

УДК 541. 64 : 539. 107

СРЕДНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЕСА, ФУНКЦИИ И МОМЕНТЫ
МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

A. F. Самарин

Синтетические полимеры неоднородны по молекулярному весу M . Поэтому каждый образец полимера характеризуется своим молекулярно-весовым распределением (МВР), выраженным с помощью средних молекулярных весов, функций и моментов МВР. Данная статья посвящена установлению связи между этими величинами в общем виде, а также между молекулярным весом и характеристикой полимера, отличающимися способом усреднения.

Функции МВР полимера зависят от молекулярного веса по-разному. Так, численная функция распределения $f_n(M)$ пропорциональна числу макромолекул N с молекулярными весами в некотором узком диапазоне от M до $M + dM$, т. е. пропорциональна величине NM^0 ; весовая функция распределения $f_w(M)$ — весу макромолекул в том же диапазоне, т. е. NM ; z -функция $f_z(M)$ — величине NM^2 и т. д. Поэтому функции МВР будут отличаться порядком зависимости от молекулярного веса. Порядок функции равен степени, в которой молекулярный вес пропорционален этой функции. Тогда $f_n(M) \equiv f_0(M)$ будет функцией МВР нулевого порядка, $f_w(M) \equiv f_1(M)$ — функцией МВР первого порядка и т. д.

Молекулярные веса могут быть усреднены различными способами. Способ усреднения определяется степенью усреднения p и порядком функции МВР q , а усредненной величине присваивается индекс pq . Обобщенное уравнение для средних молекулярных весов запишется следующим образом:

$$M_{pq} = \left(\int_0^\infty M^p f_q(M) dM \right)^{1/p}, \quad (1)$$

где M_{pq} — pq -средний молекулярный вес; $f_q(M)$ — функция МВР порядка q , нормированная таким образом, что

$$\int_0^\infty f_q(M) dM = 1, \quad (2)$$

а выражение в скобках уравнения (1) — момент МВР порядка p , обозначаемый сокращенно $M_{(q)}^p$; нижний индекс указывает на порядок функции МВР.

Если $f_q(M)$ не нормирована, то

$$M_{pq} = \left(\int_0^\infty M^p f_q(M) dM / \int_0^\infty f_q(M) dM \right)^{1/p}. \quad (1a)$$

Рассмотрим, какие средние молекулярные веса соответствуют различным степеням усреднения p .

При $p = 0$ уравнение (1) представляет собой неопределенность типа 1^∞ . Прологарифмируем уравнение (1) и применим к

$$\lg M_{pq} = \left[\lg \int_0^\infty M^p f_q(M) dM \right] / p \quad (3)$$

(получившейся неопределенности типа $0/0$) правило Лопиталя. Тогда

$$\lim_{p \rightarrow 0} \lg M_{pq} = \int_0^\infty \lg M f_q(M) dM \quad (4)$$

Заменив непрерывные функции распределения долями q того же порядка (например, $f_n(M)$ будет соответствовать численная доля макромолекул фракции с молекулярным весом M_i ; функции $f_w(M)$ — весовая доля и т. д.) и индекс p — нулем, получим

$$\lg M_{0q} = \sum_{i=1}^n \lg M_i dq_i(M), \quad (5)$$

где dq_i — доля порядка q i -й фракции

$$M_{0q} = \prod_{i=1}^n M_i^{dq_i(M)} \quad (6)$$

Для ненормированной функции МВР получится следующее уравнение

$$M_{0q} = \left(\prod_{i=1}^n M_i^{dq_i(M)} \right)^{1/\sum dq_i(M)} \quad (6a)$$

По аналогии с подобными средними величинами, применяющимися в математике, назовем M_{0q} среднегеометрическим молекулярным весом порядка q .

При $p = 1$ получаются так называемые q -средние молекулярные веса M_q [1]

$$M_q = \int_0^\infty M f_q(M) dM / \int_0^\infty f_q(M) dM \quad (7)$$

например,

$$M_n = \int_0^\infty M f_n(M) dM \quad (7a)$$

$$M_w = \int_0^\infty M f_w(M) dM \quad (7b)$$

$$M_z = \int_0^\infty M f_z(M) dM, \quad (7c)$$

где M_n , M_w , M_z — среднечисленный, средневесовой и z -средний молекулярные веса соответственно [2, 3].

