

19. Ohlinger R., Bandermann F. // Makromolek. Chem. 1980. V. 181. № 9. S. 1935.  
20. Згонник В. Н., Николаев Н. И., Шадрина Е. Ю., Никонова Л. В. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 9. С. 684.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
1.III.1988

APPLICATION OF THE HIGH-EFFECTIVE EXCLUSION LIQUID CHROMATOGRAPHY METHOD TO STUDY BLOCK, RANDOM AND MULTIBLOCK BUTADIENE-STYRENE COPOLYMERS

Krasikov V. D., Nesterov V. V., Belen'kii B. G.,  
Zgonnik V. N., Yerusalimskii B. L.

Summary

High-effective exclusion liquid chromatography, adsorptional liquid chromatography and ozonolysis are applied to determine the molecular and compositional characteristics of butadiene-styrene copolymers having various MMD and compositional distribution. The application of the combination of methods permits to elucidate some features of copolymerization and to connect the copolymerization conditions with final molecular and compositional characteristics of synthesized products.

УДК 541.64:536.4

МЕТОД ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ,  
ПОЛУЧАЕМЫХ НА ПРИБОРАХ, ОБЛАДАЮЩИХ ТЕПЛОВОЙ ИНЕРЦИЕЙ

Малкин А. Я., Бегишев В. П., Болгов С. А., Мансуров В. А.

Предложен новый метод восстановления истинного вида экспериментальных кривых при обработке калориметрических данных, получаемых для быстропротекающих реакций отверждения. Построен фильтр, обеспечивающий восстановление истинного вида сигнала с точностью до 10%. Процедура восстановления проиллюстрирована на примере отверждения макродиизоцианата диамином; это позволило обнаружить качественно новые эффекты.

Одним из эффективных методов измерения кинетики любых химических или физико-химических процессов является калориметрия. Однако при изучении быстропротекающих реакций возникает принципиальная трудность, обусловленная тем, что высокочувствительные изотермические калориметры имеют большое время запаздывания. В ряде случаев это приводит к искажению результатов измерения не только на количественном, но и на качественном уровнях. Проблема перехода от измеряемых с запаздыванием сигналов к истинным эффектам, вызывающим появление этих сигналов, имеет общее значение для инерционных измерительных схем (а таких схем очень много).

Проблема восстановления истинных эффектов рассматривалась в фундаментальной монографии [1], где предлагается восстанавливать истинный эффект с помощью многократного численного или графического дифференцирования. Однако предлагаемая операция связана с увеличением амплитуды шумовых сигналов, возникающих как в операциях дифференцирования, так и в погрешностях измерения.

Предлагаемый здесь метод основывается на анализе временных рядов и позволяет с помощью современной вычислительной техники, функционирующей в реальном масштабе времени, корректно решить поставленную задачу посредством изучения переходной характеристики измерительного прибора и уровня шумов, возникающих в конкретном приборе. Кроме того, достижения цифровой фильтрации сигналов позволяют минимизировать соотношение шум/сигнал для переходной характеристики данного типа. Аналогичная задача была рассмотрена в работе [2] применительно к диффузионным измерениям, где ее решение также основывалось на определении передаточной функции. В настоящей работе разработан близкий по смыслу метод восстановления экспериментальных кривых на примере обработки данных, получаемых с калориметра при изучении быстропротекающих реакций отверждения.

Экспериментальная часть работы основана на использовании калориметра ДАК-1-1, который представляет собой прибор с весьма сложной переходной реакцией тепловой системы, подключенный к автоматизированной системе экспериментальных исследований, описанной в работе [3].

Пусть измерительная (передаточная) схема прибора обладает линейными характеристиками (что, конечно, требует независимой экспериментальной проверки). Тогда выходной сигнал линейного прибора  $y(t)$  выражается через входной

сигнал  $x(t)$  с помощью интегрального уравнения наследственного типа, или сверткой

$$y(t) = \int_0^\infty x(\tau) h(t-\tau) d\tau \quad (1)$$

Здесь  $h(t)$  – функция отклика линейного прибора на входной импульс в виде дельта-функции в момент времени  $t=0$ ; это – передаточная функция, преобразующая исходный сигнал  $x(t)$  в измеряемый  $y(t)$ .

