

УДК 541.64 : 539.199 : 532.72

МЕЖДУНАРОДНЫЙ СОЮЗ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ  
МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
КОМИССИЯ ПО МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЙ НОМЕНКЛАТУРЕ  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМИНОВ, ОТНОСЯЩИХСЯ  
К ИНДИВИДУАЛЬНЫМ МАКРОМОЛЕКУЛАМ, ИХ АНСАМБЛЯМ  
И РАЗБАВЛЕННЫМ РАСТВОРАМ ПОЛИМЕРОВ \*

(Рекомендации 1988 года)

*Подготовлено рабочей группой в составе:*  
П. КРАТОХВИЛ (Чехословакия) и У. В. СУТЕР (Швейцария).

*Титулярные члены:* Дж. Аллегра (Италия), Р. Барейс (ФРГ, с 1983 г.), Н. Бикалес (США, секретарь), О. Дженкинс (Великобритания, Председатель до 1985 г., ассоциированный член с 1985 г.), П. Кратохвил (Чехословакия, Председатель с 1985 г.), И. Мита (Япония), К. Ноэль (Франция, с 1985 г.), И. Паписов (СССР), В. Ринг (ФРГ, до 1981 г.), П. Сигвальт (Франция, до 1983 г.; ассоциированный член с 1983 г.), У. Сутер (Швейцария, с 1981 г.).

*Существенный вклад в разработку документа внесли:* Х.-Дж. Элиас (США), Н. Платэ (СССР, ассоциированный член 1979–1983; национальный представитель с 1983 г.)

Напечатано в Pure and Appl. Chem. 1989. V. 61. № 2. P. 211–241.  
Перевод с английского И. М. Паписова

## ВВЕДЕНИЕ

Данный документ является одним из серий опубликованных Комиссии по Макромолекулярной номенклатуре, содержащих определения наиболее важных терминов науки о полимерах [1–3]. Он является также первым из документов в ряду подготавливаемых к публикации, касающихся физико-химической терминологии в полимерной области знаний. Предлагаемые в документе рекомендации касаются таких ключевых разделов физической химии макромолекул, как индивидуальные макромолекулы, их ансамбли и разбавленные растворы полимеров; документ включает рекомендуемую терминологию для молекулярного веса, средних молекулярных весов, функций распределения, радиуса вращения, теории Флори – Хаггинса, вязкости растворов, рассеяния света полимерами, фракционирования и т. д.

Особенно обращаем внимание читателя на новые термины: «однородный полимер» и «неоднородный полимер», которые относятся к полимерам, состоящим из молекул соответственно «однородным» и «неоднородным» в отношении относительной молекулярной массы и состава. Эти термины призваны заменить широко используемые, но неточные и характеризующиеся внутренней противоречивостью термины «монодисперсный полимер» и «полидисперсный полимер».

## 1. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

### 1.1. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС

Рекомендуемый символ:  $M_r$ .

Отношение средней массы вещества, определяемой формулой его частей к  $1/12$  массы атома нуклида  $^{12}\text{C}$ .

\* © Definitions of Terms Relating to Individual Macromolecules, Their Assemblies, and Dilute Polymer Solutions. Pure and Appl. Chem. 1989. V. 61. N 2. P. 211–241.

*Примечание:* см. «Молярная масса»

## 1.2. МОЛЯРНАЯ МАССА

Рекомендуемый символ *M*

Масса, деленная на количество вещества.

*Примечания:*

1. Молярная масса обычно выражается в г/моль или кг/моль частиц. В полимерной науке рекомендуется использовать г/моль частиц, так как в этом случае численные значения молярной массы и относительной молекулярной массы вещества одинаковы.

2. Относительная молекулярная масса (молекулярный вес) безразмерна и не должна ассоциироваться с какими-либо единицами.

3. Использовать дальтон как единицу массы, равную единице атомной массы, не рекомендуется.

4. Термины «молярный» и «молекулярный» могут быть использованы также для частиц, состоящих из более чем одной молекулы — таких, как комплексы, агрегаты, мицеллы и т. д.

5. Если нет опасности возникновения путаницы, индекс *г* в рекомендуемом символе для относительной молекулярной массы *M<sub>г</sub>* может быть опущен.

## 1.3. СТЕПЕНЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Рекомендуемый символ: *X*

Рекомендуемое сокращение СП (DP)

Число мономерных звеньев в молекуле полимера.

## 1.4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ ЭКВИВАЛЕНТНАЯ СФЕРА

Сфера, непроницаемая для других сфер, характеризующаяся таким же исключенным объемом (см. 3.1.9), как и реальная молекула.

## 1.5. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЕ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА

Стерическое или иное взаимодействие между атомами или группами, расположенными близко друг от друга вдоль отрезка цепи.

*Примечание:*

1. Взаимодействующие атомы или группы обычно разделены менее чем десятью последовательно расположенными связями в цепи.

2. Слово «межмолекулярный» может быть опущено, если при этом не возникает путаницы.

## 1.6. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ ДАЛЬНЕГО ПОРЯДКА

Взаимодействия между сегментами, разделенными значительным отрезком цепи, которые случайно сближаются друг с другом в результате проявления молекулярной гибкости.

*Примечания:*

1. Этот тип взаимодействия тесно связан с исключенным объемом сегментов (см. 3.1.8); величина последнего отражает взаимодействия, включающие сегменты и молекулы растворителя.

2. Слово «межмолекулярные» может быть опущено, если при этом не возникает путаницы.

## 1.7. НЕВОЗМУЩЕННЫЕ РАЗМЕРЫ

Размеры реального полимерного беспорядочного клубка (см. 1.15) в тэта-условиях (см. 3.1.5)

## 1.8. ВОЗМУЩЕННЫЕ РАЗМЕРЫ

Размеры реального полимерного беспорядочного клубка (см. 1.15) не в тэта-условиях (см. 3.1.5)

## 1.9. РАДИУС ВРАЩЕНИЯ

Рекомендуемые символы:  $s$ ,  $\langle s^2 \rangle^{1/2}$

Параметр, характеризующий размер частицы любой формы.

Для жесткой частицы, состоящей из элементов массы с массой  $m_i$ , каждая из которых расположена на расстоянии  $r_i$  от центра масс, радиус вращения  $s$  определяется как корень квадратный среднемассового значения  $r_i^2$  для всех элементов массы, т. е.

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

Для нежестких частиц производят усреднение по всем конформациям, т. е.

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

*Примечание:* индекс «ноль» используют для обозначения невозмущенных размеров (см. 1.7), например  $\langle s^2 \rangle_0^{1/2}$

## 1.10. ВЕКТОР МЕЖДУ КОНЦАМИ (ЦЕПИ)

Рекомендуемый символ:  $\mathbf{r}$

Вектор, соединяющий два конца линейной полимерной цепи, находящейся в данной конформации.

## 1.11. РАССТОЯНИЕ МЕЖДУ КОНЦАМИ (ЦЕПИ)

Рекомендуемый символ:  $r$

Длина вектора между концами (цепи) (см. 1.10).

## 1.12. СРЕДНЕКВАДРАТИЧНОЕ РАССТОЯНИЕ МЕЖДУ КОНЦАМИ (ЦЕПИ)

Рекомендуемый символ:  $\langle r^2 \rangle^{1/2}$

Корень квадратный из среднего квадрата расстояния между концами (см. 1.11) линейной цепи, усредненного по всем конформациям цепи. Для свободносочлененной цепи (см. 1.16), состоящей из  $N$  сегментов каждый длиной  $L$ ,  $\langle r^2 \rangle^{1/2} = N^{1/2}L$

*Примечания:*

1. Индекс «ноль» используют для обозначения невозмущенных размеров (см. 1.7), например,  $\langle r^2 \rangle_0^{1/2}$

2. Если данный термин используется неоднократно и это не вызовет путаницы, можно использовать сокращенное название **расстояние между концами**.

