

## К ВОПРОСУ ОБ АСИММЕТРИИ КРИТИЧЕСКОЙ ОПАЛЕСЦЕНЦИИ

*B. С. Сказка*

Как известно, явление асимметрии критической опалесценции, наблюдавшееся ранее на смесях низкомолекулярных веществ [1], было теоретически распространено Дебаем [2] на случай растворов полимеров. Экспериментально явление критической опалесценции в растворах полимеров наблюдалось в ряде работ [3, 4, 5].

Теория [2] дает возможность связать величину асимметрии критической опалесценции с радиусом действия межмолекулярных сил. Интенсивность света, рассеиваемого раствором полимера вблизи критической точки, подчиняется следующему соотношению:

$$I = \frac{C(T/T_k)}{(\Delta T/T_k) + (8\pi^2/3\lambda^2) l^2 \sin^2 1/2 \theta}, \quad (1)$$

где  $T$  — температура опыта;  $T_k$  — критическая температура;  $C$  — константа для данной системы полимер — растворитель;  $\lambda$  — длина света в веществе;  $l$  — радиус действия межмолекулярных сил.

Из уравнения (1) следует, что зависимость обратной интенсивности светорассеяния  $1/I_\theta$  от  $\sin^2 1/2 \theta$  должна выражаться прямой линией, наклон которой определяется размерами молекул. Полагая в уравнении (1)  $\theta = 0^\circ$  и  $180^\circ$  (что соответствует экстраполяции прямой  $1/I_\theta$  к предельным углам рассеяния), путем несложных преобразований для определения величины  $l$  можно получить выражение:

$$l^2 = \frac{3\lambda^2}{8\pi^2} \left( \frac{I_0}{I_{180}} - 1 \right) \frac{\Delta T}{T_k}. \quad (2)$$

Для определения размеров молекул существенно необходимо точное знание величины  $\Delta T = T - T_k$ , что приводит к необходимости тщательного определения критической температуры смешения  $T_k$ . Следует отметить, что точное определение величины  $T_k$  затруднено всегда имеющейся полидисперсностью фракций. Приписывать точное значение  $T_k$  данной системе можно только при условии, что изучаемая фракция достаточно монодисперсна. Значение  $T_k$  зависит также от концентрации раствора.

Величина критической температуры смешения  $T_k$  в настоящей работе определялась как максимум на кривой зависимости интенсивности света  $I_{90^\circ}$ , рассеянного под углом  $\theta = 90^\circ$ , от температуры. Пример подобной зависимости приведен на рис. 1.

Однако, как показал опыт, зависимость обратной интенсивности светорассеяния  $1/I_\theta$  вблизи критической точки от  $\sin^2 1/2 \theta$  не всегда прямолинейна. Как указывалось в предварительном сообщении [3], а также в [4], для системы полистирол — циклогексан, при концентрациях раствора  $c = 1 - 1,5\%$ , наблюдается резкое возрастание интенсивности рассеянного света  $I_\theta$  при углах рассеяния  $< 90^\circ$ . Это приводит к резкому спаду кривой  $1/I_\theta$  при этих углах. Аналогичное явление наблюдалось нами на системе полибутилметакрилат — изопропанол при тех же концентрациях (рис. 2).

Совершенно иначе обстоит дело при увеличении концентрации. Нами были проведены опыты по изучению концентрационной зависимости асимметрии критической опалесценции в растворах фракции полистирола  $M = 2,8 \cdot 10^5$  в циклогексане в интервале концентраций от 5 до 1,8%.

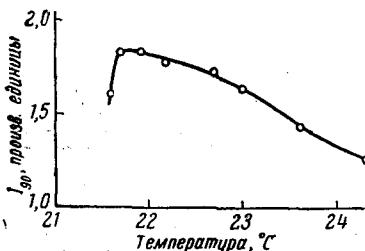


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость интенсивности света, рассеиваемого под углом  $\theta = 90^\circ$ , от температуры для раствора полистирола  $M = 2,8 \cdot 10^5$  в циклогексане

Рис. 2. Зависимость обратной интенсивности светорассеяния от  $\sin^2 \frac{1}{2}\theta$  для системы полибутилметакрилат — изопропанол ( $M = 60\,000$ ,  $c = 1,1\%$ ,  $t = 9,8^\circ$ )

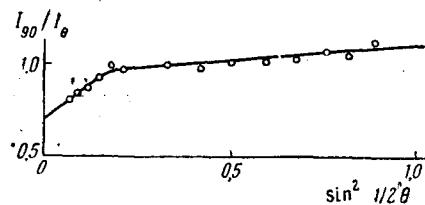


Рис. 2

Данные эксперимента представлены на рис. 3. Как видно из рисунка, существует некая «критическая» концентрация ( $c_k$ ), при которой выполняется уравнение (1). По обе же стороны от нее происходит инверсия зависимости  $1/I_\theta$  от  $\sin^2 \frac{1}{2}\theta$ . При  $c < c_k$  наблюдается резкое увеличение интенсивности света, рассеиваемого вперед; при  $c > c_k$  — резкое уменьшение интенсивности света, рассеиваемого назад. Аналогичное явление инверсии кривой  $1/I_\theta$  в зависимости от  $\sin^2 \frac{1}{2}\theta$  при изменении концентрации наблюдалось нами и для системы полибутилметакрилат — изопропанол.

