

Оригинальная статья

УДК 66.095.26-922+519.6

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.728-738>**Оценка композиционной однородности сополимеров методами математического моделирования****Ю.П. Соколов¹✉, С.А. Кулаченков¹, В.А. Ловчиков¹, Г.А. Емельянов¹, Н.Н. Ильина²**¹*Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева,
г. Санкт-Петербург, Россия*²*Институт проблем транспорта им. Н.С. Соломенко Российской академии наук,
г. Санкт-Петербург, Россия*✉ ypsokolov@mail.ru**Аннотация**

Предложен способ количественной оценки степени композиционной однородности сополимеров с помощью методов математического моделирования. Подход применим к сополимерам, для которых механизм формирования микроструктуры может быть описан в терминах цепей Маркова. Предложенный способ заключается в получении набора долей последовательностей звеньев заданной длины из ЯМР спектра высокого разрешения (набор А) и последующем нахождении переходных вероятностей методами математического моделирования Марковской матрицы, на основании которой можно построить модель полимерной цепи, содержащей набор долей последовательностей звеньев (набор Б), максимально близкий к набору А. В качестве количественного критерия степени композиционной однородности предложено использовать величину дисперсии, полученную при сравнении наборов А и Б.

Ключевые слова: композиционная однородность, микроструктура сополимеров, математическое моделирование, теория цепей Маркова.

Для цитирования: Соколов Ю.П., Кулаченков С.А., Ловчиков В.А., Емельянов Г.А., Ильина Н.Н. Оценка композиционной однородности сополимеров методами математического моделирования // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2025. Т. 167, кн. 4. С. 728–738. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.728-738>.

Original article

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.728-738>

**Evaluation of copolymer composition homogeneity
using mathematical modeling methods**

Y.P. Sokolov¹ ✉, **S.A. Kulachenkov¹**, **V.A. Lovchikov¹**, **G.A. Emel'yanov¹**, **N.N. Ilyina²**

¹*Scientific Research Institute of Synthetic Rubber named after Academician S.V. Lebedev,
St. Petersburg, Russia*

²*Solomenko Institute of Transport Problems, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia*

✉ ypsokolov@mail.ru

Abstract

This article introduces an innovative method for quantifying the degree of composition homogeneity in copolymers using mathematical modeling techniques. Applicable to copolymers for which the mechanism of microstructure formation can be described in terms of the Markov chains, the method consists in obtaining a set of shares of unit sequences of a given length from a high-resolution NMR spectrum (set A) and then finding, through mathematical modeling of the Markov matrix, transient probabilities in order to build a model of a polymer chain containing such a set of shares of unit sequences (set B) that matches, as close as possible, set A. The dispersion resulting from the comparison of sets A and B is proposed as a quantitative criterion for the degree of composition homogeneity.

Keywords: composition homogeneity, copolymer microstructure, mathematical modeling, Markov chains theory

For citation: Sokolov Y.P., Kulachenkov S.A., Lovchikov V.A., Emel'yanov G.A., Ilyina N.N. Evaluation of copolymer composition homogeneity using mathematical modeling methods. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2025, vol. 167, no. 4, pp. 728–738. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.728-738>. (In Russian)

Введение

Современные методы ЯМР высокого разрешения позволяют надежно определять достаточно длинные последовательности звеньев в полимерных цепях. Поэтому в последние десятилетия появилось большое число работ в области исследования микроструктуры сополимеров и механизмов ее формирования. Помимо традиционного кинетического описания механизма формирования микроструктуры [1, 2], используется стохастическое описание процесса сополимеризации с привлечением теории цепей Маркова [3, 4], теории конечных автоматов [5], и другие подходы [6–8].

