

Z PRAC KOMISJI NOMENKLATURY MAKROCZĄSTECZKOWEJ IUPAC*)

OD REDAKCJI

Kontynuując publikowanie w naszym czasopiśmie tłumaczeń dokumentów opracowanych przez Komisję Nomenklatury Makrocząsteczkowej IUPAC (por. Polimery nr 5/86 i 6/86) przedstawiamy obecnie kolejne opracowanie tej Komisji**). Będzie się ono ukazywało w trzech kolejnych zeszytach „Polimerów”. Prosimy Czytelników zainteresowanych tą tematyką o przesyłanie do naszej redakcji krytycznych uwag i propozycji dotyczących polskiego tekstu opracowania.

Definicje terminów fizykochemicznych dotyczących polimerów

CZ. I. DEFINICJE TERMINÓW DOTYCZĄCYCH INDYWIDUALNYCH MAKROCZĄSTECZEK, ICH ZBIORÓW ORAZ ROZCIENIONYCH ROZTWORÓW POLIMERÓW***)

Zalecenia 1986

Ia. INDYWIDUALNE MAKROCZĄSTECZKI I ICH ZBIORY

Poniższe materiały są ostatnimi z serii opublikowanej przez Komisję Nomenklatury Makrocząsteczkowej zajmującą się definicjami ważnych terminów w nauce o polimerach [1—3]. Jest to także pierwszy z kilku przeznaczonych do opublikowania dokumentów dotyczących terminologii fizykochemicznej w dziedzinie polimerów. Podane w nim zalecenia dotyczą takich podstawowych obszarów chemii fizycznej makrocząsteczek, jak indywidualne makrocząsteczki, ich zbiory, oraz rozcieńczone roztwory polimerów. Obejmują one zalecaną terminologię masy cząsteczkowej, średnich mas cząsteczkowych, funkcji rozkładu, promienia bezwładności, teorii Flory'ego-Hugginsa, lepkości roztworów, rozpraszania promieniowania przez polimery, frakcjonowania itp.

Uwagę czytelnika zwracamy zwłaszcza na nowe terminy: „polimer jednolity” (ang. uniform polymer) i „polimer niejednorodny” (ang. non-uniform polymer), które oznaczają polimery złożone z cząsteczek odpowiednio jednolitych lub niejednorodnych z punktu widzenia względnej masy cząsteczkowej i struktury. Terminy te zastępują szeroko stosowane, lecz askryptorowe i wewnętrznie sprzeczne terminy „polimer monodispersyjny” (ang. monodisperse polymer) i „polimer polidispersyjny” (ang. polydisperse polymer).

1. INDYWIDUALNE MAKROCZĄSTECZKI

1.1. Względna masa cząsteczkowa, ciężar cząsteczkowy (relative molecular mass, molecular weight)

Zalecany symbol: M_r Stosunek średniej masy substancji określonej wzorem chemicznym do 1/12 masy atomu nuklidu ^{12}C .

Uwaga: p. „Masa molowa” (1.2).

1.2. Masa molowa (molar mass)

Zalecany symbol: M

Masa podzielona przez ilość substancji.

*) Podczas opracowywania niniejszego dokumentu (lata 1979—1985) Członkami Komisji były następujące osoby: Przewodniczący — A. D. Jenkins, W. Brytania. Sekretarz — N. M. Bikales, USA. Członkowie tytularni — G. Allegra, Włochy; R. H. Bareiss, RFN (od roku 1983); P. Kratochvil, Czechosłowacja; I. Mita, Japonia; I. M. Papisov, ZSRR; W. Ring, RFN (od roku 1981); P. Sigwalt, Francja (do roku 1983, członek korespondent od roku 1983); U. W. Suter, Szwajcaria (od roku 1981). Inne osoby biorące udział w opracowaniu dokumentu: H.-G. Elias, USA i N. A. Plate, ZSRR (członek korespondent w latach 1979—1983, przedstawiciel kraju od roku 1983).

