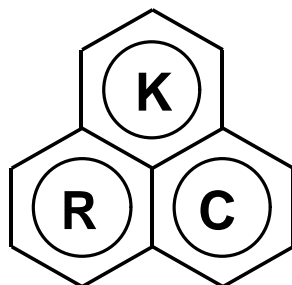


Moderna Material

Producerat av



Kemilärarnas

Resurs Centrum

augusti 1998

INNEHÅLL

Plaster allmänt, lärare	1
Polymerer allmänt, elever	5
Figursidor	6-7
Polyvinylalkohol	8
Kevlar®/Twaron®	10
PTFE, Gore-tex® och Sympatex®	15
Superabsorbent, lärare	24
Superabsorbent, elever	25
Kontaktlinser, lärare	27
”Ögat på ögat”, elever	29
Fiberkompositer	35
"Glas för mycket"	37
Lärare	38
Glas i allmänhet	39
Kappa Energy Float®	43
Silica Aerogel	45
Optisk fiber	47
Bilkatalysatorn	51
Keramer	55
Zeoliter, lärare	62
Zeoliter, elever	64
Minnesmetall, lärare	74
Minnesmetall, elever	76
Lysdioder, lärare	82
Lysdioder, elever	85
Hydridbatteriet, lärare	91
Hydridbatteriet, elever	94
Appendix 1	årtal för teknik
Appendix 2	materiegenskaper
Appendix 3	mekanik för kemister
Appendix 4	CVD

Plaster allmänt

Dessa plaster finns i lådan och behandlas i materialet:

Aramidfiber (=Twaron® eller Kevlar®), här Twaron® från Akzo i Holland
Gore-tex®, expanderad PTFE, (tyvärr enbart laminerad på tyg, men försök är möjliga)

Sympatex® (konkurrent till Gortex®) hinna och demoarrangemang

PTFE (=Teflon®) på rulle

Polyvinylalkohol, som film och som pulver

Superabsorbent ("blöjpulver")

Mjuka ögonlinser (två olika typer)

Kolfiberarmerad plast, armerad i en och två dimensioner.

I det första avsnittet presenterar vi eleverna för polymerer i allmänhet mycket kort och sedan våra speciella polymerer i lådan mer ingående..

För polymerers egenskapers i allmänhet behöver eleverna känna till begreppen kovalent bindning - stark- och van der Waals bindning - svag eller starkare beroende på molekylernas yta.

En väsentlig förkunskap för att förstå polymerernas mera specifika egenskaper är begreppen hydrofob och hydrofil, vilket i sin tur bygger på en viss förståelse för polär kovalent bindning och polära molekyler.

Det är min övertygelse att man emellertid lätt dödar intresset för att undersöka materialen om man inleder med utdragna och krävande repetitioner och diskussioner.

I bästa fall leder en undersökning av egenskaperna istället till en önskan om förklaring och förståelse.

De mest avancerade föreslagna experimenten - som kräver både eftertanke, noggrannhet och viss förståelse för jämvikter - återfinns för materialet mjuka ögonlinser. Experimenten där lämpar sig för flera grupper elever. Det är också säkert intressant om de många elever som använder linser får undersöka sina egna då de förbrukats.

De minst avancerade experimenten är sådana där man undersöker materialets hårdighet och hållbarhet i olika situationer (armerad plast, teflon, aramidfibrer) Funderingarna kan istället vara något att bita i.

Polymerer i allmänhet.

Alla läroböcker tar upp polymerernas uppbyggnad. Mera sällan diskuteras polymerers hydrofoba och hydrofila egenskaper och deras "upplösning". Om man vill presentera polymerer i allmänhet tror jag att man enklast kan starta med eten och polyeten för att sedan byta ut väteatomer i eten mot andra atomer eller atomgrupper.

Om eleverna har klart för sig att en förekomst av -OH eller -COOH eller -COO⁻ ger mera hydrofila substanser än -CH₃-grupper eller -C₆H₅-grupper har man en bra grund för studierna av våra polymerer.

Observera att polyvinylalkohol inte har en motsvarande monomer.

Polyvinylalkoholen görs över acetatet som mellanled, vilket man också kan märka på doften av ättiksyra hos en förpackad påse av polyvinylalkohol.

Observera också att polytetrafluoroeten, PTFE, inte är någon polär molekyl. Polymeren känns fet och är extremt vattenavstötande, naturligtvis en av orsakerna till att den används i gängtejp.

Om polymerers upplösning:

När en polymer "löser sig" innebär detta inte att monomerer bildas. Polymermolekylernas kedjor kommer istället att sära på sig då lösningsmedel tränger in mellan kedjorna. Ju längre kedjorna är desto trögare tränger lösningsmedlet in. De frogjorda polymerkedjorna finns alltså kvar. Polyvinylalkohol säljs t ex med molmassor från ca 22000 till 150 000. De sorter som har minst molmassa löser sig lättast. Landstingets tvättpåsar, som finns med som prov förekommer en del av ett rött band som utgör knytband på tvättpåsen. Detta har en lägre molmassa än resten av påsen, varför bandet löser sig redan i kallt vatten (förtvätten), medan resten av påsen har högre molmassa och löser sig först i varmt vatten. Syntetiska polymerers uppträdande är f ö likt naturliga polymerers. När man behandlar cellulosa med stark lut under längre tid tränger OH⁻ in mellan fibrerna och ersätter vätebindningarna mellan molekylernas hydroxigrupper.

Några kommentarer till själva materialproven.

Gortex® (Gore) och *Sympatex*® (Akzo) är konkurrenter som membranmaterial i sportkläder. De är båda regntäta men släpper igenom vattenånga från kroppen. Gortex är ett mycket hydrofobt material, medan Sympatex är en hydrofil polymer. Båda företagen bevakar sina patent noga. Beträffande Sympatex® har Akzo den politiken att material kan lämnas ut då det gäller undervisning i skolor, men inte till forskare vid universitet, medan Gore bevakar sina material hårdare och numera under inga omständigheter delar ut prov på själva membranet. Man har råkat ut för patentintrång. Däremot har vi efter två års bearbetande fått membranet laminerat på tyg. Det går trots detta att genomföra vissa experiment med materialet. Själva membranet har exakt samma makroskopiska utseende som gängtejp.

Polyvinylalkoholen har en molmassa på 70 000 i pulverformen. Visst kan ni använda den till att göra SLIME, men den räcker inte till många elever. Använd den hellre till andra undersökningar och gör bara en demonstration av Slime - ett f ö bra exempel på tvärbinding av polymerer.

Priset begränsade vårt utskick. Om ni absolut vill roa skolan med SLIME så kan man köpa pulvret via KEBO, men priset ligger kring 600:-/ kg (ger 25 liter SLIME-lösning till ca 2500 SLIME-klumpar). Landstingets tvättpåsar har vi tidigare skrivit om. Påsarna är jättestora och kostar 10:- / st. Hör efter om ni kan få köpa enstaka exemplar.

"Blöjpulvret" = *superabsorbenten* (natriumpolyakrylat) finns också att köpa via "Halmstadskillarna" när det medföljande tar slut. Man kan även försöka tigga sig till det från Allied Colloids i Mölnlycke. Det finns blöjpulver som suger upp olika mängder vätska. När man gör blöjor måste man också tänka på att pulvret ska bilda korn osv. I framtiden kommer antagligen blöjorna att vara papperstunna! Var beredd på att eleverna tar upp frågan om tandläkare, akrylatlagningar och akrylatallergi. Se våra nyhetsbrev !

Linserna är av två olika typer och valda så att det par ni fått ska ha samma krökningsradie. För att få så kraftig krökning som möjligt är det mycket starka linser. De skiljer sig åt genom sin olika vattenhållande förmåga (siffrorna), men är också kemiskt olika. Den mera vattenhållande är en jonartad polymer , och natriumsaltet av

en svag syra. Därför är den också mer känslig för ändringar i pH och salthalt i omgivningen - men detta är något som eleverna ska upptäcka. Linserna kan regenereras om de läggs i sådan koksaltlösning som de förvaras i 0,9%. *Ni har inte råd att kasta linserna efter experimenten!*

Se till att eleverna kan mäta diametern noga på linserna. Använd skjutmått. Dåliga mätningar ger inte tolkbara resultat!

Elevernas förbrukade linser har förmodligen tagit åt sig proteiner på ytan av linsen. Bör undersökas! Biuretprov går dåligt. Ninhydrin fungerar bättre. Om eleverna ska experimentera med sina förbrukade linser - be dem ta reda på vilken typ av linser det är och vilken vattenhalt de har. Ska man jämföra förbrukade linser kemiskt bör de ha ungefär samma styrka - se ovan.

Aramidfibern har vi fått från Akzo i Holland. Fibern är extremt stark och görs också som ett slags nålfiltmaterial som används bl a i skottsäkra västar.

Framställningsmetoden för själva polymeren finns beskriven i elevernas del, liksom efterbehandlingen,. Där finns också lite räkneuppgifter och jämförelse av styrka etc med andra material.

Armerad plast har vi fått tag på genom en kontakt på FOA. Det ena är en hårdplast, det andra en termoplast. Armeringen sker med mycket tunna kolfibrer i en dimension eller i två. Den tvådimensionellt armerade används t ex i stjärtfenor på flygplan.. *Se upp för kanterna och se till att eleverna inte smeker dessa bitar.* En kolfiber som tränger in genom huden syns inte men kan vara smärtsam. Den syns inte heller på röntgen!

Förslag:

Dela upp ”moderna material” i plaster och hårda material.

Använd en lektion till att prata polymerer och plast och demonstrera hydrofob och hydrofil egenskap. Det kan vara så enkelt som att droppa en droppe vatten på ovansidan resp. undersidan av en plastad papptallrik. Presentera de olika materialen som finns att undersöka. Låt olika grupper göra enkla undersökningar och bekanta sig med materialen under nästa pass. Längre undersökningar kan få vara för specialarbeten.

Man kan naturligtvis undersöka vanliga standardplaster som polyeten och PVC samtidigt. Se nyhetsbrev för experimenttips. Vi har skickat med påsar med högdensitetspolyeten och lågdensitetspolyeten utan att skriva något om dessa.

Rekommenderad och mycket ambitiös websida med allt om plast och t o m om hur man gör kolfiber till armerad plast. Fyra våningar med information i en galleria!:

<http://www.psrc.usm.edu/macrog/>

Kommentarer till elevfrågorna runt plaster:

Det ska vara öppna frågeställningar!

Polyvinylalkoholen lär också användas i band med frön för lata odlare.

Superabsorbent kan man tänka sig mellan isolerglasrutor, men där kan man lika gärna använda zeoliter eller silicagel.

Allmänt om polymerer.

Studera gärna din bok och figursidorna! Läraren har tips på web-sida!

Polymerer byggs upp av små molekyler - monomerer. Antingen adderas monomerer till en polymer (additionspolymerisation) eller så binds de små molekylerna genom en kondensationsreaktion till en polymer - kondensationspolymerisation. I det sista fallet kommer någon liten molekyl att bli biprodukt. Det här står det sannolikt mycket om i din lärobok.

En utgångspunkt när man beskriver polymerer är att beskriva dem som termoplaster resp hårdplaster. *Termoplasterna* har molekykedjor som attraheras till varandra av svaga bindningar - van der Waals-bindning och i några fall vätebindningar. Eftersom van der Waalsbindningens styrka beror av molekylernas area får man en skaplig sammanlagd hophållande kraft när molekylerna är långa polymerkedjor.

Vätebindningarna mellan kedjorna kan också bli många och tillsammans starka. Bland våra material kommer du att hitta flera exempel på starka och användbara termoplaster och deras tillämpningar.

Hårdplasternas molekyler ser ut som fisknät ungefär. Det betyder att polymeren har fått kemiskt bundna molekyler på tvärs mellan de långa polymerkedjorna.

Hårdplasterna görs ofta i två steg. Först görs långa polymerkedjor. Man ser till att dessa polymerer innehåller grupper som kan reagera vidare med en annan monomer, kanske genom en esterreaktion eller genom en addition.

Polymerer i nätverk har några speciella användningsområden - i blöjor och ögonlinser - som du träffar på i vårt material.

Det är stor skillnad mellan de båda plasttyperna. En termoplast kan smältas formas om och användas igen, medan en hårdplast behåller sin form i värme tills den sönderdelas.

Det finns massor av olika plaster. Ett sätt att tänka sig några vanliga additionspolymerers släktskap är att starta med den enklaste - polyeten - och se hur utbyten av väteatomer i eten (och polyeten) mot andra atomer eller atomgrupper "skapar" nya polymerer. Några exempel som du har glädje av finns på figursidorna.

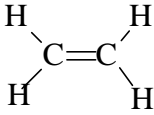
En additionspolymers hårdhet och den temperatur där den börjar mjukna hänger ihop med hurdana sidogrupper den har, med kedjelängd och om kedjorna packar sig tätt eller oordnat

När en polymer "löser sig" i ett lösningsmedel kommer kedjorna att finnas kvar, även om polymeren inte längre är synlig för blotta ögat. Lösningsmedlet tränger in mellan kedjorna så att de lösgör sig från varandra. Det bildas alltså inte monomerer vid upplösningen.

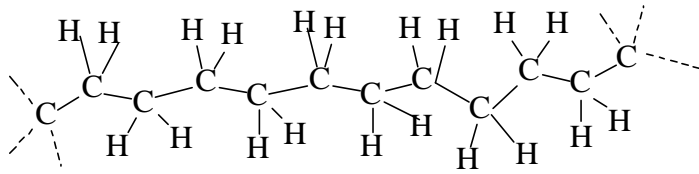
Det är inte så lätt att lösa en polymer. Hastigheten är låg När bara delar av kedjorna lösgjort sig från varandra kan inte dessa delar transporteras bort i lösningen som om man hade en jonkristall eller ett ämne med låg molmassa. Hela kedjan måste frigöras först. Lösningsmedlet för en plast har oftast stor släktskap med plasten. Toluen $C_6H_5-CH_3$ påverkar t ex polystyren (se figursidan).

Det är också därför som vissa fläckar tycks bita sig fast i plast - morotsfärgämnets molekyl i t ex är ganska likt en vanlig polyetenmolekyl och vandrar in en bit i plasten. Mjukningsmedel (mycket använt och debatterat för PVC) ska lösa sig bland polymermolekylerna och öka deras rörlighet.!

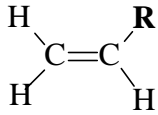
monomer



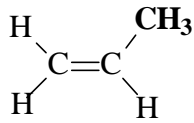
polymer



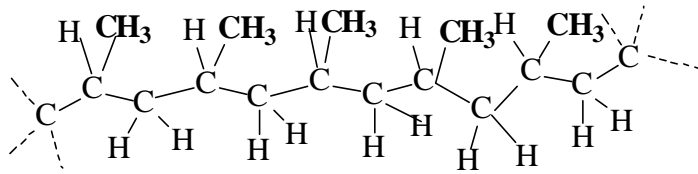
polyeten, PE



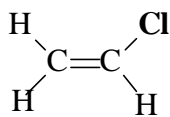
R=CH₃



propen

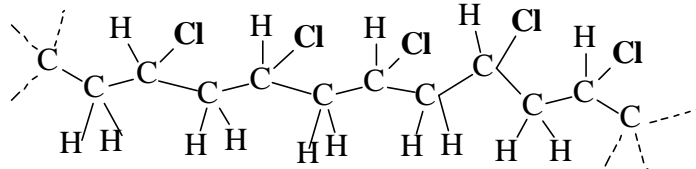


polypropen, PP



R=Cl

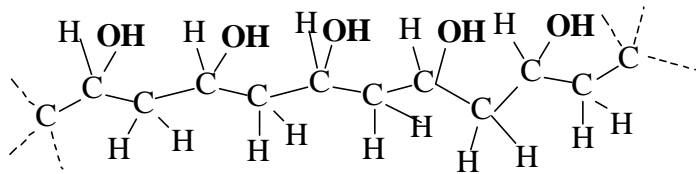
vinylklorid
(kloroeten)



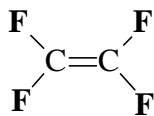
polyvinylklorid, PVC

R=OH

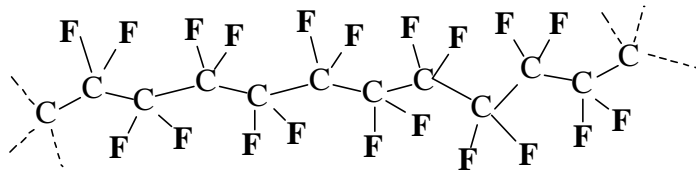
monomeren,
som skulle vara vinylhydroxid,
existerar ej



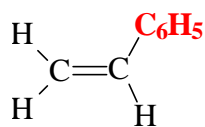
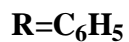
polyvinylalkohol, PVOH



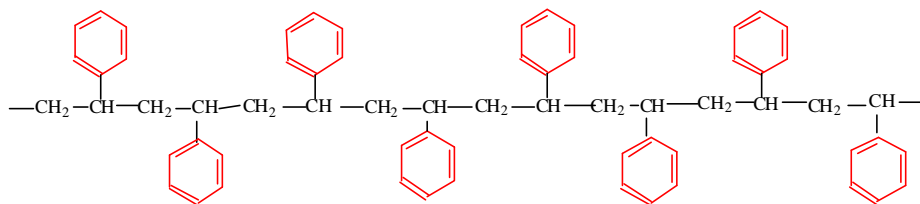
tetrafluoroeten



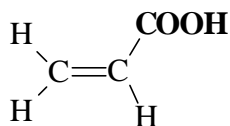
polytetrafluoroeten, PTFE



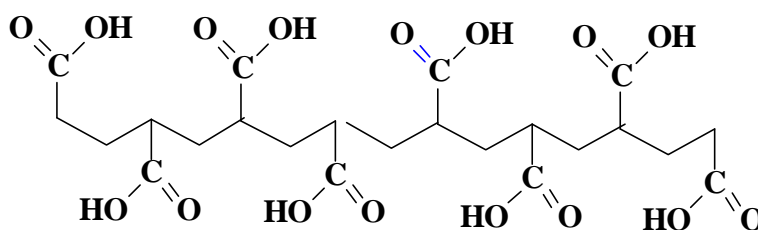
styren
(fényleten)



polystyren

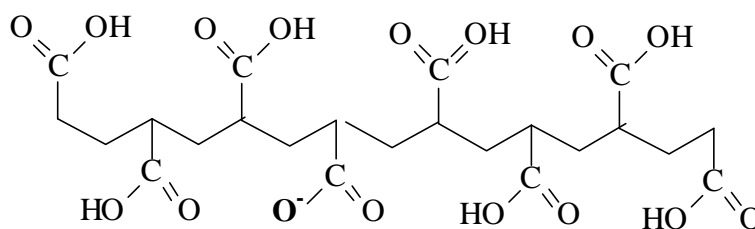


akrylsyra

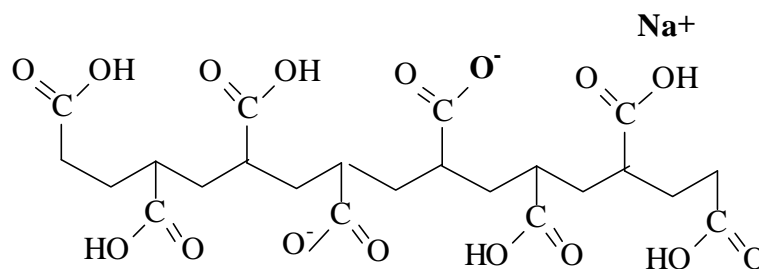


polyakrylsyra, bara kedja och sidogrupper utritade

Nedan natriumpolyakrylat. OBS att man kan tvärbinda två kedjor om man har en alkohol med två OH grupper, som t ex glykol.



Na^+



Polyvinylalkohol

Några experimentförslag och funderingar

Du har tillgång till kallt och varmt vatten, aceton, etanol, ev. metanol och andra som du vill pröva.

Undersök hur en remsa polyvinylalkohol beter sig i olika lösningsmedel. Pröva vattenlösligheten på både den röda och ofärgade delen av plasten!

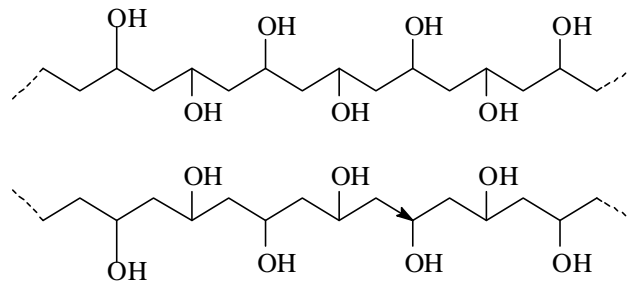
Lös 1 g polyvinylalkoholpulver i 25-30 cm³ kallt vatten. Sikta pulvret försiktigt på ytan och rör om hela tiden så att inte stora klumpar bildas. Om du vill ha lösningen helt klar får du värma/koka och sen sila bort ev klumpar.

Tag lite polyvinylalkohollösning i en pipett och spruta ned i olika lösningsmedel.

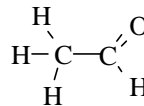
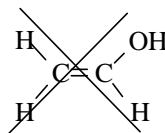
Vilka lösningsmedel faller ut polyvinylalkohol?

Är det polära eller opolära lösningsmedel? Pröva några fler om du är osäker. Kan du förklara?

Polyvinylalkoholen består av en kolvätekedja där en väteatom på varannan kolatom är utbytt mot en OH-grupp. Så här:.

