

УДК 541.64 : 543.51

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ ВТОРИЧНО-ЭМИССИОННОЙ  
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВЗАЙМНОЙ ОРИЕНТАЦИИ  
МОНОМЕРНЫХ ЗВЕНЬЕВ В МАКРОМОЛЕКУЛАХ  
ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИМЕРОВ**

**Танцырев Г. Д., Поволоцкая М. И., Клейменов Н. А.**

Разработан метод расчета относительных интенсивностей масс-спектральных линий для ионов типа  $\text{CX}_3^+$  для фторсодержащих сополимеров со статистическим распределением мономерных звеньев. Показано, что в сополимере тетрафторэтилена и винилиденфторида в блоках винилиденфторида реализуется структура, аналогичная структуре его гомополимера. Показано, что при сополимеризации трифторметилена и винилиденфторида присоединение мономеров разного типа друг к другу преимущественно происходит с образованием промежуточных звеньев  $\sim\text{CH}_2-\text{CFCl}\sim$  и  $\sim\text{CF}_2-\text{CF}_2\sim$ .

Ранее [1] нами было показано, что метод вторично-эмиссионной масс-спектрометрии может быть применен для определения микроструктуры молекул некоторых фторполимеров. Этот метод основан на анализе относительных интенсивностей ионов  $\text{CX}_3^+$ , где C — углерод, а X, в зависимости от типа полимера, — атомы F, Cl или H, образующиеся при бомбардировке полимерных молекул атомами аргона. Был установлен механизм образования ионов такого типа и разработан метод расчета относительных выходов ионов  $\text{CX}_3^+$  для любой из возможных микроструктур политрифторметилена (Ф-3), поливинилиденфторида (Ф-2) и сополимера тетрафторэтилена и этилена состава 1 : 1.

Во всех случаях наши выводы о структурах макромолекул исследованных полимеров, основанные на совпадении рассчитанных на основании предложенного механизма и измеренных интенсивностей масс-спектральных линий, совпали с литературными данными, полученными с применением принципиально иных методов исследования. Правильность предложенного механизма образования вторичных ионов типа  $\text{CX}_3^+$  подтверждается также и тем, что расчеты, основанные на других механизмах, разумных с точки зрения физики взаимодействия тяжелых частиц с твердым телом, не дают согласующихся с экспериментом результатов.

В настоящей работе метод вторично-эмиссионной масс-спектрометрии был использован для выяснения порядка расположения мономерных звеньев в блоках винилиденфторида в сополимере тетрафторэтилена и винилиденфторида и способа соединения мономеров трифторметилена и винилиденфторида в макромолекулах их сополимера.

Запись масс-спектров производили на установке и по методике, описанной нами ранее [2].

Для проведения исследования был синтезирован сополимер тетрафторэтилена и винилиденфторида. Условия синтеза были подобраны таким образом, что при мольных концентрациях тетрафторэтилена и винилиденфторида в зоне реакции, равных  $k_A=0,18$  и  $k_B=0,82$ , соответственно, получался сополимер, в котором концентрации тетрафторэтилена и винилиден-

Фторида, определенные элементным анализом, равнялись:  $c_A=0,32$  и  $c_B=0,68$ . Для этой пары мономеров известны отношения констант скоростей сополимеризации [3], значения которых равны  $r_A=0,28$  и  $r_B=0,32$ . Здесь индекс А относится к тетрафторэтилену, В — к винилиденфториду.

Зная константы сополимеризации и концентрации мономеров в зоне реакции, можно рассчитать [4] распределение мономерных звеньев каждого типа по блокам в молекуле сополимера. Функция распределения для звеньев тетрафторэтилена имеет следующий вид [4]:

$$\delta_{Am} = \frac{m \left[ r_A \frac{k_A}{k_B} \right]^{m-1}}{\left[ 1 + r_A \frac{k_A}{k_B} \right]^{m+1}} \quad (1)$$

Здесь  $\delta_{Am}$  — для мономерных звеньев тетрафторэтилена, сгруппированных в блоки по  $m$  звеньев.

