



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

210729

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 06 03 80
(21) (PV 1543-80)

(51) Int. Cl.³
G 01 N 31/00

(40) Zverejnené 29 05 81

(45) Vydané 15 08 83

(75)

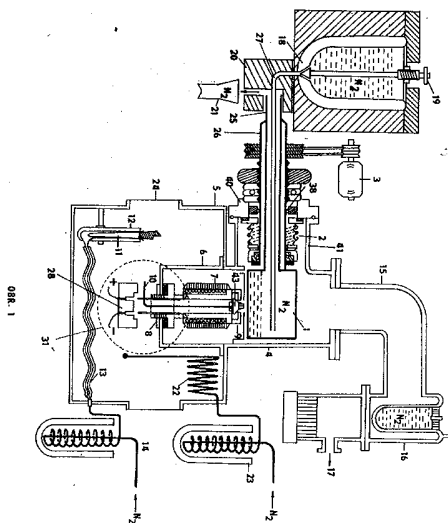
Autor vynálezu

TKÁČ ALEXANDER prof. DrSc., BRATISLAVA

(54) Horizontálny rotačný kryostat na stabilizáciu voľných radikálov z plynnej fázy

Účelom vynálezu je vymrazenie, stabilizácia a detekcia krátkožijúcich voľných radikálov izolovaných z rozkladných pár vo vákuu pyrolyzovaných organických látok vrátane polymérov, termoplastov alebo z plynov plameňa horiacich uhľovodíkov a sublimovateľných tuhých látok.

Podstatou vynálezu je horizontálny dutý kovový rotujúci bubon, chladený kontinuálne pretekajúcim tekutým dusíkom na -195°C , umiestnený v evakuovanom priestore nad pyrolyzačnou nádobou ukončenou molekulovou kapilárnou tryskou, pričom celé zariadenie je uzavreté v manipulačnej skrini.



Vynález sa týka zariadenia - horizontálneho rotačného kryostatu na vymrazenie, stabilizáciu a detekciu krátkožijúcich voľných radikálov, izolovaných buď z rozkladných pár vo vákuu pyrolyzovaných organických látok, vrátane polymérov, termoplastov a makromolekulových vlákien, alebo z plynov plameňa horiacich uhľovodíkov.

Doteraz neboli známe zariadenia, ktoré by umožnili stabilizovať a identifikovať voľné radikály s veľmi krátkou dobou života, napr. pod jednu mikrosekundu, ktoré sa uvoľňujú z termicky namáhaných materiálov tesne nad ich roztopeným povrchom pred alebo počas ich styku so vzdušným kyslíkom. Voľné radikály, ktoré sa tvoria homolytickým prerušením chemických väzieb makromolekúl, vedú k stále kratším segmentom, nesúcim na koncových atónoch nespárený elektrón, teda k voľným radikálom alebo biradikálom, ktoré sú často vysokoreaktívne voči kyslíku, a tak iniciujú proces vzplanutia polyméru a udržiavajú konštantnú rýchlosť horenia. Poznanie mechanizmu endotermického tepelného rozkladu polymérov má závažné dôsledky pri objasnení procesov vedúcich ku vzniku paliva a tým aj spôsobov vhodných na zníženie horľavosti, ako aj voľby účinných retardérov horenia. Pre plné pochopenie mechanizmu horenia, ako v predplameňovej zóne do 500 °C, tak v tzv. "tmavej" zóne plameňa do cca 800 °C, tak aj v tzv. "svietiacej" zóne plameňa do 1 200 °C je nutné stanoviť koncentráciu alkyl, alyl a peroxy radikálov ako nosičov reťazovej oxidácie rozkladných produktov v objemovom elemente plynnej fázy a súčasne aj v tavenine polyméru. Keďže pri našich výskumoch sme zistili, že primárne alkyl a peroxy radikály fragmentov termického rozkladu polymérov, ako vznikajúceho paliva, môžu existovať buď vo forme tzv. horúcich radikálov, t. j. nad 300 °C, alebo iba v imobilizovanom stave po prudkom schladení pár pod -100 °C, nie je možné vysokoreaktívne radikály izolovať a potom ich stanoviť metódou EPR pri použití statických kryostatov z nasledujúcich príčin:

Voľné radikály zanikajú rekombinačnými reakciami už pri prekonaní relatívne krátkej dráhy v priestore.

Ak sa po prekonaní krátkej dráhy reaktívne častice v krátkom okamžiku schladia pri kontakte s povrchom kryostatu, ďalšie dopadajúce horúce pary povrch zmrazeného kondenzátu vyhrievajú, čím sa zvýši teplota radikálov nad -80 °C, takže tieto bezprostredne zanikajú a teda nemôžu byť identifikované.