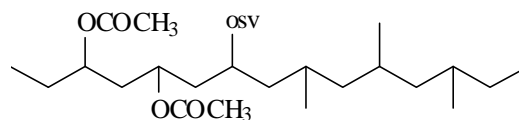


Monomeren, vinylalkoholen skulle se ut som eten, men med en väteatom bytt mot en OH-grupp. Den monomeren existerar inte.



"vinylalkohol" finns inte, skulle bli acetaldehyd

Alltså kan man inte göra polyvinylalkoholen ur en monomer. Istället går man omvägen över polyvinylacetat, en ester som man kan hydrolysera till polyvinylalkohol.



Diskutera kring varför polyvinylalkoholen har så annorlunda egenskaper än polyeten.

Vilken typ av bindning attraherar kedjorna i polyvinylalkohol till varandra?

Ditt pulver har en molmassa kring 70000 g/mol. Hur många "vinylalkoholenheter finns det i genomsnitt i molekylerna?

Det går långsammare att lösa polymeren i vatten om molmassan är hög, diskutera!

Landstinget använder polyvinylalkohol i sina tvättpåsar. Den förmodligen bacillbärande tvätten läggs i påsarna som sedan slängs direkt i tvättmaskinen. Den smutsiga tvätten behöver därför hanteras bara en gång. Med dina erfarenheter från undersökningen - (löser den röda eller ofärgade snabbast/enklast?) - vad händer i tvättmaskinen?

Kan du rita en bild av hur det ser ut i vattnet när plasten löst sig? Tänk på att du kunde fälla ut den igen i några lösningsmedel!

Det måste väl finnas fler användningar för en vattenlöslig plast? Du ska göra reklam för polyvinylalkohol som material. Till vad ska man använda polyvinylalkohol - kom med förslag!

Av en händelse upptäckte jag att polyvinylalkohollösning som smetades ut på en annan plastyta (PET) och fick torka sedan medförde att ytan höll sig fri från imma! Varför då? Kanske det har någon praktisk användning? Pröva gärna själv får du se.

Kevlar® och Twaron®

-två namn på samma starka polymer!

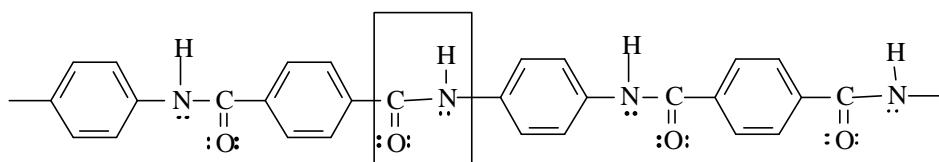
Du har säkert hört talas om Kevlar®, ett handelsnamn för en aramidpolymer från ICI. När samma material kommer från Akzo Nobel heter det Twaron®. Polymeren är stark, mycket stark, och dessutom okänslig för det mesta. Kevlar® introducerades 1973

Polymeren förekommer i segel för världsomseglingar. Du har ett prov på segelväv bland materialet, där vävd fiber förstärker ett segel som annars också innehåller polyester.

Men aramidfibern finns också i lastbilsdäck, i bromsbelägg, i livlinor, i telefonkablar, i sport skor, i skottsäkra västar, i skyddshandskar för slaktare, i benskydd för folk som jobbar med motorsåg, i kläder som ska skydda mot eld.....

Ibland väver man polymeren, ibland filter man ihop den, ibland spinner man den till trådar och rep. Du har också ca 10 m garn bland materialet.

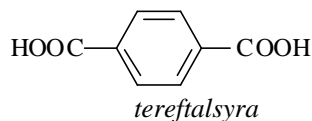
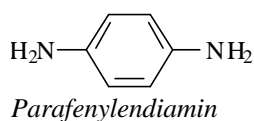
Vad är en aramidpolymer? Namnet kommer från aromat och amid. Polymerens struktur är



Den speciella beteckningen är para-aramid eftersom grupperna sitter i paraställning

Där finns alltså en aromatrings och en amidbindning (de inringade fyra atomerna). Vi har markerat de fria elektronpar som finns kring syre och kväve i amidbindningen därför att de har stor betydelse för polymerens struktur. Se nedan.

Du kan tänka dig utgångsmonomererna som

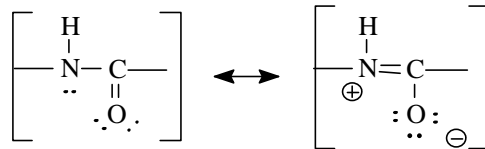


och att polymeren uppkommer genom kondensation varvid en vattenmolekyl går bort för varje bindning som bildas. Syntesen går till något annorlunda, genom en annan kondensation, men mer om det senare.

Hur ser polymerkedjan egentligen ut och hur packar sig molekylerna?

En streckformel, som den vi tecknat ovan, säger hur bindningarna sitter i molekylerna, men ingenting om dess verkliga utseende. Men det måste vara något speciellt med uppbyggnaden hos en så stark polymer som aramiden. Eftersom den både är stark och kemiskt motståndskraftig måste kedjorna kunna packa sig mycket tätt. Ska man kunna förklara packningen måste man fundera på molekylens egen form och rörlighet.

- Molekylen är rak eftersom grupperna sitter i para-ställning.
- Du vet säkert att en aromaring är alldeles plan. Omgivningen kring kolatomen i amidbindningen med tre bindningsriktningar är också plan (som en etenmolekyl eller en karbonatjon).
- Dessutom är hela amidbindningen plan och det är här de fria elektronparen kommer in. De fria elektronerna och dubbelbindningen till syre är nämligen delokaliserade. Det kan man beskriva genom två resonansstrukturer (gränsstrukturer), där sanningen ligger någonstans emellan. Man kan rita

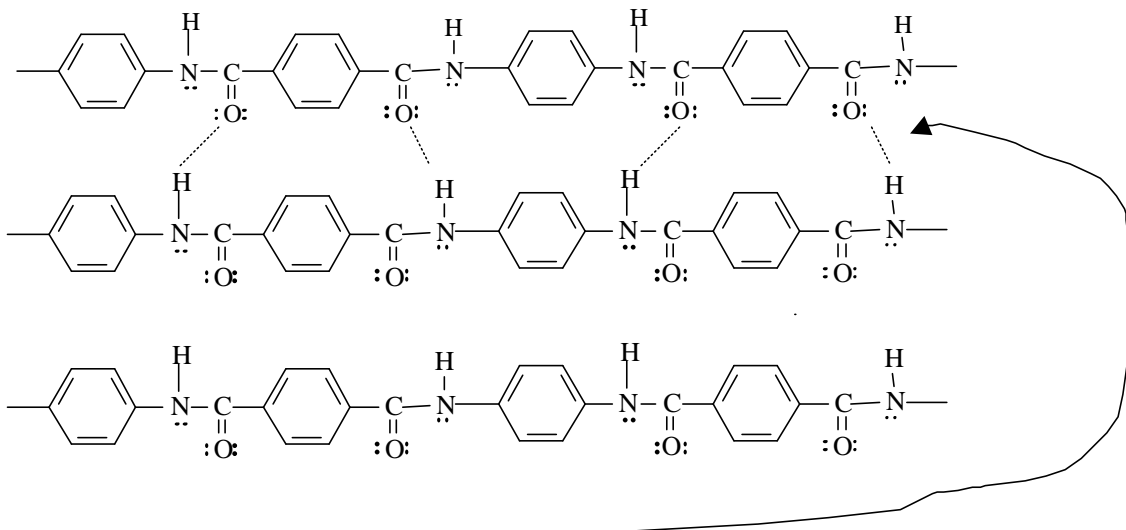


vilket betyder ungefär följande: "Jag vet att jag kan rita en streckformel som den till vänster, men det är ju egentligen ingenting som hindrar att det fria elektronparet på kväve deltar i en dubbelbindning, bara ett av elektronparen som binder syre flyttar ut sig lite grann. Fortfarande finns fyra elektronpar kring atomerna. Egentligen kan ju båda formerna vara troliga, så sanningen är nog att elektronerna flyter omkring över både kväve, kol och syre."

Men funderar man så följer att både kväve och syre egentligen har bara tre riktningar där det finns elektroner och har plan omgivning båda två. Då ligger alla atomer i amidbindningen i ett plan!

Aromaringen är plan, amidbindningen är plan - hela molekylen ligger rak i ett plan! Nu kan du förstå hur bra det går att packa så'na molekyler, tätt, tätt ovanpå varandra.

Men i sidled då. Kan det bli stark attraktion där?



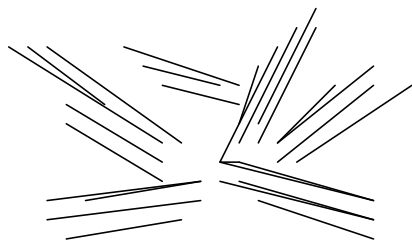
Titta vilka fina möjligheter man får till vätebindning mellan molekylerna! Också i samma plan som molekylen.

(Man kan göra aramidfibrer där substituenterna sitter i metaställning också - handelsnamnet är Nomex®)

Så här görs para-aramidpolymeren:

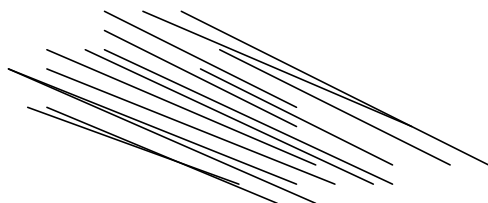
De två monomerer som används vid tillverkningen av polymeren är para-fenylendiamin och syrakloriden av terftalsyra, där alltså COOH är ersatt av COCl. Väteklorid blir en biprodukt vid kondensationen. (Inom organisk kemi gör man ofta estrar av syrakloriden i stället för karboxylsyran.) Reaktionen sker i ett organiskt lösningsmedel. Antalet enheter i polymeren ligger kring 80-85. Biprodukten och lösningsmedlet avdrives och återvinns, och polymeren torkas.

Nu har själva polymeren bildats. Molekylerna har p g av sin struktur ordnat sig parallellt inom avgränsade områden:



För att få en fiber med högsta möjliga styrka vill man ordna molekylerna ännu mer. Man löser polymerkornen till 20% koncentration i 100%-ig svavelsyra. I denna koncentration beter sig lösningen som flytande kristaller, dvs den är anisotrop (olika egenskaper i olika riktningar) beroende på att de stela molekylerna ordnar sig i huvudsakligen en riktning.

Lösningen trycks sedan ut genom ytterst fina hål ut i en utspädd svavelsyralösning. Då fälls ytterst tunna fibrer av polymeren ut eftersom polymeren inte är löslig i utspädd svavelsyra. Genom sprutningen tvingas molekylerna parallellställa sig i de fibrer som bildas. Det är denna ordning av molekylerna som ytterligare ökar styrkan. Fibern är praktiskt taget kristallin.



Fibern neutraliseras och torkas. Det är denna produkt (förutom segelbiten) som du finner bland materialen

Fibern efterbehandlas på olika sätt beroende på användningsområde.

Fibern ska gärna vara lite "uppruggad", fibrillerad. Man hugger upp fibern, slamar upp den i vatten och river upp den i maskiner. Man kan åstadkomma en fiberyta på 10m²/g. Ska man t ex kunna stoppa en motorsåg i ett benskydd av para - aramidfiber ska det allt trassla till sig ordentligt!

Polymeren säljs som upphuggen fiber eller som massa. Sedan tar andra (t ex vävarfabrikanter) vid för att utforma t ex skyddsvästar eller hjälmar, förstärkta bromsbelägg till bilar, packningar, segel osv.

Para-aramid har många starka sidor. En uppenbar nackdel är att den påverkas av UV-ljus. I tillämpningar ska alltså fibern skyddas för solljus.

Experiment och funderingar kring aramidfiber.

I Appendix 2 finns en tabell som kvantitativt beskriver flera egenskaper hos många olika konstruktionsmaterial. Bl a återfinns dragstyrka, sönderfallstemperaturer och kemisk hårdighet. Du behöver den till en del uppgifter nedan!

Testa din aramidfiber kemiskt och vid hög temperatur. Går den att lösa, brinner den? Hur svårt är det att klippa tråden? (I vävfabrikerna skär man med laser!)

Hur tungt föremål skulle du våga hänga i en tråd av den tjocklek du har? (Om du inte kan mäta tjockleken kan vi tala om att 5 m garn väger ca 370 g. Densiteten kan man läsa i tabellen och draghållfastheten också...) Vågar du pröva?

Diskutera varför para-aramid har så hög densitet jämfört med de flesta andra polymerer.

Fiberns dragstyrka skiljer mycket mellan para-aramid och meta-aramid. Kan du förklara?

Nomex® (meta-aramid) används framför allt i skyddskläder för eld. Varför inte para-aramid? (Hur skiljer de sig enligt tabellen?)

Jämför para-aramid med några andra polymerer i tabellen och diskutera för- och nackdelar kemiskt och mekaniskt.

I din bit av ett Kevlar®-segel ingår polyester. Hur ska en seglare välja segelmaterial - förutom att förstärka det med Kevlar® om han/hon har råd (1000:-/m²)?

Hur kan man rugga upp en fiber som är så stark? I vilka riktningar borde det vara lättast att dela på fibrillerna (det som packar sig till fibrer)?

Gortex(r)

och

Sympatex (r)

Sympatex® och Goretex®

- olika men med samma användningsområde.

Du har kanske ett eget sportplagg som innehåller Gore-tex® eller Sympatex®. Båda materialen görs för att vara dels vindtäta, dels genomsläppliga för den vattenånga som kroppen avdunstar vid ansträngning.

Båda materialen finns bland proverna, Sympatex® som ett rent membran och Gore-tex® laminerat på ett tunt yttertyg. Pröva experimenten och läs om hur materialen är uppbyggda efteråt - eller tvärtom!

Gore-tex®

Namnet på materialet kommer från en man - Bill Gore - som hade idéer om nya material när han jobbade på Dupont. Eftersom han inte fick gehör för sina idéer öppnade han eget, W.L.Gore & Associates, och skapade Gore-tex.

Materialet är i grunden polytetrafluoroeten, PTFE (kolla "Plaster i allmänhet", figurblad). Många kallar PTFE för Teflon, men detta är bara Duponts varumärke på materialet.

Först några ord om PTFE:

PTFE är en mycket hydrofob polymer, dvs den väts inte alls av vatten. Fluoratomerna sitter tätt och håller hårt i sina elektronmoln. Det medför att attraktionen även till kolväten blir dålig. Därför fastnar inte heller fett på materialet. Du vet säkert att det används för att belägga stekpannor. I själva verket är det mycket svårt att få någonting att fastna på PTFE. Det är det fasta material som har lägst friktion av alla man känner till.

PTFE smälter inte heller som en vanlig termoplast utan går sönder vid upphettning. Att man kan få det att fastna i en stekpanna beror på att man då använder högt tryck och hög temperatur för att smälta polymeren, som då rinner in i och fastnar i ojämnheter i metallytan.

Det är också omöjligt att hitta något lösningsmedel som påverkar plasten. Det är ett hopplöst företag för lösningsmedelsmolekyler att ta sig in mellan molekylkedjorna, som ligger tätt packade. Titta på densiteten i tabellen! PTFE är helt inert och ett favoritmaterial för kemister i packningar o dyl.

Bland materialen finns en rulle "gängtejp" som är gjord av PTFE. Man lindar gängorna i en rörkoppling med tejpenn innan man skruvar ihop.

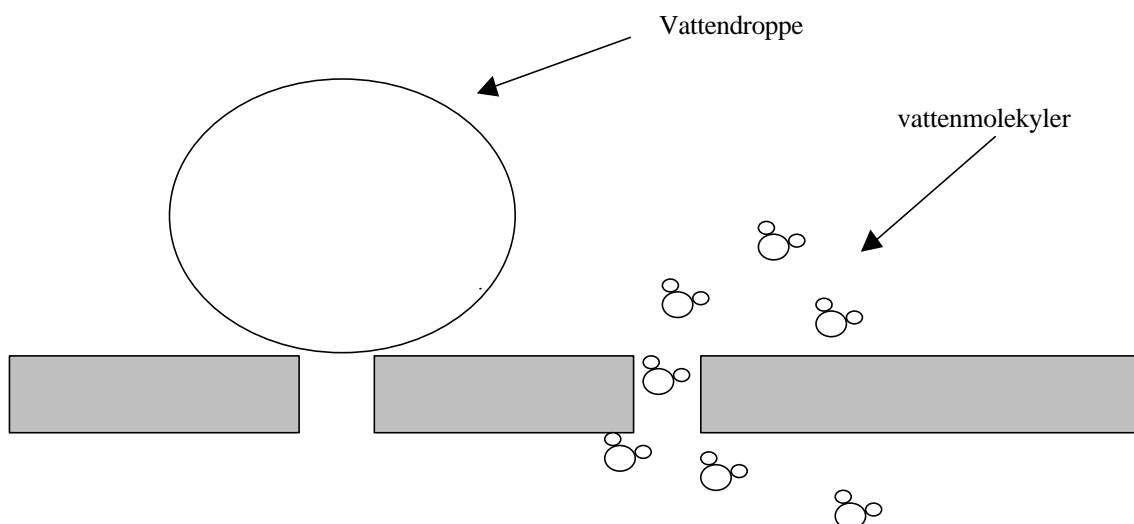
Gore-tex® är handelsnamnet för ett material baserat på PTFE och är mest känt för att det ingår i fritidskläder. Det unika med Gore-tex är att polymerskiktet innehåller porer av sådan dimension att vattenånga och andra gaser kan tränga igenom porerna medan vattendroppar stannar kvar på ytan. Man brukar säga att porerna är 700 gånger större än en vattenmolekyl, men 20000 gånger mindre än en vattendroppe. Tänk dig en miljard porer på 1 cm²! En elektronmikroskopbild finns nedan.

Har du känt på gängtejpen vet du också hur en hinna av Gore-tex känns. Gore-tex är också PTFE, men "expanderad PTFE". Under tillverkningen har man sett till att polymeren bildar noder (klumpar) som hålls ihop av massor av trådar, nästan som ett nät. (Se bilden som vi tagit från Internet.) Mellanrummen blir ytterst små, och det är dessa hål som gör att Gore-tex kan låta vattenånga (vattenmolekyler) passera, men inte släppa igenom flytande vatten.

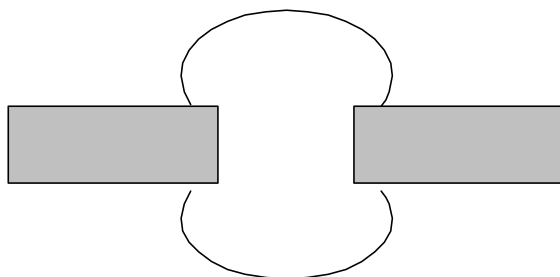
Tekniken att göra sådan expanderad PTFE är patentbelagd och uppfunnen av just Bill Gore i slutet av 60-talet. Gore-tex-membranet fästs alltid på ett underlag i kläderna, t ex ett nylontyg. Även tekniken att fästa membranet på underlaget är patentbelagd - se ovan om svårigheten att få PTFE att fästa på något!.

Expanderad polyeten används inte bara i kläder, utan har mycket stor användning även inom t ex medicinsk teknik. Se nedan.

PTFE är ett hydrofobt material d.v.s. det väts inte av vatten En vattendroppe som ligger över en por i Gore-tex® hålls samman av ytspänningen och kan inte tränga igenom p g av sin storlek. Vattenånga kan dock fritt tränga igenom porerna som fria molekyler.



Är poren alltför stor räcker inte vattnets ytspänning att hålla samman den fria ytan över poren och vatten tränger igenom. Det händer i princip när vatten tränger igenom ett normalt hål i en plastfilm, ett vanligt vävt hydrofobt material eller ett filter:



Experiment med gängtejp och med Gore-tex.

Gängtejp

Använd gängtejpen för att undersöka de kemiska och termiska egenskaperna hos PTFE. Prova olika kemikalier, både starka syror, baser och organiska lösningsmedel. Prova att nöta den och att värma den (dragskåp!). Packningar av Teflon® används flitigt av kemister - du kanske kan förstå varför?

Demonstrationsförsök med Gore-tex.

Här är ett försök som visar hur vattentätt (flytande vatten) Gore-tex är. Koppla en sugflaska och Büchnertratt till vattensugen. Klä botten av tratten med det Gore-tex-laminerade tyget. Man måste klippa till exakt storlek efter ett filterpapper och vända hinnan nedåt i tratten! Håll i en skvätt vatten och starta vattensugen. När du givit upp vattenförsöket kan du torka av membranet och göra om försöket med alkohol. (Alkohol har lägre ytspänning än vatten.) Gick alkoholen igenom?

Är membranet vindtätt? Försök fylla en bubbla av tyget med luft, sätt på en gummisnodd. Håller bubblan luften?

Nu får du fundera ut ett eget försök som på ett enkelt sätt visar att vattenånga kan passera membranet men inte flytande vatten under vanligt tryck!

Du har tillgång till vatten, provrör, bägare, tygprovet, gummisnoddar och uppvärmningsanordning..

Expanderad PTFE, medicinsk tillämpning.

PTFE är ett material som är biokompatibelt d.v.s. det stöts inte bort av kroppen. Om PTFE görs poröst(expanderad PTFE) kan kollagen (bindvävnad) tränga in i materialet och det blir då förankrat i kroppen.

Genom att variera porstorleken i Gore-tex® kan man erhålla material som lämpar sig för olika kirurgiska implantat.

För reparation av muskelvävnad krävs ett material med många små porer för kollagenet att tränga in i och även något större porer för blodkärl (kapillärer).