Если при $p = 1$ получаются q -средние молекулярные веса, то, естественно, назвать молекулярные веса, получающиеся при $q = 1$, p -средними.

Из уравнения (7) следует, что q -средние молекулярные веса ($M_{1,q}$) по типу усреднения являются среднеарифметическими молекулярными весами порядка q .

При $p = -1$ и $p = 2$ получаются соответственно среднегармонические и среднеквадратичные молекулярные веса; в общем случае (при $p = p$) — среднестепенные молекулярные веса.

Основное свойство среднестепенного молекулярного веса состоит в том, что он относительно p и q является монотонно возрастающей функцией, т. е.

$$M_{-1, q} \leq M_{0, q} \leq M_{1, q} \leq M_{2, q} \text{ и т. д.} \quad (8)$$

$$M_{p, -1} \leq M_{p, 0} \leq M_{p, 1} \leq M_{p, 2} \text{ и т. д.} \quad (9)$$

Существует бесконечное множество среднестепенных молекулярных весов M_{pq} , и каждому из них будет соответствовать своя функция распределения q -го порядка.

Несмотря на то, что теоретически число функций распределения бесконечно, пока установлена связь лишь между численной и весовой функциями МВР, имеющими ясный физический смысл

$$f_w(M) = M f_n(M) / M_n, \quad (10)$$

и постулированы соотношения между f_z и f_w , f_{z+1} и f_z [4].

Найдем зависимость между функциями МВР любого порядка.

Как известно, M_q определяется отношением двух последовательных моментов МВР [1] *

$$M_q = \overline{M^q} / \overline{M^{(q-1)}} \quad (11)$$

По определению (11)

$$\overline{M_z} = \overline{M_2} = \overline{M_{(1)}^2} / \overline{M_{(1)}} = \int_0^\infty M^2 f_w(M) dM / \int_0^\infty M f_w(M) dM \quad (12)$$

С другой стороны,

$$\overline{M_z} = \int_0^\infty M f_z(M) dM / \int_0^\infty f_z(M) dM \quad (7\Gamma)$$

Сопоставив уравнения (7 Γ) и (12), получим

$$\int_0^\infty M^2 f_w(M) dM = C \int_0^\infty M f_z(M) dM \quad (13)$$

$$\int_0^\infty M f_w(M) dM = C \int_0^\infty f_z(M) dM \quad (14)$$

Из уравнения (14) находим $C = M_w$. Таким образом,

$$f_z(M) = M f_w(M) / M_w \quad (15)$$

или

$$f_z(M) = M f_1(M) / M_1 \quad (15a)$$

Аналогично можно вывести выражения для остальных пар функций, у которых величины q отличаются на единицу.

Методом индукции получаем обобщенное уравнение, связывающее две функции МВР порядка q_1 и q_2 ($q_1 > q_2$)

$$f_{q_1}(M) = M^{q_1-q_2} f_{q_2}(M) / \prod_{q=q_2}^{q_1-1} M_q \quad (16)$$

* За основу при определении порядка моментов можно принимать функцию МВР любого порядка. Чаще других для этой цели употребляются численная и весовая функции. Для статистических расчетов, связанных с механизмом полимеризации, удобнее пользоваться численной функцией МВР, результаты же эксперимента почти всегда выражаются в форме нелинейных преобразований $f_1(M)$ ([4], стр. 25). Поскольку в данной статье обсуждается обработка данных фракционирования, то за основу взята функция МВР первого порядка.

Из уравнений (7), (11) для момента порядка q находим рекуррентную формулу

$$\int_0^\infty M^q f_1(M) dM = \int_0^\infty M^{q-1} f_1(M) dM \int_0^\infty M f_q(M) dM, \quad (17)$$

откуда для целочисленных $q \geq 1$, $q=0$ и $q \leq -1$ получаем соответственно уравнения (18) — (20)

$$\overline{M^q} = \prod_{q=1}^q M_q \quad (18)$$

$$\overline{M^0} = 1 \quad (19)$$

$$\overline{M^q} = \prod_{q=q+1}^0 M_q \quad (20)$$

Так как величина $(\overline{M^q})^{1/q}$ является p -средним молекулярным весом (по определению), то из уравнения (18) вытекает, что для $p \geq 1$

$$M_p = \left(\prod_{q=1}^p M_q \right)^{1/p} \quad (21)$$

т. е. p -средний молекулярный вес является средним геометрическим q -средних молекулярных весов (от $q=1$ до $q=p$), количество которых равно степени усреднения p .

