

## EXPERIMENTÁLNÁ TECHNIKA

### Jednoduché zařízení k automatickému záznamu průběhu krystalizace kaučuků

V. GRMELA

*Kaučuk, n. p., Kralupy nad Vltavou*

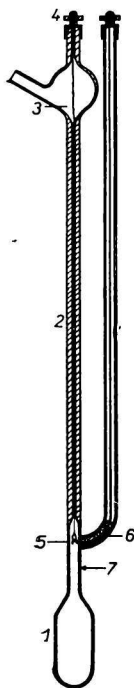
Je popsáno jednoduché zařízení k automatickému záznamu průběhu krystalizačního procesu. Zařízení je vhodné především ke sledování rychlých a středně rychlých krystalizačních pochodů.

K vyšetřování kinetiky krystalizace kaučuků se nejvíce používá dilatometrické metody. Vyhovuje svou dostatečnou citlivostí, přesností a jednoduchým uspořádáním měřicí aparatury. V současné době se nejvíce používá dilatometrů podle N. Bekkedahlia [1] s vizuálním odečítáním výšky hladiny rtuti v měrné kapiláře. U rychle a středně rychle krystalizujících kaučuků (s poločasem krystalizace několik hodin až desítek hodin — což je převážná většina vyráběných druhů) je značně problematické spolehlivé proměření celého průběhu krystalizačního procesu bez nasazování odpoledních a případně i nočních směn. Proto jsme sestrojili zařízení pro automatický záznam krystalizačních izoterm. Jako čidla jsme použili platinového drátku, jehož bylo již dříve použito v poměrně složitých aparaturách ke studiu oxidace [2] a polymerace [3] makromolekulárních látek. K tomu účelu jsme sestrojili speciální dilatometr (vhodný ke sledování kinetiky krystalizace) a jednoduché registrační zařízení. Naší snahou bylo použít aparatury tovární výroby a minimem potřebných úprav dosáhnout jednoduché konstrukce i obsluhy.

#### Popis zařízení

Námi sestrojené zařízení sestává z vlastního dilatometru a registračního zařízení.

Základní částí aparatury je dilatometr (obr. 1) skládající se z dilatometrické nádoby (1) a měrné kapiláry (2). V kapiláře (světlosti 1,1 mm a délky měrné části 20 cm) je natažen platinový drátek síly 0,05 mm (3) tvořící čidlo aparatury. V horní části je přileto-



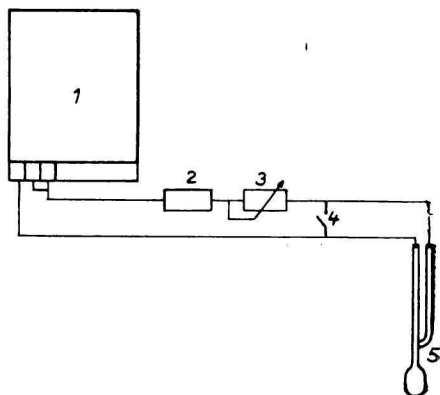
Obr. 1. Vlastní dilatometr.

ván ke kovové čepičce (4) přilepené epoxidem ke konci kapiláry. Čepička je ukončena šroubem s maticí umožňujícím připojení dilatometru spojovacím vodičem k registračnímu zařízení. V dolní části je pak drátek uchycen očkem do platinového háčku (5), který je protaven stěnou kapiláry do boční trubice. Zde je spojen (svarem nebo zalitím do cínu) s vodičem, tvořícím druhý kontakt dilatometru. Toto provedení umožňuje snadnou výměnu poškozeného měrného drátku, neboť stačí jen uvolnit horní spoj (například provrtáním zaletovaného otvoru v čepičce), vyvléci očko z platinového háčku a vytáhnout drátek spodní částí kapiláry. Aby se zlepšil přestup tepla mezi spojením vodičů v bočním rameni dilatometru (tvoří termočlánek) a krystalizační lázni, byl tento zasypan hliníkovým práškem (6), který byl pak utěsněn vatou, smočenou epoxidem. Dolní část dilatometru tvoří dilatometrická nádobka o objemu 15–20 ml a je v ní umístěn zkoumaný vzorek. Zhotovuje se vyfouknutím skleněné trubičky o světlosti 8–10 mm tak, aby nádobka měla delší hrdlo (jímž se do baňky vpraví vzorek), na něž se pak přitaví (v místě 7) měrná kapilára.