## 1.13. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЕ ОТНОШЕНИЕ

Рекомендуемый символ  $C_N$  ( $C_\infty$ , если  $N \rightarrow \infty$ )

Отношение среднего квадрата расстояния между концами (цепи) (см. 1.12),  $\langle r^2 \rangle_0$ , для линейной полимерной цепи в тэта-условиях (см. 3.1.5) к  $N \cdot L^2$ , где  $N$  – число жестких отрезков основной цепи с длиной  $L$  каждый; если все жесткие отрезки неодинаковы по длине, используют средний квадрат  $L$ , т. е.  $L^2 = \sum_i \overline{L_i^2} / N$

*Примечание:*

В простых однотяжных цепях за жесткие отрезки принимают химические связи.

## 1.14. КОНТУРНАЯ ДЛИНА

Максимальная величина расстояния между концами (см. 1.11) линейной полимерной цепи.

*Примечания:*

1. Для однотяжной полимерной молекулы это обычно относится к расстоянию между концами вытянутой цепи полностью в транс-конформации.

Для цепей сложной структуры речь может идти только о приближенном значении контурной длины.

2. Сумму длин всех скелетных связей в однотяжной полимерной молекуле иногда называют «контурная длина». Использование термина в таком его понимании не рекомендуется.

#### 1.15. БЕСПОРЯДОЧНЫЙ КЛУБОК СТАТИСТИЧЕСКИЙ КЛУБОК

Полный набор пространственных расположений цепной молекулы с большим числом сегментов, которые беспорядочно изменяют свою взаимную ориентацию во времени в условиях, когда эта цепь совершенно свободна от внешних воздействий, способных повлиять на ее конформацию.

*Примечание:*

Если раствор цепных молекул не находится в тэта-состоянии (см. 3.1.5), сегменты изменяют взаимную ориентацию только приблизительно беспорядочно.

#### 1.16. СВОБОДНОСОЧЛЕНЕННАЯ ЦЕПЬ

Гипотетическая линейная цепная молекула, состоящая из бесконечно тонких прямолинейных сегментов одинаковой длины; каждый сегмент может принимать любые ориентации в пространстве с равной вероятностью независимо от ориентации соседей.

*Примечание:*

Для моделей, в которых сегменты не одинаковы по длине, использовалось название **цепь свободного блуждания**.

#### 1.17. ЭКВИВАЛЕНТНАЯ ЦЕПЬ

Гипотетическая свободносочлененная цепь (см. 1.16) с теми же среднеквадратичными расстояниями между концами (см. 1.11) и контурной длиной (см. 1.14), что и реальная полимерная цепь в тэта-состоянии (см. 3.1.5).

#### 1.18. СТАТИСТИЧЕСКИЙ СЕГМЕНТ

Сегмент реальной полимерной цепи, который в отношении какого-либо свойства ведет себя как сегмент свободносочлененной цепи (см. 1.16).

#### 1.19. ЦЕПЬ СО СВОБОДНЫМ ВНУТРЕННИМ ВРАЩЕНИЕМ

Гипотетическая линейная цепная молекула, свободная от взаимодействий ближнего и дальнего порядков (см. 1.5 и 1.6), состоящая из бесконечно тонких прямолинейных сегментов (связей) фиксированной длины, соединенных под фиксированными углами; торсионные углы между связями могут принимать любые значения с равной вероятностью.

#### 1.20. СТЕРИЧЕСКИЙ ФАКТОР

Рекомендуемый символ:  $\sigma$

Отношение среднеквадратичного расстояния между концами (см. 1.12) полимерной цепи с невозмущенными размерами (см. 1.7),  $\langle r^2 \rangle_0^{1/2}$  к среднеквадратичному расстоянию между концами цепи той же структуры со свободным внутренним вращением (см. 1.19)  $\langle r_{0,t}^2 \rangle^{1/2}$ , т. е.  $(\langle r^2 \rangle_0 / \langle r^2 \rangle_{0,t})^{1/2}$ , при длине цепи, стремящейся к бесконечности.

*Примечание:*

Стерический фактор характеризует эффект заторможенности внутреннего вращения.

#### 1.21. ЧЕРВЕОБРАЗНАЯ ЦЕПЬ

##### НЕПРЕРЫВНО-ИЗОГНУТАЯ ЦЕПЬ

Гипотетическая линейная макромолекула, представляющая собой бесконечно тонкую цепь с непрерывной кривизной. Направление кривизны в каждой точке случайное.

*Примечания:*

1. Модель описывает весь спектр цепей с разной степенью жесткости от жестких стержней до беспорядочных клубков (см. 1.15) и особенно полезна для представления жестких цепей.

2. В литературе такую цепь иногда называют цепью Порода — Кратки.

**1.22. ПЕРСИСТЕНТНАЯ ДЛИНА**

Рекомендуемый символ:  $a$

Средняя проекция вектора между концами цепи (см. 1.10) на направление касательной к началу цепи при стремлении длины цепи к бесконечности.

*Примечание:*

Перsistентная длина является основной характеристикой червеобразной цепи (см. 1.21).

**1.23. КОРОТКОЦЕПНАЯ ВЕТВЬ**

Олигомерное ответвление от макромолекулярной цепи.

**1.24. ДЛИННОЦЕПНАЯ ВЕТВЬ**

Полимерное ответвление от макромолекулярной цепи.

**1.25. ИНДЕКС ВЕТВЛЕНИЯ**

Рекомендуемый символ:  $g$

Параметр, характеризующий воздействие длинноцепных ветвей (см. 1.24) на размеры разветвленной макромолекулы в растворе и определяемый как соотношение средних квадратов радиусов вращения (см. 1.9) разветвленной молекулы,  $\langle s_b^2 \rangle$ , и идентичной, но линейной молекулы,  $\langle s_1^2 \rangle$ , с той же относительной молекулярной массой (см. 1.1), в том же растворителе и при той же температуре, т. е.

$$g = \langle s_b^2 \rangle / \langle s_1^2 \rangle$$

**1.26. СЕТКА**

Сильно разветвленная полимерная структура, в которой каждое составное звено связано с каждым другим составным звеном и границей микроскопической фазы многими постоянными «путями» через структуру полимера, причем число этих путей растет со средним числом находящихся между ними связей; эти пути должны в среднем отражать данную структуру.

*Примечание:*

Обычно (и во всех системах, проявляющих каучукоподобную эластичность) число отдельных путей очень велико, но в большинстве случаев существуют некоторые составные звенья, которые соединены с соседями единственным путем. Иногда структуры, в которых множество путей вообще отсутствует, также называют сетками.

**1.27. МИКРОГЕЛЬ**

Сетка микроскопических размеров.

**1.28. МИЦЕЛЛА СОПОЛИМЕРА**

Мицелла, образованная одной или более молекулами блок или привитого сополимера в селективном растворителе (3.1.14).

**2. АНСАМБЛИ МАКРОМОЛЕКУЛ**

**2.1. КОМПОЗИЦИОННАЯ ГЕТЕРОГЕННОСТЬ**

Вариации в элементном составе от молекулы к молекуле, обычно имеющие место в сополимерах.

## **2.2. СТРУКТУРНАЯ ГЕТЕРОГЕННОСТЬ**

Вариации в структуре от молекулы к молекуле в полимере, молекулы которого однородны в отношении элементного состава.

*Примечание:*

пример — полимер, состоящий из линейных и разветвленных молекул; другой пример — статистический сополимер, состоящий из двух изомерных составных звеньев.

## **2.3. ОДНОРОДНЫЙ ПОЛИМЕР**

### **МОНДИСПЕРСНЫЙ ПОЛИМЕР**

Полимер, состоящий из молекул, однородных в отношении относительной молекулярной массы (см. 1.1) и строения.