Для восстановления вида функции  $x(t)$  необходимо найти решение интегрального уравнения (1) при известном  $h(t)$  и измеренном  $y(t)$ . Один из способов вычисления  $x(t)$  был предложен в работе [2], исходя из предположения об известной форме функции  $x(t)$  и экспериментально определенной функции  $h(t)$ . Зато, однако, частное решение. Ниже будет предложен более общий способ для решения уравнения (1). Перепишем его для фурье-образов функций  $x(t)$ ,  $y(t)$ ,  $h(t-\tau)$ , которые ниже будут обозначаться соответствующими заглавными буквами. Тогда для фурье-образов в соответствии с теоремой о свертке имеем

$$Y(f) = X(f) * H(f) \quad (2)$$

Здесь  $f$  – циклическая частота. Если  $H(f)$  нигде не обращается в нуль, то решение уравнения (1) записывается в виде

$$x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{Y(f)}{H(f)} \exp(i2\pi ft) df \quad (3)$$

Обсуждение, относящееся к случаю, когда в некоторой области  $H(f)=0$ , возможно, но физически не реализуется для рассматриваемой задачи, и поэтому на этом случае останавливаться не будем.

В реальных случаях возможность качественного восстановления вида функции  $x(t)$  по  $y(t)$  ограничивается лишь требованиями к точности измерения  $y(t)$ , которые, однако, оказываются очень жесткими.

Оценка влияния измерительных шумов проанализирована в работе [4], где было показано, что максимально точное восстановление вида сигнала можно ожидать тогда, когда процедура (3) применяется к результатам, предварительно слаженным с помощью фильтра, дающего минимальную среднеквадратичную ошибку сглаживания.

Способов решения интегрального уравнения (3) существует много, но следует отдать предпочтение способам, которые не требуют большого количества вычислений и могут быть реализованы в рамках автоматизированной системы сбора и обработки экспериментальной информации, в реальном масштабе времени.

Идея метода достаточно проста: измерительная схема теплового измерительного прибора в линейной области представляет собой фильтр низких частот, т. е. фильтр, который пропускает только низкие частоты (большие времена) и ослабляет сигнал высокой частоты. Если истинный сигнал, «обработанный» измерительной схемой теплового прибора, подать на фильтр высоких частот, т. е. на фильтр, который ослабляет низкие частоты, а усиливает высокие, то можно ожидать, что сигнал после такой обработки примет вид, близкий к истинному. Чем ближе передаточная характеристика фильтра высоких частот к обратной величине передаточной характеристики измерительного прибора, тем ближе выходной сигнал к истинному измеряемому сигналу.

Однако передаточная характеристика измерительного прибора стремится к нулю в области высоких частот, и в соответствии с этим для наиболее точного восстановления истинного вида необходимо, чтобы коэффициент передачи фильтра высоких частот стремился к большой величине, что с необходимостью приводит к увеличению уровня шума, который возникает как в измерительной схеме самого прибора, так и в электрической схеме, преобразующей тепловой сигнал в электрический. Шум, возникающий в указанных частях теплового прибора, имеет, как правило, характер «белого» шума, т. е. уровень шума равномерно распределен во всей полосе измеряемых частот. Поэтому важно ограничить полосу пропускания фильтра высоких частот, исходя из конкретных шумовых характеристик прибора и необходимой точности восстановления в заданном диапазоне частот.

Суммируя изложенное выше, перечислим требования, которым должен отвечать фильтр высоких частот, необходимый для восстановления истинного вида сигнала. Его передаточная характеристика должна быть

$$H^*(f) = \begin{cases} 1/H(f) & \text{при } f < f_0 \\ 0 & \text{при } f_0 \leq f \end{cases} \quad (4)$$

Здесь  $H(f)$  – передаточная характеристика теплового измерительного прибора;  $f_0$  – частота среза фильтра высоких частот, которая выбирается исходя из данных о шумовых характеристиках измерительного прибора и заданного минимального времени разрешения восстановленного сигнала. Эти параметры позволяют восстановить  $x(t)$  при временах, превосходящих  $1/f_0$ .

Передаточная характеристика фильтра высоких частот, определяемая выраже-

нием (4), является идеальной. На практике добиться идеальной формы фильтров невозможно. Поэтому фактически используется лишь аппроксимация идеального фильтра. По способам аппроксимации и конструкции фильтра существует общирная литература [5].