Všetky uvedené ťažkosti sa odstraňujú zariadením podľa vynálezu, ktorého podstatou je horizontálny dutý kovový bubon s dvojitém evakuovateľným hriadeľom, uložený v guľčikovom ložisku, umiestnenom vo valci s prírubou, pričom na vonkajšej trubke dvojitého evakuovateľného hriadeľa je pripojené trecie vysokovákuové tesnenie, pozostávajúce z mosadzného vlnovca, opatreného vzpružinou, a zo statického trecieho kotúča ako aj z pohyblivého trecieho kotúča vákuovo utesneného simeringom, pričom cez vnútornú trubku dvojitého evakuovateľného hriadeľa prechádza zasúvateľná trubka, spojená so zásobníkom tekutého dusíka, pričom kovový dutý bubon s dvojitém evakuovateľným hriadeľom je umiestnený tesne nad pyrolyzačnou nádobou, ukončenou molekulovou kapilárnou tryskou, a je uzavretý vo valci rotačného kryostatu zo spodu spojeného s valcom pyrolyzéra, v ktorom je umiestnená pyrolyzačná piecka a ktorý je zhora spojený s prípojkou na vákuovú linku.

Pyrolyzačná nádoba, ukončená kapilárnou molekulovou tryskou, je z hornej časti tepelne izolovaná krytom pyrolyzačnej piecky a od horizontálneho dutého kovového bubna s dvojitém evakuovateľným hriadeľom je oddelená tepelne izolačným štítom, opatreným otvorom pre molekulovú trysku, pričom pyrolyzačná nádoba, ukončená kapilárnou tryskou, je umiestnená na zaskrutkovateľnom kotúči, ktorý pritláča termočlánok na pyrolyzačnú piecku, pričom kontakty termočlánku vystupujú stredom pyrolyzačnej piecky, ktorá je adjustovateľne pripojená na vákuovo-tesne zaskrutkovaný nosič pyrolyzačnej piecky. Valec rotačného kryostatu je pevne spojený s manipulačnou skriňou, v ktorej je umiestnená vymrazovaná EPR kyveta so zabrušeným nerezovým nožom v prietokovej Dewarovej nádobe s pohyblivým prítokom studeného dusíka, pričom manipulačná skriňa je z bokov opatrená manipulačnými otvormi pre nasadenie pracovných gumových rukavíc a z čelnej strany je uzavretá utesneným plexitovým priezorom. Miesto pyrolyzačnej

piecky, umiestnenej vo valci pyrolyzéra, je možné pripojiť adaptér, opatrený tepelne izolačnou vrstvou s adjustačným keramickým valcom, v ktorom je zachytená privádzacia trubka s evakuovaným vonkajším plášťom, ktorej spodná časť je zasunutá do plameňa, pričom zdroj plameňa je umiestnený na pohyblivom nosiči, opatrenom otáčacou skrutkou.

Zariadenie v uvedenom usporiadaní má široké použitie v základnom výskume radikálovej chémie pri štúdiu tepelnej odolnosti polymérov, najmä pri štúdiu mechanizmov retardácie horenia na báze inaktivátorov voľných radikálov v palive, ktoré vzniká v roztopenej predplameňovej zóne a v tesnej blízkosti nad povrchom v samotnej plameňovej zóne. Okrem toho aplikácia tohoto zariadenia je jedinou experimentálnou cestou poskytujúcou údaje o reťazových reakciách horenia uhľovodíkov, plynov a pár, rôznych horľavých zmesí. Kryostat je možné opatřit kremenným priehľadníkom, cez ktorý je možné ultrafialovým alebo ionizačným žiarením generovať radikály v prúdiacich parách alebo v zmrazenej zrazenine, a tak študovať základné fotochemické reakcie v tenkých naparovaných vrstvách, napr. organických polovodičov.

Výnález rieši najzávažnejšiu technickú ťažkosť horizontálneho rotačného kryostatu, spojeného s náročnými požiadavkami na súčasné vysoké vákuum, podmienené kvalitným vákuovým tesnením rotujúceho hriadeľa /0,06 Pa/ pri jeho relatívne vysokých obrátkach /až do 400 otočiek za minútu/, a to i za podmienky konštantného prúdenia tekutého dusíka cez rotujúci hriadeľ vymrazovaného bubna bez toho, že by došlo k zamrzeniu vákuového tesnenia, ložisiek spolu s mazivom otáčajúcich komponentov. Pyrolyzačná piecka s celosklenenou pyrolyzačnou nádobou, uzavretou kapilárnou molekulovou tryskou, umožňuje spoľahlivé "pomalé" naparovanie bez strhávania mikrovapiek a bez kontaminácie kondenzátu získaného rozkladom polymérov, polymérnych vlákien alebo organických látok, súčasne s presnou indikáciou teplotného režimu pyrolýzy pomocou vbudovaného termočlánku tesne pod povrch pyrolyzačnej nádoby. Cez sekundárnu trysku, umiestnenú kolmo k molekulovej tryske pyrolyzačnej nádoby, je možné na horizontálny schladený rotujúci bubon súčasne naparovať aj druhú látku, napr. inertný plyn /Ar, CO₂/ alebo reagens /rozpúšťadlo, voda, monomér/.