I andra fall t.ex. vid reparation av bukorgan vill man välja ett tätare material för att förhindra genomblödning och icke önskvärda sammanväxningar mellan organ.

Skadade blodkärl kan ersättas av Gore-tex® i form av slang och det finns även suturtråd av Gore-tex® för permanent fastsättning av implantaten.

Läsövningen nedan är hämtad från W.L.Gores hemsida:
<http://www.gore.com/corp/about/ptfe.html>

The PTFE Story

One remarkably versatile polymer, polytetrafluoroethylene (PTFE), is the basis for Gore's innovative solutions. PTFE was discovered by Roy Plunkett at DuPont in 1938 and is commonly known by the DuPont brand name TEFLON®. Bill Gore's belief in PTFE's potential as an insulation for wire led him and his wife, Vieve, to begin W. L. Gore & Associates, Inc., in 1958.

In 1969, their son, Bob Gore, discovered that PTFE could be stretched to form a strong, porous material - a discovery that changed the future of the company. This discovery, expanded PTFE, enabled Gore to broaden its electronic products offerings and enter countless new applications, such as medical implants, high-performance fabrics, and solutions to environmental pollution from heavy industry to high-tech clean rooms. Today we are well known for our brand "GORE-TEX®", under which many of our products are marketed.

GORE-TEX® expanded PTFE exhibits an amazing array of properties. It is chemically inert, has a low friction coefficient, functions within a wide temperature range, does not age, and is weather durable. It is also porous, air permeable, extremely strong, hydrophobic, and biocompatible. Gore scientists and engineers are versed in the overlapping disciplines of high polymer chemistry and a broad range of specialized applications - developing solutions that leverage the numerous properties of PTFE.

Gore is renowned for its expertise in understanding and configuring PTFE, expanded PTFE, and PTFE composites. We hold more than 550 patents.

Flera Websidor

Några andra bra websidor som dels rör PTFE, dels plaster av alla olika slag är

<http://www.net-master.net/~ptfedave/> ("PTFE:s inofficiella hemsida" ,
flera hänvisningar där)

http://www.fietz.de/ptfe_ch.htm (en fabrikörs hemsida, men ganska bra)

<http://www.psrc.usm.edu/macrog/floor2.html> (en "plastutställning", beundransvärd!
Finns massor av information)

Kolla också "hemsidan för oanvändbar information" -där en del är riktigt kul - på teflon:

<http://home.nycap.rr.com/useless/contents.html>

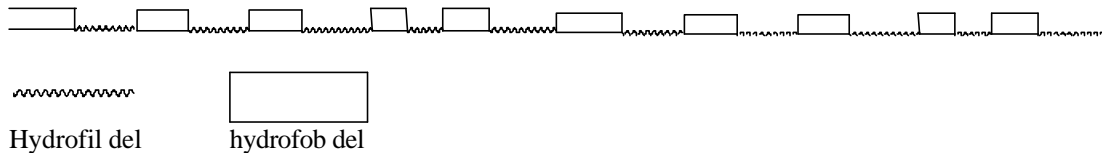
Sympatex®

Sympatex® är också ett vind- och regntätt material som tillåter transport av vattenånga. Det görs i form av ett membran och fästs på ett tyg till sportkläder. Patentet är från 1985.

Medan Gore-tex är ett hydrofobt material med mikroskopiska porer är Sympatex ett hydrofilt homogent material, alltså utan porer. Materialet måste alltså andas på ett annat sätt. Den hydrofila karaktären nästan känns när man tar på materialet.

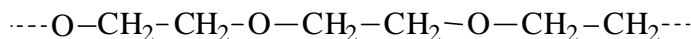
Transporten av vattenånga genom materialet sker genom att materialet är tunt (10 µm) och genom att delar av polymeren tar upp (löser) vattenmolekyler och låter dem passera. Att vattenångan lämnar membranet på utsidan beror på att vattenångans tryck utanför klädesplagget är mindre än samma tryck under plagget.

Polymeren är en copolymer (två olika polymerer kopplade samman), en copolyeter-ester, där delar av molekylen är mycket hydrofila och andra delar är hydrofoba. De hydrofoba delarna står sannolikt för materialets styrka medan de hydrofila står för att vattenånga ögonblickligen löses.

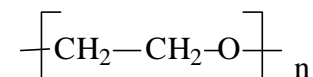


En beskrivning av hur polymeren kan vara byggd - för den som är extra nyfiken:

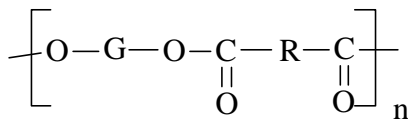
De hydrofila delarna av polymeren består av polyetylenglykol (PEG) som är en polyeter. Tänk dig monomeren glykol (etandiol). Polymeren blir



Eller som man tecknar den minsta enheten som repeteras

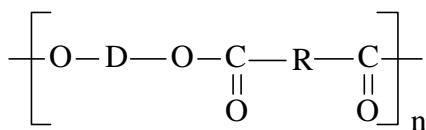


Nedan skriver vi den kort som delen G. I ändarna har den kvar sina OH-grupper och därför kan den bilda estrar. Med en disyra $R(\text{COOH})_2$ kan man få :



Disyran har en molmassa under 300 och kan vara t ex tereftalsyra. Enheterna är relativt långa

Den hydrofoba delen är en polyester av t ex diolen butandiol och tereftalsyra.



Där D står för diolen och R för tereftalsyra. Dessa enheter är relativt korta

Några utdrag ur patenthandlingarna finns på nästa sida. Där finns frågor att fundera på!

Experiment med Sympatex®

Det finns en färdigt experiment som reklammaterial från Akzo Nobel. Använd det, men jämför också gärna med motsvarande experiment som för Gore-tex®. På reklamaterialet finns också uppgifter om vatten och luftgenomsläpplighet. För den hinna av Sympatex® som ligger i särskild påse uppges vattenångtransporten till 2700 g/m²,dygn

Frågor kring Sympatex®:

1. Ungefär hur många enheter kan det finnas i en PEG med molmassan 2000?
 2. I en annan del av patentbeskrivningen talas om olika "långkedjiga glykoler" där kvoten mellan kol och syre varierar från 2,0 till 4,3. Hur kan man få de högre kvoterna?
- Nedan finns en kopia av en del patenthandlingen. Läs gärna syntesreceptet!
Fundera över resultaten av undersökningarna:
3. Hur påverkas vattenabsorbtionen i materialet av procentandelen korta esterenheter?
 4. Hur påverkas WVP (water vapour transport) av samma sak?
 5. Den garanterade WVP är 1000g/m² och dygn. Uppenbarligen kan man åstadkomma bättre. Ge något skäl till att man måste begränsa sig!

Historien om Teflons Ö upptäckt

Läsövning i engelska från informatoinsavd på Dupont

The story of Teflon(R) began April 6, 1938, at DuPont's Jackson Laboratory in New Jersey. DuPont chemist, Dr. Roy J. Plunkett, was working with gases related to Freon(R) refrigerants, another DuPont product. Upon checking a frozen, compressed sample of tetrafluoroethylene, he and his associates discovered that the sample had polymerized spontaneously into a white, waxy solid to form polytetrafluoroethylene (PTFE). PTFE, which DuPont trademarked Teflon(R) in 1945, is inert to virtually all chemicals and is considered the most slippery material in existence. These properties have made it one of the most valuable and versatile technologies ever invented, contributing to significant advancements in areas such as aerospace, communications, electronics, industrial processes and architecture. Teflon(R) also is a familiar household name, recognized worldwide for the superior non-stick properties associated with its use as a coating on cookware and as a soil and stain repellent for fabrics and textile products.

After Dr. Plunkett's discovery, DuPont initiated detailed studies into possible ways of producing, processing and marketing the new polymer. The first application for PTFE was in the military during World War II where it was used to form a nose cone that covered artillery shell proximity fuses. Subsequently, it was used in projects involving radar systems, atomic energy equipment, aircraft engines and bomb bays.

The familiar Teflon(R) trademark was coined by DuPont and registered to the company in 1945. Due to its use by the military in the war effort, it wasn't until 1946 that information on PTFE was released from secrecy and commercial development could be pursued. Applications and product innovations snowballed quickly. Today, the family of Teflon(R) fluoropolymers from DuPont consists of: PTFE, the original resin; FEP, introduced in 1960; Tefzel(R) ETFE in 1970; and PFA, in 1972. The invention of PTFE has been described as "an example of serendipity, a flash of genius, a lucky accident...even a mixture of all three". Whatever the exact circumstances of the discovery, one thing is certain: PTFE revolutionized the plastics industry and, in turn, gave birth to limitless applications of benefit to mankind. In 1990, U.S. President George Bush presented the National Medal of Technology to DuPont for the company's pioneering role in the development and commercialization of man-made polymers over the last half century. The citation lists Teflon(R) fluoropolymer resin as one of these special products. Dr. Roy Plunkett (1911-1994) has been recognized the world over by scientific, academic and civic communities. He was inducted into the Plastics Hall of Fame in 1973, and, in 1985, into the National Inventors' Hall of Fame joining such distinguished scientists and innovators as Thomas Edison, Louis Pasteur and the Wright Brothers. Teflon(R) and Tefzel(R) are registered trademarks of DuPont. Only DuPont makes Teflon(R) and Tefzel(R).

TEFLON® is a registered trademark of DuPont for its fluoropolymer resins, fibers, films, finishes and fabric protectors. Only DuPont makes TEFLON®

We are often asked how TEFLON® sticks to pans. TEFLON® (or any other DuPont no-stick brand) coating sticks to the pan through a primer technology developed by DuPont. Although we can't divulge the ingredients of our products, we can say that a blend of an organic mix and PTFE (polytetrafluoroethylene) allows this process to take place. In the past the substrate (pan surface) had to be prepared by grit blasting or roughening to allow the primer to adhere to the surface. DuPont has recently introduced new patented technology in the primer which allows TEFLON®, SILVERSTONE®, and SILVERSTONE® Xtra to be applied over a smooth substrate.

Substrate preparation, application, and curing process are all factors that contribute to adhesion of our coatings.

DuPont's portfolio of non-stick systems include

TEFLON®, SILVERSTONE®, SILVERSTONE® Xtra, SupraSelect(TM), and Autograph®.

Superslurper.

Superslurper är det populära namnet på en modifierad polyakrylamid med hög vattenupptagningsförmåga och utgör den aktiva substansen i de flesta blöjor och vissa bindor. Polymerkedjorna är tvärbundna med starka kovalenta bindningar endast på några få punkter på kolkedjan. Därvid bildas ett tredimensionellt flexibelt nätverk som kan expanderas till en viss gräns utan att några kovalenta bindningar bryts. Nätverket kan liknas vid en bunt påsar sammanklistrade med varandra i endast en punkt. Om man nu fyller påsarna kommer buntens volym att öka avsevärt. Tömmer man påsarna minskar volymen. Försöker man överfylla påsarna med våld brister de.

Några av amidgrupperna (CONH₂) som finns på regelbundna avstånd längs polymerkedjan kan efter långvarig behandling med alkali hydrolyseras till (COO- och binder i denna form Na⁺. Mölnlyckes leverantör har valt att sampolymerisera akrylsyra (propensyra) med en tvärbindare. Denna polymer kan därefter neutraliseras. Sampolymeriserar man i stället natriumakrylat är den avslutande neutralisationen överflödig.

Man har alltså byggt in polära grupper som kan attrahera andra dipoler som t.ex. vatten. Då vatten tränger in i polymeren expanderar den och bildar gel. Beroende på hur många amidgrupper som hydrolyserats (antalet akrylatgrupper) kan polymerer med olika förmåga till svällning tillverkas.

Polymeren är ett natriumsalt och så länge salthalten i omgivande vatten är låg kommer vatten att tränga in till saltet i polymeren genom osmos. Om däremot salthalten i vattnet är hög kommer vatten att drivas ut från polymeren.

Demonstrationsförsök: Tag 1 g superslurper i en bägare och fyll på c:a 1 dl vatten. Häll blandningen fram och tillbaka mellan två bägare tills den inte längre går att hålla. Gelen bör då vara tämligen fast och ganska torr. Strö över lite salt (NaCl) och visa att vattnet nu lämnar gelen.

Superslurpern är ett polärt fast lösningsmedel. Den har några av de egenskaper vi förväntar oss av ett polärt lösningsmedel: den kan lösa andra polära lösningsmedel t.ex. vatten upp till en viss gräns då vi får en mättad lösning. En lösning av vatten i ett fast nätverk kallas gel.

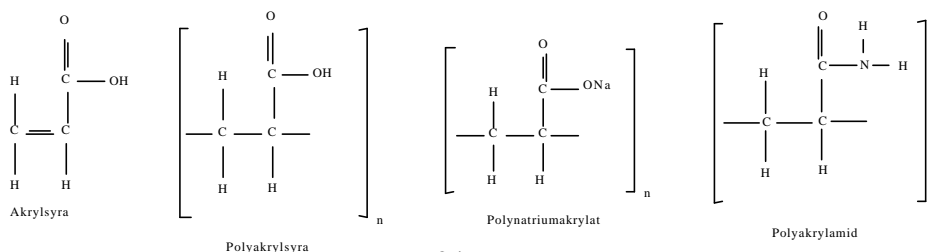
Superslurpern är dock inte lika polär som aceton vilket visar sig i aceton - vattenblandningar. Så länge vatten finns i överskott över aceton finns det lediga vattenmolekyler (som inte är involverade i dipol - dipolbindning med aceton) som kan bilda dipol - dipolbindning med polymeren. När aceton finns i överskott kommer lediga acetonmolekyler att dra till sig vattenmolekyler från gelen. Att aceton inte i någon större utsträckning löser sig i polymeren kan bero på att molekylen är för stor att tränga in i nätverket.

Mjuka ögonlinser är ett material som är mycket närbesläktat med superslurpern. Se linsförsök!

Litteratur: J.Annergren, Kem. Tidskrift, jan. -96

T.Tanaka, Sci. Am. 244 (jan.):124 (1981).

Y.Hirose, T.Amiya, Y.Hirokawa, T.Tanaka, Macromolecules 20: 1342 (1987)



Superabsorbent - "super slurper" - "blöjpulver"

Det finns de som tror att man snart får göra en särskild avväjningsblöja till småbarn för att lära dem att det är otrevligt att kissa i byxan. Orsaken är förstås att moderna blöjor verkligen håller stjärten torr på bebisar - med hjälp av superabsorbenter.

En superabsorbent är en polymer som absorberar vatten många gånger sin egen vikt. Polymeren är av typ härdplast, dvs den består av polymerkedjor som är tvärbundna. Innan polymeren tvärbinds består den av polyakrylsyra, som delvis har neutraliserats till natriumpolyakrylat. Se bild av polyakrylsyra och polyakrylat på formelsidan! Har man väl gjort sitt polyakrylat väljer man en kort tvärbindare - en molekyl som kan reagera med akrylsyragrupperna på kedjorna. I fallet superabsorbent väljer man att tvärbinda glesast så att man får ett mycket flexibelt och töjbart nätverk av molekylerna. Nu har man skapat sig en hydrofil härdplast som innehåller negativa joner i ett nätverk och gott om positiva natriumjoner som hålls kvar av nätverket. Materialet görs i form av små korn. Kornen utgör ett slags saltkorn med stor koncentration av natriumjoner som inte kan försvinna ut!

Experiment och funderingar kring Super-Slurper.

Alt 1

Undersök din superabsorbent, hitta på en egen metod:

Är blöjpulver surt, basiskt eller neutralt?

Hur många gånger sin egen vikt i vatten kan den suga upp? Planera en egen undersökning som inte fordrar alltför mycket av blöjpulvret.

Undersök också om salthalten på vattnet har någon inverkan på absorptionen. Var systematisk!

Undersök om vatten blandat med aceton eller vatten blandat med metanol absorberas lika bra. Kanske kan dessa andra lösningsmedel driva ut vattnet från en vattenmättad superabsorbent?

Alt 2

Undersök din superabsorbent, färdig beskrivning

Material:

Superslurper

(Om man inte har tillgång till Superslurper kan man utvinna den ur engångsblöjor av typ Ultra Pampers eller Libero. Klipp upp den och skaka ut pulvret. 1 - 2 g / blöja.)

Filterpåsar för te, Cilia, 13 st. (ICA t ex)

Bägare c:a 150 ml 13st

Mätglas 100 ml

NaCl lösningar: 0.10, 1.0, 10, 100 g/l Kan tillredas genom spädning av den starkaste lösningen. Man behöver c:a 100 ml av varje lösning.

Aceton c:a 300 ml

Våg.

Metod:

Genom att sänka ned tefilterpåsar innehållande en känd mängd Superslurper i rent vatten och i olika saltlösningar kan man genom vägning bestämma hur mycket vatten

som absorberats. Lämplig mängd Superslurper är 0.2g, och lämplig absorbtionstid är 15 min. Låt filterpåsarna ligga och rinna av någon minut på hushållspapper före vägning. Väg i bakform för att hålla vågen ren.

Superslurpern kan återanvändas om man hastigt sköljer av saltlösningen, som företrädesvis finns utanpå pulverkornen, med kallt vatten och låter påsarna torka i värmeskåp 50-75(C).

Utvärdering:

Beräkna absorbtionsförmågan som hur många gram vatten som absorberats per gram Superslurper. Själva filterpåsen väger 1g då den är blöt.

Gör ett diagram över absorbtionsförmågan som funktion av koncentrationen NaCl.

Fabrikanten uppger att absorbtionsförmågan för urin (motsvarar 5g/l) är 50 g/g , stämmer det? Absorbtiionskurvan kan vara svår att läsa av vid låga salthalter. Pröva att sätta av $\log(\text{saltkoncentrationen})$ i stället för koncentrationen. (En mätpunkt faller då bort, varför?)

Diskutera tendenserna i dina mätningar!

Absorbtiionsförsök med aceton - vatten.

Utför försöket som ovan men med aceton - vattenblandningar: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 volyms% aceton. OBS Aceton är lättantändligt!

Gör ett diagram över absorbtionsförmågan som funktion av halten aceton.

Om man nu betraktar superslurpern som ett lösningsmedel är det i så fall polärt eller opolärt?

Vilken typ av bindningar finns det mellan molekylerna i dina lösningsmedelsblandningar?

Är aceton ett bättre lösningsmedel för vatten än superslurpern d.v.s. är bindningarna starkare mellan aceton - vatten molekylerna än mellan superslurper - vattenmolekyler.?

Kan man utnyttja erfarenheterna från försöket för att snabbare kunna torka superslurpern då man skall regenerera den?

Ytterligare experiment:

Man kan prova hur Superslurpern kan avlägsna vatten ur vattenskadat oljespill genom att vispa samman matolja och vatten, röra ned Superslurper , och filtrera efter avslutad absorbtion. Var beredd på att filtreringen kan ta lång tid.

Att fundera på

Om du skulle saluföra superabsorbenter - vilka användningsområden skulle du hitta på för att skaffa kunder?

Här är ett användningsområde som kan bli stort och kanske kan bli obligatoriskt:

När norsk lax exporteras per lastbil (laxodling är Norges näst största industri!) blir det ett förskräckligt rinnande av illaluktande fiskvatten från bilarna, kanske framför allt när de väntar vid färjorna. Om man packar fisklådorna med superabsorbent omkring slipper man det spillet!

OBS

Man kan göra superabsorbenter som suger mer vatten än det man har i blöjorna. Men man har andra saker att ta hänsyn till också - vätska får inte pressas ut när barnet sätter sig, kornen får inte absorbera bara på sin yta och lämna insidan torr osv.

Vad krävs av plasten i en kontaktlins? - En enkel början

Polyeten och teflon är plaster som väts mycket dåligt av vatten. Man kan t ex starta med att lägga en vattendroppe på en plastad papperstallrik (uppsidan) för att sedan pröva undersidan som inte är plastad. Vatten har hög ytspänning och en god vätning kräver att vattnet i droppen kan bindas till ytan.

Billigaste källan till teflon är gängtejp

Låt eleverna upptäcka/diskutera vilka atomslag som skiljer polyeten och cellulosa. Ge eleverna möjlighet att jämföra med blandbarheten hos bensin/vatten och alkohol/vatten eller bensin/vatten och aceton/vatten.

För linser i ett öga är det väsentligt att linsen kan sköljas över av tårvätska. Pröva nu vätningen (kvalitativt) av plexiglas och kanske den vattenlösliga plasten polyvinylalkohol (landstingets tvättpåsar eller den lilla bit vi distribuerade med ett nyhetsbrev), och det "blöjpulver" man kan hitta i en blöja. De båda sistnämnda suger åt sig vatten- vätningen är alltså oändlig, medan plexiglasets väts bättre än polyeten.

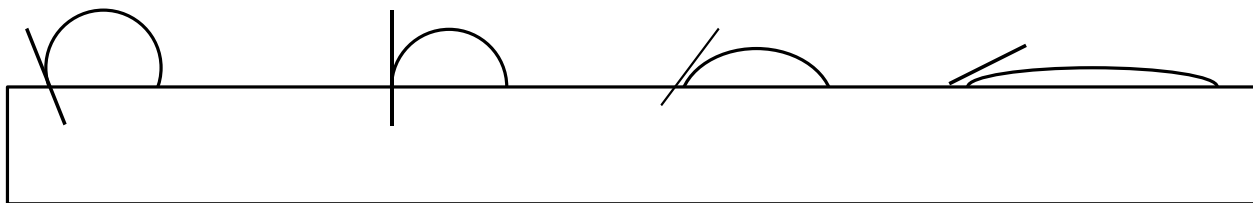
OM man har tillgång till ett torrt koöga (vi antar att tårvätskan avdunstat) kan man pröva vätningen på hornhinnan. Den sägs vara av samma storleksordning som vätningen av plexiglas (hårda linser).