Для $p \leq -1$

$$M_p = \left(\prod_{q=p+1}^0 M_q \right)^{1/p} \quad (22)$$

Из уравнений (18), (20) следуют обобщенные уравнения (23) и (24)

$$\prod_{q=q_2}^{q_1-1} M_q = \overline{M_{(1)}^{q_1-1}} / \overline{M_{(1)}^{q_2-1}} \quad (23)$$

$$f_{q_1}(M) = \overline{M^{q_1-q_2} f_{q_2}(M)} \overline{M_{(1)}^{q_2-1}} / \overline{M_{(1)}^{q_1-1}} \quad (24)$$

Используя уравнения (16) и (17), выразим M_q с помощью функций МВР любого порядка

$$M_q = \int_0^\infty M^{q+x} f_{1-x}(M) dM / \int_0^\infty M^{q+x-1} f_{1-x}(M) dM \quad (25)$$

Для практических расчетов обычно используется весовая функция $f_1(M)$. Воспользовавшись уравнениями (1), (24), получим для pq -среднего молекулярного веса выражение с функциями МВР первого порядка, позволяющее по данным фракционирования рассчитать M_{pq}

$$M_{pq} = \left(\int_0^\infty M^{p+q-1} f_1(M) dM / \int_0^\infty M^{q-1} f_1(M) dM \right)^{1/p} \quad (26)$$

откуда при $p = -1$

$$M_q = M_{-1, q+1}, \quad (27)$$

т. е. среднеарифметический (q -средний) молекулярный вес равен среднегармоническому молекулярному весу с порядком функции $(q + 1)$. Например,

$$M_0 = \left(\int_0^{\infty} M^{-1} f_1(M) dM \right)^{-1} \quad (27a)$$

Для целочисленных p и q уравнение (26) дает

$$M_{pq} = \left(\prod_{q=q}^{p+q-1} M_q \right)^{1/p} \quad (28)$$

Из уравнения (26) получаем

$$\frac{M_{(1)}^{q_2-1}}{M_{(1)}^{q_1-1}} = M_{(q_1)}^{q_2-q_1} \quad (29)$$

$$\frac{M_{(1)}^{q_1-1}}{M_{(1)}^{q_2-1}} = M_{(q_2)}^{q_1-q_2} \quad (30)$$

откуда следует важное соотношение

$$\frac{M_{(q_1)}^{-(q_1-q_2)}}{M_{(q_2)}^{-(q_1-q_2)}} = (M_{(q_2)}^{q_1-q_2})^{-1} \quad (31)$$

Подставив уравнения (29) и (30) в уравнение (24), найдем связь между функциями МВР любого порядка

$$f_{q_1}(M) = M^{(q_1-q_2)} f_{q_2}(M) \overline{M_{(q_1)}^{q_2-q_1}} \quad (32)$$

$$f_{q_2}(M) = M^{q_1-q_2} f_{q_1}(M) / \overline{M_{(q_2)}^{q_1-q_2}} \quad (33)$$

Согласно уравнению (26), расчет M_{pq} сводится в основном к вычислению двух моментов распределения. С практической точки зрения моменты МВР различных порядков не равноценны (даже если точность определения M во всем диапазоне молекулярных весов одинакова) из-за накопления ошибок при вычислении моментов, причем чем больше порядок момента отличается от единицы по абсолютной величине, тем больше ошибка. То же самое можно сказать о функциях МВР различных порядков (см. уравнения (32), (33)). При выборе порядка моментов нужно также учитывать зависимость точности эксперимента от величины молекулярного веса.

Уравнения (24) — (27), (29) — (33) справедливы и для дробных p и q , что позволяет применять их к имеющим большое практическое значение молекулярным весам и МВР, получающимся из определения характеристической вязкости $[\eta]$ ($p = a$), коэффициентов диффузии D ($p = -b$), коэффициентов седиментации S ($p = 1 - b$). Для гибких линейных полимеров $a = 0,5 - 1,0$; $b = (a + 1) / 3$.