Pri súčasnom naparovaní dvomi tryskami ukladajú sa na sebe na rotačnom kryostate jednotlivé vrstvy pyrolyzačných pár voľných radikálov a inertných plynov, prípadne reaktantov alebo stabilizátorov. Molekulová tryska pyrolyzačnej nádoby spolu s pyrolyzérom môže sa nahradiť sklenenou prírodnou tryskou opatrenou evakuovaným vonkajším plášťom, ktorého zahnutý spodný koniec sa umiestni v rôznych výškach plameňa za účelom vychytania voľných radikálov z jej exotermickej alebo endotermickej zóny. Pyrolyzačná piecka tým, že je v jednom spoločnom bloku s horizontálnym rotujúcim bubnom kryostatu uzavretá v manipulačnej skrini, umožňuje v tejto úprave po demontáži valca pyrolyzéra, v procese rotácie kryostatu, pomocou špeciálneho nerezového noža, tvoriaceho časť zábrusu chladenej EPR kyvety odstrániť namrzený kondenzát z kryostatu jeho priamym zbrúsením do predchladenej kyvety bez toho, že by došlo k zániku voľných radikálov ich vyhriatím, alebo k ich premene stykom s kyslíkom.

Na pripojených výkresoch je na obr. 1 znázornené kompletne zariadenie, horizontálny rotačný kryostat, spojený s pyrolyzačnou pieckou, vákuovým agregátom a manipulačnou skriňou spolu s vymrazovanou EPR kyvetou, opatrenou zábrusovým nožom na odber vymrzeného kondenzátu z povrchu rotujúceho bubna.

Na obr. 2 je podrobné prevedenie horizontálneho kovového bubna s dvojitým evakuovateľným hriadeľom, umožňujúcim kontinuálny protiprúdový prietok dusíka spolu s trecím vysokovákuovým tesnením a s nástavcom pre prívod a odtok tekutého dusíka.

Na obr. 3 je detailné prevedenie elektricky vyhrievanej pyrolyzačnej piecky so sklenenou pyrolyzačnou nádobou, uzavretou kapilárnou molekulovou tryskou, a je schematicky vyznačené umiestnenie druhej, naparovacej trysky kolmo ku kapilárnej molekulovej tryske. Súčasne je vyznačené uloženie pyrolyzačnej piecky tesne nad termočlánkom ako aj umiestnenie tepelne izolačného ochranného štítu v priestore medzi rotačným kryostatom a pyrolyzačnou nádobou.

Na obr. 4 je vyznačená adaptácia rotačného kryostatu na vymrazovanie pár odvedených z rôznych zón plameňa.

Ústrednou časťou horizontálneho rotačného kryostatu /obr. 1/ je horizontálny dutý kovový /najčastejšie nerezový/ bubon s dvojitém evakuovateľným hriadeľom 1, na ktorom je pružne umiestnené trecie vysokovákuové tesnenie 2, pričom sa hriadeľ otáča pomocou elektromotoru 3. Horizontálny rotujúci kovový bubon s dvojitém evakuovateľným hriadeľom 1 sa otáča v guľíčkovo-vo ložisku a je umiestnený vo valci rotačného kryostatu 4, ktorý je pevne spojený s manipulačnou skriňou 5 a na spodú ktorého je skrutkami cez tesnenie pripojený valec pyrolyzéra 6. Vo valci pyrolyzéra 6 je odporovo vyhrievaná pyrolyzačná piecka 7, v ktorej je umiestnená pyrolyzačná nádoba 43 s kapilárnou molekulovou tryskou, pričom pyrolyzačná piecka 7 je vákuovotesne pripojená cez nastaviteľný nosič pyrolyzačnej piecky 8, cez ktorý prechádzajú kontakty termočlánku 10 a kontakty pre prívod elektrického prúdu, a na ktorý sa nasúva zástrčka elektrického prívodu 28.