**) Materiały dostarczone przez delegację PRL na 36. Konferencję Plenarną ISO/TC 61 Plastics, Berlin, wrzesień 1987.

***) Na podstawie projektu przygotowanego przez grupę roboczą złożoną z P. Kratochvila, Czechosłowacja i U. W. Suter, Szwajcaria.

Uwagi:

1. Masę molową wyraża się zwykle w g/mol lub kg/mol. W nauce o polimerach zaleca się jednostkę g/mol, ponieważ wtedy wartości liczbowe masy molowej i względnej masy cząsteczkowej substancji są równe sobie.

2. Względna masa cząsteczkowa (ciężar cząsteczkowy) jest liczbą niemianowaną.

3. Nie zaleca się stosowania daltona jako jednostki masy, identycznej z jednostką masy atomowej.

4. Termin „molowy” i „cząsteczkowy” można stosować także do cząstek złożonych z więcej niż jednej cząsteczki, takich jak związki kompleksowe, agregaty, micelle itp.

5. Jeśli nie ma obawy omyłki, to wskaźnik dolny r w zalecanym symbolu względnej masy cząsteczkowej, M_r , można pominąć.

1.3. Stopień polimeryzacji (degree of polymerization)

Zalecany symbol: X Zalecany skrót: DP

Liczba jednostek monomeru w cząsteczce polimeru.

1.4. Kula termodynamicznie równoważna (thermodynamically-equivalent sphere)

Kula nieprzenikalna dla innych kul, zajmująca taką samą objętość wyłączonej (p. 3.1.9), jak rzeczywista cząsteczka polimeru.

1.5. Oddziaływanie wewnątrzcząsteczkowe bliskiego zasięgu (short-range intramolecular interaction)

Oddziaływanie steryczne albo innego typu, dotyczące atomów lub grup lub atomów i grup umieszczonych blisko siebie kolejno wzdłuż łańcucha.

Uwagi:

1. Oddziaływujące atomy lub grupy są oddalone zwykle o mniej niż 10 kolejnych wiązań w łańcuchu.

2. Jeśli to nie spowoduje omyłki, można pominąć słowo „wewnątrzcząsteczkowe”.

1.6. Oddziaływanie wewnątrzcząsteczkowe dalekiego zasięgu (long-range intramolecular interaction)

Oddziaływanie między segmentami umieszczonymi daleko od siebie w łańcuchu, które to segmenty sporadycznie zbliżają się do siebie podczas ugięcia cząsteczki.

Uwagi:

1. Ten rodzaj oddziaływania wiąże się ściśle z objętością wyłączonej segmentu (p. 3.1.8), przy czym ta ostatnia wielkość dotyczy oddziaływań między segmentami a cząsteczkami rozpuszczalnika.

2. Jeśli to nie spowoduje omyłki, można pominąć słowo „wewnątrzcząsteczkowe”.

1.7. Wymiary nie zakłócone (unperturbed dimensions)

Wymiary rzeczywistego statystycznego kłębaka polimeru (p. 1.15) w stanie Θ (p. 3.1.5).

1.8. Wymiary zakłócone (perturbed dimensions)

Wymiary rzeczywistego statystycznego kłębaka polimeru (p. 1.15) nie w stanie Θ (p. 3.1.5).

1.9. Promień bezwładności (radius of gyration)

Zalecane symbole: s , $\langle s^2 \rangle^{1/2}$

Parametr charakteryzujący wielkość cząstki dowolnego kształtu. W wypadku cząstki sztywnej złożonej z elementów masy o masie m_i , każdego umieszczonego w odległości r_i od środka masy, promień bezwładności, s , definiuje się jako pierwiastek kwadratowy średniej masowej r_i^2 wszystkich elementów masy, tj.

$$S = \left(\sum_i m_i \cdot r_i^2 / \sum_i m_i \right)^{1/2} \quad (1)$$

W wypadku cząstki niesztywnej, wartość otrzymana doświadczalnie jest średnią ze wszystkich konformacji, tj.

$$\langle S^2 \rangle^{1/2} = \left\langle \sum_i m_i \cdot r_i^2 \right\rangle^{1/2} / \left(\sum_i m_i \right)^{1/2} \quad (2)$$

Uwaga: Wskaźnik dolny zero stosuje się, aby wskazać na wymiary nie zakłócone (p. 1.7), np. $\langle s^2 \rangle_0^{1/2}$

1.10. Wektor odległości końców łańcucha (end-to-end vector)

Zalecany symbol: r

Wektor łączący oba końce łańcucha polimeru liniowego w danej konformacji.