*Примечания.*

1. Полимер, состоящий из смеси линейных и разветвленных цепей, однородных в отношении относительной молекулярной массы, не является однородным.

2. Сополимер, состоящий из линейных молекул, однородных в отношении относительной молекулярной массы и элементного состава, но с неодинаковым взаимным расположением в цепи разных типов мономерных звеньев, не является однородным (например, сополимер, состоящий из молекул как с беспорядочным, так и блочным характером взаимного расположения мономерных звеньев).

3. Полимер, однородный по отношению только к относительной молекулярной массе, либо только к строению, может называться однородным с добавлением подходящего определителя (например, полимер, однородный по отношению к относительной молекулярной массе).

4. Прилагательные «монодисперсный» и «полидисперсный» (см. 2.4) часто встречаются в литературе, несмотря на их неточность и внутреннюю противоречивость. Они широко используются и, очевидно, будут продолжать использоваться определенное время, несмотря на то, что желательно использовать более точные термины. Новые термины «однородный» и «неоднородный» (см. 2.4) были выбраны и предлагаются как предпочтительные после долгих поисков возможных заменителей прежних терминов.

## **2.4. НЕОДНОРОДНЫЙ ПОЛИМЕР**

### **ПОЛИДИСПЕРСНЫЙ ПОЛИМЕР**

Полимер, состоящий из молекул, неоднородных в отношении относительной молекулярной массы (см. 1.1), либо строения, либо того и другого.

*Примечание:* см. 2.3, Примечание 3.

## **2.5. СРЕДНЯЯ МОЛЯРНАЯ МАССА**

Рекомендуемый символ:  $\bar{M}_k$

**СРЕДНЯЯ ОТНОСИТЕЛЬНАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА**

**СРЕДНИЙ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС**

Рекомендуемый символ:  $\bar{M}_{r,k}$

В обоих символах индекс  $k$  указывает на тип усреднения. Среднее значение молярной массы (см. 1.2) или относительной молекулярной массы (молекулярного веса) (см. 1.1) для неоднородного полимера.

*Примечания:*

1. В принципе, может существовать бесконечное число способов усреднения молярных масс, однако прямому экспериментальному определению доступны лишь некоторые типы средних значений. Наиболее важные типы средних значений определяются как простые моменты функций распре-

деления (см. 2.13) и могут быть получены методами исследования систем в термодинамическом равновесии — такими как осмометрия, светорассеяние,— и методом седиментационного равновесия. Гидродинамические методы, как правило, дают более сложные средние значения молярных масс.

2. Любые средние значения молярных масс могут быть определены в терминах массовых фракций и мольных фракций. В данном документе даны только некоторые из наиболее важных средних молярных масс в терминах массовых фракций  $w_i$  частиц с молярной массой  $M_i$ . Эти определения наиболее тесно соотносятся с экспериментальным определением средних молярных масс.

#### 2.6. СРЕДНЕЧИСЛЕННАЯ МОЛЯРНАЯ МАССА

Рекомендуемый символ:  $\bar{M}_n$

**СРЕДНЕЧИСЛЕННАЯ ОТНОСИТЕЛЬНАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА  
СРЕДНЕЧИСЛЕННЫЙ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС**

Рекомендуемый символ:  $\bar{M}_{r,n}$

*Определения:*

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

Смысл символов см. в «Средняя молярная масса», 2.5.

#### 2.7. СРЕДНЕМАССОВАЯ МОЛЯРНАЯ МАССА

Рекомендуемый символ:  $\bar{M}_w$

**СРЕДНЕМАССОВАЯ ОТНОСИТЕЛЬНАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА  
СРЕДНЕВЕСОВОЙ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС**

Рекомендуемый символ:  $\bar{M}_{r,w}$

*Определения:*

$$\bar{M}_w = \sum_i w_i M_i \text{ и } \bar{M}_{r,w} = \sum_i w_i M_{r,i}$$

Смысл символов см. в «Средняя молярная масса», 2.5.

#### 2.8. z-СРЕДНЯЯ МОЛЯРНАЯ МАССА

Рекомендуемый символ:  $\bar{M}_z$

**z-СРЕДНЯЯ ОТНОСИТЕЛЬНАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА  
z-СРЕДНИЙ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС**

Рекомендуемый символ:  $\bar{M}_{r,z}$

*Определения:*

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_i w_i M_i^2}{\sum_i w_i M_i} \text{ и } \bar{M}_{r,z} = \frac{\sum_i w_i M_{r,i}^2}{\sum_i w_i M_{r,i}}$$

Смысл символов см. в «Средняя молярная масса», 2.5.

#### 2.9. (z + 1)-СРЕДНЯЯ МОЛЯРНАЯ МАССА

Рекомендуемый символ:  $\bar{M}_{z+1}$

**(z + 1)-СРЕДНЯЯ ОТНОСИТЕЛЬНАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА  
(z + 1)-СРЕДНИЙ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС**

Рекомендуемый символ:  $\bar{M}_{r,z+1}$

*Определения:*

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

Смысл символов см. в «Средняя молярная масса», 2.5.

#### 2.10. СРЕДНЕВЯЗКОСТНАЯ МОЛЯРНАЯ МАССА

Рекомендуемый символ:  $\bar{M}_v$

**СРЕДНЕВЯЗКОСТНАЯ ОТНОСИТЕЛЬНАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА**

**СРЕДНЕВЯЗКОСТНЫЙ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС**

Рекомендуемый символ:  $\bar{M}_{r,v}$

*Определения:*

$$\bar{M}_v = \left[ \sum_i w_i M_i^a \right]^{1/a} \quad \text{и} \quad \bar{M}_{r,v} = \left[ \sum_i w_i M_{r,i}^a \right]^{1/a},$$

где  $a$  — показатель степени в уравнении Марка — Хаувинка (см. 3.2.25),  $[\eta] = K \cdot M^a$ , смысл остальных символов см. в «Средняя молярная масса», 2.5.

*Примечание:*

Показатель степени  $a$  не следует путать с нормировочным параметром некоторых из функций распределения (см. 2.16—2.20) или с персистентной длиной (см. 1.22).

#### 2.11. КАЖУЩАЯСЯ МОЛЯРНАЯ МАССА

Рекомендуемый символ:  $M_{app}$

**КАЖУЩАЯСЯ ОТНОСИТЕЛЬНАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА**

**КАЖУЩИЙСЯ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС**

Рекомендуемый символ:  $M_{r,app}$

Молекулярная масса, относительная молекулярная масса или молекулярный вес, рассчитанные из экспериментальных данных без применения необходимых поправок, например, учитывающих конечную концентрацию полимера, ассоциацию, преимущественную сольвацию, композиционную гетерогенность (см. 2.1), структурную гетерогенность (см. 2.2).

#### 2.12. СРЕДНЯЯ СТЕПЕНЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Рекомендуемый символ:  $\bar{X}_k$ , где  $k$  указывает способ усреднения  
Любой тип средней степени полимеризации (см. 1.3) полимера.

*Примечание:*

Определения от 2.5 до 2.10 прямо приложимы к средним степеням полимеризации, если в формулах  $M$  заменить на  $X$ .

#### 2.13. ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Нормализованная функция, определяющая относительное количество части полимерного вещества с определенным значением или интервалом значений случайной переменной или переменных.

*Примечания:*

1. Функция распределения может быть дискретной, если случайная(ые) переменная(ые) принимает(ют) только определенные характеристические значения, либо непрерывной, если эта( эти) переменная(ые)

принимают любые промежуточные значения в данном интервале. Большинство распределений в науке о полимерах внутренне дискретны, но часто бывает удобно их рассматривать как непрерывные либо использовать для их описания непрерывные функции.

2. Функции распределения могут быть интегральными (или кумулятивными), т. е. определять вероятность, с которой случайная переменная принимает значения, меньшие или равные данному значению. Кроме того, функции распределения могут быть дифференциальными (или функциями плотности вероятности), т. е. определять (возможно, бесконечно малую) вероятность того, что случайная величина (величины) находится (находится) в (возможно, бесконечно малом) интервале ее (их) собственных значений.

