

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1972

УДК 541.64:539.37/39:536.6

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

КАЛОРИМЕТР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ ВОЛОКОН И ПЛЕНОК

Ю. А. Сергеев, Э. З. Файнберг, Н. В. Михайлов

Исследование тепловых эффектов деформации имеет большое теоретическое значение для установления связи между структурой волокон и их деформационными свойствами, а также практическое — для нахождения оптимальных условий проведения процесса вытяжки, являющегося одним из основных технологических стадий упрочнения волокон. Ограничено количество работ, имеющихся в этой области, объясняется сложностью решения возникающих при этом экспериментальных задач. Еще более осложняются эти задачи, когда преследуется цель одновременного снятия кривой растяжения (удлинение — нагрузка) и термохимической кривой (время — тепловой эффект). Между тем, именно в этом случае можно ожидать ценных результатов по выяснению особенностей механической деформации волокон.

Пожалуй, первым исследованием в области термохимии процессов деформации является цикл работ Мюллера [1, 2]. В основу калориметра Мюллера положен принцип калориметра типа Шотки с тем отличием, что вместо расширения жидкости (обычно четыреххлористый углерод) определяют расширение газа. Кривая растяжения при этом снимается, и измеряется только конечное удлинение в зависимости от определенной нагрузки. Таким образом, калориметр Мюллера позволяет определить работу лишь в области упругой деформации. Использованный Мюллером метод весьма сложен и не очень надежен.

Значительно более совершенным является калориметр, описанный в работе [3]. В его основу положен принцип микрокалориметрии Кальве, позволяющий регистрировать весьма малые тепловые эффекты. Одновременно записываются кривые растяжения, причем для измерения нагрузки используются тензодатчики.

В данной работе учитывали необходимость проведения измерений при различных температурах и в различных средах, возможность одновременного снятия кривых тепловыделения и растяжения и исследования релаксации напряжения и теплового эффекта этого процесса, т. е. ставилась задача создания универсальной установки.

В основу метода термохимического измерения положен принцип двойного калориметра. Вместо многочисленных спаев термопар на боковой поверхности каждой из ячеек калориметра были равномерно навиты медные термометры сопротивления. Мы считали их более приемлемыми, чем термопары, поскольку с их помощью можно точнее определять тепловой эффект от всей поверхности калориметрической ячейки, и, главное, устраняются ошибки, обусловленные несимметричным расположением термопар и несовершенством отдельных спаев. С этими замечаниями необходимо считаться и при изготовлении термопар электролитическим путем. С применением термометров сопротивления появляется возможность регулирования чувствительности калориметра за счет изменения силы тока, подаваемого в цепь термометра. Помимо изложенного выше, непосредственное применение калориметров Кальве для наших целей существенно ограничено тем, что невозможно использовать массивные медные блоки — одно из основных требований, предъявляемых к калориметрам Кальве. Переход к классическим калориметрам типа Кальве с массивными блоками привел бы к резкому увеличению продолжительности времени проведения серии испытаний по снятию зависимости теплового эффекта от величины деформации.

Снятие кривых растяжения осуществляли при помощи малоинерционного электронного динамометра ZT. Это позволило обойти трудности, связанные с применением тензодатчиков.

Основное внимание при выборе конструкции калориметра обращали на его высокую чувствительность, на идентичность ячеек по всем характеристикам, включая геометрическую, на возможно более низкие их тепловые значения и безынерционность, учитывая, что вытяжка волокна происходит в течение секунд.

Схема калориметра дана на рис. 1. Собственно калориметрическими ячейками 12 служили две строго идентичные цилиндрические тонкостенные латунные трубы диаметром 3, высотой 97 мм, весом 1,5 г каждая. Малый диаметр трубок позволял