V manipulačnej skrini 5 je umiestnená EPR kyveta 11 so zabrušeným nerezovým nožom, zasunutá do Dewarovej nádoby 12, cez ktorú cez pohyblivý prívod schladeného dusíka 13 prúdi plyný dusík, schladený na teplotu -160°C po prechode cez chladiacu špirálu 14, ponorenú do Dewarovej nádoby. K valcu rotačného kryostatu 4 je pripojená prípojka vákuovej linky 15, spojená s vymrazovačkou 16, opatrenou vákuometrom, na ktorú je napojená koncová prípojka vákuového agregátu 17. Z tepelne izolovanej kovovej Dewarovej nádoby ako zásobníka tekutého dusíka 18, ktorá vo svojom dne má otvor pre škrtiaci regulačný ventil 19, vyteká dusík cez zasuvateľnú trubicu 27 prívodu tekutého dusíka do rotujúceho bubna kryostatu, ktorý je napojený cez nástavec z penového polystyrénu 20, a v ktorom sa otáča vnútorná trubka dvojitého evakuovateľného hriadeľa 25, pričom tekutý dusík vyteká cez polystyrénový nástavec 20 do lievika 21. V manipulačnej skrini 5 je vymrazovací had na odstraňovanie vlhkosti 22, chladený prúdiacim dusíkom, prechádzajúcim špirálovým chladičom 23, pričom z oboch bočných strán má manipulačná skriňa otvory 24 pre nasadenie pracovných gumových rukavíc. Predné čelo manipulačnej skrine je uzavreté plexitovým demontovateľným priezorníkom 31 utesneným gumovým okružkom.

Podrobný popis ústrednej časti rotačného kryostatu horizontálneho dutého kovového bubna s dvojitém evakuovateľným hriadeľom 1 spolu s trecím vysokovákuovým tesnením 2 je na obr. 2. Horizontálny dutý kovový bubon s dvojitém evakuovateľným hriadeľom 1 má na vonkajšej trubke dvojitého evakuovateľného hriadeľa 26 nasunuté gumové semeringové tesnenie 34 pevne spojené s pohyblivým trecím kotúčom 33 so zabrušeným zakaleným povrchom, ktorý kľže pri otáčaní na povrchu statického trecieho kotúča 32 so zabrušenou kalenou plochou, ktorý je pevne spojený s mosadzným vlnovcom 29, na ktorom je nasunutá ocelová vzpružina 30. Mosadzný vlnovec 29 je pevne spojený s tesniacim kotúčom 35, ktorý cez gumové tesnenie 36 sa pritláča na vnútornú plochu vlaca s prírubou 40, v ktorom je uložené guľíčkové ložisko 38 vonkajšej trubky dvojitého evakuovateľného hriadeľa 26, a sa pritláča klzné ložisko 37 pomocou priťahovacej matky 39. Na otáčajúci sa vonkajší výstup vnútornej trubky dvojitého evakuovateľného hriadeľa 25 je nasunutý polystyrénový nástavec 20, cez ktorý zo zásobníka na tekutý dusík 18 cez zasuvateľnú trubicu 27 vstupuje tekutý dusík do vnútornej trubky dvojitého evakuovateľného hriadeľa 25, ktorý je privedený do horizontálneho dutého kovového bubna s dvojitém evakuovateľným hriadeľom 1 rotačného kryostatu, otáčaného cez remenicu 42. Celé trecie vysokovákuové tesnenie 2 sa otáča vo valci s prírubou 40, ktorý je spojený s hrdlom rotačného kryostatu 41.

Obr. 3 znázorňuje čelný rez cez horizontálny dutý kovový bubon s dvojitém evakuovateľným hriadeľom 1, naplnený tekutým dusíkom, ktorý sa otáča tesne nad otvorom kapilárnej molekulovej trysky zasunutej do pyrolyzačnej nádoby 43, ktorá je uzavretá krytom 9 pyrolyzačnej piecky, pričom kryt je priskrutkovaný na pyrolyzačnú piecku 7. Pyrolyzačná nádoba 43 je položená na zaskrutkovateľný kotúč 44, ktorý pritláča termočlánok 45, ktorého kontakty prechádzajú stredom pyrolyzačnej piecky 7. V drážkach na obvode pyrolyzačnej piecky 7 je umiestnený odporový drôt na elektrické vyhrievanie, pričom pyrolyzačná piecka 7 je uzavretá do tepelne izolačného obalu.

Pyrolyzačnú piecku 7 oddeľuje od horizontálneho dutého kovového bubna s dvojitém evakuovateľným hriadeľom 1 kryostatu tepelnoizolačný štít 46 s otvorom pre kapilárnu molekulovú trysku. Sekundárna molekulová tryska 47 je umiestnená kolmo ku kapilárnej molekulovej tryske zasunutej do pyrolyzačnej nádoby 43. Z druhej strany horizontálneho dutého kovového bubna s dvojitém evakuovateľným hriadeľom 1 v rovine sekundárnej molekulovej trysky 47 môže byť umiestnený priezorník s kremennými okienkami na ožarovanie kondenzátu ultrafialovým svetlom alebo ionizačným žiarením.