1.11. Odległość końców łańcucha (end-to-end distance)

Zalecany symbol: r

Długość wektora odległości końców łańcucha (p. 1.10).

1.12. Średnia kwadratowa odległość końców łańcucha (root-mean-square end-to-end distance)

Zalecany symbol: $\langle r^2 \rangle^{1/2}$

Pierwiastek kwadratowy kwadratu średnich odległości końców łańcucha (p. 1.11) polimeru liniowego uśredniony na wszystkie konformacje. W wypadku swobodnie połączonego łańcucha (p. 1.16) złożonego z N segmentów, każdego długości L , $\langle r^2 \rangle^{1/2} = N^{1/2} \cdot L$

Uwagi:

1. Stosuje się wskaźnik dolny zero, aby wskazać na wymiary nie zakłócone (p. 1.7), np. $\langle r^2 \rangle_0^{1/2}$.
2. Jeśli termin ten stosuje się wielokrotnie i jeśli to nie jest mylące, to można używać skróconej nazwy „odległość końców łańcucha”.

1.13. Stosunek charakterystyczny (characteristic ratio)

Zalecany symbol: C_N (C_∞ gdy $N \rightarrow \infty$)

Stosunek kwadratu średniej odległości końców łańcucha (p. 1.12) $\langle r^2 \rangle_0$ polimeru liniowego w stanie Θ (p. 3.1.5) do $N \cdot L^2$, gdzie N jest liczbą sztywnych odcinków łańcucha głównego, każdego długości L ; jeśli nie wszystkie sztywne odcinki mają jednakową długość, to stosuje się kwadrat średniej wartości L , tj.

$$L_2 = \sum_i L_i^2 / N$$

Uwaga: W zwykłych łańcuchach jednożyłowych (ang. single-strand) wiązania uważa się za odcinki sztywne.

1.14. Długość konturowa (contour length)

Maksymalna odległość końców łańcucha (p. 1.11) polimeru liniowego.

Uwagi:

1. W odniesieniu do jednożyłowej cząsteczki polimeru oznacza to zwykle odległość końców łańcucha rozciągniętego do pełnej konformacji trans. W wypadku łańcuchów o złożonej budowie można mówić jedynie o przybliżonej wartości długości konturowej.

2. Niekiedy „długością konturową” nazywa się sumę długości wszystkich wiązań łańcucha głównego jednożyłowej cząsteczki polimeru. Takie stosowanie tego terminu nie jest zalecane.

1.15. Kłębek statystyczny (random coil, statistical coil)

Całkowity zbiór przestrzennych rozmieszczeń cząsteczki łańcuchowej o dużej liczbie segmentów, które zmieniają w sposób losowy wzajemną orientację w czasie, w warunkach, w jakich nie występują żadne ograniczenia zewnętrzne mogące wpływać na konformację cząsteczki.

Uwaga: Jeśli roztwór cząsteczek łańcuchowych nie znajduje się w stanie Θ (p. 3.1.5), to zmiana wzajemnej

orientacji segmentów jest losowa jedynie w przybliżeniu.

1.16. Łańcuch swobodnie związany (freely-jointed chain)

Hipotetyczna liniowa cząsteczka łańcuchowa złożona z nieskończenie cienkich prostoliniowych segmentów jednakowej długości; każdy segment może zajmować wszystkie orientacje w przestrzeni z jednakowym prawdopodobieństwem, niezależnie od jego otoczenia.

Uwaga: W wypadku modeli, w których nie wszystkie segmenty mają taką samą długość, stosuje się nazwę łańcuch „przypadkowego błądzenia” (random-walk chain).

