

**АДИАБАТИЧЕСКИЙ КАЛОРИМЕТР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ  
ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕРОВ С РЕАГЕНТАМИ  
ПО ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЮ**

**Э. З. Файнберг, Б. А. Поляк**

Приведена схема адиабатического калориметра для исследования взаимодействия полимеров с реагентами по тепловыделению. Показано, что при автоматическом поддержании адиабатических условий проведения опыта применение такого типа калориметра имеет преимущества по сравнению с дифференциальными калориметрами. В качестве примера даны интегральные кривые кинетики тепловыделения и рассчитанные из них дифференциальные кривые.

Обзор работ по исследованию равновесных значений теплот взаимодействия полимеров с низкомолекулярными реагентами показывает, что, наряду с большими преимуществами, возможности метода для изучения тонких различий в структуре полимеров и волокон ограничены. Существенным дополнением к равновесным значениям теплот взаимодействия должны явиться результаты измерения кинетики тепловыделения. Перспективность применения кинетических методов для исследования различных процессов показана на примере многих классов соединений. Тем более это необходимо для полимеров и волокон, характеризующихся неравновесным состоянием структуры. Возможны случаи, когда равновесные значения теплот взаимодействия различных образцов одного полимера близки или даже равны между собой, в то время как по свойствам они существенно отличаются. Такая «кажущаяся» нечувствительность равновесных значений теплот взаимодействия к свойствам полимеров и волокон, а следовательно, к их структуре объясняется тем, что в процессе взаимодействия с активными реагентами образцы полимеров приближаются к одному и тому же равновесному состоянию. Наглядным примером могут служить гидратцеллюлозные волокна. Как показано в работе [1], значения теплот взаимодействия с водой различных образцов волокон одного метода получения по различной ориентации довольно близки между собой. Вместе с тем можно ожидать существенных различий в кинетике тепловыделения. Учитывая изложенное выше, представляется необходимым проведение исследований в этой области. Очень малое количество работ по этому вопросу объясняется методическими сложностями в проведении эксперимента, а имеющиеся работы [2], по нашему мнению, не вполне приемлемы для решения поставленных задач. Получаемые результаты могут лишь правильно передать картину процесса, что безусловно очень важно, но вряд ли их можно использовать для строгого описания кинетики процесса. В одной из последних работ [3], посвященных исследованию кинетики тепловыделения при взаимодействии полимерных нитей с реагентами, использован калориметр Кальве. Несмотря на достоинства этого калориметра, его высокую чувствительность, применение такого калориметра для решения данной задачи не является оптимальным вариантом. Это объясняется тем, что полученные данные выражают термограмму процесса, т. е. результаты могут быть представлены только в виде дифференциальной кривой. Между тем для изучения кинетики процесса более важно получение интегральной кривой, из которой при необходимости легко получается дифференциальная. Конечно, получение интегральной кривой кинетики процесса тепловыделения сопряжено с большими методическими трудностями, особенно если процесс тепловыделения растянут во времени. Основные требования, предъявляемые к калориметру подобного типа, заключаются в следующем: 1) возможность проведения калориметрического измерения в процессе длительного промежутка времени (6–8 час.); 2) строгая идентичность условий разбития ампулы и смачивания образца реагентом в процессе протекания реакции; 3) автоматическая запись процесса тепловыделения в координатах  $Q=f(t)$ . Совершенно очевидно, что для выполнения этих условий необходимо иметь калориметр с адиабатической оболочкой и с автоматическим поддержанием разности температур между калориметром и оболочкой, близкой к нулю.

Калориметр (рис. 1) состоит из калориметрической ампулы 3, в которой проходит реакция, и полого цилиндра 4, куда плотно входит ампула 3. Оба этих элемента составляют калориметрическую ячейку. Она вставляется в латунный стакан 7, погруженный в оболочку 12, заполненную водой. При изготовлении калориметрической ампулы учитывалась возможность проведения измерения в агрессивных средах, поэтому ампула была изготовлена из платины. Для соблюдения идентичных условий разбития стеклянной ампулы 1 с образцом в калориметрический сосуд вставлялась специальная обойма 2, выполненная из фторопласта, с тем, чтобы положение стеклянной ампулы в каждом опыте было строго фиксировано и полностью проходило разбитие. На боковой поверхности цилиндра бифильярно навиты нагреватель 5 из манганина и термометр сопротивления 6 из термометрической медной проволоки. Здесь же размещены спай дифференциальных термопар 8 медь-констант, а другие