Usporiadanie rotačného kryostatu pre zachytávanie pár a plyných produktov horenia spolu s voľnými radikálmi z rôznych zón difúzneho plameňa vymrazovaním je znázornené na obr. 4. Na valec rotačného kryostatu 4, cez ktorý prechádza dvojité evakuovateľné hriadeľ, opatrený trecím vysokovákuovým tesnením 2, je pevne pripojený adaptér 48 s tepelne izolačnou vrstvou a s otvorom pre privádzaciu trubku pár plameňa s evakuovaným vonkajším plášťom 49, ktorej výška sa dá adjustovať pohybom v keramickom valci 50. Privádzacia trubka pár z plameňa evakuovaným vonkajším plášťom 49 je na spodnej časti dvakrát zahnutá a zasahuje do zvolenej zóny plameňa, pričom výška plameňa, resp. samotný zdroj plameňa 51 sa udržiava v rovnakej výške v pohyblivom nosiči 52, ktorého poloha sa mení postupným otáčaním skrutky nosiča 53.

Zariadenie podľa vynálezu môže byť použité pri základnom výskume radikálovej chémie a fyziky, termického rozkladu vláknitých, kryštalických alebo vylisovaných diskov z polymérov a termoplastov, pripravených z technických zmesí s obsahom rôznych retardérov horenia, syntetizovaných predvážne na báze brómovaných, chlórovaných alebo organofosforečných zlúčenín. Okrem toho na uvedenom zariadení možno študovať kvalitatívne a kvantitatívne premeny voľných radikálov v prítomnosti kovových inaktivátorov, ďalej lapačov radikálov na báze nitrónov, prípadne látok, ktoré prevádzajú primárne labilné C-C väzby na pevnejšie typy C-O-C väzieb. Ak sa testované materiály pred pyrolýzou vyhrievajú v inertnej atmosfére alebo v prítomnosti kyslíka, je možné bezprostredne študovať dôsledky tlakových efektov na termické radikálové reakcie a s tým spojené fyzikálne a chemické vlastnosti polyméru. Ak rotačný kryostat je opatrený kremenným priezorníkom a zdrojom UV a ionizačného žiarenia, je možné zariadenie použiť na štúdium fotochemických reakcií širokého rozsahu organických látok, prípadne vlastností vrstiev naparených organických látok a polovodičov.

Použitie sekundárnej trysky umožňuje dvojitém naparovaním, napr. chelátov tranzitných kovov pripraviť stabilizované peroxy a alkoxy radikály, ktoré môžu byť i za laboratórnej teploty použité ako iniciačné systémy pre štúdium prenosu vodíka alebo inisiácie polymerácie. Zariadenie umožňuje po jednoduchej adaptácii študovať radikálové reakcie plameňa horiacich organických látok, uhlíkovodíkových plyných zmesí ako i palivových zmesí, používaných vo výbušných motoroch. Rotačný kryostat použitý v kombinácii s EPR spektrometrom poskytuje i možnosť študovať NMR a IČ spektrá ako aj analytické zloženie kondenzátov pyrolyzačných produktov odobraných z povrchu rotačného kryostatu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