Для обработки данных в автоматизированной системе обработки в реальном масштабе времени был синтезирован фильтр второго порядка, который аппроксимировал фильтр, описанный выражением (4).

Применим указанный выше метод нахождения  $x(t)$  для восстановления данных, получаемых с калориметра ДАК-1-1. По устройству – это дифференциальный калориметр типа Кальве. В измерительную камеру, обладающую своей теплоемкостью и теплопроводностью, помещена ампула с изучаемой системой, которая в свою очередь обладает своими теплофизическими характеристиками. Если толщина стенок измерительной камеры и ампулы с исследуемым веществом мала, то поток тепла  $q$ , проходящий через единицу площади стеки при изменении  $q$  «ступенькой», можно описать следующим выражением  $q \sim 1 - \exp(-t/\tau)$ . Здесь  $\tau$  – постоянная времени, равная  $\tau \sim \lambda/c$  ( $\lambda$  – теплопроводность,  $c$  – теплоемкость).

При распространении тепла через последовательно расположенные стенки камеры и ампулы тепловой поток через единицу площади пропорционален  $q \sim (1 - \exp(-t_1/\tau_1))(1 - \exp(-t_2/\tau_2))$ , где  $\tau_1$  и  $\tau_2$  – постоянные времени измерительной камеры и ампулы. Учитывая изложенное, можно полагать, что реакция калориметра на импульс ступенчатой формы имеет вид

$$n(t_i) = n_0(1 - \exp(-t_i/\tau_1))(1 - \exp(-t_i/\tau_2)), \quad (5)$$

где  $t_i$  – время;  $t_i = i\Delta t$ ;  $\Delta t$  – интервал выборки;  $n_0$  – установившееся значение теплового баланса, измеренное по шкале прибора.

Сравнивая уравнение (5) с наблюдаемой кривой, можно определить константы  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , например посредством стандартного алгоритма нелинейного программирования, записывая целевую функцию для этого алгоритма в виде

$$\varepsilon = \sum_{i=0}^N (n'(t_i) - n(t_i))^2,$$

где  $n'(t_i)$  – измеренное значение в  $i$ -й момент времени. После определения  $\tau_1$  и  $\tau_2$  можно найти переходную характеристику конкретной схемы измерения; она имеет вид

$$h(t_i) = \frac{1}{n_0} \frac{dn(t_i)}{dt_i}$$

Модуль переходной характеристики в частотной области  $H(f)$  показан на рис. 1, а. Для восстановления данных, получаемых с калориметра, требуется построить такой фильтр, который обеспечивал бы выполнение условия (4). Для аппроксимации этого фильтра был использован синусный фильтр Баттерворта второго порядка [5]. Конструкция этого фильтра определяется выражением

$$x(t_i) = b_0 y(t_i) + a_1 x(t_{i-1}) + a_2 x(t_{i-2}) \quad (6)$$

Коэффициенты  $b_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  определены по методике, описанной в работе [5]. Модуль коэффициента передачи такого фильтра изображен на рис. 1, б (кривая 2). Полная переходная характеристика измерительного прибора, оснащенного фильтром, определенная выражением (5), изображена на рис. 1, а (кривая 2).

Проверку работоспособности описанного метода проводили на тестовой функции, представляющей импульс прямоугольной формы длительностью  $T_u$  и следующий через время  $T_u$  другой импульс длительностью  $T_u$ , но с амплитудой, уменьшенной в 4 раза. Результаты восстановления представлены на рис. 2. Кривая 1 – сигнал, получаемый на выходе измерительного прибора, кривая 2 – сигнал, обработанный фильтром, определяемым выражением (6).

Проиллюстрируем действие построенного фильтра на примере восстановления истинного вида сигнала, получаемого с прибора при отверждении ПУ непосредственно в рабочей ячейке микрокалориметра.