Наиболее распространенный аналитический метод исследования механизмов формирования микроструктуры полимеров как для кинетического, так и для стохастического подходов заключается в установлении связей между относительными долями последовательностей мономерных звеньев в полимерной цепи и определенными кинетическими

или стохастическими параметрами процесса полимеризации и последующем решении системы полученных уравнений. Чисто теоретически этот метод является логически непротиворечивым, но на практике существуют два фактора, ограничивающих его применение. Во-первых, относительные доли последовательностей мономерных звеньев могут быть определены лишь с определенной погрешностью, обусловленной точностью интегрирования сигналов в спектрах ЯМР, и, во-вторых, при проведении полимеризации необходимо обеспечить максимальное постоянство кинетических или стохастических параметров процесса, что далеко не всегда осуществимо [9]. Поэтому попытки решения системы уравнений зачастую приводят как к существенному снижению точности расчетов (еще в 70-х годах XX века Келен и Тьюдош [10] отметили, что величины констант сополимеризации, полученных разными исследователями для одних тех же пар мономеров, характеризуются значительным разбросом), так и к некорректным результатам [11]. Кроме того, для успешного применения вышеупомянутого аналитического метода дополнительно требуются полное отнесение сигналов цепи в ЯМР спектрах и их хорошее разрешение, что не всегда достижимо на практике.

Исследование механизмов формирования композиционной неоднородности сополимеров началось во второй половине XX века [12–14], причем под термином «композиционная неоднородность» понималась ширина распределения полимеров как по составу, так и по молекулярной массе. Влияние различных факторов на молекулярно-массовое распределение полимеров к настоящему времени достаточно хорошо изучено. В то же время изучение механизмов влияния различных факторов на распределение молекул сополимеров по составу и их микроструктуру активно продолжается. К настоящему моменту принято выделять две основные причины, приводящие к формированию композиционной неоднородности по составу: статистическую, обусловленную вероятностной природой элементарных реакций роста цепи, и конверсионную, обусловленную любыми факторами, приводящими к изменению относительной активности мономеров [9]. Конверсионную составляющую можно минимизировать, проводя сополимеризацию при небольшой конверсии мономеров или изменяя соответствующим образом условия процесса. Таким образом, максимально достижимая композиционная однородность сополимера по составу определяется именно статистической составляющей.

Судя по количеству публикаций, доля исследований, посвященных изучению стохастических механизмов формирования микроструктуры сополимеров и, соответственно, композиционной неоднородности, достаточно велика. В первую очередь это относится к описанию процесса сополимеризации с помощью теории цепей Маркова [3, 15–22]. Так, например, в работах [15, 18] предложена теория «возмущенных» цепей Маркова для описания механизма формирования композиционной неоднородности, вызванной изменением условий в ходе процесса сополимеризации. Показано, что Марковская матрица переходных вероятностей, определяющая вероятности присоединения мономерных звеньев к растущему макрорадикалу, может изменяться в определенных границах при изменении условий процесса. Для оценки степени изменения Марковской матрицы переходных вероятностей предложен довольно громоздкий математический аппарат, оперирующий многими параметрами, в том числе кинетическими константами. Установлено, что чем выше композиционная неоднородность сополимера по составу, тем в больших пределах изменяется матрица переходных вероятностей [15].

Вместе с тем, несмотря на значительное количество публикаций, посвященных изучению композиционной однородности сополимеров и факторов, влияющих на нее, общепринятый метод оценки композиционной однородности пока отсутствует, хотя объективные критерии такой оценки могли бы быть востребованы промышленностью как дополнительное средство контроля качества выпускаемых полимеров.

В настоящей работе предложен метод оценки композиционной однородности сополимеров, механизм формирования микроструктуры которых может быть описан с помощью теории цепей Маркова. Оценка производится на основании данных спектров ЯМР высокого разрешения, причем метод позволяет использовать не полностью разрешенные сигналы в спектре, если известно, какие именно последовательности звеньев в них входят. Кроме того, метод не требует использования всех сигналов цепи. Единственное требование к формированию набора исходных данных – включение всех сигналов цепи в область интегрирования.

Применимость метода продемонстрирована на примере двух образцов сополимеров винилиденфторида (ВДФ) и гексафторпропена (ГФП) с одинаковым составом, но полученных в различных условиях.

1. Материалы и методы

Все расчеты производили с помощью разработанной компьютерной программы, состоящей из двух основных модулей: модуля для генерации модели полимерной цепи на основании заданной Марковской матрицы переходных вероятностей и модуля для расчета долей последовательностей звеньев заданной длины.

