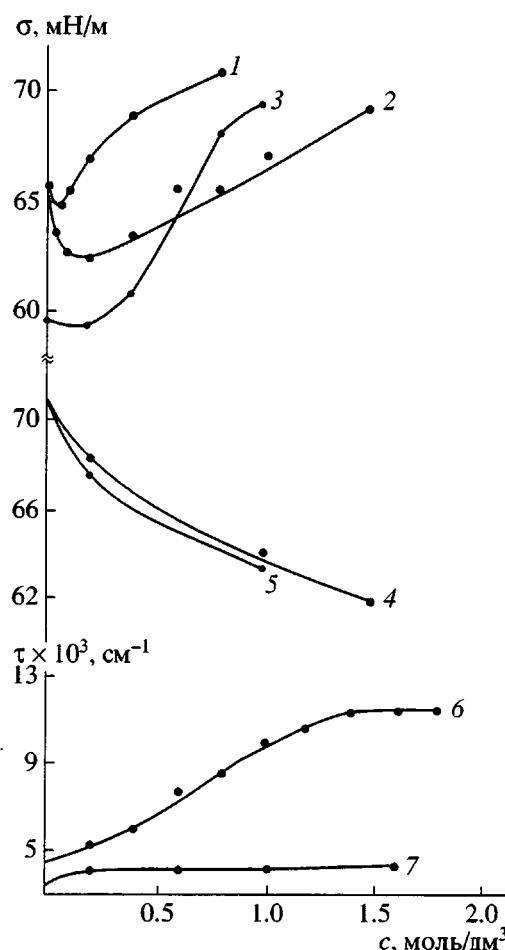


Рис. 6. Зависимость поверхностного натяжения (а) и мутности (б) водных растворов сополимера ВК-ВТ (1, 2, 4-7) и ПВК (3) от концентрации солей Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2, 3, 6), NaCNS (4, 7) и KI (5). Концентрация полимера  $c \times 10^3 = 1.0$  (1-3, 6), 0.05 (4, 5) и 0.50 г/дл (7).

го комплекса, обусловлено наличием в макрополиэтиле 1,2,3-триазольных циклов с основными атомами азота пиридинового типа. Увеличение количества ВТ-звеньев в сополимере повышает термостабильность водного раствора, хотя при этом и снижается доля ВК-звеньев, связанных мостиковыми молекулами воды. Вместе с тем при всех составах сополимера  $T_{\text{ф.р}}$  ниже, чем у гомополимера, что подчеркивает высокую эффективность стабилизирующего действия, которое оказывают мостичные структуры на конформационное состояние макромолекул.

Влияние солей на термоустойчивость растворов сополимера, как отмечалось выше, имеет тот же характер, что и в случае гомополимера [1]. Для последнего найдено, что стабильность полимер-гидратного комплекса меняется в ряду анио-

нов  $\text{SO}_4^{2-} < \text{H}_2\text{PO}_4^- < \text{CO}_3^{2-} < \text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{ClO}_4^- < \text{I}^- < \text{CNS}^-$ . Анионы исследованных нами солей по влиянию на  $T_{\phi,p}$  сополимера имеют такую же последовательность. Следует добавить, что в аналогичном порядке располагаются анионы по их влиянию на  $T_{\phi,p}$  и других систем, таких как декстроран-фикалл- $\text{H}_2\text{O}$  [16], водные растворы неионогенных ПАВ типа полиэтиленгликолевых эфиров алкилфенолов [17]. Во всех случаях полученные ряды совпадают с известными в коллоидной химии лиотропными рядами, в которых ионы располагаются в порядке их влияния на свойства растворителя или дисперсионной среды в коллоидных системах. Наблюдаемые закономерности влияния солей на  $T_{\phi,p}$  у ПВК [1] и сополимера ВК-ВТ отражают различное их воздействие на структуру воды, которая определяет строение полимер-гидратного комплекса и в конечном итоге – термостабильность водных растворов данных полимеров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кирш Ю.Э. Поли-*N*-винилпирролидон и другие *N*-виниламиды. М.: Наука, 1998.
2. Кузнецова О.А., Кирш Ю.Э., Пашикян И.И., Кузькина И.Ф., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 2. С. 207.
3. Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г., Шевелева Т.В., Луцк В.Б., Громова Р.А., Паутов В.Д., Кирш Ю.Э., Януль Н.А., Некрасова Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 11. С. 1837.
4. Бирюкова Е.И., Ратовский Г.В., Белая С.А. // Журн. орган. химии. 1994. Т. 30. № 11. С. 1667.
5. Анненков В.В., Мазяр Н.Л., Круглова В.А. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 8. С. 1308.
6. Анненков В.В., Мазяр Н.Л., Круглова В.А., Ичева И.А., Лещук С.И. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 11. С. 1804.
7. Сливкин А.И. Соединения с противотуберкулезной активностью: синтез, структура, механизм действия. Воронеж: Изд-во Воронежского гос. ун-та, 2000.
8. Кижняев В.И., Смирнов А.И., Бирюкова Е.И. // Хим.-фармацевт. журн. 1992. № 11–12. С. 55.
9. Лозинский В.И., Сименел И.А., Курская Е.А., Кулакова В.К., Гринберг В.Я., Дубовик А.С., Галавеев И.Ю., Маттиассон Б., Хохлов А.Р. // Докл. РАН. 2000. Т. 375. № 5. С. 637.
10. Кузнецов В.А., Шаталов Г.В., Сорокатый С.Ю. // Тез. докл. I Всерос. конф. по химии гетероциклов памяти А.Н. Коста. Сузdalь, 2000. С. 469.
11. Шаталов Г.В. Мономеры и полимеры с азольными и азиновыми циклами. Воронеж: Изд-во Воронежского гос. ун-та, 1984. С. 26.
12. Ратовский Г.В., Шиверновская О.А., Бирюкова Е.И., Смирнов А.И., Изыженова Г.А., Калабина А.В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1324.
13. Шаталов Г.В. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: Московский ин-т тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, 1991.
14. Kirsh Yu.E., Yanul N.A., Kalninsh K.K. // Eur. Polym. J. 1999. V. 35. P. 305.
15. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т. Коллоидные поверхностно-активные вещества. М.: Мир, 1966.
16. Заславский Б.Ю., Левин В.Ю., Махмудов А.У. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 3. С. 649.
17. Береснев В.Н., Фермор Н.А., Смирнов Н.И. // Журн. прикл. химии. 1966. № 6. С. 1319.

#### Free-Radical Copolymerization of *N*-Vinylcaprolactam with *N*-Vinyl-1,2,3-triazoles and Properties of Aqueous Solutions of the Related Copolymers

E. V. Khavula, V. A. Kuznetsov, V. N. Verezhnikov, and G. V. Shatalov

Voronezh State University,  
Universitetskaya pl. 1, Voronezh, 394693 Russia

**Abstract**—The free-radical copolymerization of *N*-vinylcaprolactam with *N*-vinyl-1,2,3-triazole and *N*-vinylbenztriazole in solution was studied, and the reactivity ratios of the comonomers were calculated. The use of *N*-vinyl-1,2,3-triazole enables one to synthesize water-soluble polymers for which an increase in the content of triazole units in a polymer chain favors a rise in the low critical phase separation temperature of their solutions. The influence of inorganic salts on the temperature of phase separation and on the surface tension of copolymer solutions was examined. A change in the phase separation temperature of copolymer solutions was interpreted in terms a polymer-hydrate complex being formed through the interaction of water molecules and its associates with  $>\text{C}=\text{O}$  groups of caprolactam units and basic nitrogen atoms of triazole cycles via hydrogen bonding.