3. Нормализация требует, чтобы: (i) для дискретной дифференциальной функции распределения сумма значений функции по всем возможным значениям случайной переменной равнялась единице; (ii) для непрерывной дифференциальной функции распределения интеграл по всему интервалу случайной переменной (переменных) равнялся единице; (iii) для интегральной (кумулятивной) функции распределения значение функции в верхнем пределе значений случайной переменной (переменных) равнялось единице.

#### 2.14. ЧИСЛЕННАЯ ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Функция распределения (см. 2.13), в которой относительное количество части вещества с определенным значением или интервалом значений случайной(ых) переменной(ых) выражается в виде мольной доли.

#### 2.15. МАССОВАЯ ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

##### ВЕСОВАЯ ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Функция распределения (см. 2.13), в которой относительное количество части вещества с определенным значением или интервалом значений случайной(ых) переменной(ых) выражается в виде массовой доли.

#### 2.16. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ШУЛЬЦА – ЗИММА

Непрерывное распределение с дифференциальной массовой функцией распределения (см. 2.15) вида

$$f_w(w) dx = \frac{a^{b+1}}{\Gamma(b+1)} x^b \exp(-ax) dx,$$

где  $x$  – параметр, характеризующий длину цепи, например, относительная молекулярная масса (см. 1.1) или степень полимеризации (см. 1.3);  $a$  и  $b$  – положительные нормировочные параметры;  $\Gamma(b+1)$  – гамма-функция ( $b+1$ ).

#### 2.17. НАИБОЛЕЕ ВЕРОЯТНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

Дискретное распределение с дифференциальной функцией распределения (см. 2.15) вида

$$f_w(x) = a^x x(1-a)^{x-1}$$

Смысл символов см. в «Распределение Шульца – Зимма», 2.16.

*Примечания:*

1. При больших  $x$  наиболее вероятное распределение становится частным случаем распределения Шульца – Зимма (см. 2.16) при  $b=1$ .

2. В литературе это распределение иногда называют **Распределением Флори** или **Распределением Шульца – Флори**.

#### 2.18. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПУАССОНА

Дискретное распределение с дифференциальной массовой функцией распределения (см. 2.15) вида

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

Смысл символов см. в «Распределение Шульца – Зимма», 2.16.

## 2.19. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТАНГА

Непрерывное распределение с дифференциальной массовой функцией распределения (см. 2.15) вида

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

Смысл символов см. в «Распределение Шульца – Зимма», 2.16.

## 2.20. ЛОГАРИФМИЧЕСКОЕ НОРМАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

Непрерывное распределение с дифференциальной массовой функцией распределения (см. 2.16) вида

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

Смысл символов см. в «Распределение Шульца – Зимма», 2.16.

## 2.21. ПОПРАВКА НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

Коррекция соотношения между свойством и молярной массой (см. 1.2) или относительной молекулярной массой (см. 1.1), полученным для полимеров неоднородных (см. 2.4) по относительной молекулярной массе, производимая с целью получения соответствующего соотношения для полимеров, строго однородных (см. 2.3) по относительной молекулярной массе.

## 3. РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

### 3.1. ОСНОВНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ТЕРМИНЫ

#### 3.1.1. РАЗБАВЛЕННЫЙ РАСТВОР

Раствор, в котором сумма объемов доменов, занимаемых растворенными молекулами или частицами, значительно меньше, чем полный объем раствора.

*Примечание:* термин «домен» относится к наименьшему выпуклому телу, состоящему из молекулы или частицы в ее усредненной форме.

#### 3.1.2. КОНЦЕНТРАЦИЯ КРОССОВЕРА<sup>1</sup>

Рекомендуемый символ  $c^*$

Область концентраций, в которой сумма объемов доменов, занимаемых растворенными молекулами или частицами в растворе, приблизительно равна общему объему этого раствора.

*Примечание:* Смысл термина «домен» см. в примечании к 3.1.1.

#### 3.1.3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИМЕР – РАСТВОРИТЕЛЬ

Сумма эффектов всех межмолекулярных взаимодействий между молекулами полимера и растворителя в растворе, которые отражаются на энергиях смешения Гиббса и Гельмгольца.

#### 3.1.4. КАЧЕСТВО РАСТВОРИТЕЛЯ

##### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ КАЧЕСТВО РАСТВОРИТЕЛЯ

Количественная характеристика взаимодействия полимер – растворитель (см. 3.1.3). Раствор полимера в «более хорошем» растворителе характеризуется более высоким значением второго вириального коэффициента (см. 3.1.7), чем раствор того же полимера в более плохом растворителе.

#### 3.1.5. ТЭТА-СОСТОЯНИЕ

Состояние раствора полимера, при котором второй вириальный коэффициент (см. 3.1.7) равен нулю.

<sup>1</sup> Раствор при такой концентрации принято называть полуразбавленным раствором (прим. переводчика).

### *Примечания:*

1. В некотором смысле раствор полимера в тэта-состоянии напоминает идеальный раствор и тэта-состояние можно рассматривать как псевдо-идеальное состояние. Тем не менее раствор в тэта-состоянии нельзя приравнивать к идеальному раствору.

2. В литературе для тэта-состояния также используют запись  $\Theta$ -состояние.

3. Растворитель, в котором полимер находится в тэта-состоянии, часто называют тэта-растворителем.

4. Предполагается, что молярная масса полимера высока<sup>2</sup>

### **3.1.6. ТЭТА-ТЕМПЕРАТУРА**

Температура, при которой раствор находится в тэта-состоянии (см. 3.1.5).

#### *Примечание:*

В литературе для тэта-температуры также используют запись  $\Theta$ -температура.

### **3.1.7. ВИРИАЛЬНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ**

#### **ВИРИАЛЬНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА**

Рекомендуемый символ:  $A_i$ , где  $i=1, 2$  и т. д.

Коэффициенты в уравнении зависимости химического потенциала растворителя  $\mu_s$  от концентрации  $c$  растворенного вещества, т. е.

$$\mu_s - \mu_s^0 = -\pi V_s = -RTV_s(A_1c + A_2c^2 + A_3c^3 + \dots)$$

где  $\mu_s^0$  — химический потенциал чистого растворителя<sup>3</sup> при той же температуре и давлении,  $\pi$  — осмотическое давление и  $V_s$  — парциальный мольный объем растворителя.

Если растворитель состоит из более чем одного компонента, определение приложимо к любому из этих компонентов. Первый вириальный коэффициент есть обратная величина от среднечисленной молярной массы (см. 2.6), т. е.  $A_1 = 1/\bar{M}_n$ . Второй и далее вириальные коэффициенты  $A_2, A_3, \dots$  соответственно описывают взаимодействие полимер — растворитель (см. 3.1.3) и полимер — полимер.

#### *Примечание:*

Иногда в величину вириальных коэффициентов включают фактор  $RT$ .

### **3.1.8. ИСКЛЮЧЕННЫЙ ОБЪЕМ СЕГМЕНТА**

Объем, из которого сегмент макромолекулы в растворе эффективно исключает все другие сегменты, т. е. сегменты, принадлежащие как той же макромолекуле, так и другим макромолекулам.

#### *Примечание:*

Исключенный объем сегмента зависит от энергий Гиббса и Гельмгольца смешения растворителя и полимера, т. е. от термодинамического качества растворителя (см. 3.1.4) и не является мерой геометрического объема, занимаемого самим сегментом.

### **3.1.9. ИСКЛЮЧЕННЫЙ ОБЪЕМ МАКРОМОЛЕКУЛЫ**

Объем, из которого макромолекула в разбавленном растворе<sup>4</sup> эффективно исключает все остальные макромолекулы.