Модуль для генерации моделей полимерной цепи включал в себя генератор псевдослучайных чисел, основанный на функции `Rand()`, входящей в набор стандартных библиотек MS Visual Studio 2017. Процедура проверки равномерности последовательности случайных чисел заключалась в генерации чисел в интервале от 0 до 1 и подсчете количества значений в диапазонах 0.000–0.001, 0.001–0.002 и т. д. до 0.999–1.000 включительно. Среднее отклонение от равномерного распределения, как правило, не превышало 1.0–1.5 %. Также испытан генератор случайных чисел для криптографии (класс `RNGCryptoServiceProvider` в MS Visual Studio 2017), но он показал несколько худшую равномерность распределения псевдослучайных чисел.

Программа генерировала множество матриц переходных вероятностей с учетом ограничений, вытекающих из условий нормировки (сумма элементов матрицы в каждой строке равна единице), для каждого элемента множества находила набор относительных долей последовательностей звеньев цепи, сравнивала получившийся набор долей последовательностей с набором, полученным для реального полимера из данных спектра ЯМР и находила методом перебора по сетке матрицу переходных вероятностей, для которой различие между двумя наборами минимально. Расчет осуществляли для последовательностей, состоящих из пяти или семи атомов углерода.

Генерацию модели полимерной цепи производили методом Монте-Карло. Длина сгенерированных цепей составляла 10^6 мономерных звеньев, то есть 2×10^6 атомов углерода. Относительные доли последовательностей заданной длины определяли сканированием полученной модели полимерной цепи со смещением на один атом углерода с последующим подсчетом количества вхождений последовательности и нормировкой.

Сополимеры ВДФ и ГФП (образцы № 1 и № 2) синтезированы методом эмульсионной сополимеризации при 60 °С в присутствии 0.5 % (масс.) натриевой соли перфторпеларгоновой кислоты в качестве эмульгатора и 0.1 % (масс.) персульфат калия как инициатора. Для синтеза использовали следующие реактивы: ВДФ и ГФП марки ч. согласно ТУ 2412-137-05807960–2000 (ООО «ГалоПолимер», Россия), перфторпеларгоновую кислоту марки ч. по ТУ 2431-039-00209409-97 (ООО «Вектон», Россия) и персульфат калия марки ч.д.а. согласно ГОСТ 4146-74 (ООО «Вектон», Россия).

Методики синтеза отличались способом подачи мономеров в зону реакции. Для образца № 1 использовали непрерывную раздельную подачу мономеров, а для образца № 2 – непрерывную подачу заранее приготовленной смеси мономеров. Состав сополимеров определяли по данным ЯМР ^{19}F . Оба сополимера имели состав ВДФ : ГФП 74.9 : 25.1 % (мол.). Погрешность измерения состава составляла ± 0.2 % (мол.). ЯМР спектры растворов сополимеров в ацетоне- d_6 регистрировали на приборе Bruker AM-500 (Bruker, США). В качестве внутреннего стандарта использовали гексафторбензол. Отнесение сигналов последовательностей звеньев выполняли на основе данных, опубликованных в работе [23].

2. Результаты и их обсуждение

В процессе разработки метода оценки композиционной однородности сополимеров были приняты следующие допущения:

- 1) для композиционно неоднородного сополимера методами математического моделирования можно найти «усредненную» матрицу переходных вероятностей, на основе которой можно построить полимерную цепь с набором относительных долей последовательностей, максимально близким к реальному набору относительных долей последовательностей;
- 2) чем выше композиционная неоднородность сополимера по составу, тем сильнее будет расхождение между реальным и рассчитанным на основе «усредненной» матрицы переходных вероятностей наборами относительных долей последовательностей звеньев.

Исходные данные для расчетов были получены из ^{19}F спектров ЯМР двух образцов сополимеров ВДФ и ГФП одинакового состава (рис. 1). Относительные доли последовательностей звеньев цепи, рассчитанные по данным спектров, и результаты расчетов с использованием вышеописанной компьютерной программы приведены в табл. 1. Наборы относительных долей последовательностей звеньев, полученных из спектров ЯМР (набор А) и расчетным путем (набор Б), сравнивали с помощью формулы для дисперсии

$$S = \frac{\sum_i (n_i^A - n_i^B)^2}{N},$$

где n_i^A и n_i^B – относительные доли последовательности i в наборах А и Б соответственно, а N – число последовательностей в наборе. При расчете дисперсии использованы только те последовательности, которые вошли в наборы А и Б. Для удобства представлена не сама величина S , а ее логарифм.

