

## ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Роговин, Основы химии и технологии химических волокон, т. 1, изд-во «Химия», 1964, стр. 443.
  2. Т. Nakashima, Ztschr. angew. Chem., 42, 546, 1929.
  3. Л. Александру, З. А. Роговин, Ж. общ. химии, 23, 1199, 1953.
  4. В. И. Непочатых, З. А. Роговин. Химич. волокна, 1961, № 1, 40.
- 

УДК 678.01:53

### ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ РАЗМЕРОВ БОЛЬШИХ ПОЛИМЕРНЫХ КЛУБКОВ СВЕТОРАССЕЯНИЕМ

*Глубокоуважаемый редактор!*

Как известно, в основе определения средних размеров  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  цепных макромолекул в растворе лежит дебаевская функция рассеяния

$$P(\theta) = \frac{2}{x^2} (e^{-x} + x - 1)[1] c x = \frac{8\pi^2 \bar{h}^2}{3 \lambda^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (\lambda — \text{длина световой волны}$$

в растворе;  $\theta$  — угол рассеяния). Величину  $\bar{h}^2$  определяют либо по начальному, либо по асимптотическому наклону экспериментального графика  $(cH/I_\theta)_{c=0} = f(\sin^2 \frac{\theta}{2})$ , воспроизводящего (для монодисперсных полимеров) ход кривой  $P^{-1}(\theta) = f(x)$  [2] ( $c$  — концентрация;  $H$  — оптическая постоянная растворов;  $I_\theta$  — избыточная интенсивность рассеяния под углом  $\theta$ ). Условием надежного определения начального наклона является  $x < 0,5$ , асимптотического  $x > 6$ . Если для исследуемого полимера  $1000 \text{ \AA} < \bar{h}^2 < 1700 \text{ \AA}$ , то в обычных условиях ( $30^\circ < \theta < 150^\circ$ ,  $\lambda = 436$  или  $546 \text{ мкм}$ ) экспериментальные точки графика  $(cH/I_\theta)_{c=0}$  приходятся на криволинейный участок функции  $P^{-1}(\theta)$ , что затрудняет определение наклона и получение точного значения  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  [3, 4]. Указанному интервалу значений  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  соответствует  $1 \cdot 10^6 < M < 3 \cdot 10^6$  для полимеров с гибкими цепями (типа полистирола или полиметилметакрилата) в хороших растворителях.

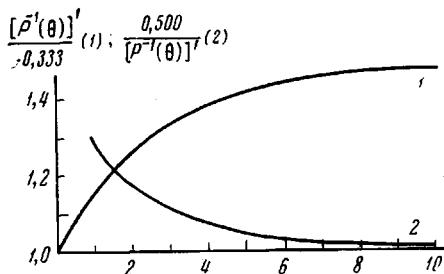
Для того, чтобы облегчить отнесение на начальную касательную точек, попадающих на криволинейный начальный участок графика  $(cH/I_\theta)_{c=0}$ , в работе [2] было рекомендовано пользоваться соответствующей коррекционной таблицей (см. также [4]). Использование этого приема не всегда возможно, ибо, вследствие малой кривизны графика функции  $P^{-1}(\theta)$ , точки начального участка экспериментальной кривой  $(cH/I_\theta)_{c=0}$  в пределах погрешности измерений часто укладываются на прямую. В этих условиях пользование коррекционной таблицей [2] дает вместо начальной касательной кривую, вогнутую вниз.

Наклон касательной к кривой  $P^{-1}(\theta)$  в зависимости от значения аргумента  $x$  можно найти по величине производной функции

$$P'^{-1}(\theta) = \frac{x^2}{2} (e^{-x} + x - 1)^{-1}.$$

$$[P'^{-1}(\theta)]' = \frac{\partial P'^{-1}(\theta)}{\partial x} = P'^{-1}(\theta) \left\{ 1 - \frac{2}{x} [P'^{-1}(\theta) - 1] \right\}.$$

Мы табулировали  $[P^{-1}(\theta)]'$  и отношение  $[P^{-1}(\theta)]'$  к начальному наклону графика  $P^{-1}(\theta) = f(x)$ , равному  $1/3$ , для  $0,1 \leq x \leq 10$ , и используем следующую процедуру определения  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  при получении прямолинейного начального участка графика  $(cH/I_0)_{c=0}$ . По наклону этого участка определяют приближенные размеры клубков  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  и вычисляют значение аргумента  $x$  функции  $P^{-1}(\theta)$ , соответствующее середине участка. Затем на



рисунке находят поправку, на которую следует уменьшить наклон экспериментального графика для получения истинного начального наклона. Поскольку начальный наклон пропорционален  $x$ , т. е.  $\bar{h}^2$ , поправка для  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  будет вдвое меньше, чем для наклона. Так для  $x_{cp} = 1$   $[P^{-1}(\theta)]'/0,333 = 1,14$  и поправка для  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  будет 7%.

На рисунке дано также отношение асимптотического наклона графика  $P^{-1}(\theta) = f(x)$ , равного  $1/2$ , и наклона касательной к этой кривой  $0,500 / [P^{-1}(\theta)]'$  для  $1 \leq x \leq 10$ . Это отношение можно использовать для уточнения величины асимптотического наклона, когда экспериментально не достижимы (вследствие ограниченности  $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ) достаточно большие значения аргумента  $x$ .

Поступило в редакцию  
1 VII 1967

B. E. Эскин

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. Debye. J. Phys. Colloid. Chem., 51, 18, 1947.
2. B. N. Zimm. J. Chem. Phys., 16, 1099, 1948.
3. B. E. Эскин. Успехи физ. наук, 82, 649, 1964.
4. B. N. Цветков, B. E. Эскин, С. Я. Френкель. Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.

УДК 678.664

#### К ИССЛЕДОВАНИЮ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ВОДА — ДИИЗОЦИАНАТ

*Глубокоуважаемый редактор!*

Мы исследовали механизм реакции воды с диизоцианатами, которая является одной из основных в процессе получения пенополиуретанов. В данном процессе эта реакция служит источником газообразования и появления в пенопласте мочевинных и биуретовых групп. Несмотря на большую важность этой реакции, ее механизм изучен далеко недостаточно. В работе [1] высказаны предположения о возможных направлениях этой реакции, которые носили чисто умозрительный характер и не были подтверждены экспериментом. В работе [2] исследовали механизм реакции  $H_2O$  — о-толилизоцианат при  $80^\circ$  в диоксане в присутствии триэтиламина (ТЭА). Авторами было обнаружено, что выделение  $CO_2$  продолжалось приблизительно до 50% от теоретически возможного количества, после чего практически прекращалось. Почти все оставшееся количество  $CO_2$  выделялось только при нагревании системы до  $100^\circ$ . Конверсия NCO в той