В более компактном виде выражение (1) можно записать

$$\delta_{Am} = \frac{m \lambda_A^{m-1}}{(1 + \lambda_A)^{m+1}}, \quad (2)$$

где  $\lambda_A = r_A (k_A / k_B)$ .

Аналогичное выражение можно записать и для звеньев винилиденфторида.

Для винилиденфторида  $\lambda_B=1,46$  и для тетрафторэтилена  $\lambda_A=0,061$ . Распределение мономерных звеньев в молекулах исследуемого сополимера, рассчитанное по этим величинам, приведено ниже.

$m$	1	2	3	4	5
$\delta_{Bm}$	0,22	0,23	0,19	0,13	0,077
$\delta_{Am}$	0,85	0,13	—	—	—

Видно, что в молекуле сополимера звенья тетрафторэтилена в основном распределены по одному и по два, в то же время звенья винилиденфторида в основном расположены блоками.

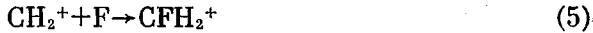
Данное распределение еще не дает полной информации о микроструктуре полимерной молекулы, так как в блоках винилиденфторида мономерные звенья в силу их несимметричности в принципе могут образовывать различные структуры, например, «голова к хвосту», «голова к голове» или смесь этих структур.

Известно [1, 5], что гомополимер винилиденфторида имеет смешанную структуру с преобладанием структуры типа «голова к хвосту». Можно полагать, что в блоках винилиденфторида, входящих в молекулу сополимера, остается та же структура. Однако окончательное решение этого вопроса требует экспериментальной проверки.

Как и ранее, при исследовании микроструктуры сополимера измеренные значения интенсивностей ионов  $\text{CF}_3^+$ ,  $\text{CF}_2\text{H}^+$  и  $\text{CFH}_2^+$  сопоставлялись с расчетной вероятностью выхода этих ионов для различных комбинаций ориентации мономерных звеньев в молекуле.

В отличие от ранее исследованных полимеров, у которых расположение мономерных звеньев строго упорядоченное (за исключением Ф-2), в исследуемом сополимере мономерные звенья сгруппированы в блоки разной длины. Поэтому в первую очередь необходимо было получить общие формулы для подсчета относительных выходов ионов типа  $\text{CX}_3^+$ . Приведем такие расчеты для ионов  $\text{CF}_3^+$ ,  $\text{CF}_2\text{H}^+$  и  $\text{CFH}_2^+$  для структуры, когда мономерные звенья винилиденфторида в блоке расположены по типу «голова к хвосту». Так же, как и в работе [1], будем считать, что образо-

вание ионов  $\text{CX}_3^+$  происходит в результате следующих процессов перегруппировки



Вероятность последнего процесса вдвое меньше, чем двух первых. Переход атомов происходит с одинаковой вероятностью из групп, находящихся как в  $\alpha$ -, так и в  $\beta$ -положении, и выход ионов каждого типа пропорционален числу возможных путей осуществления процессов (2) — (4).

Для того чтобы рассчитать относительный выход ионов  $\text{CF}_3^+$ ,  $\text{CF}_2\text{H}^+$  и  $\text{CFH}_2^+$ , который измеряется масс-спектрометром, необходимо вычислить выходы этих ионов из каждого типа структурных ячеек, имеющихся в молекуле, и затем просуммировать их.

Произведем такой расчет для структурных ячеек тетрафторэтилена. Для  $m=1$  (структурная ячейка  $-\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ )

$$(i_{A1})_{\text{CF}_3} = 5c_A \delta_{A1}$$

$$(i_{A1})_{\text{CF}_2\text{H}} = 3c_A \delta_{A1}$$

Здесь цифра определяет число возможных путей осуществления процесса, приводящего к образованию соответствующего иона,  $c_A$  — концентрация мономерных звеньев тетрафторэтилена в сополимере,  $\delta_{A1}$  — доля мономерных звеньев тетрафторэтилена, расположенных по одному. Для  $m=2$  (структурная ячейка