Man kan väl säga att ett blöjpulver som fått suga upp maximalt med vatten ungefär motsvarar en mjuk kontaktlins, även om blöjpulvret är fabricerat som små korn. Monomeren i blöjpulvret är släkt med den vanliga i mjuka linser.

Tårvätska ska inte avdunsta: uppmana eleverna att pröva om en tunn oljehinna kan hindra avdunstning - låt dem planlägga, diskutera och utföra försöket själva.

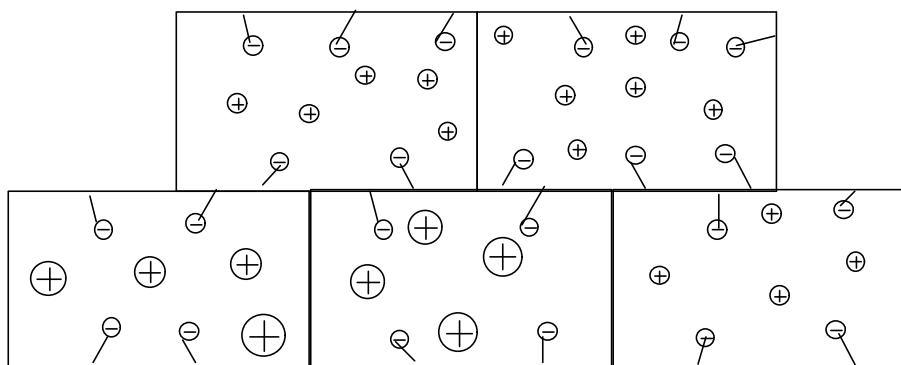
Kanske eleverna hävdar att tårvätskan innehåller salt (bl a) och vill se om detta gör skillnad i vätning och avdunstning. Alla idéer bör uppmuntras!

Eleverna kan vilja diskutera vätning mer noggrant. Kvantitativt mäter man vinkeln



Givetvis hittar eleverna syreatomerna som skäl till den bättre vätningen hos PMMA-plasten.

Ett (stiliserat) nätverk med jonbunden plast skulle kunna se ut som på nästa sida. (Rutorna består alltså av polymersträngarna.)



Natriumjonerna är ritade stora på några ställen för att demonstrera att de är stora med vattenhöje. Vatten sitter förstås också vätebundet till de negativa grupperna.

Negativa laddningar repellerar varandra och positiva joner hålls kvar i nätverket. När vatten tas upp lägger sig vattenmolekyler runt bl a natriumjoner med sin negativa ände inåt och även runt de negativa svansarna på polymersträngarna med pos änden inåt.

Antag att polymeren har ett visst vattenupptag vid pH 7. Vattenupptaget beror på den stora joniseringsgraden (protolyserad syra). Om pH sänks kommer en del av de negativa jonerna att övergå till oprotolyserad syraform. Den tillhörande natriumjonen hålls inte längre kvar i nätverket och därmed försvinner också en del av vatteninnehållet.

Linsen krymper, liksom den gör i starka natriumkloridlösningar - den omgivande lösningen kommer att dra ut vattnet ur gelen (osmos). Eleverna bör ha ett skjutmått att mäta linsens diameter med - förändringarna är måttliga och ska man kunna skilja på de båda linstyperna så ska mätningen göras ordentligt. Det är delvis därför vi valt starka linser, förändringen syns bäst då.

Undersökningen av lösningsmedels inverkan är föranlett av flera olyckor och olyckstillbud - även i gasfas då lösningsmedlet användes inne i dragskåp och eleven hade skyddsglasögon!. Bl a har diklormetan visat sig påverka linser, men vi vet inte vilken typ av linser det handlade om. Diklormetan är ju inte längre tillåten i skolorna, man kan tänka sig andra, också polära lösningsmedel. Linserna plattar till sig, vilket upplevs som att synen försämras.

Påverkan på PMMA (hårdlinser) uppges för alkohol, nagellack, parfym, hårspray och fläckborttagningsmedel.

Be elever och kollegor att inte slänga använda linser, utan spara dem för undersökningar. Be också användarna att spara förpackningen till linserna, eftersom beteckningen kan vara vägledande för att identifiera polymererna.

Engelsk läsovning med historik, utvecklingsarbete och notiser finns i Chem Matters april 1991, 7-11.

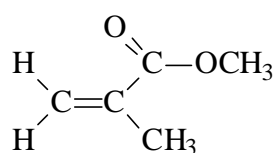
ÖGAT PÅ ÖGAT - OM HÅRDA OCH MJUKA KONTAKTLINSER.

Redan 1888 bar en man kontaktlinser av glas som täckte hela ögat. Men idén var inte ny, Leonardo da Vinci lär redan 1508 ha föreslagit att man kunde bära linser direkt på ögat. Men han var ju lite före sin tid...

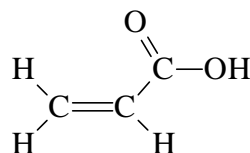
"Plexiglas" (akrylatplast) användes under andra världskriget som fönster i stridsplanen. En ögonkirurg upptäckte att stridspiloter som fått plastsplitter i ögat från flygplansfönstren inte utvecklade några negativa reaktioner på plasten. Han prövade med goda resultat att operera in PMM-linser som synkorrektion. Under tiden hade många arbetat med att forma linser av plast som bara täckte hornhinnan..

Hårda linser

De första linserna (från 1946) var hårda och hårda linser används fortfarande. Polymeren i hårda linser är PMM, polymetylmetakrylat, också kallat "plexiglas". Monomeren är metakrylsyrans metylester, se nedan. Polymerens utseende kan du säkert lista ut själv.



Metylmetakrylat (MMA)



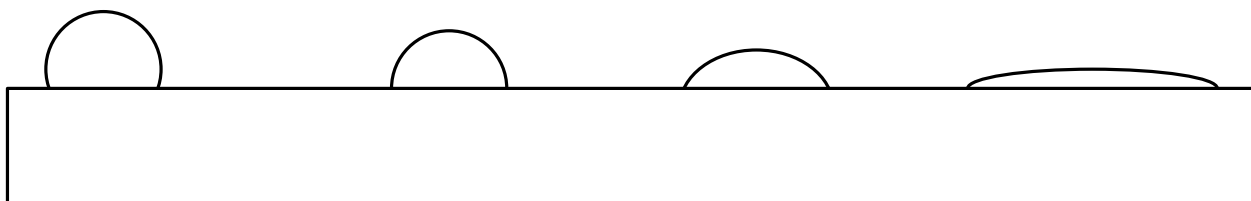
Akrylsyra

Varför använder man inte polyeten (PE), polypropen eller någon annan billigare plast? Det finns mycket att tänka på vad gäller kontaktlinser - *ett exempel* är att tårvätskan måste kunna väta linsen lika bra som den väter hornhinnan - tårvätskan ska flyta utanpå linsen. En egenskap som skiljer PMM och polyeten är deras förmåga att vätas av vatten - PMM väts lika bra som hornhinnan, medan PE väts sämre.

vätning

mycket dålig vätning

mycket bra vätning



Kan du - utgående från polymerernas uppbyggnad - förklara varför de väter olika ?

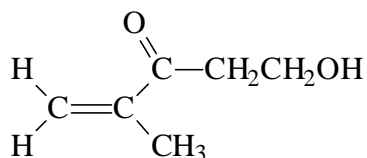
Polypropen används ibland i bifokala linser för närseendedelan.

Mjuka linser

Mjuka linser kom först på 60-talet, och fick sitt genombrott på 70-talet. Både hårda och mjuka linser används nuförtiden.

En mjuk lins är geleaktig. Den utgör en hydrogel och innehåller alltså mer eller mindre vatten - det finns linser som håller mer än 70% vatten.

Om en polymer ska kunna hålla mycket vatten måste den vara hydrofil. Den första monomeren i mjuka linser var poly- 2-hydroxi-etylmetakrylat (HEMA) som kan hålla 40 % vatten. Jämför med polymetylmetakrylat ovan!



2-hydroxi-etylmetakrylat, HEMA

OH-gruppen ger vätebindningar till omgivande vattenmolekyler! För att inte polymeren ska svälla för mycket i vatten måste den tvärbindas lätt. Man låter den alltså polymeriseras även mellan kedjorna med en annan monomer. Gör man det med lagom mellanrum får man ett glest nät som kan ta åt sig vatten tills "nätet" bromsar ytterligare svällning. Jämför superabsorbenterna i blöjor.

Den polymer du ser ovan är inte jonartad. Det finns också linser baserade på (substituerade) akrylater, polymerer som innehåller negativa joner vid fysiologiskt pH (7). Jonerna spänner ut nätverket eftersom de negativa delarna repellerar varandra. Men polymeren innehåller också t ex natriumjoner som hålls fast som motjoner i det negativt laddade nätverket. Dessa positiva joner binder vattenmolekyler runt sig.

Skissa nätverket på något enkelt sätt och illustrera hur det kan se ut när vattnet har kommit in.

Diskutera vilken effekt en ökad tvärbindning av polymeren bör ha på dess vattenhållande förmåga !

De linser som innehåller jon-polymerer har en tendens att minska sitt vatteninnehåll i sur omgivning. Fundera! Planlägg ett experiment - tips finns längre fram.

Linserna förvaras i en isoton koksaltlösning, 0,9%. Bör de två olika typerna - ickejoniska och joniska - bete sig olika i saltlösningar av annan halt? Fundera och planlägg ett experiment - tips finns längre fram.

Jonpolymererna har en större tendens än de ickejoniska att ta upp proteiner ur tårvätskan på sin yta, diskutera! Förbrukade linser kan man säkert hitta protein på. Hur skulle du undersöka? Tips längre fram!

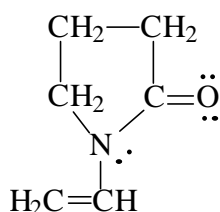
Varför är det viktigt med vatteninnehållet?

Hornhinnan i ett öga är känslig. Den ska inte torka ut och den kräver syre. Tårvätskan kan transportera syre till hornhinnan - men kan linsen det? Jo, vattnet i linsen står för transporten. Ju större vatteninnehåll och ju tunnare lins desto bättre går syretransporten!

Fö är tårvätska inte bara vatten - ytterst på tårvätskans hinna ligger ett lipidlager som tjänstgör som uttorkningsskydd. Hinnan är mycket tunn och en för stor lins kan få hinna att inte räckta till - hinnan brister och man får besvär med torra ögon!

Mer om linspolymerer

Mjuka linser har utvecklats mot högre vatteninnehåll. Man kan co-polymerisera HEMA med vinylpyrrolidon. Polyvinylpyrrolidon är en vattenlöslig polymer.



vinylpyrrolidon, VP

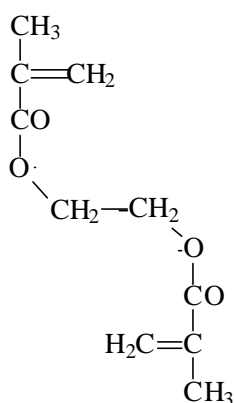
Illustrera hur vattenmolekylerna attraheras till en VP-molekyl! De fria elektronparen har en viktig funktion!

Jämför eten och VP. Rita en VP-polymer och en HEMA - VP- copolymer! En copolymer av monomeren A och monomeren B har A och B-enheter omväxlande i kedjan. Det är alltså inte en blandning av två polymerer.

Visserligen tar materialet med PV upp mer vatten, och kan därmed öka syretransporten, men å andra sidan tappar det i styrka och måste göras tjockare. Tjockleken påverkar syretransporten negativt...

Man har också utvecklat en co-polymer mellan MMA och VP som har bra egenskaper och kan hålla 60 - 85% vatten. PV står för den vattenhållande funktionen och MMA för stabiliteten i strukturen. *Rita!*

Tvärbindingen mellan polymerkedjorna sker med hjälp av *etylenglykoldimetakrylat*:



Titta på monomermolekylernas strukturer. Vilken typ av polymerisation sker med de polymerer som används i kontaktlinser?

Det har inträffat olyckor med kontaktlinser under laboratoriearbete. Syror och baser i ögat inte går att skölja rent under en lins, och smärtan gör att man kan få svårt att ta ut linsen.

Mindre känt är att vissa lösningsmedel, även i gasform kan påverka linsen så att den t o m fastnar på hornhinnan.

Förslag till undersökning (planläggning och utförande):

Hur påverkar vanliga laboratorielösningsmedel kontaktlinser i flytande form resp gasform? Påverkas ickejoniska och joniska polymerer olika? Har vattenhalten någon betydelse?

Experimentbeskrivningar

Svällning i NaCl.

Material:

NaCl-lösningar 0, 0.1, 1,0 10, 100 g/l. Tillverkas genom spädning av den starkaste.

Skjutmått.

Ögonlins (mjuk).

Utförande

Mät diametern på linsen i isotonisk saltlösning d.v.s. den lösning som linsen normalt förvaras i.

Låt linsen ligga i respektive saltlösning 30 min och mät därefter diametern. Avsätt diametern som funktion av saltlösningens koncentration.

Isotonisk saltlösning har en salthalt på 0.9% och är neutral. Vilken punkt på kurvan motsvarar detta?

Är det någon skillnad på svällningen av olika sorters linser?

Lägg linsen i isoton koksaltlösning igen så återhämtar den sig till nästa försök!

Svällning vid olika pH.

Material:

Lösningar med pH 4, 5, 6, 7.

Skjutmått.

Ögonlins (mjuk).

Försöket utförs som försöket med svällning i NaCl men med pH- lösningar i stället för saltlösningar.

Lägg linsen i lösning av pH 7 och sedan en isoton koksaltlösning efter försöket så återhämtar den sig!

Test av ögonlinser-effekt av lösningsmedel

Metod:

Lägg 1/4 ögonlins på ett urglas med en droppe isotonisk saltlösning för att ge linsen

en "lagom fuktig yta". Bredvid urglaset med linsen ställer du ett annat urglas med lösningsmedel. Båda urglasen under en kristallisationsskål för att bilda en gaskammare.

Test av ögonlinsers förmåga att absorbera proteiner.

Bäst är förstås att ha tillgång till en förbrukad lins, som inte behöver behandlas med proteinlösning.

Delar av ögonlinser läggs i lösning av albumin 1g/l eller gelatin 1g/l över natten.

Protein som adsorberats på ytan spolas av med vatten.

Test på protein:

(Biurettest ger *mycket osäkert* resultat på absorberat gelatin och albumin.)

Linserna testas istället på absorberat albumin med ninhydrin.

Några droppar ninhydrinlösning (1% i etanol) får torka in på linsen under 15 min.

Därefter läggs linsen i värmeskåp 100°C i två minuter varvid en *kraftig* röd färg bildas vid positivt resultat.

Fiberkompositer - armerad plast

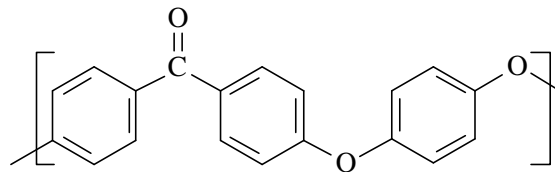
De fiberkompositer som ligger bland materialen är plast armerad med kolfiber. Vi har fått material och information genom forskaren Anders Brage på FOA, som i full skyddsutrustning kapat och slipat bitarna. Stort tack!

Den tunna, endimensionellt armerade, är mycket böjlig och stark i en riktning, men ytterst bräcklig i den andra riktningen.
Den tvådimensionellt armerade är stark i båda riktningarna.

En beskrivning om hur man gör kolfiber (ur akrylnitril) återfinns med teckningar om man letar på <http://www.psrc.usm.edu/macrog/>

Armerad plast förekommer - p g a sin lätthet och styrka - överallt där det kan ersätta metall. Just den typ som är armerad i två riktningar kan t ex förekomma i stjärtfenan på ett flygplan. JAS - planet är till stor del hopklistrat av kompositer.

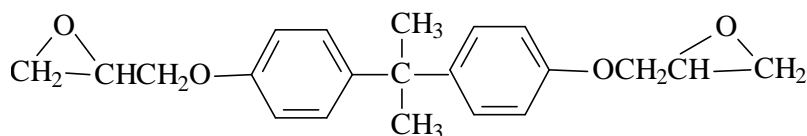
Den endimensionellt förstärkta plasten är PEEK, polyeter - eter -keton . Det är ingen hårdplast utan i princip en termoplast. Den är ändå ovanligt termiskt stabil. Den smälter inte förrän över 300 °C . PEEK-plast är kristallin, ungefär av samma orsaker som para-aramidfiber: en polymer av aromatringer med kopplande grupper i para-ställning.



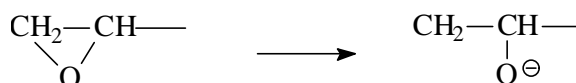
Fiberknippen av kolfibrer (ca 6000 st) sprids ut parallellt i plasten. Sådana skikt som du har prov på kan användas för att göra laminat med fibrer i två riktningar om man vill ha lite mera seghet än hårdhet i materialet - termoplasten är mjukare än epoxin i det andra laminerade materialet. Liksom epoxilaminatet nedan används materialet i rymd- och flygindustrin, men också t ex i master.

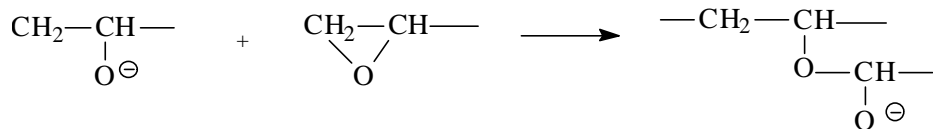
Den tvådimensionellt laminerade plasten är en epoxiplast, alltså en hårdplast. Den kan användas vid temperaturer upp till 180 grader

Epoxiplasterna baserar sig på en tredig epoxi (oxiran) -ring. Spänningarna i ringen är naturligtvis avsevärda och ringen spricker lätt. Härdningen baserar sig på detta. I första steget fabriceras en polymer med minst två oxirangrupper, vanligtvis i ändarna på molekylerna. T ex



Tvårbindingen uppkommer när härdaren (som kan vara både syror och baser, t ex en amin) får ringen att spricka upp till en jon. Jonen påverkar en ny oxirangrupp osv.





I epoxins barndom tänkte man sig att ha epoxi till tandlagningar. Man övergav ganska snabbt den idén och övergick till att pröva användning som lim och ytbeläggning och senare i laminat som det du har prov på.

Läs i årtalsförteckningen så hittar du många tidiga försök med plast i flygplan.

En lång artikel om fiberkompositer finns i Naturvetenskap och Teknik 3/ 4 1993

Undersökningar och funderingar:

Varning:

smek inte bitarna i onödan, särskilt den endimensionella. Där den är sågad kan kolfibrer sticka ut och hamna i fingrarna.

Jämför egenskaperna hos de två proverna vid böjning.

Titta i mikroskop. Särskilt epoxibiten (den tvådimensionella) har en säregen struktur i ytan efter pressningen mot en teflonbelagd glasväv. (Om pressduken sitter kvar (matt yta) kan den avlägsnas om man lyfter på kanten med en kniv.) På tvären bör man kunna se laminatskikten - 0,125 mm tjocka som ligger symmetriskt runt mitten..

Försök bedöma tjockleken på en kolfiber i mikroskopet - lättast på den endimensionella.

Undersök ledningsförmågan hos plastbitarna.

Försök smälta en liten bit av den endimensionella plasten. Smälter den innan den brinner upp? Kan du hålla temperaturen under kontroll bör du kunna smälta den vid ca 380 grader. Varför kan man inte smälta epoxiplasten?

Kolfiber är grafitiserad akrylamid. Ta reda på hur man grafitiserar. Sök på nätet.

Hur många grafitiskt måste man packa i en kolfiber? Enligt uppgift kan fibrerna vara ca 7 μ. Räkna med att avståndet mellan grafitplanen är ca 0,35 nm.

Fundera inte ens på att kapa bitarna. Dels krävs det diamantbelagd skärutrustning, dels dammar det av kolfiber, dels uppkommer epoxider (allergiframkallande) vid slipning.

När Anders Brage sågade och slipade våra prover krävdes det full skyddsutrustning, tät mask, gasmask och hyperventilation!

GLAS
för
mycket

Lärare

Här finns ingen speciell lärarinformation om glas, läs igenom elevernas material. Modeller av silikatjonen och kopplade silikatjoner finns i zeolitavdelningen.

Få elever brukar förstå vad ett glas egentligen är och varför det är genomskinligt, vad som menas med en underkyld vätska etc.

Silikater och deras förmåga att bilda både mineral (välordnade) zeoliter (väldigt välordnade) och glas hänger naturligtvis ihop med silikatjonen och dess förmåga att koppla ihop sig till allehanda mönster. Dags att ta fram kul- och pinn- byggsatserna.

Eleverna kanske inte har läst så mycket fysik. Genomsynlighet får man om inga ytor (med olika riktningar) på ljusets väg kan sprida ljuset. Dels kan t ex en perfekt kristall vara helt genomsynlig, men den krossade kristallen släpper inte igenom ljus alls. Snö är vit men en perfekt is är genomsynlig.

Högdensitetspolyeten är vit men lågdensitetspolyeten är något mer genomsynlig.