Další částí aparatury je registrační zařízení (obr. 2). Skládá se ze sady předřadných odporů (pro nastavení nulových poloh jednotlivých dilatometrů při libovolné výšce hladiny rtuti v kapiláře) a dvanáctibodového zapisovače MAW (1). Předřadné odpory dilatometrů jsou tvořeny stavěcím odporem (2) Tr 626 (odvětveném v cca 95 ohmech) a sériově zapojeným regulačním potenciometrem VN 691 70 OE o odporu 33 ohmů (3). Aby při odpojení některého z dilatometrů během měření nedošlo k přetížení zapisovače, je možno přepínačem (4) vyřadit dilatometr (5) z měřícího obvodu. Odpory a přepínače příslušející jednotlivým měřícím místům byly umístěny ve zvláštní krabici, která byla pevně připevněna k zapisovači. K registraci jsme použili dvanáctibodového zapisovače MAW typ eK BW-12 EN (VEB E. Weinert, Magdeburg, NDR) pro odporové měření teploty v rozsahu 0–40 °C (rozsah zapisovače je zvolen podle celkového odporu platinového drátku v měrné části kapiláry, tj. cca 15 ohmů). Při měření doporučujeme registrovat i průběh teploty krystalizační lázně. K tomu účelu lze využít jednoho měřícího místa k zapojení platinového teploměru se sériově zapojeným regulačním potenciometrem o odporu 33 ohmů. (Na zbývajících měřících místech je pak připojeno 11 dilatometrů.)

### Pracovní postup

Do dilatometrické nádobky umístíme předem odvážené množství polymeru. Naplněnou nádobku pak umístíme na několik hodin do exsikátoru, v němž je vytvořeno vakuum  $10^{-2}$  až  $10^{-3}$  torr olejovou vývěvou (odstranění vlhkosti a uzavřených plynů z polymeru). Teprve pak následuje přitavení měrné kapiláry a evakuace dilatometrů. Plnění dilatometrů rtutí



Obr. 2. Schéma registračního zařízení.

provádíme pod vakuem  $10^{-3}$  až  $10^{-5}$  torr (podle jakosti povrchu materiálu), aby se dosáhlo dokonalého styku polymeru s plnicí kapalinou. Před začátkem měření umístíme dilatometry na 30 minut do tavicí lázně, kde dojde k roztavení krystalické fáze v polymeru. Pak je rychle přemístíme do kryostatu, vytemperovaného na teplotu krystalizace. Po 10 minutové temperaci vylijeme nakloněním dilatometru přebytečnou rtuť z baničky měrné kapiláry (nebo ji opatrně odsajeme injekční stříkačkou) a připojíme dilatometry k spojovacím vodičům registrační aparatury. Pak zapneme zapisovač a nastavíme (regulačními potenciometry) nulové polohy jednotlivých dilatometrů. Při měření zachytíme ještě poslední fázi vyrovnávání rozdílů teplot mezi dilatometry a krystalizační lázní, které je doprovázeno malým poklesem hladiny rtuti v kapiláře. Pak již zapisovač začne registrovat indukční periodu a vlastní krystalizaci polymeru. Během krystalizace klesá hladina rtuti v kapiláře a současně se zvětšuje i délka nesmočené části platinového drátku, čímž vzrůstá i ohmický odpor kapiláry. Průběh odporu měrné kapiláry nám zaznamená zapisovací zařízení ve formě bodového záznamu. Abychom při měření využili pokud možno celého rozsahu zapisovače (a tím i šířky registračního papíru 250 mm), volíme navážku polymeru tak, aby pokles hladiny rtuti v kapiláře byl 15–20 cm (u polyizoprenového kaučuku jsme navažovali 6 g polymeru, u polybutadienu 5 g). Na obr. 3 jsou pro ilustraci uvedeny krystalizační izotermny tří vzorků polybutadienových kaučuků s různou rychlostí krystalizace. (Pro lepší názornost byly bodové záznamy jednotlivých izoterm proloženy spojitou čarou.) Křivky mají charakteristický esovitý tvar a lze z nich vyhodnotit jak poločas krystalizace ( $\tau_{1/2}$ ), tak i konečnou relativní objemovou změnu  $(\Delta V/V)_k$ . Poločas krystalizace  $\tau_{1/2}$  (čas odpovídající dosažení poloviční hodnoty z celkové výchylky zapisovače) je možno přímo odečíst ze zaregistrované křivky a konečnou relativní objemovou změnu lze vypočítat podle vzorce

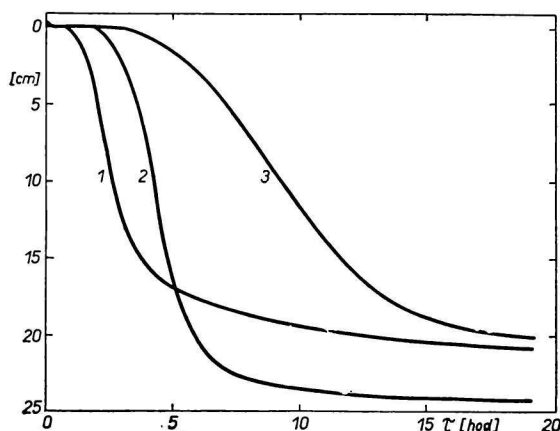
$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_k [\%] = \frac{100 \rho S}{k_1 k_2 m [1 - \beta(t - t_k)]} \cdot (X_k - X_0),$$

kde  $\rho$  = hustota polymeru při teplotě  $t$  [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ],

$S$  = průměrný průřez kapiláry zjištěný kalibrací rtuť (i s Pt drátkem) [ $\text{cm}^2$ ],

$k_1$  = odpor měrného drátku jednotkové délky [ $\Omega/\text{cm}$ ],

$k_2$  = výchylka zapisovače, způsobená jednotkovým odporem [dílký/ $\Omega$ ],



Obr. 3. Záznamy získané při izotermní krystalizaci polybutadienových kaučuků.