Исследовали отверждение макродизоцианата диамина. Макродизоцианат синтезировали на основе политетраметиленгликоля и 2,4-толуилендизоцианата в мольном соотношении 1 : 2. Исходный политетраметиленгликоль содержал 3,5% гидроксильных групп.  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,7$  (определен методом ГПХ),  $\bar{M}_n = 1020$  (получено методом эбуллиоскопии). Перед синтезом 2,4-толуилендизоцианат перегоняли в вакууме (1,33 кПа) при 120°. Отвердителем служил 3,3-дихлор-4,4-диаминодифенилметан, двукратно перекристаллизованный из гептана. ПУ получен из олигомера, который характеризуется значительными силами межмолекулярных взаимодействий. В такой системе роль межмолекулярных взаимодействий в химическом процессе проявляется особенно резко [6], поскольку в процессе отверждения могут образовываться области разной степени упорядоченности от кристаллитов до совершенно аморфных участков. Поэтому на временной зависимости интенсивности тепловыделения можно было бы ожидать наличие двух пиков, первый из которых должен быть связан с тепловыделением, обусловленным химической реакцией, второй – с тепловыделением, сопровождающим процесс образования сетки физических связей.

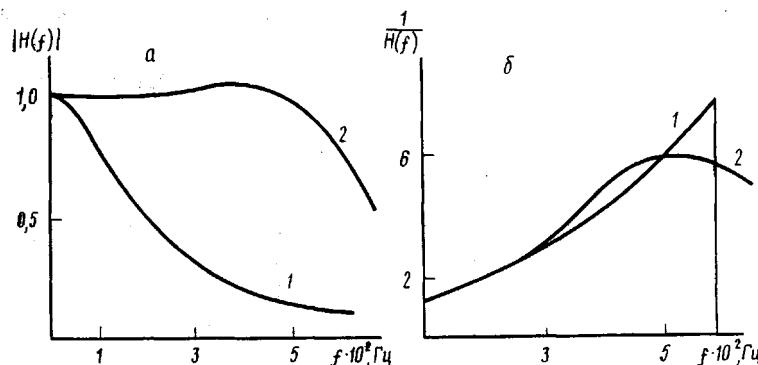


Рис. 1. Переходная частотная характеристика прибора (а) и переходная характеристика фильтра высоких частот (б). а: 1 – без фильтра, 2 – с применением фильтра; б: 1 – идеальная, 2 – аппроксимация фильтром Баттеруорта второго порядка

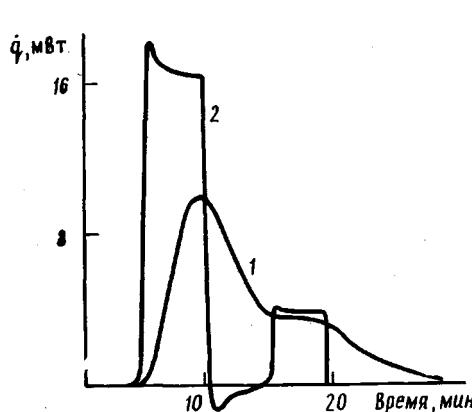


Рис. 2

Рис. 2. Тестовый эксперимент: сопоставление сигналов, измеренного прибором (1), и восстановленного (2)

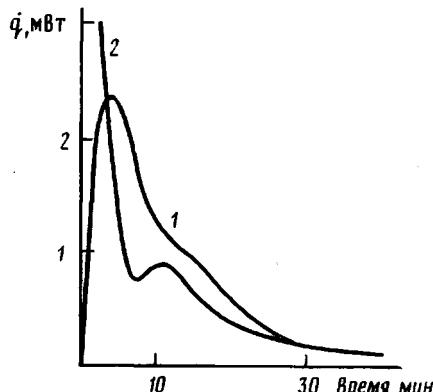


Рис. 3

Рис. 3. Экспериментальные кривые интенсивности тепловыделения, полученные при отверждении ПУ без фильтра (1) и с применением фильтра (2)

Величина второго пика должна быть значительно меньше первого. С методической точки зрения особый интерес представляет возможность выделения описанным выше методом второго пика на фоне тепловыделений, вызванных химической реакцией. Процесс отверждения проводили при 80°.

На рис. 3 (кривая 1) приведены экспериментальные данные, полученные на приборе без фильтра. Как и следовало ожидать, вследствие тепловой инерции прибора, а также вследствие того, что характерные времена разнородных процессов соизмеримы друг с другом, на кривой интенсивности тепловыделений регистрируется лишь слабый перегиб в области  $10 < t < 20$  мин.