Högdensitetsformen har nämligen områden där polymermolekylerna är nästan kristallint ordnade. Dessa områden tjänstgör som ljusspridare. (Vi har lämnat prover i lådan, inte för att det är ett modernt material utan för att bli av med ett större förråd). I glas finns inga kristallina områden alls som kan sprida ljus! Glaset blir genomsynligt.

För att ljus ska spridas av partiklar krävs en viss storlek på partiklarna. Är de mindre än ljusets våglängd är det kört.... Därav genomsynligheten på t ex "Airglass"

Partiklar med högre densitet har högre brytningsindex och sprider effektivare än de med låg densitet. Titandioxid kan göras med partikelstorlekar så att ljuset sprids effektivt i tex glas (opalvitt glas) och målarfärg.

Håll kontakt med fysikläraren kring optiska fibrer - han/hon kan kanske hjälpa er med att se ljustransporten i fibern.

Några av frågeställningarna har jag kopplat till frågor som alltid kommer från allmänheten - t ex den med stenkrukor som får en beläggning av SiO_2 .

Svar på elevfrågan om fiberdiameter

Enklast räknar man ut den optiska fiberns diameter (radie) genom att räkna på volymen av glassstycket som stav och som fiber. Jag fick räkna ut fiberns radie till ca 0,07 mm och kärnans till ca 0,005 mm

Glas och glassillverkning i allmänhet.

Lite Historia

Glas är både antikt och modernt. Glasets historia kan vara ca 6000 år! Man vet inte hur det första glassmältningen gick till, men säkert var det en slump att glas bildades. Det kan ha varit soda från Egyptens sodasjöar som av en händelse hamnade i en eld tillsammans med sand på någon strand.

Färgat glas kunde man också göra tidigt. De första glasen var säkert inte genomsynliga, men måste ändå ha fascinerat med sin glasiga yta. Särskilt som man måste hittat och använt glasliknande stelnad lava från naturen.

Glasblåsningen är ca 2000 år gammal - innan dess gjorde man ihåliga kärl genom att ringla strängar av smält glas utanpå en lerklump och sen hacka bort leran.

Först på 1100-talet användes glas i fönster och då först i kyrkor. Glasögon kom på 1200-talet - tänk efter vad det måste betygt att kunna använda ögonen även vid mogen ålder! Kikare och mikroskop - hur skulle vetenskapen utvecklats utan de hjälpmedlen?

Vid mitten av 1400-talet fanns det fönster i hälften av husen i Venedig. Innan dess använde man oljat papper för att släppa in lite ljus.

Nu går glaset mot nya funktioner. Det finns glas som stänger inne värmen extra bra och "smarta fönster" som mörknar om det blir för starkt solljus, det finns optiska glasfibrer som transporterar tusentals telefonsamtal samtidigt eller hjälper kirurgen att se vid operationen, det finns glas som väger nästan ingenting...

Råvarorna för glassillverkning är: sand SiO_2 , soda Na_2CO_3 , kalksten CaO . Både soda och kalk är basiska ämnen och reagerar med kiseloxiden, som är en sur oxid. Sodan avger samtidigt koldioxid.: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2(\text{g})$
Smältpunkten för kiseldioxid är mycket hög, men med inblandning av de andra oxiderna blir den mera lättsmält.

Ett glas har ingen ordnad struktur. När man låter en glassmälta stelna bildas ett oordnat fast ämne, en underkyld smälta. Glas hålls samman av starka kisel-syre och natrium-syre bindningar men har inte den symmetriska ordning som finns i ett kristallint fast ämne. Eftersom alla bindningar inte är likvärdiga har glas inte någon bestämd smältpunkt. Istället mjuknar det vid uppvärmning, en egenskap som utnyttjas vid glasblåsning. Ett vanligt sodaglas kan bearbetas vid ca 600°C medan ett pyrexglas kräver några hundra grader högre temperatur. Prova med bunsenbrännare som ger omkring 600°C!

Blandningen av kiseldioxid och basiska oxider i ett glas kan variera. Högre halt av SiO_2 ger glaset bättre motståndskraft mot värme och kemikalier. Löser man boroxid i smältan får man ännu högre motståndskraft, s.k. Pyrexglas.

Om man blandar in för mycket soda vid tillverkningen kommer glaset att bli svagt vattenlösligt. På riktigt gammalt glas kan man se "glas-sjuka" ett angrepp av fukt på glaset som gjort det grådaskigt.

Glas kan färgas genom att man blandar in oxider av övergångsmetaller i glassmassan. Koboltoxid ger speciellt vacker färg - "koboltblå". Läkflaskors bruna till gröna färg beror på föroreningar av järnoxider.

Experiment: Att färga glas

Du kan tyvärr inte framställa glasmassa på skolan om du inte har en ugn som kommer upp i mycket höga temperaturer. Däremot kan du färga glas i liten skala.

a) med "riktigt" glas

Material

En pasterupipett av glas med napp

Några färgade metalloxider som t ex kopparoxid, koboltklorid, järnoxid, kromoxid, nickeloxid (men se upp för nickelallergiker)

Bunsenbrännare

Metod

Ta upp så lite av oxidpulvret som möjligt i pasteurpipetten och sprid ut det så mycket som möjligt i den smala delen. Smält av den yttersta delen. Nu har du hopsmält glas och kan värma ordenligt där pulvret ligger. Där det finns små mängder pulver brukar färgen synas först. Efter ytterligare några minuter bör färgen synas tydligt.

Koboltoxid och kopparoxid är enklast att jobba med. Kromoxid och järnoxid tar längre tid.

b) med boraxglas

Material

Porslinsskärva eller degellock

Borax (natriumtetraborat - 10 hydrat)

Oxider som i a)

Bunsenbrännare

Metod

Smält över låga 1/2 sked borax på en porslinsskärva och låt smältan skumma klart (1-2 min). Strö på lite oxidpulver och fortsätt upphettningen. Färgen visar sig något olika fort för olika metalloxider.

Tillverkning av "glas" ur en natriumsilikatlösning

Material

Natriumsilikatlösning

Pastuerpipett

OH-film eller ritfilm

Din egen utandningsluft

En flaska med saltsyra

Metod

Smeta ut lite silikatlösning på filmen till en tunn hinna. Hinnan vill dra ihop sig till droppar, men man kan dra omkring den med pipetten och jämna ut tills reaktionen startar.

Nu kan du prova att a) bara vänta b) andas på hinnan c) hålla den ovanför en saltsyraflaska. Efter ca 15 minuter i luft bildas en glashinna som du kan lossa från filmen. I fall b) och c) bör det gå fortare.

OBS. Vill du göra det på lång sikt? Offra en klar plastbägare. Häll i lite silikatlösning och låt det stå. Jämför funderingarna nedan.

Vill du öva dig på att arbeta med glas - bläddra en sida!

Frågor och funderingar kring glas.

Försök reda ut vad som händer vid tillverkning av en glashinna ur natriumsilikatlösning. Tänk på att natriumsilikatlösningen är starkt basisk och innehåller SiO_4^{4-} -joner och SiO_3^{2-} -joner och att koldioxid är en sur oxid och saltsyra avger lite gasformig väteklorid. Försök hitta på en reaktionsformel. Jämför med glastillverkning på normalt sätt!

Mormorsmor förvarade sina ägg i natriumsilikatlösning i en stor stenkruka i källaren. Meningen var säkert att ingen luft skulle nå äggen. Se'n skickades barnen ner i källaren nån gång i veckan för att gräva upp ägg. I luften blev så småningom lösningen i krukorna alltmer geléartad. Hu!
Många har ärvt såna stenkrukor men finner alltid en vit beläggning inne i krukorna. Eftersom krukorna är värda en del pengar vill arvingarna gärna få bort beläggningen. Hur skulle du förklara vad beläggningen bestod av, och vad skulle du säga om möjligheterna att ta bort den?

Naturen är full av silikatmineral. (Kvarts, fältspat, glimmer ...) Visserligen förekommer silikater i form av glas - som stelnad lava- men de flesta andra silikat är väl kristalliserade, dvs atomerna är ordnade. Fundera och försök förklara!

Introduktion till enklare glasarbeten.

Avsikten med övningen är inte att utbilda instrumentglasblåsare utan att skapa förståelse för materialets bearbetning och den hantverksskicklighet som krävs för att göra några av de glasapparater som finns på lab.

Material: Brännare, glasrör (sodaglas) 5 – 7 mm diameter, ampullfil.

Avbrytning av glasrör: Gör en rits c:a 3mm = brottanvisning där du vill att glasröret skall gå av. Fatta glasröret med båda händerna med ritsen vänd ifrån dig och sätt tummarna på ömse sidor om brottstället på din sida. Bryt av röret med en liten knyck.

Rundsmältning av rörändar: För att undvika skärskador skall alla glasrör som används i laboratoriearbete ha rundsmälta ändar. För in änden i bunsenlågan och snurra runt röret tills man ser att glaset börjar mjukna i änden. Tag ut röret ur lågan och låt det kallna. Glas är en dålig ledare av värme. Man kan utan att bränna sig hålla i glasröret 5 cm från det ställe som är i lågan.

Den dåliga värmeledningsförmågan gör att glas svalnar mycket långsamt. Varning för brännskador. Snabbkylning av glas under vattenkran brukar som regel leda till att glaset spricker.

Böjning av glasrör: Tag ett glasrör som är så långt att du kan hålla i båda ändar och värma på mitten d.v.s. minst 15 cm. Värm på mitten samtidigt som du snurrar röret för att få en jämn värme runt om. För röret några cm fram och åter i lågan när du snurrar för att värma ett större område. När glaset mjuknat tag ut det ur lågan och böj. För att göra en mjuk och jämn böjning brukar glasblåsarna dra lite i röret under böjningen och blåsa lagom mycket för att inte röret skall sjunka ihop. Detta kan bara göras om rörets ena ände är tilltäppt.

Dragning av pipetter: Tag ett glasrör om c:a 15 cm och värma på mitten på samma sätt som vid böjning. När glaset är riktigt mjukt tag ut röret ur lågan och drag ut röret till ungefär dubbla längden. När glaset svalnat kan du kapa på mitten och får då två Pasteurpipetter.

Dragning av kapillärer: Värm ett glasrör på samma sätt som vid böjning. När det blivit riktigt mjukt tag ut det ur lågan och drag hastigt så långt armarna räcker. Blev inte kapillären tillräckligt tunn, värma ett stycke av den och drag igen.

Skarvning av glasrör: Värm ändarna på två glasrör samtidigt i lågan. När ändarna är mjuka kan man trycka ihop och ta ut ur lågan. Genom att hålla för ena änden kan man blåsa och kontrollera om skarven är tät. Vad händer med skarven när glaset svalnat? När en glasblåsare gör en skarv värmer han och blåser tills skarven är osynlig och godstjockleken är konstant över skarven.

Efter avslutad övning städa av arbetsbänken så ingen efterföljande skadas av kvarglömt glassplitter.

Kappa Energi Float (Pilkington K Glass).

Float glass

Förr gjorde man fönsterglas genom att hissa upp glasmassan med lagom hastighet ut smältan. Glaset fick en något varierande tjocklek och blev inte riktigt plant. Numera kan man göra perfekt glas. "Float glass" är en process där den smälta glasmassan flyter ut på en långsträckt sjö av smält tenn där den bildar en hinna som långsamt svalnar. Processen kan styras så att man får önskad tjocklek på glaset. Glaset blir helt plant och får en mycket hög ytfinhet. Fönsterglas görs nu på detta sätt.

Kappa Energi Float

Glaset har på ena sidan en beläggning av SnO_2 med en tjocklek av 430 nm. Med så tunt skikt blir glaset helt genomsynligt. Skiktet är hårdare än vanligt glas och tål därför samma behandling som vanligt glas.

Den stora användningen av det belagda glaset är till energisparande fönsterglas. Tenndioxidskiktet reflekterar den långvågiga värmestrålningen tillbaka in i rummet medan den kortvågiga ljusstrålningen obehindrat kan tränga igenom glasrutan.

Uppvärmningskostnaderna kan därmed minskas 15 - 20%. Principen utnyttjas även i ugnsluckor till köksspisar för att hålla värmen kvar i ugnen samtidigt som utsidan är sval. På glass- och frysboxar med horisontell glaslucka kan man hindra rumsvärmen att stråla in på kylvarorna.

Pröva Energiglasets värmereflekterande förmåga!

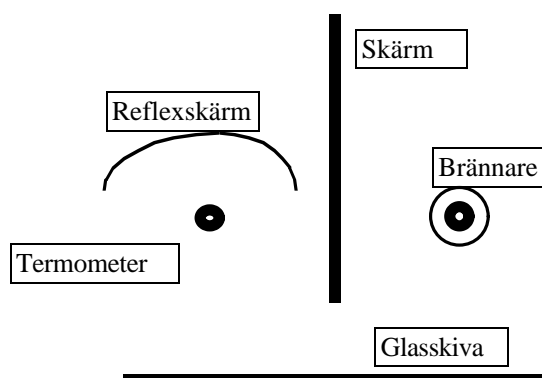
Den reflekterande förmågan kan demonstreras genom att låta värmestrålningen från en bunsenbrännare reflekteras av glasrutan mot en termometer. Termometern bör kunna registrera temperaturskillnader på 0.1°C . Om man svärtar termometern med en spritpenna kan den lättare absorbera värmestrålning.

Eftersom termometern har en mycket liten träffyta för värmestrålningen kan registreringen göras effektivare om man sätter en reflexskärm av aluminiumfolie bakom termometern. (Den ideala formen på en sådan reflexskärm är en del av en ellips med brännarens spegelbild i ena brännpunkten och termometern i den andra.)

En skärm mellan brännaren och termometern hindrar direktstrålning. Skärmen kan göras av en tidning inlindad i aluminiumfolie. Brännaren och termometern placeras 10 cm från glaset på var sin sida av skärmen. Skärmen är vinkelrät mot glaset och på 6 cm avstånd från detta. (Se fig.!)

Avläs termometern varje minut under 8 min och gör sedan samma mätserie med glasets andra sida som reflekterande medium. Avsätt temperaturstegringen som funktion av tiden för båda mätserierna.

Försöksuppställning sedd ovanifrån.



Undersök själva ytskiktet!

Tennoxidskiktet är dopat med fluoridjoner som gör att det leder elektrisk ström. Detta kan påvisas genom att mäta resistansen mellan två punkter på ytan med en ohmmeter. Gör motsvarande mätning på baksidan! Man kan även utnyttja glasytan som strömledare och kan då visa att en ljusdiod kopplad i serie med ett $1\text{k}\Omega$ motstånd och ett 9V batteri lyser klart om ena strömledaren utgörs av glasytan. Med den obelagda baksidan går det inte att få dioden att lysa. Ytskiktets förmåga att leda ström gör detta glas till en användbar komponent i solceller.

CVD = Chemical Vapor Deposition

är den metod som används för att belägga glaset. Läs i avsnittet "CVD allmänt" om vad termen innebär innan du gör följande försök. Försöket kräver förstås att skolan har SnCl_4 - och lite snaskigt är det allt!

Experiment med CVD; En variant

Flamsprutning av SnO_2 . Dragskåp!!

Metod: Gasen till en bunsenbrännare leds genom/över $\text{SnCl}_4(l)$. I lågan bildas vid förbränningen vatten som reagerar med tenntetrakloriden och bildar tennoxid och saltsyra.

Om man nu håller ett föremål som en glasskiva eller bägare ovanför lågan får man en beläggning av tennoxid? *Ja det får man, och om man värmer ordentligt så sitter den fast.*

Pröva att skriva en formel!

WARNING: SnCl_4 bildar $\text{HCl}(g)$ vid kontakt med luftfuktighet. Även i kontakt med hudens fuktighet. Arbeta i dragskåp och skydda händer och ögon!

Silica aerogel - "Airglass"

Tyvärr finns ingen Airglass i materiallådan, men vi ska försöka lägga ut bilder på hemsidan.

Varför? Material i forskningsfronten, som ännu inte har stora tillämpningsområden, görs ofta av forskare med små företag som lever på stöd för den tekniska utvecklingen. Det svenska företag som utvecklar Airglass kommer att tvingas sluta sin verksamhet, och kunde inte leverera till vårt material. Men du kan pröva att göra nå't liknande själv - se under experiment.

Silica aerogel - Airglass .

För att bevisa att en gel består av ett fast kontinuerligt nätverk fyllt med lösningsmedel försökte Steven Kistler 1931 att torka en gel med bibehållen form. Men man kan nu inte bara torka en gel på vanligt sätt eftersom ytspänningen i lösningsmedlet gör att gelen faller sönder under torkningen. Man kan emellertid avlägsna lösningsmedlet om man ligger över lösningsmedlets kritiska tryck och temperatur. Där är det inte någon skillnad mellan vätska och gas och begreppet ytspänning saknar mening. Försök med kiselgel visade emellertid att superkritiskt vatten löser gelen.

Om man däremot byter ut vattnet mot alkohol kan man vid 240°C och 80 atmosfärers tryck avlägsna lösningsmedlet utan att gelen ändrar form. Den produkt som därvid erhålls är ett rent kiseldioxidglas med mycket låg densitet = en "silica aerogel" = "kiseldioxidgel med luft" kallad *Airglass*.

Genom att modifiera processen har man lyckats framställa en gel med densiteten 0.003 g/cm³ vilket är den lägsta densitet som uppmätts på något fast material. Airglass har en mycket hög värmeisoleringsförmåga och då det dessutom är lätt och icke brandfarligt med hög smältpunkt är det ett idealiskt isoleringsmaterial och användes som sådant i rymdfarkoster.

Gelen består alltså av SiO₂, men oxiden har bildat gel genom att det fälls ut mycket små klumpar av SiO₂ som håller ihop långa bryggor av atomer. Det mesta i gelen är luft. Orörlig luft är ett fantastiskt isoleringsmaterial.

Syntes av lågdensitets - SiO₂ -gel.

Denna syntes kan utföras vid normalt tryck och temperatur och ger ett "glas" med en densitet omkring 0.2 g/cm². För att minska risken att gelen deformeras av ytspänningen utförs torkningen med ett opolärt lösningsmedel som har svaga bindningar till kiseldioxiden.

Material:

Glasrör 10-15 mm, längd 5 – 10 cm t.ex. kapat provrör.

Parafilm.

Natriumsilikatlösning spädning 1:3 av den tekniska koncentrationen

Ammoniumklorid

Saltsyra konc.

Etanol (T – röd)

Bensin ("kemiskt ren")

Bromtymolblått (BTB), Silvernitratlösning.

Liten bågare, pasteurpipetter, urglas.

Utförande:

Sätt parafilm över ena änden på glaströret och håll i natriumsilikatlösning till 1 – 2 cm höjd. Tillsätt en droppe BTB. Lös en sked ammoniumklorid i 5-10 ml vatten och tillsätt med en pipett ammoniumkloridlösning försiktigt på ytan av silikatlösningen så att det skiktat sig. Tillsätt ammoniumkloridlösning till 3 – 5 cm över silikatlösningen. Skaka inte om! Tillsätt en droppe BTB. Observera färgerna i silikatlösningen och ammoniumkloridlösningen.

Känns det någon lukt? Vad händer i gränsytan?

Tillsätt 10 droppar konc. saltsyra och låt glaströret stå på avskild plats till nästa dag. Man kan efter någon timme se hur långt reaktionen fortskridit och uppskatta hur snabbt vätejonerna diffunderar i gelen.

När reaktionen är färdig kan man hålla av ammoniumkloridlösningen och ta bort parafilmen. Gelen bör nu sitta som en propp i röret. Låt den sitta kvar där.

Tvätta bort saltlösningen ur gelen genom att låta dest. vatten passera igenom tills utgående vatten inte längre ger någon reaktion med en droppe silvernitratlösning. Under denna process kan röret lämpligen stå på ett urglas som man tömmer vid behov.

Tvätta nu bort vattnet genom att portionsvis låta etanol passera genom gelen tills c:a 5 – 10 ml passerat.

Förträng nu alkoholen genom att låta 5 – 10 ml bensin passera genom gelen. Låt röret stå kvar på urglaset till nästa dag och torka.

Man kan nu pressa ut en propp av airglas ur röret med baksidan på en penna och om den fortfarande luktar bensin bör kutsen torka ytterligare eventuellt i värmeskåp c:a 50°C.

Mät och väg kutsen och beräkna densiteten.

Genom att starta med mer och med utspädd silikatlösning kan man få geler med allt lägre halt av kiseldioxid som kan ge en SiO₂-luft-gel med lägre densitet om de nu bara håller under torkprocessen.

Vill du offra lite av din gel kan du se om den är bra på att suga åt sig vatten. Ofta hittar man "silica gel" som torkmedel i olika förpackningar av instrumentet och känsliga kemikalier.

Fundera på

Sambandet mellan experimentet ovan och experimentet "gör ditt eget glas ur natriumsilikatlösning" i avsnittet Glas och glastillverkning i allmänhet.

Airglas som det görs av forskarna är helt genomsynligt - det är ju delvis därför det passar så bra ersättning för fönsterglas. Vad gör ett material genomsynligt resp inte genomsynligt? Kan man säga något om storleken på de "klumpar" av SiO₂ som finns i Airglass?

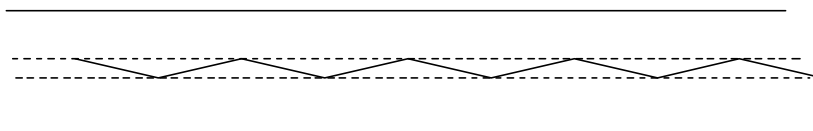
Optisk fiber

Optiska fibrer började användas i slutet av 70-talet. Utvecklingsarbetet på att ta fram själva fibern började mycket tidigare, men problemen var stora. Tänk dig att du lägger många fönsterglas på varandra. Det behövs inte många lager förrän du inte kan se igenom. Men en optisk fiber ska kunna transportera ljus i kilometer efter kilometer utan att ljuset absorberas eller reflekteras åt fel håll. Det kräver glas av en extrem renhet ner till ppb nivå och ännu lägre för vissa föroreningar. Järn, koppar och vatten är värsta fiender för tillverkaren.