1.17. Łańcuch równoważny (equivalent chain)

Hipotetyczny łańcuch swobodnie związany (p. 1.16) o takiej samej wartości kwadratu średnich odległości końców łańcucha (p. 1.11) i długości konturowej (p. 1.14) jak rzeczywisty łańcuch polimeru w stanie Θ (p. 3.1.5).

1.18. Segment statystyczny (statistical segment)

Segment rzeczywistego łańcucha polimeru, który zachowuje się ze względu na pewną właściwość tak samo, jak segment łańcucha swobodnie związanego (p. 1.16).

1.19. Łańcuch o swobodnej rotacji (freely-rotating chain)

Hipotetyczna liniowa cząsteczka łańcuchowa bez oddziaływań bliskiego i dalekiego zasięgu (p. 1.5 i 1.6), złożona z nieskończenie cienkich prostoliniowych segmentów (wiązań) ustalonej długości, połączonych wiązaniami o ustalonym kącie; kąty skrętu wiązań mogą przybierać wszystkie wartości z jednakowym prawdopodobieństwem.

1.20. Współczynnik steryczny (steric factor)

Zalecany symbol: σ

Stosunek średniej kwadratowej odległości końców łańcucha (p. 1.12) polimeru o nie zakłóconych wymiarach (p. 1.7), $\langle r^2 \rangle_0^{1/2}$, do takiejże odległości łańcucha o swobodnej rotacji (p. 1.19) i o takiej samej budowie $\langle r^2 \rangle_0, r^{1/2}$, tj. $(\langle r^2 \rangle_0 / \langle r^2 \rangle_0, r^{1/2})^{1/2}$, w odniesieniu do łańcucha o nieskończonej długości.

Uwaga: Współczynnik steryczny stanowi miarę wpływu przeszkody sterycznej na swobodną rotację.

1.21. Łańcuch Poroda-Kratky'ego (worm-like chain, continuously-curved chain)

Hipotetyczna liniowa makrocząsteczka o nieskończenie cienkim łańcuchu o ciąglej krzywiznie, której kierunek w dowolnym punkcie jest losowy.

Uwaga: Model ten opisuje całkowicie widmo łańcuchów o różnych stopniach sztywności, od sztywnych prętów do kłębków statystycznych (p. 1.15), i jest przydatny zwłaszcza do opisu sztywnych łańcuchów.

1.22. Długość persistenta (persistence length)

Zalecany symbol: a

Średni rzut wektora odległości końców łańcucha (p. 1.10) na styczną do konturu łańcucha na jego końcu, gdy łańcuch dąży do nieskończonej długości.

Uwaga: Długość persistenta stanowi podstawową charakterystykę łańcucha Poroda-Kratky'ego (p. 1.21).

1.23. Rozgałęzienie o krótkim łańcuchu (short-chain branch)

Oligomeryczne odgałęzienie łańcucha makrocząsteczki.

1.24. Rozgałęzienie o długim łańcuchu (long-chain branch)

Polimeryczne odgałęzienie łańcucha makrocząsteczki.

1.25. Wskaźnik rozgałęzień (branching index)

Zalecamy symbol: q

Parametr charakteryzujący wpływ rozgałęzień o długim łańcuchu (p. 1.24) na wymiary rozgałęzionej makrocząsteczki w roztworze, definiowany jako stosunek kwadratu średnich promieni bezwładności (p. 1.9) cząsteczki rozgałęzionej, $\langle s_b^2 \rangle$, do takiejże wartości, charakteryzującej identyczną pod wszystkimi innymi względami cząsteczkę liniową, $\langle s_l^2 \rangle$, o takiej samej względnej masie cząsteczkowej (p. 1.1) w tym samym rozpuszczalniku i w tej samej temperaturze, tj. $q = \langle s_b^2 \rangle / \langle s_l^2 \rangle$.

1.26. Sieć (network)

Silnie rozgałęziona struktura polimeru, w której każda jednostka konstytucyjna jest połączona z każdą inną jednostką konstytucyjną i z makroskopową granicą faz za pomocą wielu trwałych ścieżek przechodzących wewnątrz tej struktury, a liczba tych ścieżek powiększa się wraz ze wzrostem średniej liczby wiązań biorących

w nich udział; ścieżki te ulegają uśrednionemu rozciąganiu razem z całą strukturą polimeru.