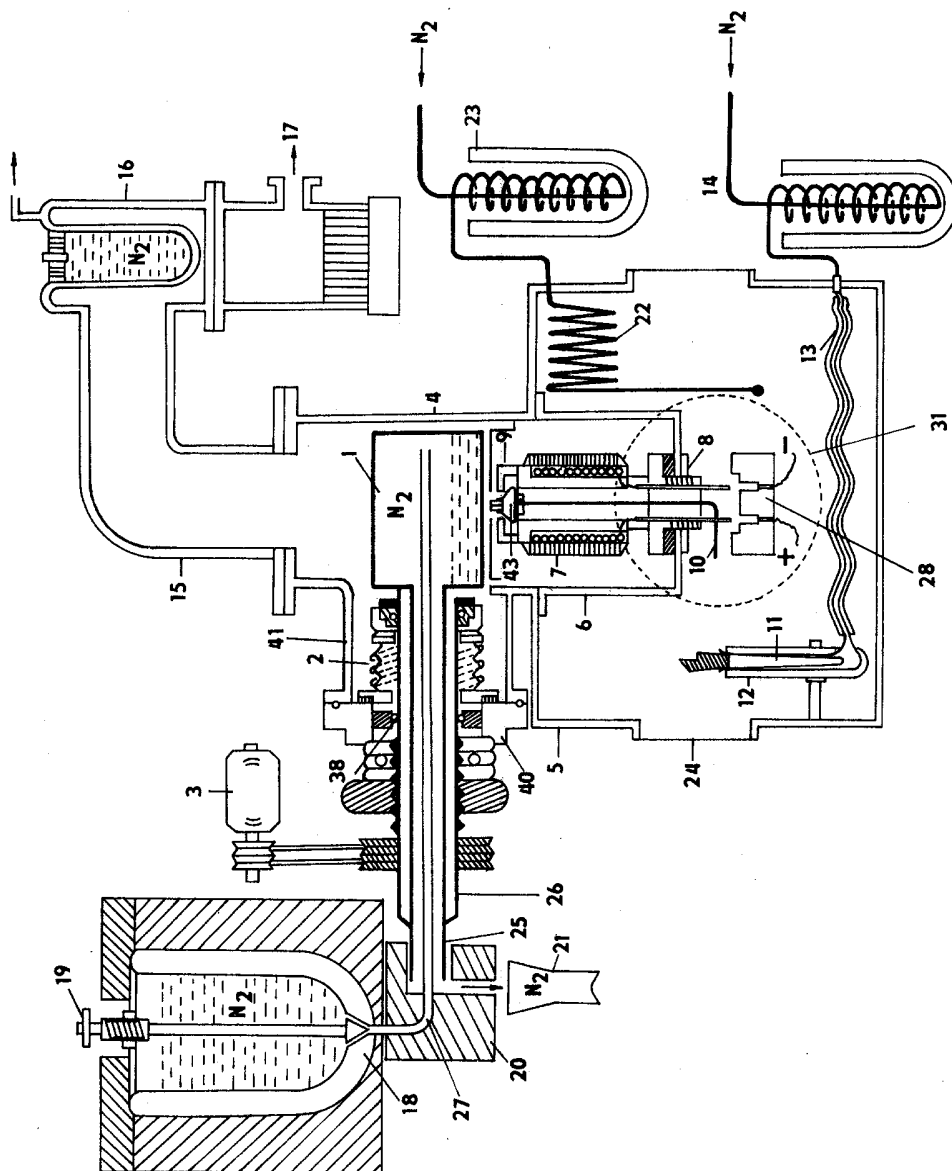
1. Horizontálny rotačný kryostat na stabilizáciu voľných radikálov z plynnej fázy, vyznačujúci sa tým, že je tvorený horizontálnym dutým kovovým bubnom s dvojitém evakuovateľným hriadeľom /1/, ktorý je uložený v guľčikovom ložisku /38/, umiestnenom vo valci s prírubou /40/, pričom na vonkajšej trubke dvojitého evakuovateľného hriadeľa /26/ je pripojeno trecie vysokovákuové tesnenie /2/, pozostávajúce z mosadzného vlnovca /29/, opatreného vzpružinou /30/, a zo statického trecieho kotúča /32/ ako aj z pohyblivého trecieho kotúča /33/ vákuovo utesneného semeringom /34/, pričom cez vnútornú trubku dvojitého evakuovateľného hriadeľa /25/ prechádza zasúvateľná trubka /27/ spojená so zásobníkom tekutého dusíka /18/, pričom kovový dutý bubon s dvojitém evakuovateľným hriadeľom /1/ je umiestnený tesne nad pyrolyzačnou nádobou /43/, ukončenou molekulovou kapilárnou tryskou, a je uzavretý vo valci rotačného

kryostatu /4/ zo spodu spojeného s valcom pyrolyzéra /6/, v ktorom je umiestnená pyrolyzačná piecka /7/ a ktorý je zhora spojený s prípojkou na vákuovú linku /15/.