более полно регистрировать тепло, выделяемое при деформации нити. Сопротивление медных термометров, навитых на боковую поверхность каждой из ячеек, равнялось при 20° соответственно $31,81$ и $31,80$ ом. При выбранном диаметре проволоки максимально допустимая сила тока для питания термометров соответствовала 12 ма. Ячейки помещали в стеклянные трубы 13 и герметично соединяли с ними при помощи колец 6 из силиконовой резины. Стеклянные трубы жестко укрепляли на текстолитовом стержне-держателе 9 , который, в свою очередь, закрепляли в текстолитовой крышке 2 . Стержень с закрепленными калориметрическими ячейками помещали в стеклянный цилиндр 11 с рубашкой 4 для ввода терmostатирующей жидкости, подаваемой из термостата U-8, обеспечивающего точность поддержания температуры $\pm 0,1^\circ$. Цилиндр с рубашкой закрепляли в корпусе, наружный диаметр которого 76 и высота 250 мм. Корпус закрепляли на месте нижнего зажима динамометра ZT. Вытяжка нити происходила внутри ячейки, другая ячейка являлась при этом «свидетелем». При проведении опытов в жидкости с целью предотвращения испарения ее из ячеек калориметра, что должно привести к существенному искажению термохимических измерений даже при ничтожном испарении порядка 10^{-4} — 10^{-5} г, обе ячейки калориметра погружали в рабочую жидкость, заполняющую стеклянный цилиндр. На различной высоте стержня-держателя закрепляли три текстолитовых диска, служащие направляющими при опускании стержня в стеклянный сосуд. Для пропускания испытуемой нити 14 с металлическим тросяком 5 в дисках просверлены отверстия. Такие же отверстия имеются на крышке. Нить заправляли в ячейки так, чтобы верхним концом она вставлялась в петлю 7 металлического тросяка, а снизу два конца нити могли быть закреплены в зажиме 8 . Тросик с нитью продевали сквозь ячейку и укрепляли в верхнем зажиме динамометра ZT. При вытяжке нити растягивающему действию подвергались: металлический тросяк, нить с зажимом, диск с отверстием, стержень-держатель. Но изменением удлинения всех названных элементов можно пренебречь, так как они незначительны по сравнению с удлинением нити (при нагрузке 10 кг их удлинение не превышает $0,2$ мм). Выводные концы термометров сопротивления через керамические трубы, закрепленные вдоль стержня-держателя, выведены на клемник 1 . На клемник выведены также токоподводящие концы для калибровки калориметра. Калориметр может работать в интервале температур от 20 до 150° .

Термометры сопротивления обоих калориметров являлись смежными плечами моста, для питания которого используются аккумуляторы КНБ. Ток, требуемый для питания моста, устанавливали последовательно включенным магазином сопротивлений. Напряжение с диагонали моста подавали на вход фотокомпенсационного усилителя Ф-18. Благодаря этому можно регистрировать изменение силы тока порядка 10^{-9} а. Самопищущим прибором является ЭПП-09 с нулем по середине шкалы. Включенный параллельно магазин сопротивлений служит для приведения в соответствие шкалы Ф-18 со шкалой ЭПП-09.

Калибровку калориметра проводили при помощи эффекта Джоуля. Электрическую энергию измеряли компенсационным методом. Поскольку ошибка электрических измерений составляет всего $0,02\%$, то при малом времени пропускания тока ошибка опыта в основном определяется точностью измерения времени пропускания тока. В интервале 5 сек.— 10 мин. относительная ошибка измерения уменьшается от 2 до $0,02\%$. С целью приближения данных калибровки к реальным условиям опыта, нагреватель был выполнен в виде нити, которая помещалась внутри калориметрических ячеек, имитируя условия выделения тепла в процессе деформации нити. Калибровку проводили для каждой температуры и среды. Тепловые значения калориметрических ячеек оказались очень близкими и равны для пустой ячейки $0,6$, для ячейки с водой — $3,0$ дж/град. При силе тока в цепи моста 4 ма и самой грубой чувствительности усилителя Ф-18, постоянные калориметра для пустых ячеек при 20 и 60° составляли $5,4 \cdot 10^{-5}$ и $6,6 \cdot 10^{-5}$ вт/мм соответственно; для калориметра, заполненного водой, при 20 и 60° — $5,8 \cdot 10^{-5}$ и $7,6 \cdot 10^{-5}$ вт/мм соответственно. Постоянная времени калориметра изменялась в пределах 50 — 70 сек.

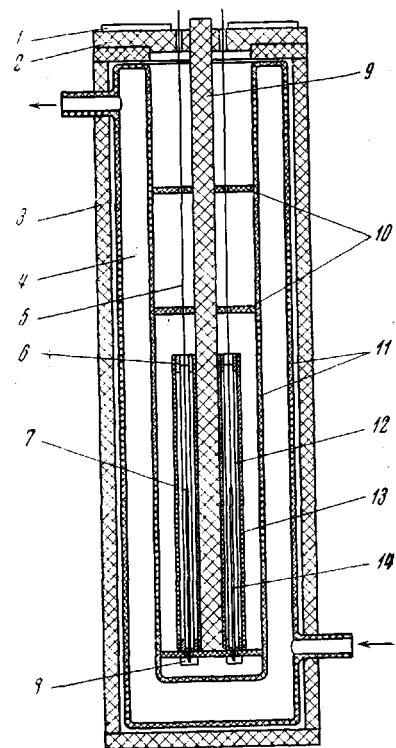


Рис. 1. Схема калориметра (см. текст)