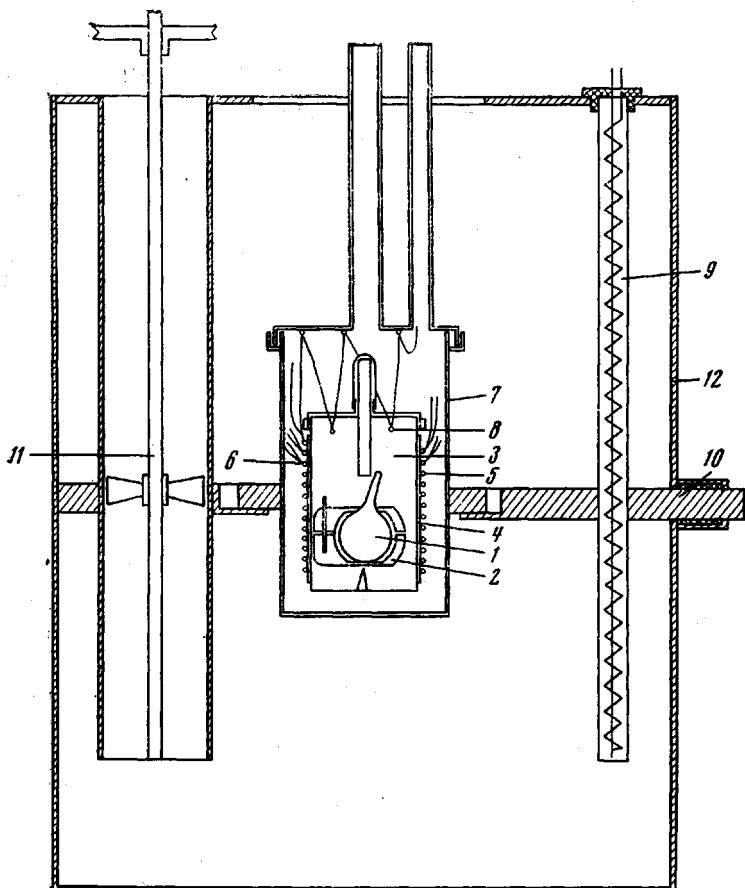


Рис. 1. Общая схема адиабатического калориметра

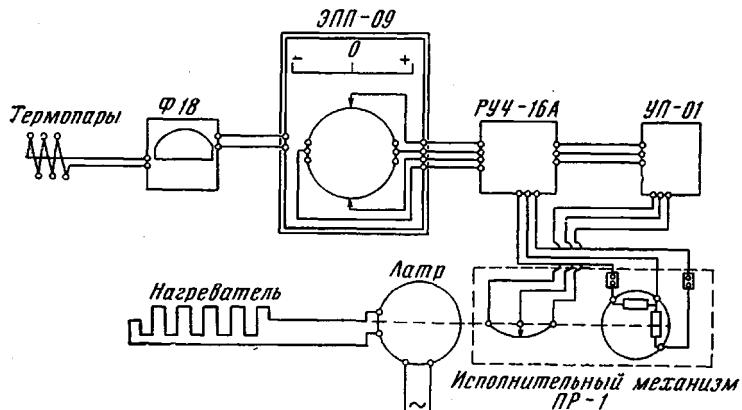


Рис. 2. Схема автоматического поддержания адиабатических условий

концы ее укреплены на крышки латунного стакана. Оболочка калориметра изготовлена из латуни диаметром 1 мм. В нее входит пропеллерная мешалка 11, работающая от двигателя со скоростью ~2000 об/мин. Для перемешивания жидкости в калориметрическом сосуде в оболочке предусмотрено устройство 10 для покачивания латунного стакана в фиксированном положении. Экспериментальная проверка показала, что такой принцип перемешивания в отличие от помещения мешалки внутрь калориметрического сосуда имеет большие преимущества. При этом полностью исключаются побочные тепловые эффекты, не нарушается герметизация калориметра и соблюдается строгая идентичность перемешивания на любой стадии проведения опыта.