Genombrottet kom på 70-talet och Corning (glasindustrin där forskningen pågick) som lyckades var så säkra på det tekniska genombrottet att man byggde fabriker för enorma pengar redan innan man fått en enda order.

Det fordrades en väsentlig detalj för att den tekniska utvecklingen skulle ta fart: en laser av fasta ämnen med hög kvalitet som klarade av att skicka ljuset genom fibern och en detektor för att ta emot det. Utvecklingen av fibern tvingade fram en galliumarsenidlaser - den som också sitter i din CD-spelare. Det i sin tur byggde på MBE - att man kunde mycket precist lägga atomlager för atomlager på en yta. Se avsnittet CVD-allmänt för MBE!

Hur går det till att göra en optisk fiber? Den måste konstrueras så att ljuset totalreflekteras inne i glaset. Alltså måste ljuset gå i ett tätt medium och reflekteras mot ett tunnare. I princip ser den ut så här: Själva fibern består av ultrarent kvartsglas, SiO_2 . Fiberns kärna består av glas av germaniumdioxid blandat med kiseldioxid. Germaniumdioxid är likt SiO_2 men har högre densitet och brytningsindex. Kärnan är mycket tunn. Ljuset transporteras i kärnan genom totalreflektion mot kvartsglas.



Ljustransport i optisk fiber.

Så här gör man på Eriksson: Fibern dras från ett råämne - en stav med rätt sammansättning och proportioner, men ca 30 mm i diameter. Kärnan har diametern 2 mm. Staven sätts i lodrät ställning och hålls "smälts" i en zon. Däreifrån drar man i rasande fart fibern som i samma veva får svalna, plastas in och lindas upp. Från 1 cm av en så'n stav går det utan vidare att dra 500 m fiber.

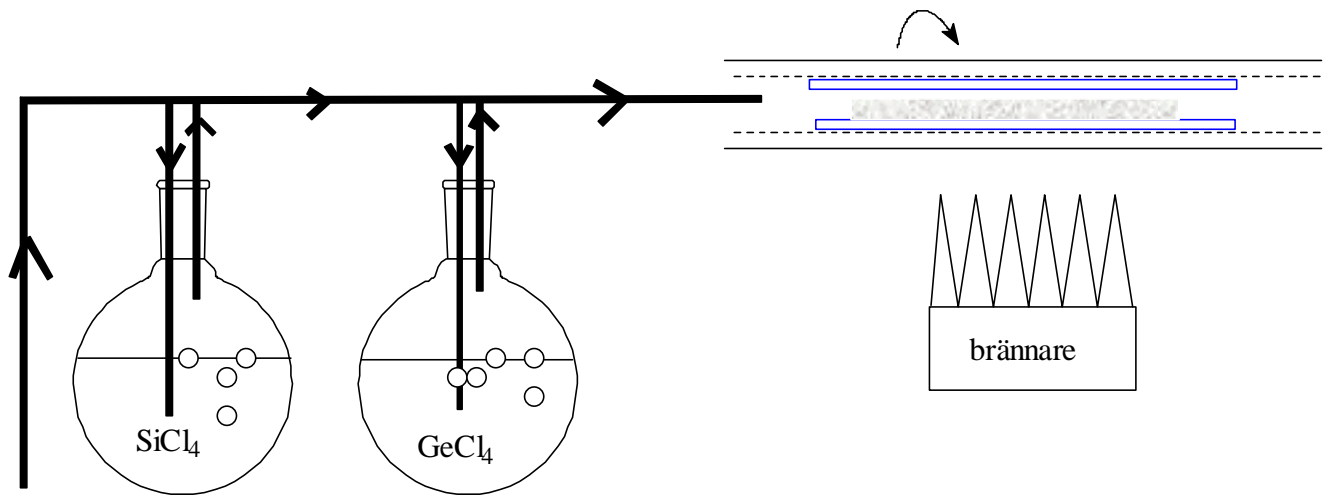
Framställningen av staven är hemligheten med fiberns egenskaper. Man startar med ett rör av ultrarent kvartsglas. På rörets insida ska man nu se till att en blandning av germaniumdioxid och kiseldioxid bildas. Den syntesen utförs med CVD, chemical vapour deposition.

Den kemiska reaktion som ger germaniumdioxiden är
 $\text{GeCl}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{GeO}_2 + \text{Cl}_2$
och motsvarande för kiseldioxiden

Jämför med reaktionen för att fälla ut tenndioxid på Pilkingtons energiglas! Där använder man tenntriklorid och vatten istället för syrgas, men för den optiska fibern är alla vattenmolekyler ett gift!

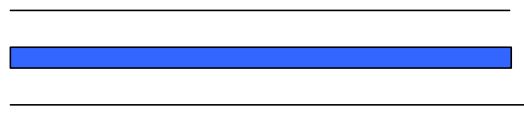
Så bildas alltså en beläggning i kvartsröret och se'n gäller det "bara" att smälta igen det så att man får en stav utan hål.

Första steget: syntes



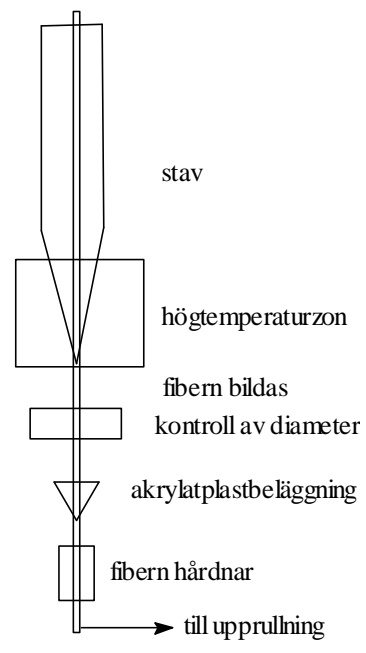
Syrgas in

**Andra steget - hopsmältning
inre kärna**



Formning

Tredje steget - dragning



Undersökningar och funderingar kring optisk fiber

Du har åtskilliga meter optisk fiber i en påse.

Man kan ju grunna över vilken diameter en optisk fiber har. Beräkna diametern på den du har. Utgå från att du kan dra 500 m från 1 cm av en stav med 30 mm:s diameter. Kärnan hade från början en diameter av 2 mm- vad är den nu?

Många tror att den optiska fibern är gjord av plast eftersom den är så böjlig. Men alla material är böjliga när de är tunna. Hur mycket kan man böja en optisk fiber innan den går av - gör en ögla på tråden och se vilken radie öglan har när den går av! Att göra knut är också bästa sättet att ta av en fiber.

Kan man se kärnan i ett bra mikroskop?

Vilken effekt skulle en minimal luftbubbla ha i en optisk fiber?

Kärnan innehåller germaniumdioxid. Vilket tror du är mer lättsmält - kvarts eller germaniumdioxid?

Det är ganska kinkigt att försöka se ljustransporten i en fiber. Man kan lyckas med en laser, i bästa fall en så'n laserpenna som används av föredragshållare.

(Den optiska fibern har fö kontaktpunkter med andra delar av materiallådan. Spunnen para-aramidfiber används t ex för att skydda optiska kablar för mekanisk påfrestning.)

Bilkatalysatorn.

En bilkatalysator består av en bärare och en aktiv substans allt inneslutet i ett plåthölje. *Bäraren är en keram*, vanligen aluminiumoxid, som är formad så att avgaserna måste passera genom tusentals små kanaler där den aktiva substansen sitter. Aluminiumoxid är mycket lämplig då den har hög smältpunkt och är mycket motståndskraftig mot kemikalier. För att öka den aktiva ytan beläggs kanalerna med aluminiumhydroxid som efter torkning ger ett poröst skikt av aluminiumoxid. Den aktiva substansen utgörs av en blandning av ädelmetaller såsom palladium, platina och något rodium. Metallerna har bl a något olika förmåga att binda molekylerna i avgaser.

Trots att kanalernas aktiva yta i en bilkatalysator kan uppgå till 20000 m² så innehåller den endast några gram ädelmetall eftersom beläggningen på bäraren är mycket tunn.

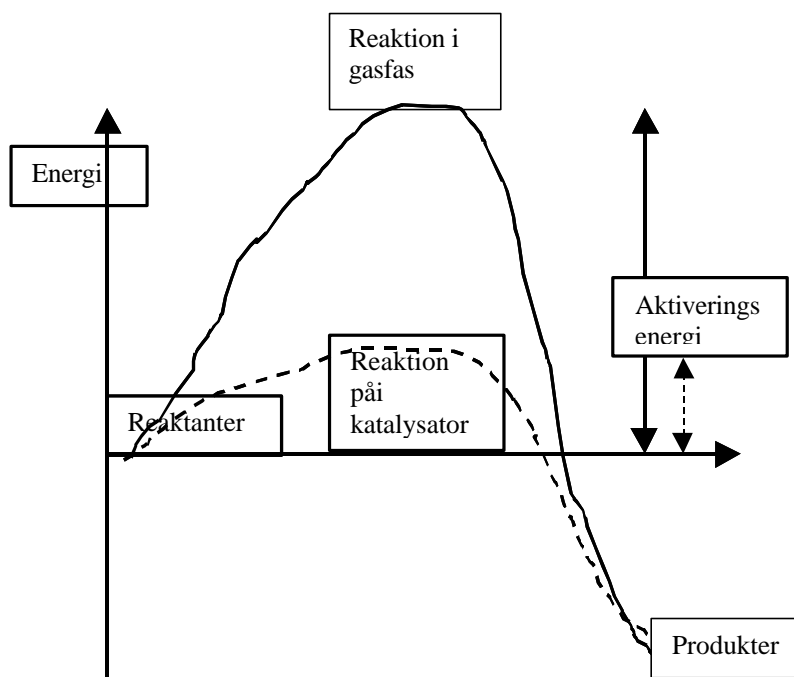
Vid förbränning i en bilmotor bildas förutom koldioxid och vatten även kväveoxid och kolmonoxid. Dessutom innehåller avgaserna diverse oförbrända kolväten.

I katalysatorn reagerar kolmonoxiden med syre och bildar koldioxid, kväveoxiden sönderdelas till kvävgas och syrgas och oförbrända kolväten reagerar med syre och bildar koldioxid och vatten.

På ädelmetallens yta adsorberas vissa gasmolekyler mycket starkt så att till och med bindningar i molekylerna löses upp och bildar mindre molekyler eller fria element. En syremolekyl bildar t ex atomer som binds till ytan och kan reagera med CO-molekyler som vandrar över ytan. CO₂, som adsorberas mycket svagt kan lämna ytan. Det är inte några omöjliga reaktioner som sker på katalysatorns yta, skillnaden är bara att om reaktionerna skett i gasfas skulle de ha krävt en högre aktiveringsenergi. Metallytan samlar och binder gasmolekyler i hög koncentration, och ökar förutsättningarna för en kemisk reaktion.

För att katalysatorn skall arbeta effektivt krävs att syrehalten i avgaserna är lagom hög. I en modern bilmotor regleras detta av λ -sonden.

Vissa ämnen adsorberas så starkt att metallytan blir blockerad och inte kan adsorbiera andra gaser. Till denna grupp hör bly- och svavelföreningar. En bil som har katalysator skall därför köras på ren blyfri bensin.



Den "babycat" (bit av en bilkatalysator) som ligger i lådan har sågats upp på en avdelning på Volvo personvagnar där man testar olika beläggningar i katalysatorer. Stort tack för så'n generositet!

Försök med bilkatalysator.

Material:

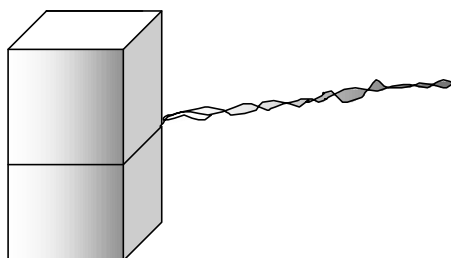
Bilkatalysator c:a 1.5 • 5 cm.

Mjuk järntråd c:a 20 cm.

Stativ.

Gasbrännare typ Bunsen, tändstickor.

Vid försöket används ett c:a 5 cm långt stycke av en bilkatalysator. Linda en bit tunn järntråd runt katalysatorn och snurra ihop ändarna på järntråden så det blir ett c:a 5 cm långt "skaft" som kan fästas i ett stativ.



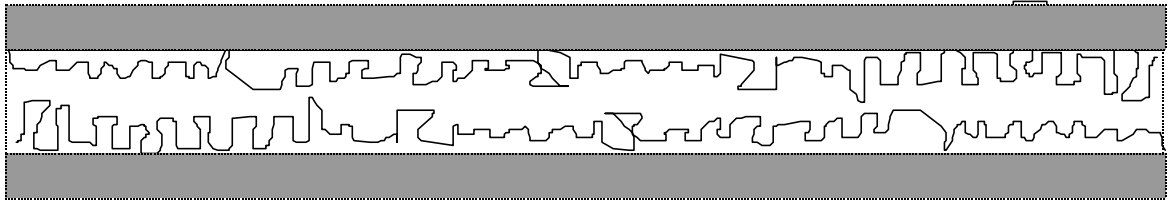
Katalysatorn placeras 1 – 2 mm ovanför en gasbrännare så att gasen passerar upp genom katalysatorns kanaler. Brännarens luftintag bör vara fullt öppet. Tänd gasen ! Nu är det inte helt tätt mellan brännaren och katalysatorn så en del gas läcker ut på undersidan. Denna gas kan antändas och hjälper då till att värma upp katalysatorn. Efter någon halvminut är katalysatorn varm.

Minska nu gasen så att den synliga lågan försvinner samtidigt som katalysatorn glöder i nederdelen. Om det inte går bra t.ex. om lågan vill "slå ned" i brännaren, så blås ut lågan.

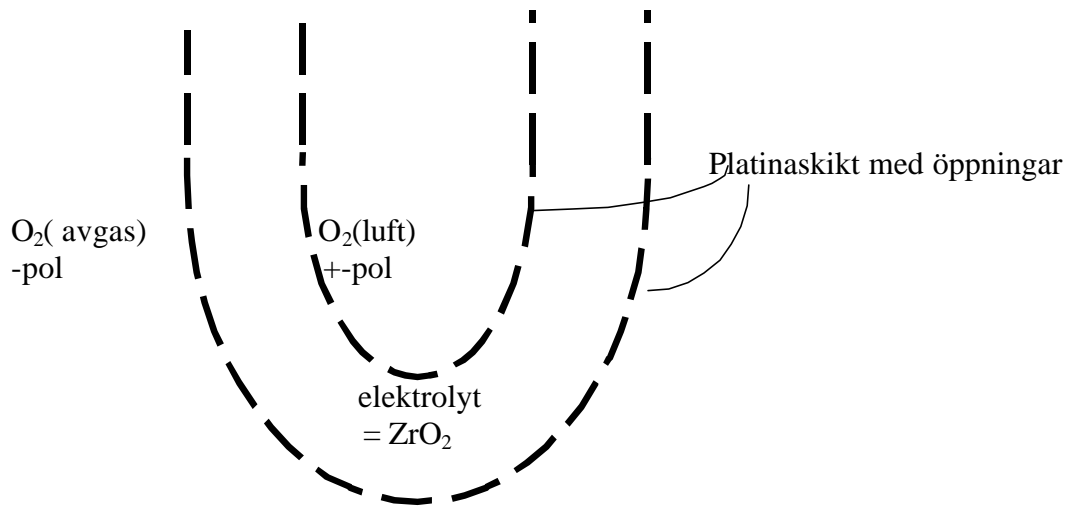
Utan synlig låga skall nu katalysatorn glöda i nederdelen. Effekten syns bäst i något dämpad belysning. Prova att ändra avståndet mellan brännare och katalysator och prova även att avlägsna brännaren under korta perioder för att se om reaktionen åter startar då katalysatorn fortfarande är varm.

Testa med en tändsticka om det finns någon oreagerad gas som passerat katalysatorn.

Katalysatorn bör även kunna användas för reaktioner mellan andra gaser. Fältet är fritt för att pröva. Var dock försiktig med reaktionen mellan vätgas och syrgas som kan bli våldsamt.



- Bilkatalysatorns kanaler får en "washcoat" av aluminiumhydroxid som torkas till oxid med stor yta. Platinametallerna ligger på denna yta.



Lambdasonden är en elektrokemisk cell - en koncentrationscell där spänningen beror av avgasernas syrehalt. Platina utgör elektrodmaterial. Cellreaktionen är
 + pol: $O_2(g) + 2e^- \rightarrow 2 O^{2-}$ Oxidjonerna är rörliga i den keramiska elektrolyten
 - pol: $2O^{2-} \rightarrow O_2(g) + 2e^-$ Den syrerikaste gasblandningen blir + pol.

Antikt

men

modern

**K
e
r
a
m
e
r**

Keramer - gammalt! Högpresternade keramer - nytt!

Var och när använder man keramer?

- Keramer finns i borrar, skär och saxar och slippapper
- Keramer finns i bilens katalysator - och i dess lambdasond
- Keramer finns i vanliga kranpackningar (nötningshårdighet, låg friktion) överallt där man kräver att materialet tål långvarig nötning
- Keramer finns i reservdelar för kroppen: en höftkula av aluminiumoxid kan göras utomordentligt tät och friktionsfri och förändras inte lika mycket som en metall. Däremot är den svår att göra perfekt.
- Keramer finns i skyddsvästar för polis och militär och i helikoptrar och stridsflygplan
- Keramer finns i golfklubban och cykeln - oftast som armering i en plast.
- Keramer finns utanpå rymdskytteln och skyddar den för värme när den återvänder genom jordatmosfären
- Keramer finns i tandkrämens slipmedel och i målarfärg.....

Information att hämta

Det finns hur mycket som helst att läsa om material i allmänhet och även keramer i online "Encyclopedia Britanica" - <http://www.eb.uk> - som skolornas bibliotek brukar ha prenumeration på. En engelsk läsövning kan man också få på <http://www.keramverband.de/eng> - den tyska versionen verkar ha stängt ned stora bitar.

I materiallådan finns exempel på keramer av modernt snitt. Dessa keramer är gjorda för sk skärande bearbetning, alltså för att svarva t ex i stål eller andra hårda material. Sandvik är ett verkstadsföretag som säljer bl a stora bergborrar över hela världen. Sandvik Coromant gör sådana skär som ligger i lådan. Webadress: <http://www.sandvik.com>

Somliga skär känns tunga i handen - de består huvudsakligen av wolframkarbid inlagrade i en metall. De skär som känns lätta i handen är också keramer men av lättare grundämnen.

Wolframkarbid som hårt material har en längre industrihistoria än de övriga.

Vad innebär det att något kallas för en keram?

Porslin och tegelstenar är gamla välkända keramer. I stort sätt är utgångsämnen lera. Leran består av mest aluminium, syre och kisel som bildar ett negativt nätverk (silikater) med mellanliggande positiva joner med låg laddning. Aluminium, kisel och syre ingår också i många moderna keramer, men har sällskap av många fler atomslag.

Hur ska en keram vara byggd ?

En keram måste ha starka bindningar för att bli hård. Den ska alltså helst ha höga "jon"laddningar. Den måste också ha starka bindningar i alla riktningar. Strukturen måste alltså bilda ett nätverk. Natriumoxid är t ex oduglig för att den har svaga bindningar och låg smältpunkt. Dessutom är den löslig i vatten till stark basiska lösningar. Oxider långt till höger i periodiska systemet bildar molekyler. Sådana ämnen kan aldrig bli hårda.

Det här begränsar förstås urvalet av ämnen som kan bilda keramer. Det finns ändå gott om kandidater. Aluminiumoxid (laddningar +3 och -2) har används sedan länge, medan kiselnitrid, Si_3N_4 (+4 och -3) och SiAlON (kisel-aluminum.syre-kväve) utvecklades på 1970-talet.

Karbider är vanliga: borkarbid (ofta skriven B_4C), wolframkarbid, titankarbid, kiselkarbid, Nitrider - förutom kiselnitrid - kan vara titannitrid, TiN, och aluminiumnitrid, AlN.

Kiselkarbid har samma struktur som diamant och kisel. Titannitrid har samma struktur som NaCl.

Fördelar och nackdelar med keramer och mer om användning

Fördelarna med keramer är generellt hårdhet och hög smältpunkt som tillåter användning/nötning vid höga temperaturer. Keramerna kan ersätta metaller - det första man tänkte på när kiselnitriden introducerades var en bilmotor helt i keram! Drömmen var att bli oberoende av kylvatten, säkert användbart i militära tillämpningar. Bilmotorn finns inte, men keramen används i gasturbiner. Keramerna är sinsemellan också olika. De kan t ex ha olika värmeledningsförmåga. Ofta är det viktigt att kunna leda bort värmen snabbt. Inte bara i nosen på en rymdskyttel utan också t ex också när man framställer elektroniska komponenter.