Если среднее значение характеристики полимера H не удовлетворяет условию (34),

$$H = \sum_i^n H_i w_i, \quad (34)$$

где w_i — весовая доля фракции, n — число фракций, то молекулярный вес, определенный с помощью этой характеристики, будет иметь порядок функции МВР $q \neq 1$. Таковы некоторые механические характеристики полимера, например предел прочности на разрыв [5] и податливость [6]. Дробный порядок функции МВР ($q = 1 - b$) имеет также средний седиментационно-диффузионный молекулярный вес M_{SD} , определяемый по уравнению Сведберга [7]. В этих случаях важно правильно определить

способ усреднения молекулярного веса и характеристики полимера, что позволит рассчитать значение самой характеристики по кривой МВР с помощью уравнения, связывающего характеристику с молекулярным весом, а также уравнений (26), (32), (33).

Поскольку H является одно-однозначной функцией молекулярного веса, то функция МВР будет связана с функцией распределения по H , в силу чего $f(H)$ имеет самостоятельное значение.

Часто требуется найти молекулярный вес, усредненный определенным способом, из распределения какой-либо характеристики полимера, зависящей от молекулярного веса с другим способом усреднения.

Применяющийся в настоящее время метод [8] состоит из двух стадий.

1. Расчет молекулярного веса фракций по формуле

$$H_i = K_{p'q'} M_i^{p'}, \quad (35)$$

где K — константа, H — характеристика полимера, связанная с молекулярным весом следующим образом:

$$H_{q'} = K_{p'q'} M_{p'q'}^{p'}, \quad (35a)$$

2. Расчет среднего молекулярного веса M_{pq}

$$M_{pq} = \left(\sum_{i=1}^n M_i^p d q_i \right)^{1/p}, \quad (16)$$

где

$$d q = f_q(M) d M \quad (36)$$

Попытки установить связь между отдельными молекулярными весами и характеристиками полимера, отличающимися степенью усреднения, встречались ранее неоднократно. Шумейкер [9] приводит зависимость отношения средневесового молекулярного веса \bar{M}_w ($p = 1, q = 1$) к среднечисленному M_n ($p = -1, q = 1$) от распределения коэффициентов седиментации

$$\bar{M}_w / M_n = \left(\sum_{i=1}^n S_i^{-1/(1-b)} w_i \right) \sum_{i=1}^n S_i^{-1/(1-b)} w_i, \quad (37)$$

где $1 - b = p'$.

В работе Кальфуса и Митуся [10] та же зависимость выражается по-иному

$$\bar{M}_w / M_n = K_s^{-2/(1-b)} \sum_{i=1}^n S_i^{1/(1-b)} w_i / \sum_{i=1}^n S_i^{-1/(1-b)} w_i \quad (38)$$

Там же обсуждается возможность определения константы K_s с помощью уравнения (38).

Предложены способы нахождения M_w из уравнений Флори — Манделькерна [10], Сведберга [11], из распределения коэффициентов седиментации [12].

Элиасом и Кальфусом [13] установлена зависимость между молекулярным весами и характеристиками полимера, у которых степень усреднения различна, но порядок функции распределения одинаков. На практике, однако, оказалось возможным применять это уравнение для нахождения лишь средневесового молекулярного веса. Попытка в этой работе вывести уравнение для практического расчета M_n , по свидетельству авторов, оказалось неудачной.

Установим связь между любым pq -средним молекулярным весом и характеристикой полимера H , связанной с молекулярным весом уравнением (35a), в котором $p' \neq p$ и $q' \neq q$.

Пусть порядок функции по молекулярному весу и по характеристике H будет одинаков. Тогда (ср. [4], стр. 26, 56)

$$f_q(M) dM = f_q(H) dH \quad (39)$$

Величине H_{pq} , определенной как

$$H_{pq} = \left(\int_0^{\infty} H^p f_q(H) dH \right)^{1/p} \quad (4b)$$

не будет соответствовать молекулярный вес M_{pq} , так как между H_{pq} и M_{pq} в общем случае нет линейной зависимости (поскольку нет такой зависимости между H_p и M_p [11, 14]).

Возьмем такое значение $H_{rq'}$

$$H_{rq'} = \left(\int_0^{\infty} H^r f_{q'}(H) dH \right)^{1/r}, \quad (40)$$

которому в уравнении (1) соответствует молекулярный вес M_{pq} , т. е.

$$H_{rq'} = K_{p'q'} M_{pq}^{p'/p} \quad (356)$$

Подставив уравнения (1) и (35) в (356), получим

$$H_{rq'} = \left(\int_0^{\infty} H^{p/p'} f_q(H) dH \right)^{p'/p} \quad (41)$$

$$M_{pq} = K_{p'q'} \left(\int_0^{\infty} H^{p/p'} f_q(H) dH \right)^{1/p} \quad (42)$$

Для среднего молекулярного веса, зависящего от нескольких характеристик полимера (таковы, например, молекулярные веса M_{SD} [7], $M_{w[n]}$ [15], $M_{n[n]}$ [16]), легко можно получить соответствующее уравнение.