Uwaga: Zwykle, a także we wszystkich układach wykazujących sprężystość typu kauczuku, liczba odrębnych ścieżek jest bardzo duża, jednakże w większości wypadków istnieją takie jednostki konstytucyjne, które są połączone tylko jedną ścieżką. Niekiedy siecią nazywa się także taką strukturę polimeru, w której nie występują w ogóle ścieżki wielokrotne.

1.27. Mikrożel (microgel)

Sieć o wymiarach mikroskopowych.

1.28. Micela kopolimeru (copolymer micelle)

Micela utworzona przez jedną lub przez większą liczbę cząstek kopolimeru blokowego lub szczepionego w rozpuszczalniku selektywnym (p. 3.1.4).

2. ZBIORY MAKROZĄSTECZEK (ASSEMBLIES OF MACROMOLECULES)

2.1. Niejednorodność składu (compositional heterogeneity)

Zmienność składu pierwiastkowego cząstek występująca zwykle w kopolimerach.

2.2. Niejednorodność struktury (constitutional heterogeneity)

Zmienność struktury cząstek polimerów jednorodnych pod względem składu pierwiastkowego.

Uwaga: Przykładem jest polimer złożony z cząstek liniowych i rozgałęzionych; inny przykład stanowi kopolimer statystyczny zawierający dwie izomeryczne jednostki konstytucyjne.

2.3. Polimer jednolity, polimer monodispersyjny (uniform polymer, monodisperse polymer)

Polimer złożony z cząstek jednolitych z punktu widzenia względnej masy cząsteczkowej (p. 1.1) i struktury.

Uwagi:

1. Polimer złożony z mieszaniny łańcuchów liniowych i rozgałęzionych, wszystkich jednolitych z punktu widzenia względnej masy cząsteczkowej, nie jest jednolity.

2. Kopolimer zawierający liniowe cząsteczki, jednolite z punktu widzenia składu pierwiastkowego i względnej masy cząsteczkowej, lecz o różnym układzie sekwencji różnych rodzajów jednostek monomerycznych, nie jest jednolity (np. kopolimer zawierający cząsteczki zarówno o losowym, jak i o blokowym układzie jednostek monomerycznych).

3. Polimer jednolity jedynie pod względem bądź struktury, bądź też względnej masy cząsteczkowej można nazwać „jednolitym”, jeśli użyje się odpowiedniego kwalifikatora (np. „polimer jednolity z punktu widzenia względnej masy cząsteczkowej”).

4. Przymiotniki „monodispersyjny” i „polidispersyjny” (p. 2.4) głęboko zakorzeniły się w literaturze, jakkolwiek są one askryptorowe i wewnętrznie sprzeczne. Są one powszechnie stosowane i należy założyć, że będą stosowane nadal w ciągu pewnego czasu, pomimo tego, że istnieje wyraźna potrzeba bardziej zadowalających terminów. Po długich poszukiwaniach ewentualnych określeń zastępczych wybrano nowe terminy „jednolity” i „niejednolity” (p. 2.4) i one są obecnie zalecanymi przymiotnikami.

2.4. Polimer niejednolity, polimer polidispersyjny (non-uniform polymer, polydisperse polymer)

Polimer złożony z cząstek niejednolitych pod względem struktury lub względnej masy cząstek (p. 1.1) lub obu tych cech.

Uwaga: p. 2.3, uwaga 3.

2.5. Masa molowa średnia (molar-mass average)

Zalecany symbol: \bar{M}_k

Względna masa molowa średnia (relative molecular-mass average) oraz

Ciężar cząsteczkowy średni (molecular-weight average)

Zalecany symbol: $\bar{M}_{r,k}$

W obu symbolach k określa rodzaj średniej.

Dowolna średnia masy molowej (p. 1.2) lub względnej masy cząsteczkowej (ciężaru cząsteczkowego) (p. 1.1) polimeru niejednolitego.