для первого звена

$$(i_{A2})_{\text{CF}_3} = 6c_A \frac{\delta_{A2}}{2}$$

$$(i_{A2})_{\text{CF}_2\text{H}} = 2c_A \frac{\delta_{A2}}{2}$$

для второго звена

$$(i_{A2})_{\text{CF}_3} = 7c_A \frac{\delta_{A2}}{2}$$

$$(i_{A2})_{\text{CF}_2\text{H}} = 1c_A \frac{\delta_{A2}}{2}$$

Для любой структурной ячейки с  $m > 2$



выход ионов может быть подсчитан следующим образом. Очевидно, что в каждой такой ячейке вклады первого и последнего звена  $m$  будут равны:

первое звено

$$(i_{Am})_{\text{CF}_3} = 6c_A \frac{\delta_{Am}}{m}$$

$$(i_{Am})_{\text{CF}_2\text{H}} = 2c_A \frac{\delta_{Am}}{m}$$

последнее звено

$$(i_{Am})_{\text{CF}_3} = 7c_A \frac{\delta_{Am}}{m}$$

$$(i_{Am})_{\text{CF}_2\text{H}} = 1c_A \frac{\delta_{Am}}{m}$$

а каждое звено, находящееся между ними, дает

$$(i_{Am})_{\text{CF}_3} = 8c_A \frac{\delta}{m}$$

Суммарный вклад всех структурных ячеек тетрафторэтилена, очевидно, будет равен

$$\begin{aligned}
 & \sum_{m=1}^{\infty} (i_{Am})_{CF_3} = \\
 & = c_A \left\{ 5\delta_{A1} + 6 \frac{\delta_{A2}}{2} + 7 \frac{\delta_{A2}}{2} + \sum_{m=3}^{\infty} \left[ 6 \frac{\delta_{Am}}{m} + 7 \frac{\delta_{Am}}{m} + 8 \frac{\delta_{Am}}{m} (m-2) \right] \right\} = \\
 & = c_A \left( 8 \sum_{m=1}^{\infty} \delta_{Am} - 3 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\delta_{Am}}{m} \right) \\
 \sum_{m=1}^{\infty} (i_{Am})_{CF_2H} & = c_A \left[ 3\delta_{A1} + 2 \frac{\delta_{A2}}{2} + \frac{\delta_{A2}}{2} + \sum_{m=3}^{\infty} \left( 2 \frac{\delta_{Am}}{m} + \frac{\delta_{Am}}{m} \right) \right] = \\
 & = c_A \sum_{m=1}^{\infty} 3 \frac{\delta_{Am}}{m} \\
 \text{Так как } \sum_{m=1}^{\infty} \delta_{Am} & = 1 \text{ и } \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\delta_{Am}}{m} = \frac{1}{1+\lambda_A}, \text{ то} \\
 \sum_{m=1}^{\infty} (i_{Am})_{CF_3} & = c_A \left( 8 - \frac{3}{1+\lambda_A} \right) \\
 \sum_{m=1}^{\infty} (i_{Am})_{CF_2H} & = c_A \frac{3}{1+\lambda_A}
 \end{aligned}$$

Аналогичным образом проводятся расчеты вкладов от структурных групп фторвенилидена

$$\begin{aligned}
 \sum_{m=1}^{\infty} (i_{Bm})_{CF_3} & = c_B \left( 2 + \frac{1}{1+\lambda_B} \right) \\
 \sum_{m=1}^{\infty} (i_{Bm})_{CF_2H} & = c_B \left( 2 - \frac{1}{1+\lambda_B} \right) \\
 \sum_{m=1}^{\infty} (i_{Bm})_{CFH_2} & = 0,5c_B \left( 2 + \frac{2}{1+\lambda_B} \right)^*
 \end{aligned}$$