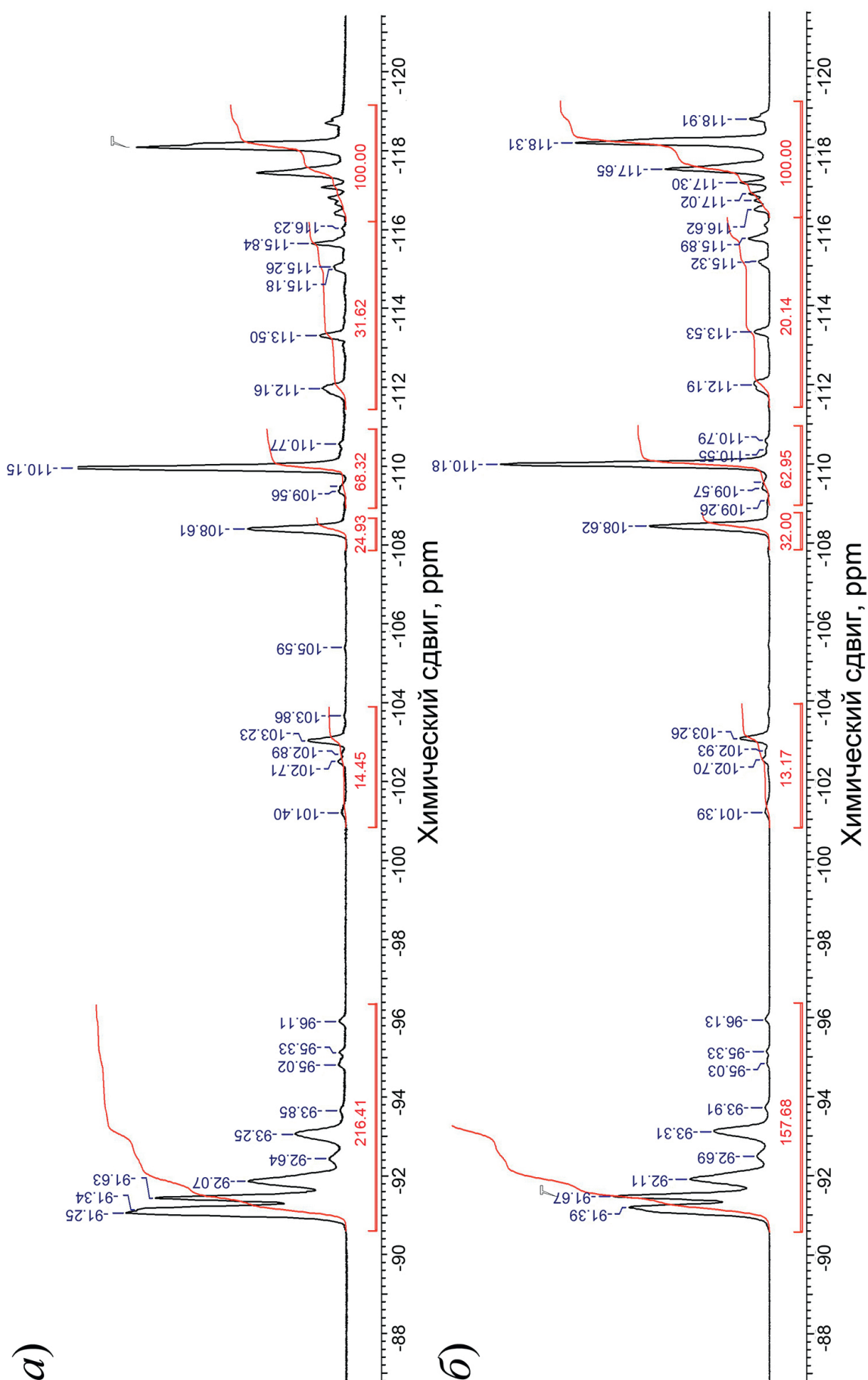


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{19}F сополимеров ВДФ и ГФП (образцы 1 (а) и 2 (б)), полученных при различных условиях подачи мономеров
Fig. 1. ^{19}F NMR spectra of VDF/HFP copolymers (samples 1 (a) and 2 (b)) synthesized under different conditions of monomer feeding