Uwagi:

1. W zasadzie można zdefiniować nieskończoną liczbę średnich mas molowych, lecz jedynie kilka rodzajów

średnich jest bezpośrednio dostępnych doświadczalnie. Najważniejsze średnie są zdefiniowane jako proste momenty funkcji rozkładu (p. 2.13) i uzyskuje się je takimi metodami zastosowanymi do układów w równowadze termodynamicznej, jak osmometria, rozproszenie światła i równowaga sedymentacyjna. Metody hydrodynamiczne dają w zasadzie bardziej złożone średnie masy molowe.

2. Dowolną średnią masę molową można zdefiniować za pomocą ułamków masowych lub ułamków molowych. W niniejszym opracowaniu jedynie kilka ważnych średnich mas molowych określono za pomocą ułamków masowych w_i , substancji o masie molowej M_i . Definicje te są bardzo ściśle związane z doświadczalnym oznaczaniem średnich mas molowych.

2.6. Masa molowa liczbowa średnia (number-average molar mass)

Zalecany symbol: \bar{M}_n

Względna masa cząsteczkowa liczbowa średnia (number-average relative molecular mass)

Ciężar cząsteczkowy liczbowy średni (number-average molecular weight)

Zalecany symbol: $\bar{M}_{r,n}$

Definicje:

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\sum_i (w_i/M_i)} \quad \text{i} \quad \bar{M}_{r,n} = \frac{1}{\sum_i (w_i/M_{r,i})} \quad (3)$$

Objaśnienie symboli p. „Masa molowa średnia” (2.5).

2.7. Masa molowa masowo średnia (mass-average molar mass)

Zalecany symbol: \bar{M}_w

Względna masa cząsteczkowa masowo średnia (mass-average relative molecular mass)

Ciężar cząsteczkowy wagowo średni (weight-average molecular weight)

Zalecany symbol: $\bar{M}_{r,w}$

Definicje:

$$\bar{M}_w = \sum w_i \cdot M_i \quad \text{i} \quad \bar{M}_{r,w} = \sum w_i \cdot M_{r,i} \quad (4)$$

Objaśnienie symboli p. „Masa molowa średnia” (2.5).

2.8. Masa molowa z-średnia (z-average molar mass)

Zalecany symbol: \bar{M}_z

Względna masa cząsteczkowa z-średnia (z-average relative molecular mass)

Ciężar cząsteczkowy z-średni (z-average molecular weight)

Zalecany symbol: $\bar{M}_{r,z}$

Definicje:

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_i w_i \cdot M_i^2}{\sum_i w_i \cdot M_i} \quad \text{i} \quad \bar{M}_{r,z} = \frac{\sum_i w_i \cdot M_{r,i}^2}{\sum_i w_i \cdot M_{r,i}} \quad (5)$$

Objaśnienie symboli p. „Masa molowa średnia” (2.5).

2.9. Masa molowa (z+1)-średnia [(z+1)-average molar mass]

Zalecany symbol: \bar{M}_{z+1}

Względna masa cząsteczkowa (z+1)-średnia [(z+1)-average molecular mass]

Ciężar cząsteczkowy (z+1)-średni [(z+1)-average molecular weight]

Zalecany symbol: $\bar{M}_{r,z+1}$

Definicje:

$$\bar{M}_{z+1} = \frac{\sum_i w_i \cdot M_i^3}{\sum_i w_i \cdot M_i^2} \quad \text{i} \quad \bar{M}_{r,z+1} = \frac{\sum_i w_i \cdot M_{r,i}^3}{\sum_i w_i \cdot M_{r,i}^2} \quad (6)$$

Objaśnienie symboli p. „Masa molowa średnia” (2.5).