Поскольку

$$\prod_H H_i = M_i^{\Sigma p_i} \prod_H K_{p'q'}, \quad (35'')$$

то

$$M_{pq} = \left(\prod_H K_{p'q'} \right)^{-1/\Sigma p_i} \left[\int_0^{\infty} \left(\prod_H H_i \right)^{p/\Sigma p_i} f_q(H) dH \right]^{1/p} \quad (42a)$$

В уравнении (42a) в выражение $f_q(H) dH$ можно подставлять любую из характеристик, от которых зависит M_{pq} (в силу уравнения (39)).

Обычно для расчетов используется весовая функция $f_1(H)$. Заменив в соотношении (24) M на H , q_1 на q и q_2 на единицу и подставив его в уравнение (42), получим обобщенное уравнение (43)

$$M_{pq} = K_{p'q'} \left(\int_0^{\infty} H^{(p+q-1)/p'} f_1(H) dH / \int_0^{\infty} H^{(q-1)/p'} f_1(H) dH \right)^{1/p}, \quad (43)$$

связывающее молекулярный вес M_{pq} с характеристикой полимера H , которые отличаются степенью усреднения p и порядком функции q . Оно позволяет рассчитать любой среднестепенной (pq -средний) молекулярный вес, минуя стадию расчета молекулярных весов фракций, если известно распределение полимера по H .

Если требуется найти ширину молекулярно-весового распределения полимера, которая пропорциональна отношению двух средних молекуляр-

ных весов ([4], стр. 86), то

$$\frac{M_{p_1, q_1}}{M_{p_2, q_2}} = \frac{\left(\int_0^{\infty} H^{(p_1+q_1-1)/p'} f_1(H) dH \right)^{1/p_1}}{\left(\int_0^{\infty} H^{(p_2+q_2-1)/p'} f_1(H) dH \right)^{1/p_2}} \quad (44)$$

В качестве показателя ширины МВР чаще всего используют коэффициент неоднородности Шульца $U = (M_w/M_n - 1)$ [17].

Заменив в уравнении (44) дифференциальные функции распределения первого порядка весовыми долями и подставив соответствующие значения p и q , получим

$$U + 1 = M_w/M_n = \left(\sum_{i=1}^n H_i^{-1/p'} w_i \right) \left(\sum_{i=1}^n H_i^{-1/p'} w_i \right) \quad (45)$$

С помощью уравнения (45) можно найти M_w/M_n из распределений $[\eta]$ ($p' = a$), D ($p' = -b$), S ($p' = 1 - b$), вязкости расплава ($p' = 3,4$) и других характеристик полимера, для которых известны p' .

Для проверки уравнения (44) были рассчитаны коэффициенты неоднородности Шульца по данным работы [18]: а) обычным методом (уравнения (16) и (35)) с использованием формулы $[\eta] = 1,38 \cdot 10^{-5} M^{0.78}$ [19]; б) по уравнению (38), в котором коэффициенты седиментации заменены на характеристическую вязкость (это можно делать, так как связь $[\eta]$ и S с M выражается одинаковой (а именно степенной) зависимостью); в) по уравнению (45), являющемуся частным случаем уравнения (44).

Из таблицы видно, что значения U , полученные с помощью уравнения (38) и равные нескольким миллиардам, нереальны.

Коэффициент неоднородности Шульца U образцов поливинилхлорида

Опыт	Образец	U			Опыт	Образец	U		
		уравнение (16), (35)	уравнение (38) $U \cdot 10^{-9}$	уравнение (44)			уравнение (16), (35)	уравнение (38) $U \cdot 10^{-9}$	уравнение (44)
A	Vipla	0,61	4,3	0,61	D	*	0,57	3,8	0,57
B	*	0,95	3,2	0,95	E	*	0,71	3,7	0,71
C	PVC-S	0,56	3,3	0,56	F	*	0,46	3,5	0,46

Предлагаемый метод дает результаты, идентичные результатам, полученным обычным методом, однако первый быстрее ведет к цели, так как в этом случае отпадает стадия расчета молекулярных весов фракций.