#### *Примечание:*

Исключенный объем макромолекулы зависит от энергий Гиббса и Гельмгольца смешения растворителя и полимера, т. е. от термодинамиче-

<sup>2</sup> Строго говоря, бесконечна (прим. переводчика).

<sup>3</sup> В общем случае — чистого растворителя в гипотетическом состоянии, поскольку в некоторых случаях (например, для нерастворимых растворов веществ, сильно взаимодействующих с растворителем)  $\mu_s^0$  не равно химическому потенциалу чистого растворителя (прим. переводчика).

<sup>4</sup> Строго говоря, при концентрации полимера, стремящейся к нулю (прим. переводчика).

ского качества растворится (см. 3.1.4), и не является мерой геометрического объема, занимаемого самой макромолекулой.

### 3.1.10. ПАРАМЕТР НАБУХАНИЯ

Рекомендуемые символы:  $\alpha_r$ ,  $\alpha_s$ ,  $\alpha_n$

Отношение характеристики размера макромолекулы в данном растворителе при данной температуре к той же характеристике в тэта-состоянии (см. 3.1.5) при той же температуре. Наиболее часто используются следующие параметры набухания: среднеквадратичное расстояние между концами цепи (см. 1.12)  $\alpha_r = (\langle r^2 \rangle / \langle r^2 \rangle_0)^{1/2}$ , радиус вращения (см. 1.9)  $\alpha_s = (\langle s^2 \rangle / \langle s^2 \rangle_0)^{1/2}$ , вязкостный параметр набухания  $\alpha_n = ([\eta]^2 / [\eta]_0^2)^{1/2}$ , где  $[\eta]$  и  $[\eta]_0$  – соответственно характеристические вязкости (см. 3.2.21) в данном растворителе и в тэта-состоянии при одинаковой температуре.

*Примечание:*

Параметры набухания, определенные через разные характеристики размеров макромолекулы, не обязательно одинаковы, равно как и не обязательно одинаковы при разных относительных молекулярных массах.

### 3.1.11. ФЛОРИ – ХАГГИНСА ТЕОРИЯ

Термодинамическая теория полимерных растворов, сформулированная независимо Флори и Хаггинсом, в которой термодинамические функции раствора выводятся из простой концепции о комбинаторной энтропии смешения и параметра  $\chi$  (см. 3.1.12), имеющего смысл приведенной энергии Гиббса.

### 3.1.12. ПАРАМЕТР $\chi$

Рекомендуемый символ:  $\chi$

Численный параметр, используемый в теории Флори – Хаггинса (см. 3.1.11) который учитывает главным образом вклад некомбинаторной энтропии смешения и энталпии смешения.

### 3.1.13. ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНАЯ СОРБЦИЯ

#### СЕЛЕКТИВНАЯ СОРБЦИЯ

Явление, связанное с равновесием в полимерных растворах в мультикомпонентных растворителях и в полимерных сетках (см. 1.26), набухших в мультикомпонентных растворителях, и приводящее к различию состава растворителя в полимерсодержащей области и в чистом растворителе, находящемся в термодинамическом равновесии с этой областью.

### 3.1.14. СЕЛЕКТИВНЫЙ РАСТОВРИТЕЛЬ

Среда, являющаяся растворителем по меньшей мере для одного компонента из смеси полимеров, или по меньшей мере одного блока в блок или привитом полимере, но являющаяся не растворителем для остального (остальных) компонента (компонентов) или блока (блоков).

### 3.1.15. СОРАСТОВРИМОСТЬ

Расторимость полимера в растворителе, состоящем из более чем одного компонента, каждый из которых не является растворителем для этого полимера.

### 3.1.16. ПАРАМЕТР РАСТОВРИМОСТИ (ПОЛИМЕРА)

Рекомендуемый символ:  $\delta$

Характеристика полимера, используемая для предсказания растворимости данного полимера в данном растворителе.

*Примечания:*

1. Для вещества с низким молекулярным весом величину параметра растворимости часто рассчитывают, используя величину энталпии испарения; для полимера за ее величину обычно принимают величину параметра

метра растворимости растворителя, дающего раствор с максимальной характеристической вязкостью (см. 3.2.21) или максимальную степень набухания сетки (см. 1.26) данного полимера.

2. Параметр растворимости обычно выражается в единицах  $(\text{кал}/\text{см}^3)^{1/2}$  или, предпочтительнее, в  $(\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}$ . Единицы всегда следует указывать;  $1 (\text{кал}/\text{см}^3)^{1/2} \approx 2,05 (\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}$ .

### 3.1.17. ИЗОПИКНИЧЕСКИЙ

Прилагательное, присваиваемое компонентам мультикомпонентной системы с одинаковыми удельными объемами.

## 3.2. ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

### 3.2.1. КОЭФФИЦИЕНТ ТРЕНИЯ

Рекомендуемый символ:  $f$

Тензор, связывающий силу трения  $F$ , препятствующую движению частицы в вязкой жидкости, и скорость  $u$  этой частицы относительно жидкости.

*Примечание:*

В случае изолированных сферических частиц в вязкой изотропной жидкости  $f$  постоянно и  $F = fu$

### 3.2.2. ГИДРОДИНАМИЧЕСКИ-ЭКВИВАЛЕНТНАЯ СФЕРА

Гипотетическая сфера, непроницаемая для окружающей среды, обнаруживающая в гидродинамическом поле такой же эффект трения, как реальная молекула полимера.

*Примечание:*

Размер гидродинамически-эквивалентной сферы может быть различным для разных типов движения макромолекулы, например для диффузии или вязкого течения.

### 3.2.3. ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЙ ОБЪЕМ

Объем гидродинамически эквивалентной сферы (см. 3.2.2).

### 3.2.4. МОДЕЛЬ ЖЕСТКОСОЧЛЕНЕННЫХ БУСИН

Модель, имитирующая гидродинамические свойства цепной макромолекулы, состоящей из последовательности бусин, каждая из которых оказывает гидродинамическое сопротивление потоку окружающей среды и соединена с соседними бусинами жесткими стержнями, которые такого сопротивления не оказывают. Взаимная ориентация стержней случайна.

### 3.2.5. МОДЕЛЬ ЭЛАСТИЧНОСОЧЛЕНЕННЫХ БУСИН

Модель, имитирующая гидродинамические свойства цепной макромолекулы, состоящей из бусин, каждая из которых оказывает гидродинамическое сопротивление потоку окружающей среды и соединена с соседними бусинами пружинами, которые такого сопротивления не оказывают, но ответственны за эластические и деформационные свойства цепи. Взаимная ориентация пружин случайна.

### 3.2.6. СВОБОДНОПРОТЕКАЕМЫЙ

Прилагательное, описывающее цепную макромолекулу, сегменты которой характеризуются настолько малыми эффектами трения в процессе движения в среде, что на гидродинамическое поле в окрестности данного сегмента не оказывает влияние присутствие других сегментов. Таким образом, растворитель может протекать сквозь домен, занятый свободно-протекаемой макромолекулой, фактически без возмущений.

### **3.2.7. НЕПРОТЕКАЕМЫЙ**

Прилагательное, описывающее цепную макромолекулу, которая ведет себя в гидродинамическом поле так, будто растворитель, находящийся внутри домена, занятого макромолекулой, фактически иммобилизован относительно макромолекулы.

### **3.2.8. ЧАСТИЧНО ПРОТЕКАЕМЫЙ**

Прилагательное, описывающее цепную макромолекулу, которая ведет себя в гидродинамическом поле так, будто растворитель, находящийся внутри домена, занятого макромолекулой, прогрессивно более иммобилизован в направлении от края к центру домена.

#### *Примечание:*

Свободнопротекаемая (см. 3.2.6) макромолекула и непротекаемая (см. 3.2.7) макромолекула есть два предельных случая концепции частично протекаемой макромолекулы.