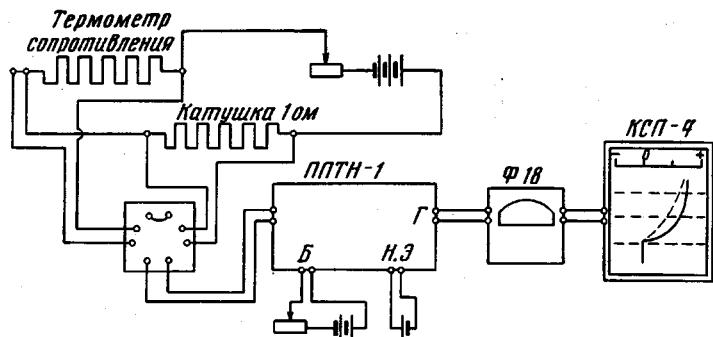


Рис. 3. Схема автоматического снятия кинетики тепловыделения

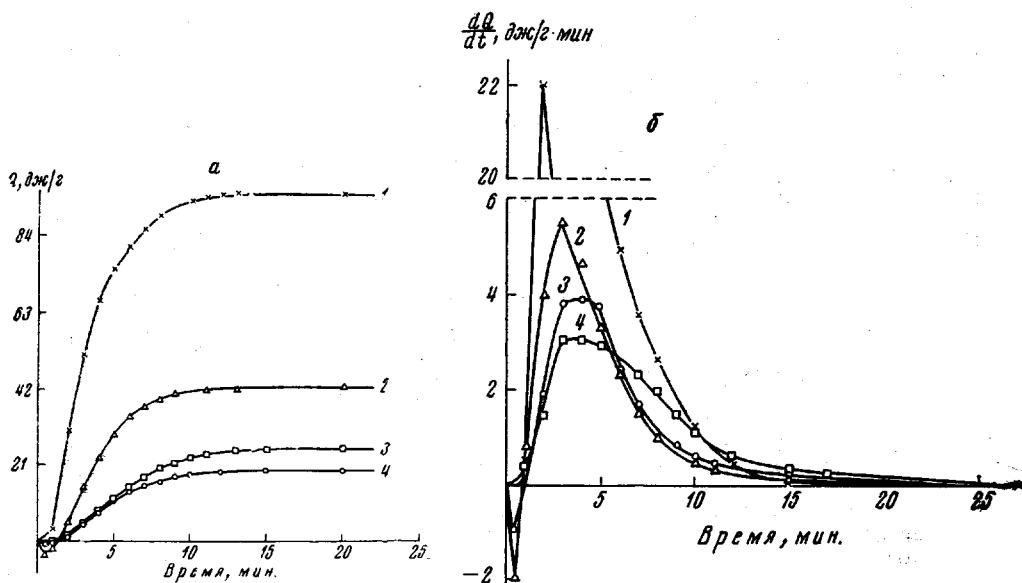


Рис. 4. Интегральные (а) и дифференциальные кривые тепловыделения (б) гидратцеллюлозного волокна (1), хлопковой целлюлозы (2), каприона невытянутого (3) и вытянутого (4)

Для автоматического поддержания адиабатических условий проведения опыта в оболочке размещены два малоинерционных нагревателя 9 различной мощности, один из них связан с системой автоматического регулирования, а второй, постоянно включенный, служит для уменьшения перепада температур.

Для автоматического поддержания адиабатических условий проведения опыта была применена следующая схема регулирования (рис. 2). Основным датчиком в системе автоматического регулирования является батарея дифференциальных термопар, регистрирующих разность температур между калориметром и оболочкой. Сигнал от дифференциальных термопар через усилитель Ф18 поступает на электронный потенциометр ЭПП-09 с установленным нулем шкалы по середине. В нем размещены ля 100%-ных задатчика, дифференциальными связанных между собой. Один из них переменный и связан с реохордом потенциометра, а положение второго постоянно и фиксировано по отношению к нулю потенциометра. Таким образом, сигнал от реохорда потенциометра определяет смещение задатчика от нуля, в результате чего возникает сигнал разбаланса. Этот сигнал поступает на регулирующее устройство РУ4-16А. Он обеспечивает режим пропорционального регулирования с помощью суммирующей схемы и фазочувствительного электронного усилителя. Соответствующий сигнал подается на исполнительный механизм ПР-1. При движении вала исполнительного механизма происходит перемещение ползунка вариатора, изменяющего напряжение на нагревателе оболочки, до момента равенства напряжений разбаланса и обратной связи. Результаты проверки точности автоматического поддержания адиабатических условий проведения опыта показали, что принятая нами схема регулиро-