Суммарный выход ионов для сополимера будет равен

$$\begin{aligned}
 I_{CF_3} & = c_A \left( 8 - \frac{3}{1+\lambda_A} \right) + c_B \left( 2 + \frac{1}{1+\lambda_B} \right) \\
 I_{CF_2H} & = c_A \frac{3}{1+\lambda_A} + c_B \left( 2 - \frac{1}{1+\lambda_B} \right) \quad I_{CFH_2} = c_B \left( 1 + \frac{1}{1+\lambda_B} \right) \quad (6)
 \end{aligned}$$

Для исследуемого образца  $c_A=0,32$ ,  $c_B=0,68$ ;  $\lambda_A=0,061$ ,  $\lambda_B=1,46$ . Значения интенсивностей линий, рассчитанных по формулам (6) и пронормированных по сумме, приведены в таблице.

\* Коэффициент 0,5 учитывает меньшую вероятность образования ионов  $CFH_2^+$ .

### Измеренные и расчетные значения выходов ионов $\text{CF}_3^+$ , $\text{CF}_2\text{H}^+$ и $\text{CFH}_2^+$

Выход ионов	Измеренные значения	Расчетные значения для различных структур блоков фторвинилидена	
		«голова к хвосту»	«голова к голове»
$I_{\text{CF}_3}$	$50,9 \pm 0,9$	52,7	44,8
$I_{\text{CF}_2\text{H}}$	$31,0 \pm 0,6$	31,9	37,1
$I_{\text{CFH}_2}$	$17,8 \pm 0,8$	15,3	18,0

Аналогичные расчеты для структуры, когда блоки фторвинилидена расположены по типу «голова к голове», дают

$$I_{\text{CF}_3} = c_A \left( 8 - \frac{3}{1+\lambda_A} \right) + c_B \left( 1 + \frac{2}{1+\lambda_B} \right)$$

$$I_{\text{CF}_2\text{H}} = c_A \frac{3}{1+\lambda_A} + c_B \left( 3 - \frac{2}{1+\lambda_B} \right)$$

$$I_{\text{CFH}_2} = 0,5 c_B \left( 3 + \frac{1}{1+\lambda_B} \right)$$

Вычисленные значения относительных выходов этих ионов приведены в таблице. Здесь же приведены также измеренные и нормированные по сумме выходы ионов  $\text{CF}_3^+$ ,  $\text{CF}_2\text{H}^+$  и  $\text{CFH}_2^+$ .

Можно видеть, что измеренные значения интенсивностей отличаются от значений, рассчитанных для двух упорядоченных структур в блоках винилиденфторида. Расчетные значения выходов ионов для смешанной структуры в блоках винилиденфторида могут быть определены следующим образом

$$I_{\text{CF}_3}^{\text{см}} = I_{\text{CF}_3}^{\text{г.х.}} y + I_{\text{CF}_3}^{\text{г.г.}} (1-y)$$

$$I_{\text{CF}_2\text{H}}^{\text{см}} = I_{\text{CF}_2\text{H}}^{\text{г.х.}} y + I_{\text{CF}_2\text{H}}^{\text{г.г.}} (1-y) \quad (7)$$

$$I_{\text{CFH}_2}^{\text{см}} = I_{\text{CFH}_2}^{\text{г.х.}} y + I_{\text{CFH}_2}^{\text{г.г.}} (1-y),$$

где индексы см, г.х. и г.г означают смешанную, «голова к хвосту» и «голова к голове» структуры блоков винилиденфторида соответственно, а  $y$  — доля структуры «голова к хвосту» в блоке.

Подставляя в левую часть уравнений (7) измеренные значения интенсивностей линий, а в правую часть — расчетные значения для двух структур, получим систему уравнений, из которых может быть определена величина  $y$ . Решение этой системы методом наименьших квадратов дает  $y=0,83$ . Таким образом, в блоках винилиденфторида исследуемого сополимера также, по-видимому, имеется смесь структур с преобладанием структуры типа «голова к хвосту».

В сополимере трифторхлорэтилена и винилиденфторида мольные концентрации звеньев были определены элементным анализом и оказались равными:  $c_A=0,8$  и  $c_B=0,2$ \*. Следует отметить, что в отличие от ранее исследованных полимеров для данного сополимера не известны ни его микроструктура, ни константы сополимеризации.