- Zirkoniumoxid har elektrisk ledningsförmåga (jonvandring) när den är dopad och det utnyttjas för att bygga syremätare som bilens lambdasond. Även aluminiumoxid kan göras jonledande - för natriumjoner. Det används som elektrolyt i det sk natrium/svavelbatteriet.
- Titandioxid kan absorbera UV-ljus vilket används både i solkrämer och solceller, men den ger också den vita färgen till glas och den täckande förmågan till målarfärg.
- I bornitrid, BN, står båda atomslagen i period 2 och har tillsammans 8 valenselektroner, dvs 4 var i snitt. BN bör alltså vara likt kol. Det stämmer också, BN kan ha både grafitens struktur och diamantens.
BN med grafitstruktur är mycket mjuk, och leder till skillnad från grafit inte elektrisk ström. Formen med diamantstruktur är extremt hård. Innan den hade introducerats trodde man att den skulle vara hårdare än diamant, men det visade sig att den bara nästan nådde dit.
- Borkarbid är verkligen extremt hård - över 91/2 på Mohs skala där diamant har 10. Dess mycket låga densitet, $2,5 \text{ g/cm}^3$ och hårdhet gjorde att man under Vietnamkriget använde materialet i skottsäkra västar.
Keramen har en speciell intressant fysisk egenskap - bor tar upp neutroner. Framställningen av borkarbid är enklare framställning av bor men B_4C har en stor andel boratomer. Borkarbid kan alltså användas i styrstavar för reaktorer. (I Tjernobyl dumpades massor av borföreningar över reaktorn efter haveriet)
- Det finns också s k smarta keramer. En sådan keram ska kunna både känna av en förändring i någon egenskap - tryck - spänning, ljus etc - kunna skicka information om detta som en elektrisk signal, och se till att förändringen korrigeras. Man har t ex haft idéer om att ha smarta keramer på ytterskalet på flygplan och rymdfarkoster som skulle signalera t ex påfrestningar i materialet.

Nackdelarna med keramer är framför allt sprickbildning.

Hårda material är också spröda. Ska man använda keramen i ett skärande verktyg kan man fördela keramen i ett segare material, en metall.

Annars kan man försöka minska sprickbildningen genom att armera materialet. I många fall armerar man med *whiskers* av en annan keram. Om ett ämne har bildat en enda kristall i form av en mycket tunn tråd kallar man det en whisker. En sådan kan vara utomordentligt stark.

Sprödheten kan också motverkas rejält genom att man blandar två keramer.

En annan nackdel kan vara att keramen oxideras på ytan vid hög temperatur. Kiselnitrid bildar SiO_2 på ytan, men här skyddar den nya ytan för ytterligare oxidation. Aluminiumnitrid som har bra egenskaper vad beträffar hårdhet och värmeledningsförmåga reagerar svagt med vatten och ger ammoniak.

Att göra en keram

Precis som man gör ett keramikföremål genom att forma blöt lera och sedan upphetta gör man keramer genom att pressa pulverformigt material till en kropp som sedan upphettas. Precis som leran får sin stabilitet vid bränningen kommer keramen att få sin hårdhet vid upphettningen.

Processen - att upphetta ett material till hög temperatur utan att gå till smältpunkten - kallas sintring. De processer som ske vid sintringen är av största betydelse för den färdiga keramen.

Men materialet till keramen måste också syntetiseras. Ett par exempel finns nedan.

Lådans keramer

Bilkatalysatorbiten i lådan är en keram - aluminiumoxid.

Bilkatalysatorn måste tåla hög temperatur och ha stor kemisk motståndskraft! Den har ett särskilt kapitel i det här häftet.

Hårdmetallskär

Hårdmetall består av wolframkarbidpartiklar sammanbundna med kobolt.

1.Framställning av wolframkarbid

Utgångsmaterialet är mineralet Scheelit som är kalciumwolframmat CaWO_4 . Malmen behandlas med varm saltsyra som omvandlar wolframtetet till svårslöslig wolframsyra H_2WO_4 samtidigt som det bildas lättlöslig kalciumklorid. Kalciumkloriden kan nu skiljas från den fasta fasen som förutom wolframsyra även kan innehålla rester från bergarten.

Med hjälp av ammoniak kan man nu lösa wolframsyran medan bergarten förblir olöst och kan avskiljas. Andra föroreningar som järnoxid förblir också olösta.

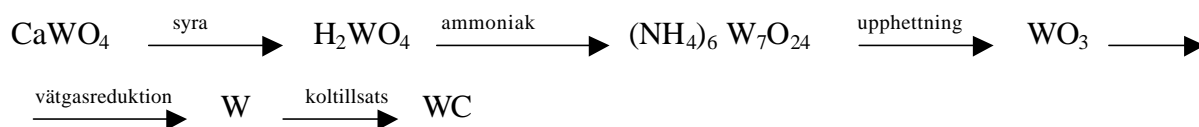
Genom indunstning av ammoniaklösningen utfälls ammoniumparawolframmat $(\text{NH}_4)_6\text{W}_7\text{O}_{24}$ som avskiljs och torkas. Ammoniumparawolframtetet upphettas till $c:a$ 800°C varvid det vid sönderfaller till vattenånga, ammoniak och wolframtrioxid WO_3 . Förr framställde Sandvik sin egen WO_3 , numera är det billigare att köpa oxiden från Kina...

Wolframtrioxiden reduceras till metall med vätgas vid $800 - 1000^\circ\text{C}$ varvid vattenånga bortgår.

Därefter blandas wolframmetallen med finfördelat kol och värmebehandlas i skyddsgas (H_2) fritt från luftsyre till $1600 - 2400^\circ\text{C}$ varvid wolframkarbid WC bildas.

Observera att materialet aldrig under hela processen varit i smält fas.

I korthet:



2. Framställning av hårdmetall. (= det tunga skäret som inte har guldfärg)

Wolframkarbid mals samman med bestämda mängder koboltpulver och ett pressmedel som vanligen är polyetylenglykol. Blandningen pressas sedan under högt tryck till den form som den färdiga detaljen skall ha. (Även hålet, som senare ska hålla skäret fixerat i verktyget). Dessa pressade pulverkroppar har mycket låg hållfasthet och för att förbättra den måste materialet sintras.

Sintring i allmänhet innebär att ett material upphettas utan att nå smältpunkten. Atomer är något rörliga även under smältpunkten om temperaturen är tillräckligt hög. Ett finkorngigt pulver med stor yta har högre energi än ett material med stora partiklar. Därför finns en drivkraft för att små partiklar ska växa. Porer försvinner spontant under sintringen och materialet blir kompakt. Kornen binds till varandra. För hårdmetallen innebär sintringen att pulverkroppen upphettas i en skyddande vätgasatmosfär varvid först pressmedlet avgår vid 200 - 300°C. Vid ytterligare stegring av temperaturen kommer eventuella metalloxider att reduceras vid 350 - 450°C. Därefter kommer porer mellan kornen att försvinna och materialet ökar i täthet samtidigt som det krymper till c:a hälften av den ursprungliga volymen. Vid en sluttemperatur på c:a 1500°C är även koboltfasen smält och materialet uppnår full täthet.

Kobolt har valts som bindemedel för att det väter wolframkarbid utan att reagera och bilda koboltkarbid. Wolframkarbiden är spröd, men metallen ger hårdmetallen en viss seghet.

Den slutliga kvaliteten på hårdmetallen är starkt beroende av partikelstorleken på wolframkarbiden och för att styra denna har man noggrann kontroll över temperaturer, processtider och fukthalt i använda gaser. Detta gäller inte bara sista stegen utan ända ifrån utkristallisationen av ammoniumparawolframtet.

Vanlig hårdmetall används där arbetstemperaturen är förhållandevis låg., 500 °C, t ex vid bergborrning. Den används också vid kalldragning av metalltråd (t ex är wolfram i glödlampstråd kalldragen)

Hårdmetall med beläggning (det guldfärgade skäret).

Skäret görs enligt motsvarande procedur som ovan. Här har wolframkarbiden fått sällskap med 16 % sammanlagt av tantalkarbid, niobkarbid och titankarbid i själva keramen. Dessa karbider tål högre arbetstemperaturer än wolframkarbiden. Dessutom har ytan förstärks ytterligare (minskad friktion, ökad nöthållfasthet) genom att man lagt på dels titankarbid och aluminiumoxid, dels titannitrid. Titannitrid har guldfärg.

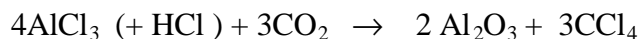
Beläggningen görs med CVD, Chemical Vapour Deposition. (Se avsnittet CVD allmänt.) Titankarbiden läggs på först:

För att få titankarbid att sätta sig på keramen använder man sig av gasformig titantetraklorid, metan och vätgas. Vätgasen är skyddsgas och tar också hand om klor från titantetrakloriden.

Reaktionsformeln är $\text{TiCl}_4 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{TiC} + \text{HCl}$

Lite av kolet till TiC tas från de underliggande karbiderna och inte från metan.

För att utanpå titankarbiderna få ett skikt av aluminiumoxid använder man aluminiumklorid, (väteklorid) och koldioxid med alla ämnen i gasfas:



Skiktbeläggningen sker vid ca 1000 °C med samma ugnsutrustning. Man varierar bara de gaser man släpper in i ugnen. Ett skikt är bara 5-6 µm tjockt, men tar ändå ca 8 tim i ugnen. Å andra sidan förbättrar det skäregenskaperna rejält.

Det guldfärgade skiktet är titannitrid, TiN. Det skiktet är bara 1 µm. Även titannitrid kan t ex göras ur titantetraklorid, t ex med kvävgas och vätgas. Titannitrid är extremt hård och högsmältande, och har större nötningsuthållighet än wolframkarbid. (Titannitrid kan också läggas på t ex stål, men då med andra metoder.)

Cermet (skäret som ser ut som hårdmetall, men lättare och slätare)

Man har funnit att karbiderna TiC, NbC, TaC är bättre än wolframkarbid när det gäller bearbetning av stål. Där kan temperaturen gå upp till 1000 °C.

Cermet innehåller en blandning av många karbider, där huvuddelen är titankarbid (35%). Dessutom innehåller den stora mängder titannitrid: 32%. Cermet är påtagligt lättare än hårdmetallskären. Bindmetallen är som förut kobolt. "Cermet" står för keram/metall.

Aluminiumoxidkeram med kiselkarbid-whiskers. (cylinderformad svagt gröngrå)

Det här är en gammal keram i ny tappning. Aluminiumoxid, som i sig är sprickkänslig, är armerad med whiskers av kiselkarbid. Densiteten är mycket lägre än för traditionella hårdmetaller, men hårdheten är mycket stor och skären tillåter mycket höga hastigheter vid bearbetning. Keramen är särskilt bra för bearbetning av gjutjärn och ger ytor med bra finish. Armeringen med kiselkarbid ökar motståndskraften mot sprickor med ca 100% !

Det här är ett rent keramskär. Om man ska få en perfekt keram strävar man efter att partiklarna av oxiden från början är små och har ungefär samma storlek. Då försvinner praktiskt taget alla porer mellan kornen och dessa binds starkt till varandra. Teorin och tekniken kring att styra synteser så att små och jämnstora partiklar har utvecklats starkt.

Hårdheten är ca 30% större än för hårdmetall och Cermet.

Sialon (grått skär utan hål)

Sammansättningen här motsvarar 62% aluminiumoxid, 25% kiselnitrid, 8% aluminiumnitrid och 5% yttriumoxid. Yttriumoxiden krävs vid sintringen för att man ska få bästa resultat. Yttriumoxiden bildar tillsammans med litet kisel-dioxid på kornytorna en glasfas mellan kornen.

Sialon är lite segare än andra keramer. Sialonet används i skär, men också i packningar etc. Gasturbiner är ett annat användningsområde.

Kiselnitrid kan göras direkt från kisel och kväve i en reaktion som starkt exoterm. Eftersom man vill ha stor yta på reaktanterna vill man inte att kisel ska smälta under reaktionen. Man ser till att temperaturen håller sig kring 1300 °C. Kisel smälter vid 1420 °C.

Andra reaktioner har prövats, t ex mellan kisel-tetraklorid och ammoniak och mellan kiseloxid, kol och kväve.

Sialon kan göras direkt ur vissa aluminiumsilikatmineral genom reduktion med kol under samtidig kvävetillförsel.

Undersökningar, frågor och funderingar

Undersök ytorna på skären. Känn framför allt hur släta ytorna är. Ett hårt ämne behöver inte ha en skrovlig yta!

Titta i mikroskop på alla skären. Syns någon skillnad i ytstrukturen mellan den obelagda hårdmetallen och sialon? Syns någon skillnad mellan hårdmetallen och aluminiumoxid? Mellan obelagd hårdmetall och den belagd med titannitrid? Förklara eventuella synliga skillnader.

Undersök densiteterna hos de olika skären på något primitivt sätt. Stämmer densiteterna med dina förväntningar?

Mät motståndet över skären. Kommentarer?

Slå upp vad Moh's hårdhetsskala innebär.

Keramerna ska vara svåra att påverka fysiskt och kemiskt. Försök t ex repa de rena keramerna med nageln, med en kniv, med ett annat skär. Gör det genom att föra eggen - den långa kanten på skäret - mot ytan på ett annat skär. Repar skären glas? Prova på ett objektglas, inte på fönstret! Repar de stål? Vilket material bedömer du som hårdast?

Vilket - hårdmetallen eller sialonet - tror du är lättast att påverka med en syra?

Varför måste wolframkarbiden sintras i vätgasatmosfär?

LÄRARE

Zeoliter

Lådan innehåller olika zeoliter, med skilda användningsområden, Zeolit A, Zeolit Y och zeolit Z (ZSM-5).

Zeoliterna kan man ta upp om man behandlar kisel, om man behandlar tvättmedel, om man behandlar syrakatalys, om man behandlar jonbytare eller om man har en särskild behandling av moderna material.

Experimenten är av olika längd och svårighetsgrad. Man ska i alla fall inte försumma att bygga en zeolit med pappmodellen, antingen eleverna gör det eller man roar sig själv. Det är ett effektivt sätt att förstå vad en zeolit är. Ta också fram modellbyggsatsen och visa hur silikatjoner kopplas ihop!

Området är enligt min åsikt också väl lämpat för ett specialarbete och som enkel "datorm på lab" - applikation.

De allra enklaste laborationerna är de där man studerar vattenavgång och vatten- eller koldioxidupptag. Laborationerna kan göras kvantitativa om man väger ordentligt.

På zeolit A har man en "enkel" sammansättning $\text{Na}_{12}(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48})(\text{H}_2\text{O})_{27}$. När den är helt torkad är alltså den empiriska formeln NaAlSiO_4 . (12 formelenheter utgör en sodalit-boll) och det blir ganska enkelt att räkna stökiometriskt på vattenupptag eller -avgång. Zeoliten blir dock inte helt vattenfri vid torkning och ska inte heller brännas vid för hög temperatur eftersom den kan förlora sin aktivitet.

Zeoliterna vi skickat är mycket finkorninga. I vissa försök kan en centrifug underlätta.

I Sverige tillverkas zeoliter, t ex görs Z SM5 hos Eka Chemicals (ett företag inom AkzoNobel) i Bohus. Vi tackar Eka Chemicals för material och goda råd! AkzoNobel har också levererat zeolit Y. Vi tackar också Degussa Norden, Malmö för att ha fixat zeolit A.

Zeoliter är en typ av silikater där en del av kiselatomerna bytts ut mot aluminiumatomer. Därvid bildas ett nätverk av SiO_4 och AlO_4 tetraedrar sammanbundna av gemensamma syreatomer. Ett sådant nätverk får negativ laddning och för att kompensera denna laddning finns även positiva joner, vanligen natriumjoner. I zeoliter är de positiva jonerna lokaliserade till kanaler och hålrum. Dessa positiva joner är rörliga i kanalerna och kan bytas ut mot andra positiva joner. Zeoliten är alltså en *katjonbytare* och användes som sådan i t.ex. tvättmedel för att avhärda vattnet genom att byta ut Ca^{2+} mot Na^+ .

Man känner för närvarande till c:a 150 typer av zeoliter varav 40 finns i naturen som mineral. De naturliga zeoliterna har alla någon typ av vulkaniskt ursprung.

Genom att variera förhållandet mellan mängden kisel och aluminium kan man tillverka zeoliter med olika strukturer och därmed olika diameter på kanalerna och även med olika motståndskraft mot värme och syror. Kanalernas diameter kan varieras från 4.1 till 7 nm och den stora mängden kanaler gör att en zeolit har en yta av c:a $1000 \text{ m}^2/\text{g}$.

Zeolit A har minsta kanalen, zeolit Y den största och Z SM5 ligger mitt emellan. Oftast startar man syntesen med en bestämd organisk jon med vattenhölje, och troligen byggs silikatskelettet upp utifrån denna jon. Ett exempel är propylsubstituerade ammoniumjoner. När zeoliten är färdig kan man byta ut de organiska jonerna mot t ex alkalimetalljoner. Zeolit A är den enda zeolit som man möjligtvis kan göra i skolan. Alkalimetallen bestämmer kanalernas radie.

Molekyler av passande storlek kan adsorberas i kanalerna och även reagera med varandra där. Zeoliten verkar då som *katalysator* t ex inom syntes och separation. De sura "sätena" i zeolit Y katalyserar krackning, och har i denna funktion fått stor användning framför allt inom oljeindustrin.

Zeoliten Z SM5 som patenterades ganska sent katalyserar bl a omvandlingen av metanol till bensin.

Namnet zeolit betyder egentligen kokande sten och syftar på de naturliga zeoliternas förmåga att innehålla stora mängder vatten som kunde avlägsnas genom uppvärmning. Ett viktigt användningsområde för zeoliter är därför som *torkmedel för gaser och organiska lösningsmedel*.

Upptäckten tillskrivs mineralogen Axel Fredrick Cronstedt 1756 som även angav namnet. (Cronstedt är annars mest känd som upptäckaren av nickel.)

Zeoliter utnyttjas även för att *rena luft* från hälsovådliga och illaluktande gaser som bildas vid olika processer. Även här kan man tillverka zeoliter med speciell diameter på kanalerna för att passa molekyllstorleken på de ämnen som skall absorberas.

Årsproduktionen av zeoliter har ökat snabbt sedan användningen i tvättmedel blev aktuell.

Tyvärr har vi inte allra senaste siffrorna, men i Europa producerades 1992 nästan en miljon ton av zeolit A.

Letar man under zeoliter på nätet får man 900 svar. Här är en hyfsad sida med mycket information:

<http://trigger.ch.umist.ac.uk:8081/zeolites/web/zeochap0.htm>

Kommentar till försöket *Avhärdning av vatten*:

Det är viktigt att skilja zeoliten från vattnet efter avslutad avhärdning då testmetoden för avhärdat vatten : bildandet av lödder inte går bra med zeoliten närvarande. Det verkar som om zeoliten binder luftbubblor på sådant sätt att lödder inte bildas. Är detta metoden att göra låglöddrande tvättmedel?

Kommentar till *estersyntes*

Beskrivningen är avsiktligt kort - alla vet hur man gör en ester.

Vi har fått tipsen från Holland. Kokning ska naturligtvis inte ske med öppen låga utan via sandbad eller värmemantel. Observera att det finns en tid angiven för kokningen. Värm sandbadet innan om ni använder det.

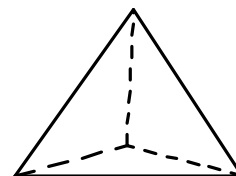
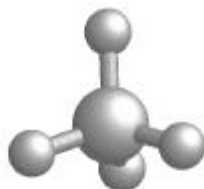
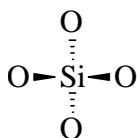
I det holländska materialet rekommenderas man att jämföra de två försöken (med och utan zeolit i normalskaleförsöket) då man hållt ut blandningarna i vatten. Den enda skillnad vi kan se mellan de två är "sliror" av ättiksyra från den som inte innehållit zeolit. Vi tror inte att många elever ser detta. Dessutom har zeoliten en tendens att lägga sig i vätskeytan om omrörningen under kokningen skett mekaniskt. Å andra sidan ska man naturligtvis pröva zeolit Y som katalysator.

Zeoliter.

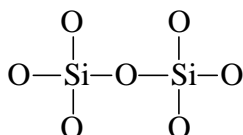
Silikatjoner är ytterst vanliga i mineral. Zeoliter är silikater med speciell struktur som ger hålrum och kanaler i strukturen. För att beskriva hur hålrummen uppkommer startar vi med att beskriva dels den enklaste silikatjonen, SiO_4^- , dels den "krångligaste": kvarts, ren kiseldioxid, SiO_2 .

Nedan kommer vi att säga "kiseljon" och "oxidjon". Bindningen mellan kisel och syre kan betraktas som ett mellanting mellan jonbindning och kovalent bindning. Hur man än ser det är bindningen mycket stark.

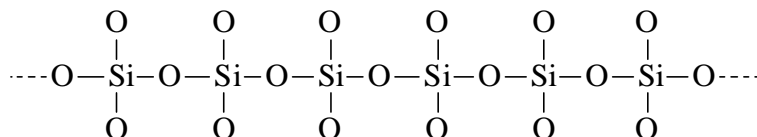
Kring en kisel"jon" får precis 4 oxidjoner plats. Oxidjonerna strävar efter att komma så långt ifrån varandra som möjligt och bildar därför en tetraeder med kisel som centrum och syre i tetraederns hörn. Den allra enklaste silikatjonen har därför formeln SiO_4^{4-} .



Det finns också silikater där två tetraedrar delar ett syrehörn, där formeln alltså blir $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$. (Kontrollräkna!)



Tetraedrarna kan också dela två hörn. Om väldigt många tetraedrar kopplas efter varandra finns det till varje kiselatom två hela och två delade syreatomer. Formeln blir SiO_3^{2-} . (De tre syrena i formeln är alltså 2×1 (odelade) + $2 \times 1/2$ (delade).)