Табл. 1. Относительные доли последовательностей по данным спектров ЯМР ^{19}F (набор А) и расчета (набор Б) образцов сополимеров ВДФ и ГФП (жирным шрифтом выделены резонирующие атомы фтора)

Table 1. Relative shares of unit sequences measured by ^{19}F NMR spectra (set A) and calculated (set B) for VDF/HFP copolymer samples (resonating fluorine atoms highlighted in bold)

Последовательность	Образец № 1		Образец № 2	
	Набор А (ЯМР)	Набор Б (расчет)	Набор А (ЯМР)	Набор Б (расчет)
$\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2 + \text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$	0.017	0.015	0.023	0.022
$\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$	0.227	0.230	0.303	0.277
$\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$	0.005	0.004	0.012	0.011
$\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF} + \text{CFCH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$	0.152	0.147	0.163	0.153
$\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CFCH}_2 + \text{CH}_2\text{CFCH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$	0.0004	0.0005	0.0002	0.0002
$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$	0.012	0.012	0.015	0.010
$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF} + \text{CFCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$	0.012	0.013	0.012	0.016
Прочие последовательности	0.575	0.578	0.472	0.511
$-\lg(S)$	5.24		3.93	

Как видно из данных табл. 1, визуальное сравнение значений в наборах А и Б малоинформативно, однако величины дисперсии, рассчитанные для двух образцов сополимеров, существенно различаются. Как и следовало ожидать, сополимер, полученный в условиях раздельной подачи мономеров, имеет лучшую композиционную однородность.

Однако этих данных недостаточно для объективной оценки степени композиционной однородности сополимеров. Необходима величина, которую можно было бы принять за точку отсчета. В качестве такой величины предлагается дисперсия, рассчитанная для полимерной цепи, построенной в условиях, исключающих влияние конверсионной составляющей. С этой целью проведен ряд расчетов, выполненных по следующей схеме. Выбирали произвольную матрицу переходных вероятностей, в каждой строке которой сумма элементов равна единице, на ее основе строили модель полимерной цепи и рассчитывали относительные доли последовательностей звеньев. Полученный набор долей последовательностей использовали в качестве исходного набора А и производили дальнейший расчет по вышеописанной схеме. В результате неоднократного повторения расчета с различными произвольно выбранными матрицами переходных вероятностей была получена величина дисперсии для модели полимерной цепи, композиционная неоднородность которой обусловлена только статистическими причинами, $-\lg(S) = 9.2 \pm 0.4$. Это значение рекомендуется использовать в качестве максимальной достижимой степени композиционной однородности.

Заключение

На примере образцов сополимеров ВДФ и ГФП с одинаковым составом, но полученных в разных условиях, проведена оценка композиционной однородности сополимеров с использованием методов математического моделирования. Предложен количественный

критерий оценки степени композиционной однородности. В качестве параметра сравнения предложено использовать рассчитанную композиционную однородность модели полимерной цепи, построенной в условиях, исключающих влияние конверсионной составляющей.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Литература