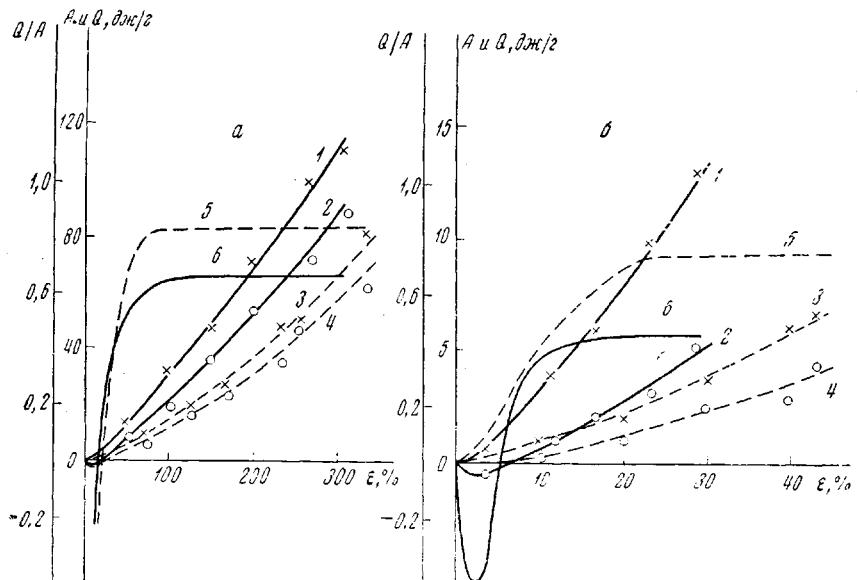


Рис. 2. Зависимость A (1, 3), Q (2, 4) и Q/A (5, 6) от ϵ для невытянутого капронового (а) и гидратцеллюзного (б) волокон при 20° на воздухе (сплошные кривые) и в воде (штриховые кривые)

На рис. 2 представлены результаты измерений для капроновых и гидратцеллюзных волокон. Наряду со значением теплового эффекта Q на оси ординат отложены значения работы A , полученные из кривой растяжения на динамометре ZT , и отношения Q/A . Как видно из рисунка, наблюдается резкая зависимость значения Q от величины относительной деформации ϵ , не достигающей разрывной величины. Характер кривых существенно зависит от условий проведения измерений и от типа волокна при всех прочих равных условиях. Полученные результаты по зависимости $Q = f(\epsilon)$ и конечному значению Q , в общем, согласуются с литературными данными [4] о значительном выделении теплоты в процессе деформации, достигающем примерно $20-200 \text{ дж/град}$.

Наблюдаемые значительные расхождения в характере кривых, выражаящих зависимость $Q = f(\epsilon)$ между капроновым и гидратцеллюзным волокном, свидетельствуют о различной способности к деформации указанных волокон. При проведении вытяжки в среде воды существенно изменяется характер кривых $Q = f(\epsilon)$ за счет пластифицирующего действия воды на волокно.

Как уже отмечалось, весьма интересным направлением должно явиться исследование процессов релаксации в волокне по данным тепловыделения. Как следует из рис. 3, высокая чувствительность калориметра позволяет исследовать релаксацию напряжения и деформации по данным тепловыделения и тем самым способствовать более детальному выяснению различий в тонкой структуре волокна.

Калориметре можно определять Q при вытяжке в слюкон и пленок (в виде лент) длиной до 90 мм и максимальным размером в поперечнике до 1,5 м.м.

Рис. 3. Кинетика тепловыделения капронового волокна при релаксации деформации (1) и напряжения (2)

В калориметре можно определять Q при вытяжке в слюкон и пленок (в виде лент) длиной до 90 мм и максимальным размером в поперечнике до 1,5 м.м.

Выводы

1. Разработана конструкция калориметра для определения тепловых эффектов (Q) деформации волокон и пленок в интервале температур $20-150^\circ$ в различных средах.
2. Предложенная конструкция калориметра позволяет одновременно с определением Q снимать диаграмму нагрузка — удлинение, используя автоматическую запись динамометра ZT .

3. Сняты кривые зависимостей $Q = f(\varepsilon)$ и $A = f(\varepsilon)$ для капроновых и гидратцеллюлозных волокон в среде воздуха и воды.

4. Показана возможность изучения механизма стеклования и релаксации волокон по данным тепловыделения.

5. Полученные результаты указывают на перспективность предложенного типа калориметра для исследования процессов деформации волокон в зависимости от их структурных особенностей при различных температурах и в различных средах.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
искусственного волокна

Поступила в редакцию
13 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Dick, F. H. Müller, *Kolloid-Z. und Z. für Polymere*, **172**, 1, 1960.
2. Б. К. Новейшие методы исследования полимеров, гл. X, изд-во «Мир», 1966.
3. Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, В. Ф. Алексеев, Высокомолек. соед., **A11**, 1181, 1969.
4. G. W. H. Stevens, F. C. Bluett, *Aeronaut. Rev. Council Current Papers*, 1966, No. 1961, p. 32.

CALORIMETER FOR MEASURING THE THERMAL EFFECTS ARISING DURING DEFORMATION OF FIBERS AND FILMS

Yu. A. Sergeev, E. Z. Fainberg, N. V. Mikhailov

Summary

A design of a calorimeter for determination of the thermal effects arising during deformation of chemical fibers in various media is suggested. The results obtained show that the method is very sensitive and can be used for investigation of relaxation processes.