### **3.2.9. ДВУЛУЧПРЕЛОМЛЕНИЕ В ПОТОКЕ**

Двулучпреломление, индуцированное потоком в жидкостях, растворах и дисперсиях оптически анизотропных, анизодиаметрических или деформируемых молекул или частиц благодаря неслучайной ориентации молекул или частиц.

### **3.2.10. ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ДИФФУЗИЯ**

Процесс, благодаря которому поддерживается или восстанавливается равновесное статистическое распределение общей ориентации молекул или частиц.

#### *Примечание:*

Вращательную диффузию можно сравнить с поступательной (трансляционной) диффузией, благодаря которой поддерживается или восстанавливается равновесное статистическое распределение частиц в пространстве.

### **3.2.11. КОЭФФИЦИЕНТ СЕДИМЕНТАЦИИ**

#### *Рекомендуемый символ: $s$*

Параметр, характеризующий движение частицы в гравитационном поле центрифуги и определяемый как скорость движения  $u$ , отнесенная к ускорению силы тяжести в этом поле, т. е.  $s=u/(r\cdot\omega^2)$ , где  $\omega$  — угловая скорость,  $r$  — расстояние от центра вращения.

#### *Примечание:*

Используется единица Сведберг, равная  $10^{-13}$  с; однако эта единица не относится к системе СИ.

### **3.2.12. СЕДИМЕНТАЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ**

Равновесие, устанавливающееся в гравитационном поле центрифуги, когда отсутствует поток любого компонента через любую плоскость, перпендикулярную направлению центробежной силы.

### **3.2.13. РАВНОВЕСНАЯ СЕДИМЕНТАЦИЯ (МЕТОД)**

Метод, с помощью которого при седиментационном равновесии (см. 3.2.12) измеряется распределение концентрации растворенного или диспергированного компонента в разбавленном растворе или дисперсии, а результаты интерпретируются в терминах молярных масс, либо их распределения, либо того и другого вместе.

### **3.2.14. МЕТОД СКОРОСТИ СЕДИМЕНТАЦИИ**

Метод, с помощью которого измеряется скорость движения растворенного вещества (или веществ) либо диспергированных частиц, а результаты выражаются в терминах его (или их) седиментационного коэффициента (седиментационных коэффициентов) (см. 3.2.11).

### **3.2.15. МЕТОД АРЧИБАЛЬДА**

Седиментационный метод, базирующийся на том, что на мениске и на дне ячейки центрифуги всегда отсутствует поток растворенного вещества через поверхность, перпендикулярную радиальному направлению, и соотношения, характеризующие седиментационное равновесие (см. 3.2.12), всегда справедливы, даже если состояние системы в целом находится далеко от равновесия.

*Примечание:*

Использовать термин «приближение к седиментационному равновесию» в применении к методу Арчибальда не следует, так как он (термин) имеет более общий смысл.

### **3.2.16. СЕДИМЕНТАЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ В ГРАДИЕНТЕ ПЛОТНОСТИ**

Техника равновесной седиментации (см. 3.2.13), реализуемая в мультикомпонентном растворителе, образующем градиент плотности в центрифужном поле.

### **3.2.17. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ВЯЗКОСТЬ**

Рекомендуемый символ:  $\eta_r$ .

Отношение вязкости раствора  $\eta$  к вязкости растворителя  $\eta_s$ , т. е.  $\eta_r = \eta/\eta_s$ .

### **3.2.18. ИНКРЕМЕНТ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ВЯЗКОСТИ**

Рекомендуемый символ:  $\eta_i$ .

Отношение разности вязкостей раствора и растворителя к вязкости растворителя, т. е.  $\eta_i = (\eta - \eta_s)/\eta_s$ . Объяснение символов см. «Относительная вязкость», 3.2.17.

*Примечание:*

Использовать термин «удельная вязкость» не рекомендуется, поскольку инкремент относительной вязкости не имеет атрибутов удельных величин.

### **3.2.19. ПРИВЕДЕННАЯ ВЯЗКОСТЬ**

#### **ЧИСЛО ВЯЗКОСТИ**

Отношение инкремента относительной вязкости (см. 3.2.18) к массовой концентрации полимера  $c$ , т. е.  $\eta_i/c$

*Примечания:*

1. Единицы должны быть указаны; рекомендуемая единица  $\text{см}^3/\text{г}$ .
2. Эта величина и величины, определяемые в 3.2.20 и 3.2.21, не являются ни вязкостями, ни числами в чистом виде.

Эти термины нужно рассматривать как традиционные названия. Любая их замена на согласующуюся с логикой терминологию привела бы к нежелательной путанице в полимерной литературе.

### **3.2.20. ЛОГАРИФМИЧЕСКАЯ ВЯЗКОСТЬ**

#### **ЛОГАРИФМИЧЕСКОЕ ЧИСЛО ВЯЗКОСТИ**

Рекомендуемые символы:  $\eta_{lnh}$ ,  $\eta_{ln}$  соответственно

Отношение натурального логарифма относительной вязкости (см. 3.2.17) к массовой концентрации полимера  $c$ , т. е.  $\eta_{lnh} = \eta_{ln} = (\ln \eta_r)/c$

*Примечание:*

См. примечания к «Приведенной вязкости», 3.2.19.

### 3.2.21. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКАЯ ВЯЗКОСТЬ

#### ПРЕДЕЛЬНОЕ ЧИСЛО ВЯЗКОСТИ

Рекомендуемый символ:  $[\eta]$

Предельное значение приведенной вязкости (см. 3.2.19) или логарифмической вязкости (см. 3.2.20) при бесконечном разбавлении полимера, т. е.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_i/c) = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{inh}$$

*Примечание:*

1. В литературе эта величина иногда называется индексом Штаудингера.
2. См. примечания к «Приведенной вязкости», 3.2.19.

#### 3.2.22. УРАВНЕНИЕ ХАГГИНСА

Уравнение, описывающее зависимость приведенной вязкости (см. 3.2.19),  $\eta_i/c$ , от массовой концентрации полимера,  $c$ , для разбавленных полимерных растворов (см. 3.1.1):

$$\eta_i/c = [\eta] + k_h [\eta]^2 c,$$

где  $k_h$  — коэффициент Хаггинса (см. 3.2.23), а  $[\eta]$  — характеристическая вязкость (см. 3.2.21).

#### 3.2.23. КОЭФФИЦИЕНТ ХАГГИНСА

Рекомендуемый символ:  $k_h$

Параметр в уравнении Хаггинса (см. 3.2.22).

#### 3.2.24. ФУНКЦИЯ ВЯЗКОСТИ

Рекомендуемый символ:  $\Phi$

Коэффициент в соотношении, связывающем характеристическую вязкость (см. 3.2.21), радиус вращения (см. 1.9) и молярную массу (см. 1.2) цепной макромолекулы согласно уравнению

$$[\eta] = \Phi 6^{3/2} \langle s^2 \rangle^{1/2} / M$$

*Примечание:*

Функцию вязкости часто называют константой Флори.

#### 3.2.25. УРАВНЕНИЕ МАРКА — ХАУВИНКА

Уравнение, описывающее зависимость характеристической вязкости (см. 3.2.21) полимера от его относительной молекулярной массы (молекулярного веса) (см. 1.1) и имеющее форму

$$[\eta] = K \cdot M_r^a,$$

где  $K$  и  $a$  константы, величины которых зависят от природы полимера и растворителя, а также температуры;  $M_r$  — обычно одна из средних относительных молекулярных масс (см. 2.5).

*Примечания:*

1. Рекомендуется использовать это уравнение с относительной молекулярной массой (молекулярным весом), а не с молекулярной массой (которая имеет размерность массы, отнесенной к количеству вещества), так как в последнем случае константа  $K$  принимает неудобные и переменные размерности из-за дробных и непостоянных значений экспоненты  $a$ .