1. Boyer C., Valade D., Lacroix-Desmazes P., Ameduri B., Boutevin B. Kinetics of the iodine transfer polymerization of vinylidene fluoride // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2006. V. 44, No 19. P. 5763–5777. <https://doi.org/10.1002/pola.21654>.
2. Kunkel D., Müller A.H.E., Janata M., Lochmann L. The role of association/complexation equilibria in the anionic polymerization of (meth)acrylates // *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 1992. V. 60, No 1. P. 315–326. <https://doi.org/10.1002/masy.19920600128>.
3. Родин В.М., Кулаченков С.А., Емельянов Г.А. Синтез и определение микроструктуры методом ЯМР ^1H и ^{19}F низкомолекулярных сополимеров этилена с тетрафторэтиленом и гексафторпропиленом // *Известия СПбГТИ(ТУ)*. 2018. № 43(69). С. 36–42.
4. Бравая Н.М., Недорезова П.М., Цветкова В.И. Направленный синтез стереоблочного полипропилена. Новые тенденции в создании эластомеров // *Успехи химии*. 2002. Т. 71, № 1. С. 57–80.
5. Лебедев Н.В., Журавлев М.В., Ловчиков В.А., Беренблит В.В. Статистическое описание формирования структуры сополимеров винилиденфторида с гексафторпропеном по данным ЯМР ^{19}F // *Высокомогл. соед. Сер. Б*. 2012. Т. 54, № 4. С. 661–671.
6. Fazakas-Anca I.S., Modrea A., Vlase S. Determination of reactivity ratios from binary copolymerization using the k-nearest neighbor non-parametric regression // *Polymers*. 2021. V. 13, No 21. Art. 3811. <https://doi.org/10.3390/polym13213811>.
7. Mathew M., Duever T. Reactivity ratio estimation in non-linear polymerization models using Markov Chain Monte Carlo techniques and an error-in-variables framework // *Macromol. Theory Simul.* 2015. V. 24, No 6. P. 566–579. <https://doi.org/10.1002/mats.201500017>.
8. Мягченков В.А., Френкель С.Я. Композиционная неоднородность сополимеров. Л.: Химия, 1988. 248 с.
9. Kelen T., Tüdös F. Analysis of the linear methods for determining copolymerization reactivity ratios. I. A new improved linear graphic method // *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* 1975. V. 9, No 1. P. 1–27. <https://doi.org/10.1080/00222337508068644>.
10. Carman C.J., Harrington R.A., Wilkes C.E. Monomer sequence distribution in ethylene-propylene rubber measured by ^{13}C NMR. 3. Use of reaction probability model // *Macromolecules*. 1977. V. 10, No 3. P. 536–544. <https://doi.org/10.1021/ma60057a008>.
11. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.-Л.: Изд. АН СССР, 1959. 466 с.
12. Френкель С.Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.-Л.: Наука, 1965. 267 с.
13. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. 440 с.
14. Cheng H.N. Perturbed Markovian probability models // *Macromolecules*. 1992. V. 25, No 9. P. 2351–2358. <https://doi.org/10.1021/ma00035a011>.
15. Cheng H.N. Compositional heterogeneity of alginates through NMR analysis // *Polym. Bull.* 1999. V. 43, Nos 2–3. P. 247–254. <https://doi.org/10.1007/s002890050559>.
16. Cheng H.N., Asakura T., Suganuma K., Lagaron J.M., Melendez-Rodriguez B., Biswas A. NMR analyses and statistical modeling of biobased polymer microstructures – a selected review // *Polymers*. 2024. V. 16, No 5. Art. 620. <https://doi.org/10.3390/polym16050620>.

17. Cheng H.N. NMR characterization of copolymers that exhibit nonsymmetric compositional heterogeneity // *Macromolecules*. 1997. V. 30, No 14. P. 4117–4125. <https://doi.org/10.1021/ma961744t>.
18. Brar A.S., Hekmatyar S.K. Microstructure determination of the acrylonitrile–styrene–methyl methacrylate terpolymers by NMR spectroscopy // *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. V. 74, No 13. P. 3026–3032. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19991220\)74:13<3026::AID-APP3>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19991220)74:13<3026::AID-APP3>3.0.CO;2-C).
19. Brar A.S., Malhotra M. Compositional assignments and sequence distribution of vinylidene chloride–methyl acrylate copolymers using one- and two-dimensional NMR spectroscopy // *Macromolecules*. 1996. V. 29, No 23. P. 7470–7476. <https://doi.org/10.1021/ma960363c>.
20. Feng Y., Hay J.N. The measurement of compositional heterogeneity in a propylene–ethylene block copolymer // *Polymer*. 1998. V. 39, No 26. P. 6723–6731. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00129-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00129-3).
21. Lebedev N., Juravlev M., Berenblit V., Sokolov J., Lovchikov V., Volkova M., Gubanov V. Analysis of composition and microstructure of copolymers of tetrafluoroethylene with perfluoromethylvinyl ether according to NMR ^{19}F data // *Fluorine Notes*. 2010. No 4(71). P. 18–29.
22. Pianca M., Bonardelli P., Tatò M., Cirillo G., Moggi G. Composition and sequence distribution of vinylidene fluoride copolymer and terpolymer fluoroelastomers. Determination by ^{19}F nuclear magnetic resonance spectroscopy and correlation with some properties // *Polymer*. 1987. V. 28, No 2. P. 224–230. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(87\)90408-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(87)90408-3).