Рассмотрим сначала возможные варианты структур макромолекулы для исследуемого сополимера. Известно, что сополимеры такого типа образуются в результате радикальной сополимеризации. Следовательно, рас-

\* Здесь и в дальнейшем индекс «A» будет относиться к трифторхлорэтилену, а индекс «B» — к винилиденфториду.

пределение мономерных звеньев в макромолекуле также описывается выражением (2). Будем считать, что в блоках трифторметилена, входящих в состав сополимера, взаимная ориентация мономерных звеньев такая же, как и в его гомополимере [1], т. е. все мономерные звенья расположены в порядке «голова к хвосту». Известно [1], что в макромолекулах гомополимера винилиденфторида имеется смесь структур «голова к хвосту» и «голова к голове», причем первая структура преобладает (70–90%). Для упрощения расчетов будем считать, что в блоках винилиденфторида исследуемого сополимера все мономерные звенья расположены в порядке «голова к хвосту». Кроме того, в силу несимметричности мономеров блоки трифторметилена и винилиденфторида могут быть различным образом ориентированы друг относительно друга. Для изучаемого сополимера можно представить себе только две ориентационные структуры или их смесь.

### Структура 1

Блоки трифторметилена  $-\text{CF}_2\text{CH}_2-(\text{CF}_2\text{CFCl})_m-\text{CF}_2\text{CH}_2-$

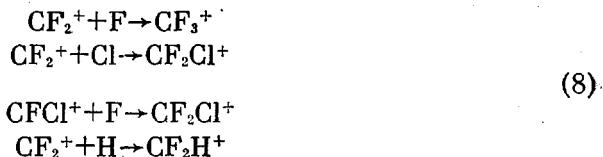
Блоки винилиденфторида  $-\text{CF}_2\text{CFCl}-(\text{CF}_2\text{CH}_2)_m-\text{CF}_2\text{CFCl}-$

### Структура 2

Блоки трифторметилена  $-\text{CF}_2\text{CH}_2-(\text{CFClCF}_2)_m-\text{CF}_2\text{CH}_2-$

Блоки винилиденфторида  $-\text{CFClCF}_2-(\text{CF}_2\text{CH}_2)_m-\text{CFClCF}_2-$

Для определения микроструктуры используем вторичные ионы  $\text{CF}_3^+$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}^+$  и  $\text{CF}_2\text{H}^+$ , которые, как было показано ранее [1], образуются в результате следующих процессов:



Для расчета выходов ионов  $\text{CF}_3^+$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}^+$  и  $\text{CF}_2\text{H}^+$  был использован тот же способ, что и для сополимера тетрафторетилена и винилиденфторида, а именно: определялся выход интересующих нас ионов из структурной ячейки каждого типа, которая может быть в молекуле с выбранной структурой, и затем эти величины суммировались с учетом доли ячеек в сополимере.

В качестве примера произведем такой расчет для структурных ячеек трифторметилена для случая, когда полимерная молекула имеет ориентационную структуру 1.

Для структурной ячейки с  $m=1$   $-\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{CF}_2\text{CFCl}-\text{CF}_2\text{CH}_2-$

$$(i_{A1})_{\text{CF}_3} = 5c_A \delta_{A1};$$

$$(i_{A1})_{\text{CF}_2\text{Cl}} = 5c_A \delta_{A1};$$

$$(i_{A1})_{\text{CF}_2\text{H}} = 2c_A \delta_{A1}$$

Здесь цифры 5, 5 и 2 в правой части выражений характеризуют число возможных путей осуществления процессов (8), приводящих к образованию соответствующих ионов;  $c_A$  — мольная концентрация мономерных звеньев трифторметилена в сополимере,  $\delta_{A1}$  — доля мономерных звеньев трифторметилена, расположенных по одному.