Как было отмечено выше, величина критической температуры смешения  $T_k$  зависит от концентрации полимера в рас-

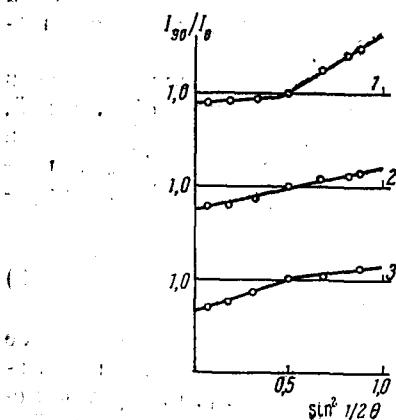


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость обратной интенсивности светорассеяния  $1/I_\theta$  от  $\sin^2 \frac{1}{2}\theta$  для раствора фракции полистирола  $M = 2,8 \cdot 10^5$  в циклогексане:

1 —  $c = 5\%$ ;  $t = 23,6^\circ$ ; 2 —  $c = 3\%$ ;  $t = 23,2^\circ$ ; 3 —  $c = 1,8\%$ ;  $t = 23,3^\circ$

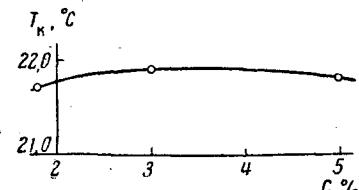


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость критической точки смешения  $T_k$  от концентрации раствора для исследованной фракции полистирола в циклогексане

творе. Известно, что при увеличении концентрации раствора  $T_k$  увеличивается, проходя при некоторой концентрации через максимум [6, 7]. Аналогичный ход зависимости  $T_k$  от  $c$  наблюдался, и в данном случае (рис. 4). Максимум кривой зависимости  $T_k$  от  $c$  приходится на 3%, что совпадает с критической концентрацией  $c_k$ .

По величине асимметрии критической опалесценции изученного раствора нами была определена величина  $l$ . Данные вычислений представлены в таблице.

Из теории следует, что среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулы  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  и радиус сферы межмолекулярного взаимодействия  $l$  связаны друг с другом соотношением [2]

$$l^2 = \frac{\bar{h}^2}{6}. \quad (3)$$

Вычисленные значения  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  также представлены в таблице. В последней колонке таблицы помещено значение размеров молекул, вычисленных по вискозиметрическим измерениям ( $c_k = 3\%$ ).

Сравнение размеров молекул полистирола  $M = 2,8 \cdot 10^6$ , определенных из асимметрии критической опалесценции и вискозиметрических измерений ( $c_k = 3\%$ ).

$T_K$	$\Delta T$	$I_0/I_{180}$	$l, \text{ \AA}$	$(\bar{h}^2)^{1/2}, \text{ \AA}$	$(\bar{h}_0^2)^{1/2}, \text{ \AA}$
259,1	0,7 1,3	1,47 1,27	82 85	200 208	380

ных по вискозиметрическим измерениям в  $\theta$ -точке. Как видно, это значение больше размеров, вычисленных из асимметрии критической опалесценции. Для выяснения причин этого расхождения требуется дальнейшее детальное изучение явления.

### Выводы

1. Исследована концентрационная зависимость асимметрии критической опалесценции в растворе фракции полистирола  $M = 2,8 \cdot 10^6$  в циклогексане.
2. Показано, что при критической концентрации  $c_k$  выполняется уравнение Дебая зависимости интенсивности рассеянного света от угла рассеяния.
3. Размеры молекул, вычисленных из асимметрии критической опалесценции, по порядку величины совпадают с размерами, вычисленными из вискозиметрических измерений.

Физический институт Ленинградского  
государственного университета

Поступила в редакцию  
24 VI 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. B. H. Zimm, J. Phys. Coll. Chem., 54, 1300, 1950.
2. P. Debye, J. Chem. Phys., 31, 680, 1959.
3. B. Сказка, В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 2, 627, 1960.
4. B. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 2, 1049, 1960.
5. P. Debye, H. Coll, D. Woermann, J. Chem. Phys., 32, 939, 1960.
6. A. R. Schultz, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 74, 4760, 1952.
7. P. J. Flory, L. Mandelkern, N. B. Schultz, J. Amer. Chem. Soc., 74, 3364, 1952.

### ON THE ASYMMETRY OF CRITICAL OPALESCENCE

V. S. Skazka

#### Summary

The asymmetry of critical opalescence of cyclohexane solutions of the polystyrene fraction  $M = 2.8 \times 10^6$  has been investigated as function of the concentration. The Debye equation for the dependence of the light scattering intensity upon scattering angle holds for the critical concentration  $c_k = 3\%$ . The sizes of the molecules calculated from the asymmetry of the critical opalescence coincide with those calculated from viscometric measurements.