References

1. Boyer C., Valade D., Lacroix-Desmazes P., Ameduri B., Boutevin B. Kinetics of the iodine transfer polymerization of vinylidene fluoride. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2006, vol. 44, no. 19, pp. 5763–5777. <https://doi.org/10.1002/pola.21654>.
2. Kunkel D., Müller A.H.E., Janata M., Lochmann L. The role of association/complexation equilibria in the anionic polymerization of (meth)acrylates. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 1992, vol. 60, no. 1, pp. 315–326. <https://doi.org/10.1002/masy.19920600128>.
3. Rodin V.M., Kulachenkov S.A., Emelianov G.A. Synthesis and determination of microstructure of low-molecular copolymers of ethylene with tetrafluoroethylene and hexafluoropropylene by ^1H and ^{19}F NMR. *Bull. St. Petersburg State Inst. Technol. (Tech. Univ.)*, 2018, no. 43(69), pp. 36–42. (In Russian)
4. Bravaya N.M., Nedorezova P.M., Tsvetkova V.I. Controlled synthesis of stereoblock polypropylene. New trends in the development of elastomers. *Russ. Chem. Rev.*, 2002, vol. 71, no. 1, pp. 49–70. <https://doi.org/10.1070/RC2002v071n01ABEH000698>.
5. Lebedev N.V., Zhuravlev M.V., Lovchikov V.A., Berenblit V.V. A statistical description of the structure formation of vinylidene fluoride–hexafluoropropene copolymers according to ^{19}F NMR spectroscopy. *Polym. Sci., Ser. B*, 2012, vol. 54, nos. 3–4, pp. 259–269. <https://doi.org/10.1134/S1560090412040033>.
6. Fazakas-Anca I.S., Modrea A., Vlase S. Determination of reactivity ratios from binary copolymerization using the k-nearest neighbor non-parametric regression. *Polymers*, 2021, vol. 13, no. 21, art. 3811. <https://doi.org/10.3390/polym13213811>.
7. Mathew M., Duever T. Reactivity ratio estimation in non-linear polymerization models using Markov Chain Monte Carlo techniques and an error-in-variables framework. *Macromol. Theory Simul.*, 2015, vol. 24, no. 6, pp. 566–579. <https://doi.org/10.1002/mats.201500017>.
8. Myagchenkov V.A., Frenkel' S.Ya. *Kompozitsionnaya neodnorodnost' sopolimerov* [Compositional Heterogeneity of Copolymers]. Leningrad, Khimiya, 1988, 248 p. (In Russian)
9. Kelen T., Tüdös F. Analysis of the linear methods for determining copolymerization reactivity ratios. I. A new improved linear graphic method. *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, 1975, vol. 9, no. 1, pp. 1–27. <https://doi.org/10.1080/00222337508068644>.
10. Carman C.J., Harrington R.A., Wilkes C.E. Monomer sequence distribution in ethylene-propylene rubber measured by ^{13}C NMR. 3. Use of reaction probability model. *Macromolecules*, 1977, vol. 10, no. 3, pp. 536–544. <https://doi.org/10.1021/ma60057a008>.