Для структурной ячейки с  $m=2$   $-\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{CF}_2\text{CFCl}-\text{CF}_2\text{CFCl}-$   
 $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$

Для звена 1

$$(i_{A2})_{CF_3} = 5c_A \frac{\delta_{A2}}{2}$$

$$(i_{A2})_{CF_2Cl} = 6c_A \frac{\delta_{A2}}{2}$$

$$(i_{A2})_{CF_2H} = 2c_A \frac{\delta_{A2}}{2}$$

Для звена 2

$$(i_{A2})_{CF_3} = 6c_A \frac{\delta_{A2}}{2}$$

$$(i_{A2})_{CF_2Cl} = 7c_A \frac{\delta_{A2}}{2}$$

Для любой структурной ячейки с  $m > 2$



1

промежуточное звено

$m$

Для первого звена

$$(i_{Am})_{CF_3} = 5c_A \frac{\delta_{Am}}{m}$$

$$(i_{Am})_{CF_2Cl} = 6c_A \frac{\delta_{Am}}{m}$$

$$(i_{Am})_{CF_2H} = 2c_A \frac{\delta_{Am}}{m}$$

Для промежуточного звена

$$(i_{Am})_{CF_3} = 6c_A \frac{\delta_{Am}}{m}$$

$$(i_{Am})_{CF_2Cl} = 8c_A \frac{\delta_{Am}}{m}$$

$$(i_{Am})_{CF_3} = 6c_A \frac{\delta_{Am}}{m}$$

$$(i_{Am})_{CF_2Cl} = 7c_A \frac{\delta_{Am}}{m}$$

Для конечного звена

Суммарный вклад структурных ячеек трифторхлорэтилена в общий выход ионов, очевидно, будет равен

$$\begin{aligned} \sum_{m=1}^{\infty} (i_{Am})_{CF_3} &= c_A \left\{ 5\delta_{A1} + 11 \frac{\delta_{A2}}{2} + \sum_{m=3}^{\infty} \left[ 11 \frac{\delta_{Am}}{m} + 6 \frac{\delta_{Am}}{m} (m-2) \right] \right\} = \\ &= c_A \left( 6 \sum_{m=1}^{\infty} \delta_{Am} - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\delta_{Am}}{m} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum_{m=1}^{\infty} (i_{Am})_{CF_2Cl} &= c_A \left\{ 5\delta_{A1} + 13 \frac{\delta_{A2}}{2} + \sum_{m=3}^{\infty} \left[ 13 \frac{\delta_{Am}}{m} + 8 \frac{\delta_{Am}}{m} (m-2) \right] \right\} = \\ &= c_A \left( 8 \sum_{m=1}^{\infty} \delta_{Am} - 3 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\delta_{Am}}{m} \right) \end{aligned}$$

$$\sum_{m=1}^{\infty} (i_{Am})_{CF_2H} = c_A \left( 2\delta_{A1} + 2 \frac{\delta_{A2}}{2} + \sum_{m=3}^{\infty} 2 \frac{\delta_{Am}}{m} \right) = c_A \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\delta_{Am}}{m}$$

Так как

$$\sum_{m=1}^{\infty} \delta_{Am} = 1 \quad \text{и} \quad \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\delta_{Am}}{m} = \frac{1}{1+\lambda_A}, \quad \text{то} \quad \sum_{m=1}^{\infty} (i_{Am})_{CF_3} = c_A \left( 6 - \frac{1}{1+\lambda_A} \right)$$

$$\sum_{m=1}^{\infty} (i_{Am})_{CF_2Cl} = c_A \left( 8 - \frac{3}{1+\lambda_A} \right) \quad \sum_{m=1}^{\infty} (i_{Am})_{CF_2H} = c_A \frac{2}{1+\lambda_A}$$

Расчет, проведенный аналогичным образом для структурных ячеек винилиденфторида, дает

$$\sum_{m=1}^{\infty} (i_{Bm})_{CF_3} = c_B \left( 4 + \frac{1}{1+\lambda_B} \right)$$

$$\sum_{m=1}^{\infty} (i_{Bm})_{CF_2Cl} = c_B \frac{1}{1+\lambda_B}$$

$$\sum_{m=1}^{\infty} (i_{Bm})_{CF_2H} = c_B \left( 4 - \frac{2}{1+\lambda_B} \right)$$