2.10. Masa molowa lepkościowo średnia (viscosity-average molar mass)

Zalecany symbol: \bar{M}_v

Względna masa cząsteczkowa lepkościowo średnia (viscosity-average relative molecular mass)

Ciężar cząsteczkowy lepkościowo średni (viscosity-average molecular weight)

Zalecany symbol: $\bar{M}_{r,v}$

Definicje:

$$\bar{M}_v = \left[\sum_i w_i \cdot M_i^a \right]^{1/a} \quad i \quad \bar{M}_{r,v} = \left[\sum_i w_i \cdot M_i^a \right]^{1/a} \quad (7)$$

gdzie: a — wykładnik w równaniu Marka-Houwinka (p. 3.2.25), $[\eta] = K \cdot M^a$; objaśnienie pozostałych symboli p. „Masa molowa średnia” (2.5).

Uwaga: Wykładnik a nie jest identyczny z dobieranym parametrem pewnych funkcji rozkładu (p. 2.16—2.20) lub z długością persystentną (p. 1.22).

2.11. Masa molowa pozorna (apparent molar mass)

Zalecany symbol: M_{app}

Względna masa cząsteczkowa pozorna (apparent relative molecular mass)

Ciężar cząsteczkowy pozorny (apparent molecular weight)

Zalecany symbol: $M_{r,app}$

Masa molowa, względna masa cząsteczkowa lub ciężar cząsteczkowy obliczony na podstawie danych doświadczalnych bez zastosowania odpowiednich poprawek, np. poprawek na skończone stężenie polimeru, asocjacje, wybiórczą solwatację, niejednorodność składu (p. 2.1), niejednorodność struktury (p. 2.2).

2.12. Stopień polimeryzacji średni (average degree of polymerization)

Zalecany symbol: \bar{X}_k , gdzie k określa rodzaj średniej. Długość średnia stopnia polimeryzacji (p. 1.3) polimeru.

Uwaga: Definicje od 2.5 do 2.10 stosuje się bezpośrednio do średnich stopni polimeryzacji po podstawieniu X zamiast M do tych wzorów.

2.13. Funkcja rozkładu (distribution function)

Znormalizowana funkcja określająca względny udział części substancji polimerycznej o określonej wartości lub w określonym zakresie wartości zmiennej lub zmiennych losowych.

Uwagi:

1. Funkcje rozkładu mogą być dyskretne (nieciągłe), tj. mogą przybierać tylko pewne określone wartości zmiennej losowej (zmiennych losowych), lub ciągłe, tj. przybierać dowolną wartość pośrednią zmiennej losowej (zmiennych losowych) w danym zakresie. Na ogół rozkłady występujące w nauce o polimerach są samodzielnie dyskretne, lecz często jest wygodnie uważać je za ciągłe lub też stosować funkcje rozkładu, które są wewnątrznie ciągłe.

2. Funkcje rozkładu mogą być całkowite (czyli sumaryczne), tj. mogą podawać tę część populacji, dla jakiej zmienna losowa jest mniejsza od lub równa danej wartości. Mogą one być także różniczkowymi funkcjami rozkładu (lub funkcjami gęstości prawdopodobieństwa), tj. mogą podawać (ewentualnie nieskończenie mały) udział populacji, dla jakiego zmienna losowa (zmienna losowa) jest (są) zawarta(e) w przedziale (ewentualnie nieskończenie małym) jego zakresu (ich zakresów).

3. Normalizacja wymaga, aby: a) w wypadku dyskretnej różniczkowej funkcji rozkładu suma wartości funkcji dotyczących wszystkich możliwych wartości zmiennej losowej (zmiennych losowych) była równa jedności; b) w wypadku ciągłej różniczkowej funkcji rozkładu całka po całym zakresie zmiennej losowej (zmiennych losowych) była równa jedności; c) w wypadku całkowitej (sumarycznej) funkcji rozkładu wartość funkcji dla górnej granicy zmiennej losowej (zmiennych losowych) była równa jedności.

2.14. Liczbowa funkcja rozkładu (number-distribution function)

Funkcja rozkładu (p. 2.13), w której względny udział części substancji o określonej wartości lub w określonym zakresie wartości zmiennej losowej (zmiennych losowych) jest wyrażony za pomocą ułamka molowego.

2.15. Masowa funkcja rozkładu (mass-distribution function)

Wagowa funkcja rozkładu (weight-distribution function) Funkcja rozkładu (p. 2.13), w której względny udział części substancji o określonej wartości lub w określonym zakresie wartości zmiennej losowej (zmiennych losowych) jest wyrażony za pomocą ułamka masowego.