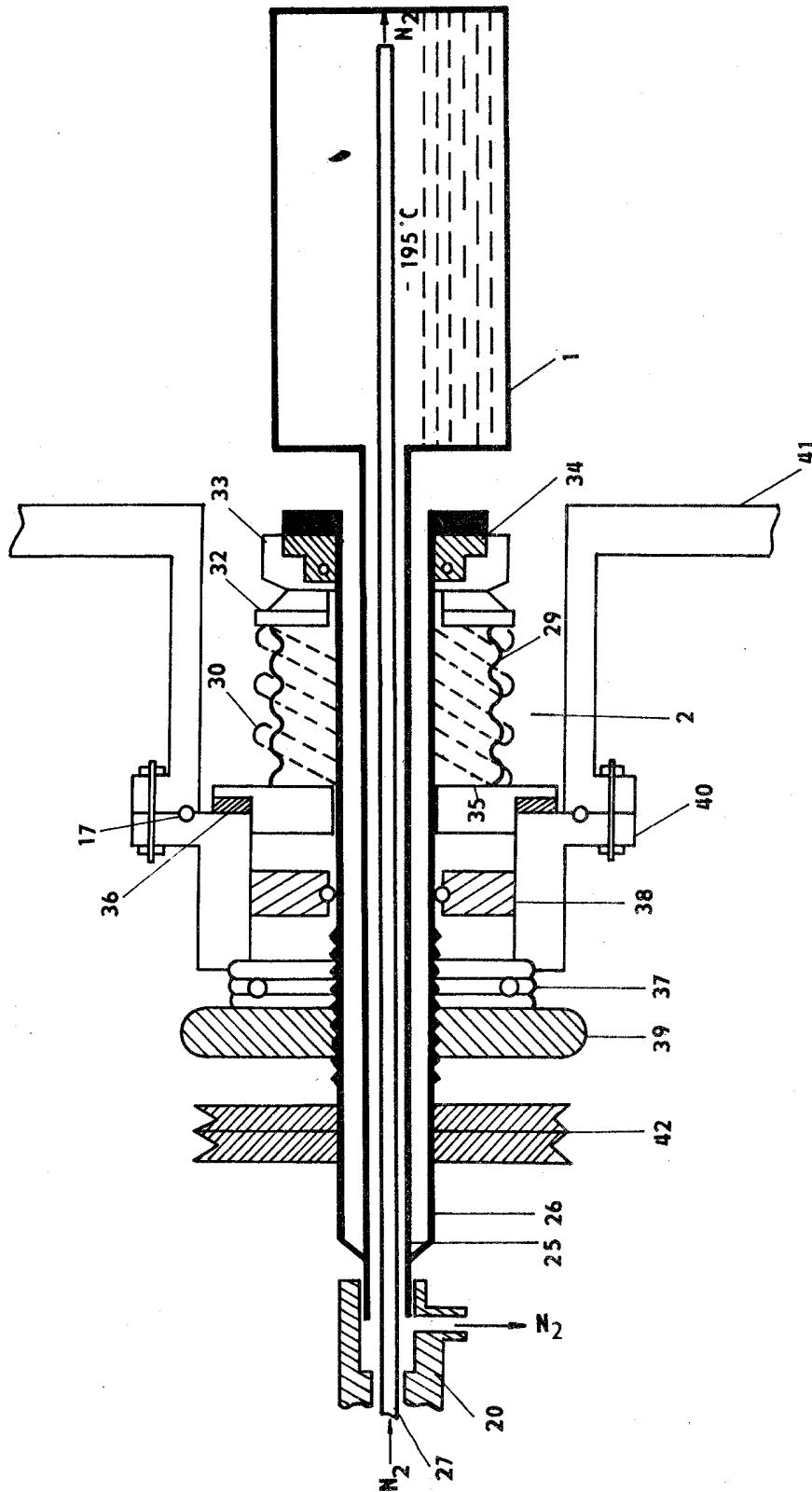
2. Horizontálny rotačný kryostat podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že pyrolyzačná nádoba /43/, ukončená kapilárnou molekulovou tryskou, je z hornej časti tepelne izolovaná krytom /9/ pyrolyzačnej piecky /7/ a od horizontálneho dutého kovového bubna s dvojitém evakuovateľným hriadeľom /1/ je oddelená tepelne izolačným štítom /46/, opatreným otvorom pre molekulovú trysku, pričom pyrolyzačná nádoba /43/, ukončená kapilárnou tryskou, je umiestnená na zaskrutkovateľnom kotúči /44/, ktorý pritláča termočlánok /45/ na pyrolyzačnú piecku /7/, pričom kontakty termočlánku /10/ vystupujú stredom pyrolyzačnej piecky /7/, ktorá je adjustovateľne pripojená na vákuovotesne zaskrutkovaný nosič pyrolyzačnej piecky /8/.

3. Horizontálny rotačný kryostat podľa bodu 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že valec rotačného kryostatu /4/ je pevne spojený s manipulačnou skriňou /5/, v ktorej je umiestnená vymrazovaná EPR kyveta so zabrušeným nerezovým nožom /11/ v prietokovej Dewarovej nádobe s pohyblivým prítokom studeného dusíka /13/, pričom manipulačná skriňa je z bokov opatrená manipulačnými otvormi /24/ pre nasadenie pracovných gumových rukavíc a z čelnej strany je uzavretá utesneným plexitovým priezorníkom /31/.