Обозначим  $x = \frac{1}{1+\lambda_A}$ ;  $y = \frac{1}{1+\lambda_B}$  (9)

Суммарный выход ионов для первой ориентационной структуры, очевидно, будет равен

$$\begin{aligned} I_{CF_3} &= c_A(6-x) + c_B(4+y) \\ I_{CF_2Cl} &= c_A(8-3x) + c_By \\ I_{CF_2H} &= 2c_Ax + c_B(4-2y) \end{aligned}$$

Нормированные по сумме значения выходов ионов будут равны

$$\begin{aligned} I_{CF_3} &= \frac{c_A(6-x) + c_B(4+y)}{c_A(14-2x) + 8c_B} \\ I_{CF_2Cl} &= \frac{c_A(8-3x) + c_By}{c_A(14-2x) + 8c_B} \\ I_{CF_2H} &= \frac{2c_Ax + c_B(4-2y)}{c_A(14-2x) + 8c_B} \end{aligned} \quad (10)$$

Аналогичные расчеты для второй ориентационной структуры дают

$$\begin{aligned} I_{CF_3} &= \frac{c_A(6-3x) + 4c_B}{14c_A + 8c_B} \\ I_{CF_2Cl} &= \frac{c_A(8-x) + 2c_By}{14c_A + 8c_B} \\ I_{CF_2H} &= \frac{4c_Ax + c_B(4-2y)}{14c_A + 8c_B} \end{aligned} \quad (11)$$

Полученные выражения (10) и (11) позволяют установить, какая из возможных микроструктур имеет место в исследуемом сополимере. Это можно осуществить следующим образом. Подставляя в выражения (10) и (11) измеренные значения  $I_{CF_3}=0,418$ ,  $I_{CF_2Cl}=0,512$ ,  $I_{CF_2H}=0,069$ ,  $c_A=0,8$  и  $c_B=0,2$ , получим для каждой из принятых микроструктур системы линейных уравнений с двумя неизвестными  $x$  и  $y$ . Из выражений (9) следует, что  $x$  и  $y$  могут иметь значения, лежащие в пределах от 0 до 1, так как  $\lambda_A$  и  $\lambda_B$  являются сугубо положительными величинами. Решение методом наименьших квадратов системы уравнений (10) для первой ориентационной структуры дает  $x=-0,26$  и  $y=-1,08$ . Решение системы уравнений (11) для второй ориентационной структуры дает  $x=0,10$  и  $y=0,60$ .

Таким образом, из полученных значений  $x$  и  $y$  можно сделать вывод о том, что в рассматриваемом сополимере трифторметилена с винилиденфторидом преимущественно реализуется вторая ориентационная структура.

Из условия, что  $0 < x < 1$  и  $0 < y < 1$ , с использованием машинного счета было показано, что доля структуры 1 в сополимере не может превышать 30%.

Следует отметить, что предложенный в работе метод в принципе позволяет также определить величины  $\lambda_A$  и  $\lambda_B$ , а следовательно, и распределение мономерных звеньев в сополимере по блокам. Однако из-за того, что величины  $x$ ,  $y$  и  $\lambda$  определяются как разность двух больших величин, достигнутая точность в определении интенсивностей линий в масс-спектрах и в определении состава сополимера является недостаточной для надежной оценки величин  $\lambda_A$  и  $\lambda_B$ .

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
14 I 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Д. Танцырев, Н. А. Клейменов, М. И. Поволоцкая, Н. М. Бравая, Высокомолек. соед., A18, 2218, 1976.
  2. Г. Д. Танцырев, Н. А. Клейменов, Докл. АН СССР, 213, 649, 1973.
  3. Р. А. Набережных, А. Д. Сорокин, Е. А. Волкова, А. В. Фокин, Изв. АН СССР, серия химич., 1974, 232.
  4. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
  5. R. E. Naylor, S. W. Lasoski, J. Polymer Sci., 44, 1, 1960.
-