2.16. Rozkład Schulza-Zimma (Schulz-Zimm distribution)

Rozkład ciągły o różniczkowej masowej funkcji rozkładu (p. 2.15) w postaci

$$f_w(x) \cdot dx = \frac{a^{b+1}}{\Gamma(b+1)} \cdot x^b \cdot \exp(-a \cdot x) \cdot dx \quad (8)$$

gdzie: x — parametr charakteryzujący długość łańcucha, taki jak względna masa cząsteczkowa (p. 1.1) lub stopień polimeryzacji (p. 1.3), a oraz b — dobierane parametry dodatnie; $\Gamma(b+1)$ — funkcja gamma dla $b+1$.

2.17. Rozkład najbardziej prawdopodobny (most probable distribution)

Rozkład dyskretny o różniczkowej masowej funkcji rozkładu (p. 2.15) w postaci

$$f_w(x) = a^2 x (1-a)^{x-1} \quad (9)$$

Objaśnienie symboli — por. „Rozkład Schulza—Zimma” (2.16).

Uwagi:

1. W odniesieniu do dużych wartości x rozkład najbardziej prawdopodobny jest zbliżony do szczególnym przypadkiem rozkładu Schulza—Zimma (p. 2.16) dotyczącym $b=1$.

2. W literaturze ten rozkład jest niekiedy nazywany „rozkładem Flory’ego” lub „rozkładem Schulza—Flory’ego”.

2.18. Rozkład Poissona (Poisson distribution)

Rozkład o różniczkowej masowej funkcji rozkładu (p. 2.15) w postaci

$$f_w(x) = \frac{x}{a+1} \cdot \frac{e^{-a} a^{x-1}}{(x-1)!} \quad (10)$$

Objaśnienie symboli — por. „Rozkład Schulza—Zimma” (2.16).

2.19. Rozkład Tunga (Tung distribution)

Rozkład ciągły o różniczkowej masowej funkcji rozkładu (p. 2.15) w postaci

$$f_w(x) dx = ab x^{b-1} \exp(ax^b) dx \quad (11)$$

Objaśnienie symboli — por. „Rozkład Schulza—Zimma” (2.16).

2.20. Rozkład logarytmiczny normalny (logarithmic normal distribution)

Rozkład ciągły o różniczkowej masowej funkcji rozkładu (p. 2.15) w postaci

$$f_w(x) \cdot dx = \frac{1}{a \cdot \sqrt{\pi} \cdot x} \exp\left(-\frac{1}{a^2} \cdot \ln^2 \frac{x}{b}\right) \cdot dx \quad (12)$$

Objaśnienie symboli — por. „Rozkład Schulza—Zimma” (2.16).

2.21. Poprawka na polimolekularność (polymolecularity correction)

Poprawka występująca w zależnościach między właściwością a masą molową (p. 1.2) lub względną masą molową (p. 1.1) odnoszących się do polimerów niejedolitych (p. 2.4), dotycząca względnej masy cząsteczkowej, a stosowana w celu uzyskania odpowiedniej zależności w odniesieniu do polimerów ściśle jednolitych (p. 2.3) z punktu widzenia względnej masy cząsteczkowej.

LITERATURA

- „Basic definitions relating to polymers (Recommendations 1974)”: *Pure Appl. Chem.* 1974, 40, 479. Polskie tłumaczenie: *Polimery* 1986, 31, 176.
- „Stereochemical definitions and notations relating to polymers (Recommendations 1980)”: *Pure Appl. Chem.* 1981, 53, 733. Polskie tłumaczenie: *Polimery* 1986, 31, 213.
- „Note on the terminology for molar masses in polymer science”: *Makromol. Chem.* 1984, 185, załącznik do nr 1; *J. Polym. Sci., Polymer Lett.* 1984, 22, 57 i w innych czasopiśmiech.

Opracował Jan Brzeziński
Instytut Chemii Przemysłowej
Warszawa