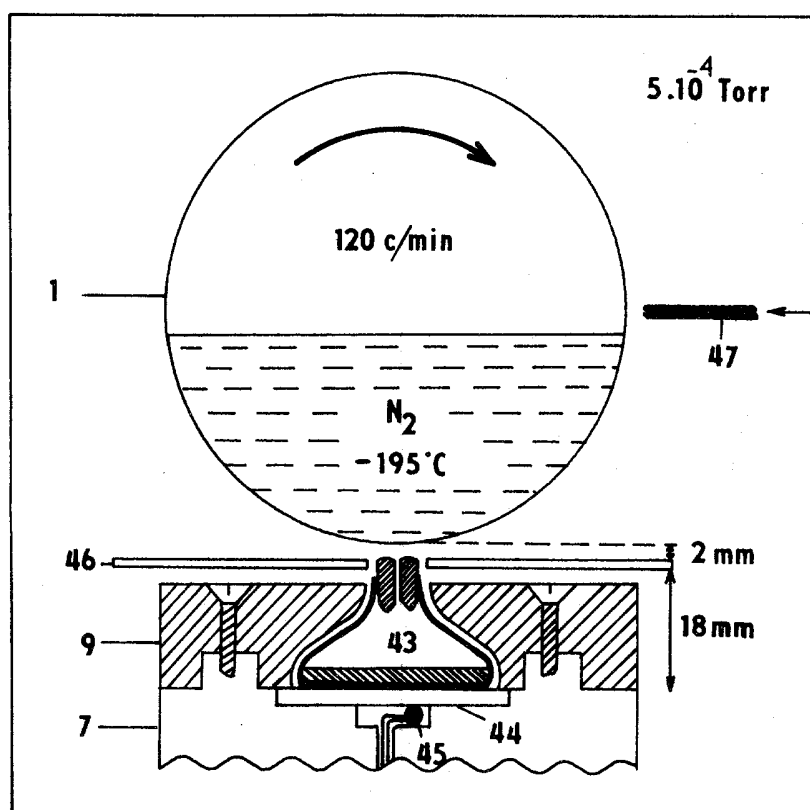
4. Horizontálny rotačný kryostat podľa bodu 1 a 3, vyznačujúci sa tým, že na valec rotačného kryostatu /4/ je pripojený adaptér, opatrený tepelne izolačnou vrstvou a adjustačným keramickým valcom /50/, v ktorom je zachytená privádzacia trubka s evakuovaným vonkajším plášťom /49/, ktorej spodná časť je zasunutá do plameňa, pričom zdroj plameňa je umiestnený na pohyblivom nosiči /52/, opatrenom otáčacou skrútkou /53/.

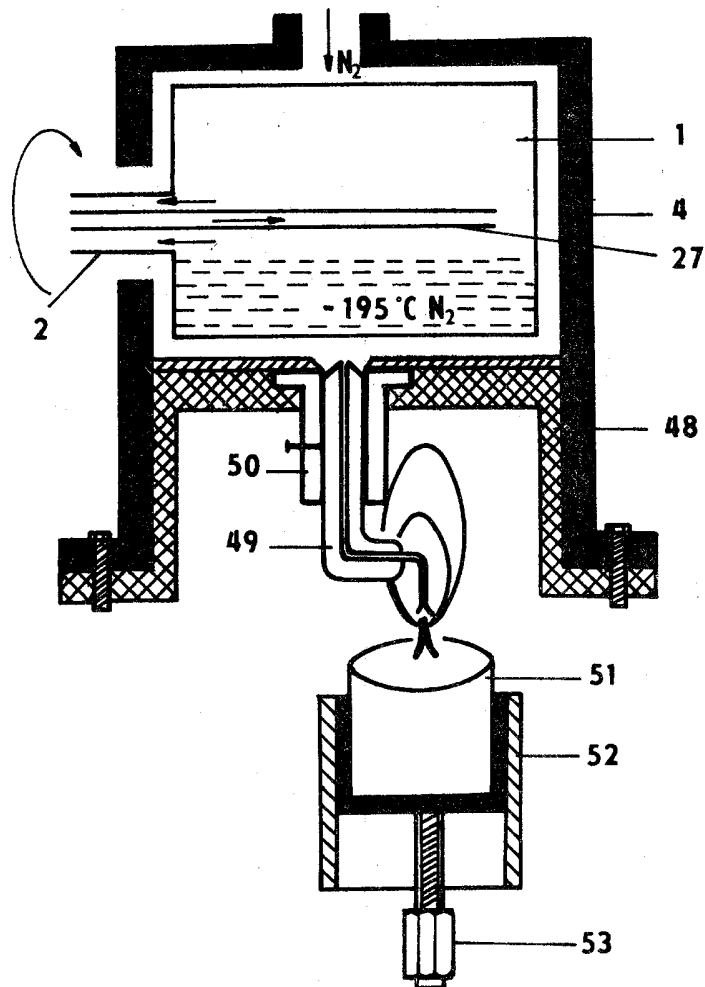


OBR. 1



OBR. 2





OBR. 4