вания вполне приемлема. В течение длительного промежутка времени (5–6 час.) разность температур между калориметром и оболочкой поддерживалась постоянной в пределах  $\pm 0,001^\circ$ . Об изменении температуры калориметра в процессе опыта можно было судить по показаниям метастатического термометра, находящегося в оболочке, и медного термометра сопротивления, навитого на боковой поверхности полого цилиндра 4. Помимо этого, термометр сопротивления используется для автоматической записи кинетики тепловыделения на диагностической ленте потенциометра КСП-4. Принятая в работе схема записи кинетики тепловыделения приведена на рис. 3. Термовое значение калориметра определялось методом ввода электрической энергии в калориметр, которая определялась компенсационным методом. В обоих случаях при использовании метастатического термометра и термометра сопротивления получены воспроизводимые результаты ( $13 \pm 0,2$  кал/град;  $1120 \pm 15$  кал/ом), что позволило производить пересчет теплового значения калориметра, выраженного в калориях на ом в калории на градус и наоборот.

Результаты параллельных измерений равновесных значений теплот взаимодействия и, что особенно важно, кинетики тепловыделения показали достаточно надежную работу установки. Характер кривых в параллельных опытах практически одинаков. На рис. 4 в качестве иллюстрации приводятся типичные интегральные кривые тепловыделения и полученные из них дифференциальные кривые.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
25 X 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Э. З. Файнберг, Диссертация, 1970.
2. Б. Э. Геллер, Высокомолек. соед., 2, 1467, 1960; Т. В. Советлюгина, Р. И. Хоменко, Б. Э. Геллер, Высокомолек. соед., А14, 1655, 1972.
3. E. Balcerzyk, W. Kozlowski, G. Włodarski, Text. Res. J., 39, 666, 835, 1969.

УДК 541(64+183.12):539.3

#### ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРУШАЮЩИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАКРОПОРИСТЫХ АИОНИТОВ

Н. С. Майзель, Т. П. Старостина, Н. Б. Галицкая,  
Т. Е. Бруцкус, Н. Г. Стебенева, М. А. Федцова

Исследована зависимость разрушающей нагрузки и деформации при разрушении пористых аионитов в зависимости от суммарного объема пор, среднеэффективного радиуса пор и степени поперечного сшивания. Показано, что с увеличением суммарного объема и среднеэффективного радиуса пор на порядок разрушающая нагрузка падает на 2 порядка, а деформация при разрушении уменьшается в 2 раза. Установлено, что уменьшение среднеэффективного радиуса пор до 60 Å способствует существенному росту разрушающих характеристик. На величину деформации при разрушении главным образом влияет размер среднеэффективного радиуса пор, степень поперечного сшивания. Таким образом, разрушающие характеристики достаточно чувствительны к изменению параметров структуры пористых аионитов.

Известно, что механическая прочность ионитов – весьма важная характеристика, обуславливающая срок их службы. Механические воздействия, испытываемые зернами ионитов в процессе ионного обмена (трение, давление, сжимающие и растягивающие усилия при изменении степени набухания), приводят к разрушению гранул [1]. Весьма важной поэтому является первичная оценка механических свойств ионитов и исследование связи этих свойств со структурными и технологическими факторами.

Задача данной работы – изучение механических свойств пористых аионитов в зависимости от их суммарного объема пор, среднеэффективного радиуса пор и степени поперечной сшивки.

Была разработана методика определения механических свойств пористых аионитов в гранульной форме при сжатии. Испытания проводили на реконструированном приборе типа «Поляни». Нагрузку при сжатии измеряли с помощью тензометрического датчика усилий, наклеенного на тонкую упругую пластину. Электрическая измерительная схема – мостовая. Упругая пластина находилась в средней части металлической балки, балка имела пять диапазонов нагрузки. Максимальная нагрузка – 10 кг. Переход от одного диапазона к другому осуществляли за счет смещения точки приложения нагрузки к балке \*.

\* Конструкция датчика нагрузок разработана И. В. Викторовым.