Polymer byl nejprve temperován 1/2 hodiny při teplotě  $50^\circ\text{C}$  a pak ochlazen na teplotu krystalizace, tj.  $-15^\circ\text{C}$ .

1. a 2. laboratorní vzorky (s poločasy krystalizace 2,7 a 4,5 hodiny);  
3. Buna CB-10 ( $\tau_{1/2} = 9,4$  hod.).

Na ose úseček: čas  $\tau$  [hod.].

Na ose pořadnic: výchylka [cm].

$\beta$  = koeficient objemové roztažnosti polymeru [ $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ],

$m$  = hmota polymeru [g],

$t_k$  = teplota krystalizace [ $^{\circ}\text{C}$ ],

$X_0$  = výchylka zapisovače v indukční periodě [dílký],

$X_k$  = výchylka zapisovače v konečné fázi krystalizace [dílký].

Přesnost údajů, vyhodnocených ze zaregistrované křivky (poločasu krystalizace  $\tau_{1/2}$  a konečné relativní objemové změny  $(\Delta V/V)_k$ ), závisí na přesnosti odečtení polohy počáteční a konečné části izotermy ( $\pm 1$  mm), což je při 20–25 cm výchylce přesnost velmi dobrá.

Při plnění dilatometrů je třeba věnovat mimořádnou pozornost čistotě rtuti a měrné kapiláry. Při nedodržení této zásady dochází k ulpívání rtuti na drátku i stěnách kapiláry, což se pak projeví trhavými záznamy zapisovače. Nečistoty lze odstranit propláchnutím kapiláry chromsírovou směsí a destilovanou vodou. Kvalitu záznamu může zhoršit i příliš velké kolísání teploty krystalizační lázně, které se projeví na záznamu ve formě kolísavé čáry. Kryostaty, udržující teplotu s přesností do 0,1  $^{\circ}\text{C}$ , však k danému účelu zcela dostačují. Za těchto podmínek je též vliv kolísání teploty na odpor měrného drátku a EMN termočlánu (spoj Pt-Cu v bočním rameni kapiláry) prakticky zanedbatelný. Jinak může být přesnost měření ovlivněna i změnou teploty obnažené části měrného drátku v důsledku kolísání teploty okolí. Proto uzavíráme při měření plnicí hrdlo dilatometru gumovou zátkou s malým otvorem, čímž zároveň omezíme i únik rtuťových par z dilatometru. Pro přesná měření je vhodné použít dilatometrů zataveného typu, u nichž je nádobka přitavena k měrné kapiláře. Tento druh dilatometrů má ovšem tu nevýhodu, že po skončení měření je nutno baničku odříznutím oddělit od měrné kapiláry. Použití zábrusového typu (rozebíratelná banička) nedoporučujeme pro možnost úniku rtuti z dilatometru.

## ПРОСТОЙ ПРИБОР ДЛЯ АВТОМАТИЧЕСКОЙ РЕГИСТРАЦИИ ХОДА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КАУЧУКОВ

В. Грмела

Каучук, н. п., Кралупы н. Влт.

В работе описывается простой прибор для автоматической регистрации хода кристаллизации каучуков. В основе лежит регистрация изменения сопротивления платиновой проволоки, натянутой в измерительном капилляре dilatometra. Прибор удобен, главным образом, для исследования быстрых и средне быстрых кристаллизационных процессов.

*Preložila T. Dillingerová*

A SIMPLE AUTOMATIC DEVICE FOR RECORDING  
THE CRYSTALLIZATION COURSE OF RUBBER

V. Grmela

„Kaučuk“, National Enterprise, Kralupy n./Vltavou

A simple automatic device for recording the crystallization course of rubber is described. Recording is based on the alteration of resistance in platinum wire fixed to a metering capillary tube in a dilatometer. This device is convenient mostly for investigation of fast and medium crystallization processes.

*Preložil Z. Votický*

## LITERATURA

1. Bekkedahl N., *J. Research. Nat. Bur. Standards* **43**, 145 (1949).
2. Ryšavý D., Balabán L., Slavík V., Růža J., *Vysokomolekularnyje sojedině nija* **3**, 1110 (1961).
3. Zikmund L., Růžička Z., *Chem. listy* (v tisku).

Do redakcie došlo 9. 1. 1967

*Adresa autora:**Ing. Vladimír Grmela, Kaučuk, n. p., podnikový výzkum, Kralupy nad Vltavou.*