2. Значительный вклад внесли также Кун и Сакурода, и их фамилии также иногда включают в название уравнения, например, уравнение Куна — Марка — Хаувинка — Сакурода.

#### 3.3. КОГЕРЕНТНОЕ УПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ

Радиационный луч, проходящий через среду, может ослабляться и частично рассеиваться. Приведенные ниже определения относятся к случаям, когда ослабление исходного луча происходит только благодаря рассея-

нию, причем энергия рассеянных квантов такая же, как у квантов исходного луча (эластическое рассеяние), и сохраняются фазовые отношения между независимыми рассеивателями (когерентное рассеяние). В этом документе рассматриваются рассеяние света (LS), малоугловое рассеяние рентгеновских лучей (SAXS) и малоугловое рассеяние нейtronов (SANS). При рассеянии света рассматривают поляризацию света; здесь рассматривается только плоскополяризованный свет, который называется вертикально поляризованным  $v$ , если электрический вектор луча перпендикулярен плоскости, включающей источник, образец и детектор, и горизонтально поляризованным  $h$ , если электрический вектор лежит в этой плоскости. Неполяризованный свет рассматривается как смесь одинаковых частей  $v$  и  $h$  света.

### 3.3.1. МАЛАЯ ЧАСТИЦА

Частица, размеры которой много меньше длины волны излучения в данной среде. На практике все размеры частицы, рассматриваемой как малая частица, должны быть меньше чем примерно одна двадцатая длины волны используемого излучения.

### 3.3.2. БОЛЬШАЯ ЧАСТИЦА

Частица, размеры которой соизмеримы с длиной волны излучения в данной среде или больше. На практике наибольший размер частицы должен превышать одну двадцатую длины используемого излучения.

### 3.3.3. УГОЛ РАССЕЯНИЯ

#### УГОЛ НАБЛЮДЕНИЯ

Рекомендуемый символ:  $\theta$

Угол между направлением исходного луча и прямой линией, соединяющей точку рассеяния с детектором.

### 3.3.4. ВЕКТОР РАССЕЯНИЯ

Векторная разность между векторами распространения волн исходного и рассеянного лучей, причем оба вектора длиной  $2\pi/\lambda$ , где  $\lambda$  – длина волны рассеянного излучения в данной среде.

### 3.3.5. ДЛИНА ВЕКТОРА РАССЕЯНИЯ

Рекомендуемый символ:  $q$

Длина вектора рассеяния (см. 3.3.4)  $q = (4\pi/\lambda) \cdot \sin(\theta/2)$ , где  $\lambda$  – длина волны рассеянного излучения в данной среде,  $\theta$  – угол рассеяния (см. 3.3.3).

### 3.3.6. ИНКРЕМЕНТ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Рекомендуемый символ:  $dn/dC$

Изменение показателя преломления раствора  $n$  с концентрацией  $C$ .

*Примечания:*

1. Концентрация растворенного вещества чаще всего выражается в единицах массовой концентрации, моляльности или объемной доли. Если она выражается в единицах массовой концентрации или моляльности, соответствующие инкременты показателя преломления называют **удельным** или **моляльным инкрементом показателя преломления** соответственно.

2. Вместо полного названия можно пользоваться сокращенным **инкрементом преломления**.

### 3.3.7. ОТНОШЕНИЕ РЭЛЕЯ

Рекомендуемый символ:  $R(\theta)$ ,  $R_\theta$

Величина, используемая для характеристики интенсивности рассеянного излучения под углом рассеяния  $\theta$  (см. 3.3.3), определяемая как  $R(\theta) = i_\theta r^2 / (I \cdot f \cdot V)$ , где  $I$  – исходная интенсивность;  $i_\theta$  – общая интенсив-

ность рассеянного излучения, наблюдаемого под углом  $\theta$  и на расстоянии  $r$  от точки рассеяния;

$V$  — рассеивающий объем. Фактор  $f$  учитывает явление поляризации. Он зависит от типа используемого излучения:

(i) для рассеяния света, зависит от поляризации исходного луча:  $f=1$  для вертикально поляризованного света,  $f=\cos^2 \theta$  для горизонтально поляризованного света,  $f=(1+\cos^2 \theta)/2$  для неполяризованного света;

(ii) для малоуглового рассеяния нейtronов  $f=1$ ;

(iii) для малоуглового рассеяния рентгеновских лучей  $f \approx 1$ , если  $\theta <$  приблизительно  $5^\circ$ .

*Примечания:*

1. Размерность  $R(\theta)$ : (длина) $^{-1}$ , обычно используют см $^{-1}$ .

2. При малоугловом рассеянии нейtronов вместо  $R(\theta)$  часто используют термин **сечение взаимодействия**, эти две величины идентичны.

### 3.3.8. ИЗБЫТОЧНОЕ ОТНОШЕНИЕ РЭЛЕЯ

Разность между отношениями Рэлея (см. 3.3.7) для разбавленного раствора и чистого растворителя.

*Примечание:*

Если интенсивность рассеяния не выражена через отношение Рэлея, разность между интенсивностями рассеяния разбавленного раствора и чистого растворителя называется **избыточное рассеяние**.

### 3.3.9. МУТНОСТЬ

Рекомендуемый символ:  $\tau$

Каждущееся поглощение исходного излучения, связанное с рассеянием.

*Примечание:*

Для малых частиц (см. 3.3.1) существует прямая пропорциональность между мутностью и отношением Рэлея (см. 3.3.7).

### 3.3.10. ФУНКЦИЯ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ИНТЕРФЕРЕНЦИИ

Рекомендуемые символы:  $P(\theta)$ ,  $P_\theta$

Отношение интенсивности излучения рассеянного под углом наблюдения  $\theta$  (см. 3.3.3) к интенсивности излучения, рассеянного под нулевым углом, т. е.  $P(\theta)=R(\theta)/R(0)$

### 3.3.11. ГРАФИК ЗИММА

Графическое представление данных о рассеянии от крупных частиц (см. 3.3.2) в соответствии с уравнением

$$\frac{Kc}{\Delta R(\theta)} = \frac{1}{\bar{M}_w P(\theta)} + 2A_2 c + \dots$$

и используемое для прямого расчета среднемассовой молярной массы (см. 2.7)  $\bar{M}_w$ , второго вириального коэффициента химического потенциала (см. 3.1.7)  $A_2$  и (обычно)  $z$  — среднего радиуса вращения (см. 1.9)  $\langle s^2 \rangle_z^{1/2}$ .  $c$  — массовая концентрация растворенного вещества,  $\Delta R(\theta)$  — избыточное отношение Рэлея (см. 3.3.8),  $P(\theta)$  — функция рассеяния частиц (см. 3.3.10) которая учитывает (обычно)  $z$  — средний радиус вращения.  $K$  зависит от растворенного вещества, температуры и типа использованного излучения.

*Примечание:*

Используют несколько модификаций графика Зимма; чаще всего используют избыточное рассеяние (см. 3.3.8) вместо избыточного отношения Рэлея.

### **3.3.12. ГРАФИК ГИННЕРА**

Графическое представление данных о рассеянии от больших частиц (см. 3.3.2) полученных под разными углами, но при одной и той же концентрации; графики строятся как зависимости  $\log\Delta R(\theta)$  или  $\log P(\theta)$  от  $\sin^2(\theta/2)$  или  $q^2$ , и (обычно) используются для расчета радиуса вращения (см. 1.9).  $\Delta R(\theta)$  – избыточное отношение Рэлея (см. 3.3.8),  $P(\theta)$  – функция рассеяния частиц (см. 3.3.10),  $\theta$  – угол рассеяния (см. 3.3.3) и  $q$  – длина вектора рассеяния (см. 3.3.5).

