

**О НЕКОТОРЫХ ПРЕДПЕРЕХОДНЫХ ЯВЛЕНИЯХ ВБЛИЗИ  
КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ СМЕШЕНИЯ В СИСТЕМЕ  
ПОЛИМЕР — РАСТВОРИТЕЛЬ**

***B. E. Эскин, С. Я. Магарик***

Теоретическая работа Дебая, посвященная асимметрии критической опалесценции жидких смесей [1], привлекла внимание исследователей, работающих с растворами полимеров, к явлениям, разыгрывающимся в таких растворах вблизи критической температуры смешения. Недавно один из авторов этой статьи совместно с В. Н. Цветковым и В. С. Сказка сообщил об обнаружении асимметрии критической опалесценции в системах полистирол — циклогексан и полибутилметакрилат-изопропанол [2]. Поскольку такое явление обусловлено резким усилением роли межмолекулярного взаимодействия растворенных молекул полимера при подходе к критической температуре смешения, представляет интерес применение других методов исследования жидкостей, чувствительных к межмолекулярному взаимодействию.

В работе [3] было, в частности, показано, что характеристическая величина динамического двойного лучепреломления алифатических кислот, спиртов и их растворов сильно зависит от степени межмолекулярного взаимодействия в них. С другой стороны, известен факт изменения состояния поляризации света, проходящего через текущую смесь двух низкомолекулярных жидкостей при температуре, близкой к критической температуре смешения [4]. Наблюдалось также аномальное возрастание температурного коэффициента магнитного двойного лучепреломления жидких смесей (низкомолекулярных) вблизи критической температуры смешения [5].

На рис. 1 представлено измеренное нами возрастание интенсивности рассеяния  $I_{90^\circ}$  раствора фракции полистирола (с мол. весом  $2,4 \cdot 10^5$ ) в циклогексане и его асимметрии  $I_{30^\circ}/I_{150^\circ}$  при понижении температуры от  $\theta$ -точки системы ( $34^\circ$ ) до критической температуры смешения ( $20,9^\circ$ ).

Мы измерили в том же интервале температуры динамическое двойное лучепреломление  $\Delta n$  при постоянном значении градиента скорости потока  $g$  для двух растворов этой фракции полистирола с большей концентрацией полимера. На рис. 2 представлено изменение величины  $\Delta n/g$  этих двух растворов в зависимости от температуры. При приближении от  $\theta$ -точки системы к критической температуре смешения двойное лучепреломление, отнесенное к единичному градиенту скорости потока, возрастает более чем в 3 раза для раствора с концентрацией  $0,46 \text{ г/дл}$  и более чем в 5 раз при концентрации  $1,02 \text{ г/дл}$ . Это возрастание двупреломления  $\Delta n/g$  не обусловлено увеличением вязкости растворов. Наоборот, измеренная нами характеристическая вязкость данной фракции полистирола убывает от  $[\eta] = 0,24$  при  $34^\circ$  до  $[\eta] = 0,19$  при  $22,5^\circ$ . Таким образом, резкое возрастание двупреломления  $\Delta n/g$  растворов полистирола в циклогексане при приближении к критической температуре смешения происходит при одновременном уменьшении вязкости растворов. Причиной резкого воз-

растания двупреломления  $\Delta n/g$  является усиление роли взаимодействия растворенных макромолекул вблизи критической температуры смешения растворов. Этим взаимодействием обусловлен, как выясняется, целый комплекс предпереходных явлений: возрастание интенсивности светорассеяния и его асимметрии, аномальная деполяризация светорассеяния — эффект Кришнана  $\Delta_h > 1$  (обнаруженная В. Н. Цветковым и В. С. Сказкой в системе полибутилметкарилат — изопропанол [2]), возрастание динамического двойного лучепреломления.

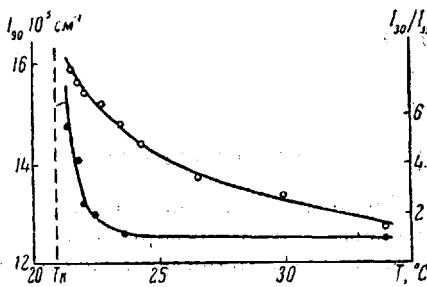


Рис. 1

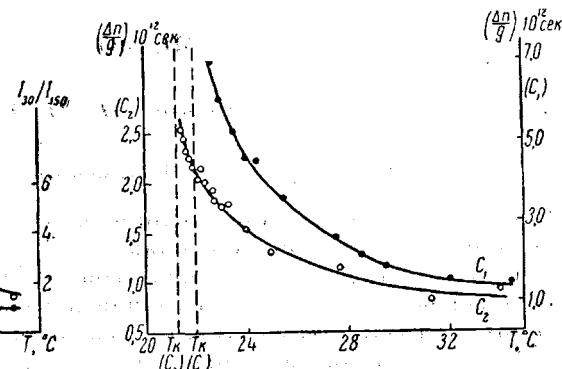


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость интенсивности светорассеяния  $I_{30^\circ}$  (светлые кружки) и его асимметрии  $I_{30^\circ}/I_{150^\circ}$  (черные кружки) от температуры для раствора полистирола ( $M = 2,4 \cdot 10^5$ ) в циклогексане, концентрация  $c = 0,32$  г/дл.

Рис. 2. Зависимость динамического двойного лучепреломления  $\Delta n/g$  растворов полистирола ( $M = 2,5 \cdot 10^5$ ) в циклогексане от температуры. Черные кружки  $c = 1,02$  г/дл, светлые кружки  $c = 0,46$  г/дл

Можно полагать, что детальное исследование указанных явлений, а также магнитного и электрического двупреломления, вблизи критической температуры смешения в различных системах полимер — растворитель явится дополнительным эффективным средством изучения природы межмолекулярного взаимодействия в растворах полимеров.

### Выводы

1. Установлено резкое возрастание динамического двойного лучепреломления растворов полистирола ( $M = 2,4 \cdot 10^5$ ) в циклогексане при приближении к критической температуре смешения.

2. Указанное явление, наряду с возрастанием интенсивности светорассеяния и его асимметрии, эффектом Кришнана, входит в комплекс предпереходных явлений в системе полимер — растворитель.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР Поступила в редакцию 11 II 1960

### ЛИТЕРАТУРА

- P. Debuse, J. Chem. Phys., 31, 681, 1959.
- B. Сказка, В. Н. Цветков, В. Е. Эский, Высокомолек. соед., 2, 627, 1960.
- Э. В. Фризман, В. Н. Цветков, Ж. физ. химии, 25, 682, 1951.
- W. Ostwald, H. Egbring, Koll.-Z., 64, 229, 1933.
- A. Piekaga, J. phys. et le Radium, (7), 5, 541, 1934.

### ON SOME PRE-TRANSITIONAL PHENOMENA IN THE VICINITY OF THE CRITICAL MIXING TEMPERATURE OF THE SYSTEM POLYMER — SOLVENT

V. E. Eskin, S. Ya. Magarik

#### Summary

A sharp increase in the flow birefringence of polystyrene solutions ( $M = 2,4 \cdot 10^5$ ) in cyclohexane has been revealed in the vicinity of the critical mixing temperature. This alongside other effects goes to make up the general complex of pre-transitional phenomena in the system polymer — solvent.