11. Volkenstein M.V. *Konfiguratsionnaya statistika polimernykh tsepei* [Configurational Statistics of Polymeric Chains]. Moscow, Leningrad, Izd. Akad. Nauk SSSR, 1959. 466 p. (In Russian)
12. Frenkel' S.Ya. *Vvedenie v statisticheskuyu teoriyu polimerizatsii* [Introduction to the Statistical Theory of Polymerization]. Moscow, Leningrad, Nauka, 1965, 267 p. (In Russian)
13. Flory P.J. *Statisticheskaya mekhanika tsepnnykh molekul* [Statistical Mechanics of Chain Molecules]. Moscow, Mir, 1971. 440 p. (In Russian)
14. Cheng H.N. Perturbed Markovian probability models. *Macromolecules*, 1992, vol. 25, no. 9, pp. 2351–2358. <https://doi.org/10.1021/ma00035a011>.
15. Cheng H.N. Compositional heterogeneity of alginates through NMR analysis. *Polym. Bull.*, 1999, vol. 43, nos. 2–3, pp. 247–254. <https://doi.org/10.1007/s002890050559>.
16. Cheng H.N., Asakura T., Suganuma K., Lagaron J.M., Melendez-Rodriguez B., Biswas A. NMR analyses and statistical modeling of biobased polymer microstructures – a selected review. *Polymers*, 2024, vol. 16, no. 5, art. 620. <https://doi.org/10.3390/polym16050620>.
17. Cheng H.N. NMR characterization of copolymers that exhibit nonsymmetric compositional heterogeneity. *Macromolecules*, 1997, vol. 30, no. 14, pp. 4117–4125. <https://doi.org/10.1021/ma961744t>.
18. Brar A.S., Hekmatyar S.K. Microstructure determination of the acrylonitrile–styrene–methyl methacrylate terpolymers by NMR spectroscopy. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, vol. 74, no. 13, pp. 3026–3032. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19991220\)74:13<3026::AID-APP3>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19991220)74:13<3026::AID-APP3>3.0.CO;2-C).
19. Brar A.S., Malhotra M. Compositional assignments and sequence distribution of vinylidene chloride–methyl acrylate copolymers using one- and two-dimensional NMR spectroscopy. *Macromolecules*, 1996, vol. 29, no. 23, pp. 7470–7476. <https://doi.org/10.1021/ma960363c>.
20. Feng Y., Hay J.N. The measurement of compositional heterogeneity in a propylene–ethylene block copolymer. *Polymer*, 1998, vol. 39, no. 26, pp. 6723–6731. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00129-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00129-3).
21. Lebedev N., Juravlev M., Berenblit V., Sokolov J., Lovchikov V., Volkova M., Gubanov V. Analysis of composition and microstructure of copolymers of tetrafluoroethylene with perfluoromethylvinyl ether according to NMR ^{19}F data. *Fluorine Notes*, 2010, no. 4(71), pp. 18–29.
22. Pianca M., Bonardelli P., Tatò M., Cirillo G., Moggi G. Composition and sequence distribution of vinylidene fluoride copolymer and terpolymer fluoroelastomers. Determination by ^{19}F nuclear magnetic resonance spectroscopy and correlation with some properties. *Polymer*, 1987, vol. 28, no. 2, pp. 224–230. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(87\)90408-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(87)90408-3).

Информация об авторах

Юрий Петрович Соколов, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории фтормономеров, Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева

E-mail: ypsokolov@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4038-1437>

Сергей Анатольевич Кулаченков, старший научный сотрудник лаборатории фтормономеров, Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева

E-mail: serg643@rambler.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9490-1368>

Владимир Александрович Ловчиков, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории фтормономеров, Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева

E-mail: shelishper1955@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-9130-7605>

Геннадий Анатольевич Емельянов, доктор химических наук, заведующий лабораторией фторомономеров, Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева

E-mail: *emelianovgennadiy@yandex.ru*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0099-2316>

Наталья Николаевна Ильина, научный сотрудник лаборатории проблем экологии транспортных систем, Институт проблем транспорта им. Н.С. Соломенко Российской академии наук

E-mail: *innmail@mail.ru*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2490-2151>

Author Information

Yuri P. Sokolov, Cand. Sci. (Chemistry), Leading Researcher, Laboratory of Fluoromonomers, Scientific Research Institute of Synthetic Rubber named after Academician S.V. Lebedev

E-mail: *ypsokolov@mail.ru*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4038-1437>

Sergey A. Kulachenkov, Senior Researcher, Laboratory of Fluoromonomers, Scientific Research Institute of Synthetic Rubber named after Academician S.V. Lebedev

E-mail: *serg643@rambler.ru*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9490-1368>

Vladimir A. Lovchikov, Dr. Sci. (Chemistry), Full Professor, Chief Researcher, Laboratory of Fluoromonomers, Scientific Research Institute of Synthetic Rubber named after Academician S.V. Lebedev

E-mail: *shelishper1955@gmail.com*

ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-9130-7605>

Gennadii A. Emel'yanov, Dr. Sci. (Chemistry), Head of the Laboratory of Fluoromonomers, Scientific Research Institute of Synthetic Rubber named after Academician S.V. Lebedev

E-mail: *emelianovgennadiy@yandex.ru*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0099-2316>

Natalya N. Ilyina, Researcher, Laboratory of Ecology of Transport Systems, Solomenko Institute of Transport Problems, Russian Academy of Sciences

E-mail: *innmail@mail.ru*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2490-2151>

Поступила в редакцию 30.05.2025

Принята к публикации 06.08.2025

Received May 30, 2025

Accepted August 6, 2025