### **3.3.13. ГРАФИК КРАТКИ**

Графическое представление данных о рассеянии от больших частиц, полученных при разных углах, но при одной и той же концентрации, построенный как зависимость  $\sin^2(\theta/2) \cdot \Delta R(\theta)$  от  $\sin^2(\theta/2)$ , или зависимость  $q^2 \Delta R(\theta)$  от  $q$ , и используемые для определения формы макромолекулярного клубка. Объяснение символов см. в «График Гиннера», 3.3.12.

### **3.3.14. ДИССИММЕТРИЯ РАССЕЯНИЯ**

Рекомендуемый символ:  $z(\theta_1, \theta_2)$

Соотношение двух отношений Рэлея (см. 3.3.7) для различных углов наблюдения (см. 3.3.3), т. е.  $z(\theta_1, \theta_2) = R(\theta_1)/R(\theta_2)$ ,  $\theta_1 < \theta_2$

*Примечание:*

Углы могут быть определенными; для светорассеяния принято использовать условие  $\theta_2 = 180^\circ - \theta_1$ , причем чаще всего  $\theta_1 = 45^\circ$ ,  $\theta_2 = 135^\circ$ .

### **3.3.15. ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ РАССЕЯННОГО СВЕТА**

Явление, возникающее в первую очередь благодаря анизотропии и поляризуемости рассеивающей среды, и выражющееся в том, что электрические векторы исходного и рассеянного лучей не кoplanарны; следовательно, при рассеянии вертикально (горизонтально) поляризованного исходного луча образуется горизонтальная (вертикальная) компонента.

### **3.3.16. ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ**

Процесс, в котором осадитель добавляют малыми порциями к очень разбавленному раствору полимера и измеряют интенсивность рассеянного света или мутность (см. 3.3.9), возникшие вследствие образования частиц высокодисперсной обогащенной полимером фазы (см. 3.4.3), как функцию количества добавленного осадителя.

### **3.3.17. ИЗОРЭФРАКТИВНЫЙ**

Прилагательное, характеризующее компоненты мультикомпонентной системы, имеющие относительно друг друга нулевые инкременты показателя преломления.

### **3.3.18. РАССЕЯНИЕ МИ**

Рассеяние света частицами, размер которых больше, чем примерно половина длины волны падающего света.

*Примечание:*

Для гомогенных сфер это явление описывается количественно теорией, разработанной Ми.

## **3.4. РАЗДЕЛЕНИЕ**

### **3.4.1. ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ**

Процесс, посредством которого макромолекулярные вещества, отличающиеся какой-либо характеристикой (химическим составом, относительной молекулярной массой (см. 1.1), степенью разветвленности, стереорегулярностью и т. д.) отделяются друг от друга.

### **3.4.2. ФАЗА, ОБЕДНЕННАЯ ПОЛИМЕРОМ**

#### **РАЗБАВЛЕННАЯ ФАЗА**

Та из фаз двухфазной равновесной системы, состоящей из полимера и низкомолекулярного вещества, в которой концентрация полимера ниже.

*Примечание:*

Термином «золь-фаза» пользоваться не рекомендуется.

### **3.4.3. ФАЗА, ОБОГАЩЕННАЯ ПОЛИМЕРОМ**

#### **КОНЦЕНТРИРОВАННАЯ ФАЗА**

Та из фаз двухфазной равновесной системы, состоящей из полимера и низкомолекулярного вещества, в которой концентрация полимера выше.

*Примечание:*

Термином «гель-фаза» пользоваться не рекомендуется.

### **3.4.4. ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ОСАЖДЕНИЕМ**

Процесс, в котором полимерный материал, состоящий из макромолекул, которые отличаются друг от друга какими-либо характеристиками, влияющими на их растворимость, выделяется из раствора в виде фракций путем последовательного уменьшения растворяющей способности растворителя, что сопровождается каждый раз образованием двухфазной системы, в которой наименее растворимый компонент концентрируется в фазе, обогащенной полимером (см. 3.4.3).

### **3.4.5. ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИЕЙ**

Процесс, в котором полимерный материал, состоящий из макромолекул, которые отличаются друг от друга какими-либо характеристиками, влияющими на их растворимость, выделяются из фазы, обогащенной полимером (см. 3.4.3) в виде фракций путем последовательного увеличения растворяющей способности растворителя, что сопровождается повторяющимся образованием двухфазной системы, в которой наиболее растворимый компонент концентрируется в фазе, обедненной полимером (см. 3.4.2).

### **3.4.6. ЭКСКЛЮЗИОННАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ**

Рекомендуемое сокращение: ЭЖХ (SEC)

#### **ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ**

Рекомендуемое сокращение: ГПХ (GPC)

Техника разделения, в которой разделение молекул или частиц главным образом в соответствии с их гидродинамическим объемом, происходит в пористом неадсорбирующем материале с порами приблизительно такого же размера, как эффективные размеры растворенных молекул, которые подлежат разделению.

*Примечание:*

Термин «гель-проникающая хроматография» следует использовать только в том случае, если пористый не адсорбирующий материал представляет собой гель. Использование термина «эксклюзионная хроматография» предпочтительнее.

### **3.4.7. ПРЕДЕЛ ВЫТЕСНЕНИЯ ПО МОЛЯРНОЙ МАССЕ**

#### **ПРЕДЕЛ ВЫТЕСНЕНИЯ ПО МОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЕСУ**

Максимальная величина молярной массы (см. 1.2) или молекулярного веса (см. 1.1) молекул или частиц в определенной системе полимер — растворитель, при которых эти молекулы или частицы могут входить в поры пористого не адсорбирующего материала, используемого в эксклюзионной хроматографии (см. 3.4.6).

**Примечание:**

Для частиц или молекул, молярная масса или молекулярный вес которых выше предела вытеснения, эффект разделения в эксклюзионной хроматографии пропадает.

**3.4.8. ЭЛЮЦИОННЫЙ ОБЪЕМ**

Объем растворителя, прошедший через хроматографическую колонку в эксклюзионной хроматографии (см. 3.4.6), считая от момента инжекции образца до момента регистрации на детекторе определенного сигнала.

**3.4.9. УДЕРЖИВАЕМЫЙ ОБЪЕМ**

Элюционный объем (см. 3.4.8) при максимальной концентрации элюционного пика.

**3.4.10. УНИВЕРСАЛЬНАЯ КАЛИБРОВКА**

Калибровка установки для эксклюзионной хроматографии (см. 3.4.6), базирующаяся на обнаружении факта, что удерживаемый объем (см. 3.4.9) образцов, состоящих из молекул или частиц, является однозначной функцией соответствующего параметра, характеризующего размеры этих молекул или частиц, независимо от их химической природы и структуры.

**Примечание:**

В качестве параметра, характеризующего размеры, широко используется произведение характеристической вязкости (см. 3.2.21) и молярной массы (см. 1.2):

**3.4.11. ФУНКЦИЯ УШИРЕНИЯ**

Нормализованный сигнал в виде функции элюционного объема (см. 3.4.8), полученный на выходе из хроматографической колонки в эксклюзионной хроматографии (см. 3.4.6), при условии мгновенной инжекции однородного образца.

**3.4.12. ЧИСЛО ТАРЕЛОК**

Рекомендуемый символ:  $N$

Характеристика эффективности хроматографической колонки в эксклюзионной хроматографии (см. 3.4.6) в терминах уширения полосы, определяемая как  $N = (V_R/\sigma_v)$ , где  $V_R$  — удерживаемый объем (см. 3.4.9) индивидуального низкомолекулярного вещества, а  $\sigma_v$  — половина ширины соответствующего элюционного пика при 60,7% его высоты.

**3.4.13. ВЫСОТА ТАРЕЛКИ**

Рекомендуемый символ:  $H$

Длина части хроматографической колонки в эксклюзионной хроматографии (см. 3.4.6) соответствующая одной тарелке, т. е. длина колонки  $L$ , деленная на число тарелок, ее характеризующих (см. 3.4.12),  $N$ , т. е.  $H = L/N$ .