Но если применить описанную выше процедуру фильтрации с помощью фильтра вида функции (6), то из кривой 1 получается восстановленная кривая 2. Как видно, после фильтрации изменяются не только количественные значения измеряемых величин, но и качественный вид экспериментальной кривой. Это показывает, что описанный подход позволяет расширить частотный диапазон прибора примерно на десятичный порядок и уменьшить постоянную времени калориметра с 4 мин до 30 с.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кальве Э., Прот А. Микрокалориметрия. Применение в физической химии и биологии/Пер. с франц. под ред. Николаева Л. А., Мищенко К. П. М., 1963. С. 478.
2. Малкин А. Я., Музовская Н. Ю., Кузнецова В. В., Тихомирова Н. С., Чалых А. Е. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 1110.
3. Малкин А. Я., Бегишев В. П., Мансуров В. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 27. № 7. С. 1551.
4. Арсенин В. Я., Иванов В. В. // Радиотехника и электроника. 1969. № 1. С. 167.
5. Отнес Р., Эпоксон Л. Прикладной анализ временных рядов. Основные методы/Пер. с англ. под ред. Журбенко Н. Г. М., 1982. С. 430.

6. Липатова Т. Э. Катализитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев, 1974. С. 206.

Научно-производственное объединение «Пластмассы»

Институт органической химии УрО АН СССР

Поступила в редакцию  
8.IV.1988

**METHOD OF TREATMENT OF RESULTS OF CALORIMETRIC MEASUREMENTS OBTAINED WITH DEVICES HAVING THE HEAT INERTION**

**Malkin A. Ya., Begishev V. P., Bolgov S. A., Mansurov V. A.**

**S u m m a r y**

The new method of reduction of the true form of experimental curves in the course of treatment of calorimetric data obtained for fast curing reactions is proposed. The filter is made providing the reduction of the true form of a signal with the 10% accuracy. The procedure of reduction is applied to curing of macrodiisocyanate with diamine and permits to reveal the qualitatively new effects.

УДК 541.64:543.544

**ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

**Рябикова В. М., Зигель А. И., Иванова Т. Л., Попова Г. С.**

Для идентификации полимерной основы композиционных материалов методом пиролитической газовой хроматографии предложена методика, в которой применяются единые условия пиролиза полимерных образцов, независимо от их химической природы. Изучено влияние ряда неорганических и органических наполнителей и добавок на вид программ и предложен новый способ обработки экспериментальных данных.

В аналитической химии полимеров все чаще применяют различные физические методы (ИК-, масс- и хроматомасс-спектроскопия, тонкослойная и газовая хроматография) для идентификации полимеров по продуктам термического распада [1-6]. Это связано в первую очередь с созданием новых термостойких, неплавких и не растворимых в обычных растворителях полимеров, а также высоконаполненных термически и радиационно стабильных композиционных материалов на основе таких полимеров, для которых не подходят традиционные способы подготовки образцов для анализа.

Метод пиролитической газовой хроматографии (ПГХ) благодаря простоте и доступности, возможности использования серийной газохроматографической аппаратуры, скорости выполнения измерений при минимальной массе образца (мг и доли мг) занял одно из ведущих мест при решении ряда проблем идентификации полимеров [4-6]. Однако в большинстве работ представлены методики идентификации небольшого круга полимеров, как правило, одного класса. При этом практически каждый автор предлагает свои условия пиролиза (температура, тип пиролизера, масса навески) и газохроматографического разделения летучих продуктов пиролиза (материал колонки, ее длина и диаметр, температурный режим, природа сорбента).

Цель настоящей работы – разработка единой методики идентификации полимеров различных классов, являющихся основой композиционных материалов. В работе применяли серийную аппаратуру – пиролитическую приставку печного типа П-75 Дзержинского ОКБА, соединенную с хроматографом «Цвет-104» и детектором по теплопроводности. Рекомендуемые навески образца для пиролизера подобного типа 1–3 мг. При термразложении таких навесок образуется довольно много газообразных продуктов, для детектирования которых достаточно чувствительности катарометра.

Продукты пиролиза идентифицируемых полимеров, как правило, представляют собой многокомпонентные смеси соединений различной полярности, с различными функциональными группами и температурой кипения. Поэтому при выборе условий газохроматографического разделения летучих компонентов мы ориентировались на неспецифические силиконовые фазы низкой полярности Е-30, Е-301, OV-1, OV-101, углеводородные фазы апизон L, сквалан, вазелиновое масло и для газоадсорбционного деления – на гористые сорбенты порапак Q, полисорб [4-6]. Газожидкостной