Кроме того, ширину МВР нельзя определить с помощью уравнений (16) и (35), если неизвестна константа $K_{p'q'}$. Предлагаемый способ не требует знания $K_{p'q'}$ для определения ширины МВР, что особенно ценно в связи с появлением простых и общедоступных методов определения θ — точки растворов гибких линейных полимеров [20, 21] с использованием нефракционированного образца, в которых константа $K_{p'q'}$ не определяется.

Искренне благодарю В. Н. Потапова за критический анализ работы.

Выходы

1. Произведена классификация среднестепенных молекулярных весов M_{pq} по степени усреднения p и по порядку функции молекулярно-весового распределения (МВР) q ; для среднестепенных молекулярных весов с $p = -1, 0, 1, 2$ предложены названия, соответствующие типу усреднения.

Получено выражение, позволяющее рассчитать pq -средний молекулярный вес и характеристику полимера, связанную с ним, по данным фракционирования.

2. Выведено обобщенное уравнение для q -среднего молекулярного веса. Показано, что p - и q -средние молекулярные веса являются частными случаями pq -средних молекулярных весов.

3. Найдена связь между p - и q -средними молекулярными весами, моментами МВР любого порядка и функциями МВР любого порядка.

4. Выведено обобщенное уравнение, связывающее средний молекулярный вес и характеристику полимера, зависящую от молекулярного веса, с другими степенью усреднения и порядком функции.

5. На основании полученного уравнения предложен более быстрый и имеющий более широкую область применения метод расчета ширины МВР по данным фракционирования.

Поступила в редакцию
3 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. M. W a l e s, J. Phys. and Colloid. Chem., 52, 235, 1948.
2. E. O. Kraemer, W. D. Lansing, J. Phys. Chem., 39, 153, 1935; J. Amer. Chem. Soc., 57, 1369, 1935.
3. H. Dostal, H. Mark, Naturwissenschaften, 24, 769, 1936; Trans. Faraday Soc., 22, 54, 1936.
4. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965.
5. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 67, 2048, 1945.
6. F. Bueche, J. Appl. Phys., 26, 738, 1955.
7. T. Svedberg, K. Pedersen, The Ultracentrifuge, Oxford, 1940.
8. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданов, А. Л. Изюмников, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, изд-во «Химия», 1964.
9. V. N. Schumaker, J. Polymer Sci., 38, 343, 1959.
10. M. Kalfus, J. Mitus, J. Polymer Sci., 4, A-1, 953, 1966.
11. V. Souček, Makromolek. Chem., 99, 287, 1966.
12. R. L. Baldwin, K. E. van Holde, Fortsch. Hochpol. Forsch., 1, 451, 1960.
13. H.-G. Elias, M. Kalfus, Makromolek. Chem., 105, 95, 1967.
14. I. Jullander, Ark. Kemi Mineralog. Geol. A21, 1, 1945.
15. L. Mandelkern, P. J. Flory, J. Chem. Phys., 20, 212, 1952.
16. B. H. Цветков, С. И. Кленин, Докл. АН СССР, 88, 49, 1953.
17. G. V. Schulz, Z. phys. Chem., B43, 25, 1939.
18. L. Laćík, V. Kellö, Chem. zvesti, 20, 401, 1966.
19. M. Bohdanecký, K. Šolc, P. Kratochvíl, M. Kolinsky, M. Ryska, D. Lim, J. Polymer Sci., 5, A-2, 343, 1967.
20. H.-G. Elias, Makromolek. Chem., 50, 1, 1961.
21. C. F. Cornet, H. van Ballelooijnen, Polymer, 7, 293, 1966.

POLYMER AVERAGE MOLECULAR WEIGHTS, MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION FUNCTIONS AND MOMENTS

A. F. Samarin

Summary

Average molecular weights M_{pq} were classified by their degree of averaging p and the order of Molecular Weight Distribution (MWD) function q . Special names are given for M_{pq} , $p = -1, 0, 1, 2$. An expression from which it is possible to calculate M_{pq} from fractionation data was obtained. A general equation for q — average molecular weight was derived. The connection between p - and q -average molecular weights, MWD moments of any order and MWD functions of any order was found. A quicker method of calculating the width of the MWD of the polymer from fractionation data, which has a greater field of use, was suggested on the basis of the derived general equation connecting the average molecular weight of the polymer with a characteristic depending on the molecular weight of the polymer obtained by using a different method of averaging.