Uppbyggnaden av ren kiseldioxid kan beskrivas med sådana tetraedrar som är kopplade till varandra med delade syre i alla hörnen av tetraedrarna. Därvid bildas ett regelbundet tredimensionellt nätverk.

Varje syrehörn blir gemensamt för två tetraedrar. Då hör inte 4 hela syre till kisel utan $4 \cdot 1/2 = 2$ syre. Formeln för kiseldioxid, kvarts, blir då SiO_2 vilket stämmer med oxidationstalet +4 för kisel och -2 för syre. Kvarts är alltså inte laddad som en silikatjon.

I kvarts är alltså varje kisel är bundet till 4 syre och varje syre till två kisel.

Zeoliter är silikater, dvs innehåller joner.

Tänk dig att du byter några kisel"joner" i tetraedrarna i kvarts mot aluminiumjoner. Aluminiumjonen har oxidationstalet +3 mot kisel +4. Varje sådan tetraeder får ett underskott på en positiv laddning och därmed en nettoladdning på -1. Strukturen är däremot fortfarande ett tredimensionellt nätverk, men nu är hela skelettet negativt laddat - en enda stor silikatjon.

I zeoliternas struktur finns kanaler och hålrum. I hålrummen finns positiva joner som t.ex. natriumjoner som neutraliserar laddningen från aluminium-syretetraedrarna. Genom att variera förhållandet mellan kisel och aluminium kan man tillverka zeoliter med kanaldiameter från 4.1 till 7 nm. En trång kanal kan hindra en molekyl från att tränga in, men släppa igenom andra.

De positiva jonerna i hålrummen är lättrorliga och kan bytas ut mot andra positiva joner. I hålrummen finns även plats för vatten- och andra gasmolekyler.

I lådan finns tre olika zeoliter, A, Y och Z, med olika kemi och användningsområden.

Silikatskelettets uppbyggnad bestäms vid syntesen av silikatet. Knepet är att använda en slags "startjoner" kring vilka silikatskelettet byggs upp. Olika startjoner ger olika skelett och alltså olika slags hålrum. Det finns många patent på syntetiska zeoliter med olika sammansättning och olika storlek på hålrum. Naturen är visserligen full av zeoliter, men de syntetiska är billigare att framställa rena och kan göras med flera specialiserade funktioner.

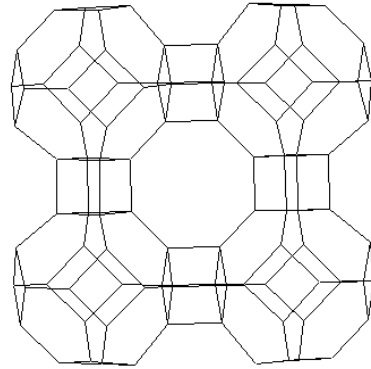
Kanske känner du igen det negativa nätverket och de lättrorliga positiva jonerna från en beskrivning av jonbytare? - Visst! Zeoliterna är också jonbytare!

Du har fått en pappmodell av zeolit A.

**Klista ihop den enligt beskrivningen så förstår du lättare hur en zeolit fungerar!
Se bilden på nästa sida!**

Pappret innehåller en mall för en "boll" som kallas för en sodalit-enhet. Hörnorna i sexkanterna och kvadraterna är kiselatomer. Man ser alltså i denna modell bara centrum av SiO_4 -tetraedrarna. På förbindelselinjerna (kanterna) finns syreatomerna. När du satt ihop modellen kommer du att se att alla kisel binder till fyra syre. Bygg först 8 bollar (8 sodalit-enheter) (8 kopior av pappret behövs). Förbind sedan 4 bollar så får du nedanstående figur. Förbind med en likadan bollfyrkant bakåt så får du ett fint begrepp om hålrummen!

Vi har byggt zeolit A och zeolit Y med modellbyggsats. Titta på vår hemsida! Skulle du själv vilja bygga zeolit Y så är det nästan lika enkelt. Sodalitenheten är densamma, men enheterna förbinds i stället med sexkantiga bryggor. Denna struktur blir inte heller lik en kub. Titta på sexkanterna i en enhet och välj ut tre som går i tetraedriska riktningar utåt och förbind i dessa riktningar.



Absorbtion av gaser ur luft.

Material:

Zeolit A

Kalkvatten.

Provrör 15x100 mm, 3st. varav ett försett med kork och gasavledningsrör.

Våg.

Urglas, 2st

Bunsenbrännare.

Stativ eller degeltång.

Utförande:

Väg upp c:a 1 g zeolit i ett provrör och anteckna vikten. Torka zeoliten genom att värma med bunsenbrännare tills fuktdropparna försvunnit från rörets insida. Häll över på ett urglas med känd vikt och väg. Hur många % har zeoliten minskat i vikt? Väg nu zeoliten vid olika tider och notera hur vikten ökar med tiden. Avsätt viktökningen i % som funktion av tiden under minst 30 min.

För över zeoliten till provröret, sätt på en kork med gasavledningsrör (t.ex. en böjd pasteurpipett), värm över bunsenbrännaren och låt avgående gaser bubbla ned i ett provrör med kalkvatten. *Se upp för baksug då uppvärmningen avbrytes.*

Beror viktökningen enbart på absorbtion av vatten ur luften eller har även andra gaser absorberats?

Antag att den torkade zeoliten har empiriska formeln NaAlSiO_4 . Om massökningen vore enbart vatten - hur många vattenmolekyler tar den upp på varje sådan formelenhet?

Tar zeoliten upp ammoniak?

Läs hela beskrivningen först!

Material:

Zeolit A,

OBS, helst i form av "molekylarsikt", med 4 nm:s kanaler, tyvärr inte i lådan. Se utförande!

Konc. ammoniak.

0.10 mol/dm³ HCl.

Indikator med omslag omkring pH=5, t.ex. Metylrött.

Provrör 15x100 mm, 3st. varav ett försett med kork och gasavledningsrör.

Våg.

Urglas, 2st

Bägare 50 cm³ 1st.

Kristallisationskål modell större, 1st.

Titrerkolv, 1 st.

Byrett 25 cm³, 1st.

Bunsenbrännare.

Stativ eller degeltång.

Utförande:

Väg upp c:a 1 g zeolit A (helst krossad molekylarsikt) i ett provrör och torka enligt ovan. Häll över zeoliten på ett urglas med känd vikt och väg! Ställ nu urglaset bredvid en liten bägare med konc ammoniak och stjälp en kristallisationskål över så att man får en gaskammare. Låt zeoliten stå i gaskammaren minst en timme och väg sedan för att bestämma viktökningen.

Nu ska du värma bort ammoniaken igen för att bestämma den mängd som absorberats. Använd ett provrör med gasavledningsrör, värm över bunsenbrännare och lös avgående gaser i ett provrör med c:a 10 cm³ vatten. När det slutat bubbla tag bort röret med vatten innan brännaren stängs så det inte blir baksug. *Det här fordrar stor skicklighet för att vattnet inte ska sugas in i zeoliten igen, och då blir riktigt det varmt!. Försöket är lättare att genomföra med krossad molekylarsikt, där zeoliten är hopbakad och inte lika "snabb".*

För över vattnet med den lösta gasen till en titrerkolv med några droppar indikator och titrera med 0.10 mol/dm³ HCl till omslag. Beräkna massan absorberad ammoniak.

Hur många procent av den absorberade massan gas var ammoniak?

Om övrig absorberad massa är vatten hur stark var den ammoniak som absorberats?

Konc ammoniak brukar vara 14 mol/dm³.

Stjärnuppgift: Varför kan man inte helt enkelt titrera direkt på zeoliten uppslammad i lite vatten?

Fundera över någon praktisk tillämpning där man skulle kunna utnyttja zeolitens förmåga att absorbera vatten och gaser.

Avhärdning av vatten.

Ett mycket stort användningsområde för zeoliter är avhärdning av vatten. Hårt vatten har en hög halt av kalciumjoner. I zeoliten kan kalciumjoner bytas ut mot natriumjoner. Utbytet går bra eftersom kalciumjonen har högre laddning än natriumjonen och därför effektivare kan neutralisera zeolitens överskottsladdning.

Hur många Na⁺ går ut i lösning för varje Ca²⁺ som binds till zeoliten?

Många tvättmedel innehåller zeolit för att binda Ca²⁺ som annars skulle ge utfällningar vid tvätt. Med tvåltvättmedel, som innehåller ett natriumsalt av en fettsyra, bildas svårslösliga kalciumsalter av fettsyran s.k. kalktvål. Titta gärna på

innehållsdeklarationen till några tvättmedels-förpackningar för att se hur stor andel zeolit som ingår.

Material:

Zeolit A eller Molekylarsikt

Mortel.

"Hårt vatten" t.ex. 0.5% CaCl₂ lösning. Kalkvatten kan användas om det är klart.

Utrustning för filtrering eller centrifug.

Tvållösning t.ex. skrap från en handtvål löst i dest vatten. 2g/l

Provrör 10-30ml; 5 st. gärna med gummiproppar.

Utförande:

Väg in c:a 0.5 g zeolit. Mortla om det är molekylarsikt. För ned i ett provrör. Man kan mosa molekylarsikten direkt i provröret med en glasstav om man är försiktig. Tillsätt 4 ml hårt vatten. Skaka väl i 5 - 10 min och filtrera ned i ett rent provrör (eller centrifugera!). Lösningen skall nu vara klar! Tillsätt 15 droppar tvållösning till vätskan och skaka kraftigt.

Gör lödderprov med tvållösning + obehandlat hårt vatten Prova även dest vatten och kranvatten med tvållösning. Observera eventuell skumbildning och mängden bildad fällning, kalktvål.

	Vattenhårdhet mg CaO/100cm ³	
	undre gräns	Övre gräns
mycket mjukt	0	2
mjukt	2	5
medel.hårt	5	10
hårt	10	20
mycket hårt	20	

Hur mycket Ca²⁺ kan zeolit A binda?

Material

Zeolit A

Titrerutrustning

Bägare 100 cm³

Filtrerutrustning

Na-EDTA -lösning, 0,0100 mol/dm³

Mg-EDTA-lösning ca 0,02 mol/dm³

NH₃/NH₄⁺ -buffert

Erio-T -indikator

Utförande

Väg in ca 200 mg zeolit (men väg med noggrannhet). Placera zeoliten i en bägare och tillsätt 75 cm³ CaCl₂-lösning, 0,0100 mol/dm³. Rör om några minuter och filtrera sedan. Ta ut 25 cm³ av filtratet till en titrerkolv. Tillsätt ca 1 cm³ av Mg-EDTA-lösningen, någon cm³ buffertlösning samt Erio-T-indikator. Fyll byretten med EDTA-lösning och titrera långsamt den röda lösningen till klart blå färg.

Beräkna

Substansmängden EDTA som gått åt och substansmängden Ca²⁺ i det uttagna provet
Substansmängden Ca²⁺ i hela vätskemängden

Den substansmängd Ca^{2+} du tillsatte från början
Hur mycket Ca^{2+} som bands av din zeolit
Uttryck zeolitens jonbytesförmåga i mg Ca^{2+} / g zeolit

Du bor i ett område där vattnet håller 10 hårdhetsgrader. 1 hårdhetsgrad = 10 mg CaO/dm^3 . För en tvätt använder du 8 liter vatten i tvättmomentet. Hur mycket zeolit ska du ha i med tvättmedlet för att ta bort alla kalciumjoner?

Hur mycket zeolit innehåller ett tvättmedel?

Du kan använda ovanstående metod för att bestämma zeolitinnehållet i ett tvättmedel eller i många olika tvättmedel.. Hur skulle du göra? T ex om du har 1 g tvättmedel- ungefär hur mycket kalciumjoner bör du tillsätta för att få något över att titrera på.?

Kan zeoliten ta bort tungmetaller?

Slamma upp lite av zeoliten i vatten och tillsätt någon ml lösning av en flervärd färgad metalljon t.ex.: Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} .

Låt stå under omrörning c:a 30 min, filtrera och tvätta väl med vatten. Iakttagelser?

Fastnar vissa metalljoner bättre än andra? Fundera varför det skulle vara så och hur du skulle kunna se det, tex med blandningar av bariumjon och litiumjon, Bariumjon och koboltjon...

Syntes av Zeolit A. $\text{Na}_{12}(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48})(\text{H}_2\text{O})_{27}$

De varma lösningar som kommer att användas i denna preparering är mycket starkt alkaliska varför laboranten skall bära lämplig skyddsutrustning för att skydda sig mot stänk i ögon och på hud!

Material:

Natriumaluminat; NaAlO_2 2.3g
Natriumhydroxid; NaOH 4.0g
Natriummetasilikat; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_9$ 10g
Bägare c:a 500 cm^3 : 2 st
Mätglas 250 cm^3
Våg
Magnetomrörare med värmeplatta
Termometer
Utrustning för filtrering
Värmeskåp 110°C

Utförande:

Lös natriummetasilikatet i 120 ml vatten i en bägare och värm till 90°C på magnetomröraren.

Lös natriumaluminat och natriumhydroxid i 180 cm^3 vatten i en annan bägare och värm till kokning varefter lösningen sättes till silikatlösningen under kraftig omrörning. *Bränn inte fingrarna!*

Låt stå under omrörning vid 90°C under 3 till 4 timmar eller tills zeoliten sedimenterar om omröraren stannas.

Filtreras varm och tvättas med vatten.

Torkas i värmeskåp vid 110°C .

Kontroll:

Zeoliten är nu mättad med Na^+ . Det brukar alltid gå bra att byta ut en jon i zeoliten mot en annan med högre laddning. Slamma upp lite av zeoliten i vatten och tillsätt någon ml lösning av en flervärd färgad metalljon t.ex.: Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} . Låt stå under omrörning c:a 30 min, filtrera och tvätta väl med vatten. Iakttagelser?

Detta försök kan också göras direkt med zeolit A, se ovan.

Några försök med Zeolit Y (EY-150) och Z (Z SM5)

Zeolit Y kallas ofta en sur zeolit. Hålrummen i strukturen är större än hos zeolit A. Syntesen av zeoliten går över olika stadier, men så småningom kommer zeoliten att ha ammoniumjon som positiv jon. För att göra den sur - det sista steget - upphettar man den så att ammoniumjoner sönderdelas:

NH_4^+ (i zeolitskelett) \rightarrow $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}^+$ (i zeolitskelett). Zeoliten avger alltså ett basiskt ämne.

Nu har zeoliten fått det man i industrin kallar "sura säten". Vätejonerna, som sitter bundna till skelettet, är grunden till den katalytiska funktionen. Zeolit Y kan användas i stället för svavelsyra vid estersyntes, men de sura platserna katalyserar också krackning av kolvätemolekyler. Zeolit Y har stor användning i oljeindustrin.

Inledande experiment:

Zeolit EY-150, provrör, brännare, indikatorpapper.

Ditt zeolitpulver ska enligt uppgift vara aktiverat på det sätt vi beskrivit, men vi tycker ändå att du ska kontrollera det genom att värma zeoliten i ett provrör tills ett fuktat indikatorpapper inte visar basiskt utslag. Sätt provröret horisontellt i ett stativ, det kan ta tid!

Kan man se vätejonerna i zeoliten med en indikator? (A, Y och Z)

Kolla att ditt kranvatten (eller helst dest-vatten) är neutralt eller möjligen svagt basiskt. Lagg lite av din upphettade zeolit Y i botten på en bägare och zeolit A i en annan bägare. Sätt till en skvätt vatten och någon droppe indikator, gärna universalindikator. Rör om. Låt bägarna stå. Se efter vilken färg bottensatsen av zeolit fått efter ca 30 min. Fundera över en förklaring!

Zeolit Y som katalysator vid av esterbildning

Pröva att göra en estersyntes med Y som katalysator i stället för svavelsyra.

a) mikroskala: 0,2 g zeolit, 0,91 cm^3 1-butanol och 0,57 cm^3 ättiksyra (10 mmol). Koka 45 min med återloppskylning. Destillera. Namnge, rita, diskutera katalysen.

b) Normalskala: 15 cm^3 ättiksyra och 25 cm^3 1-pentanol samt 2 g zeolit Y. Koka med återloppskylning i 20 minuter. Genomför samtidigt motsvarande kokning av alkohol/ättiksyrablandning utan katalysator!

Håll ut vardera reaktionsblandningen i 200 cm^3 kallt vatten. Observera och jämför. Filtrera den katalyserade blandningen och separera esterfasen från vattenfasen.

Kan zeolit Y effektivt ta upp ammoniak ur luft? Fungerar Z SM5?

Ett experiment att planera själv.

OBS Det är onödigt att slänga zeolitproverna efter försöken. Man kan aktivera dem igen! Håll bara reda på bokstäverna ordentligt!

Man kan naturligtvis lägga vägd och torkad zeolit i luft med ångor av ammoniak, som du kanske prövat med zeolit A. Då är man inte säker på att just ammoniak absorberats.

Man kan också mäta temperaturökningen i zeoliten när man utsätter den för ammoniakångor.

Man kan jämföra temperaturhöjningen hos torkad zeolit A och zeolit Y när båda utsätts för ammoniakångor.

Fundera på en försöksanordning! Bra ammoniakångor får man från konc. ammoniak i en lite skål inuti en större, någorlunda väl tillsluten burk. Isolera gärna burken. Om du kan koppla två temperatursensorer till en dator blir försöket mycket snyggt. Planera noga. Ta t ex in ungefär samma massa av vardera zeoliten. En lämplig massa är 5-10 g zeolit. Väg noga så kan du göra stökiometriska beräkningar efteråt.! Kanske vill du jämföra med Z SM5 i en ny försöksomgång eller samtidigt.

Vilken zeolit, A eller Y, bör ge mest värme när ammoniak absorberas, och varför?

Hur tar man reda på hur stor mängd ammoniak som absorberats?

Ett sätt att skriva zeolit Y i torkad och sur form är $H_2Al_2Si_5O_{14}$. Räkna ut hur mycket ammoniak som kunde tagits upp av vätejonerna och hur mycket som verkligen togs upp vid försöket.

Kan någon av zeoliterna absorbera "dålig lukt"?

Zeoliten Z SM5 har ett mycket högt förhållande Si/Al: ca 35 - 40. Även denna zeolit har vätejoner som motjon till det negativa skelettet. Som i alla zeoliter finns det en positiv jon för varje aluminium som ersatt kisel. Kanalerna är mellanstora i Z SM5. Z SM5 är också en sur zeolit, mera hydrofob än de andra två, och bör vara bra för att absorbera opolära organiska molekyler.

Vi har prövat zeolit A och Y på vitlöksdoft utan effekt. Som doftprover hade vi flera tygbitar som hängts i vitlöksatmosfär i en burk. Därefter lade vi dem i täta burkar med ett tunt lager zeolit på botten

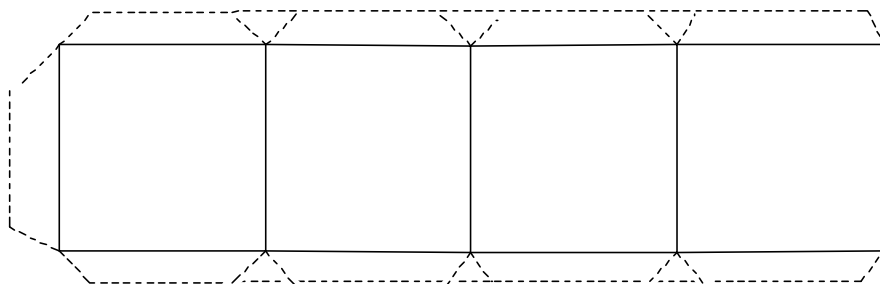
Pröva andra dofter än vitlök: Ruttan fisk eller räkor luktar t ex av aminer, som är basiska ämnen.

Du har säkert någon egen doftkandidat och andra förslag på metod.

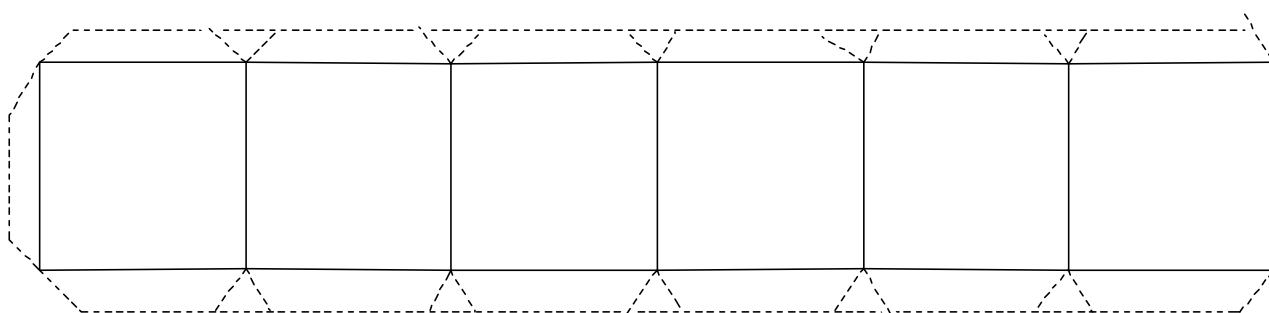
Z SM5 används bland annat som luktabsorbator i kartong som ska komma i kontakt med känsliga produkter. Aldehyder lär absorberas bra om de inte är för stora. Vi föreslår att du prövar bensaldehyd (mandelaron) på alla tre zeoliterna!

Kanske har du idéer om något experiment att separera små opolära molekyler från polära.

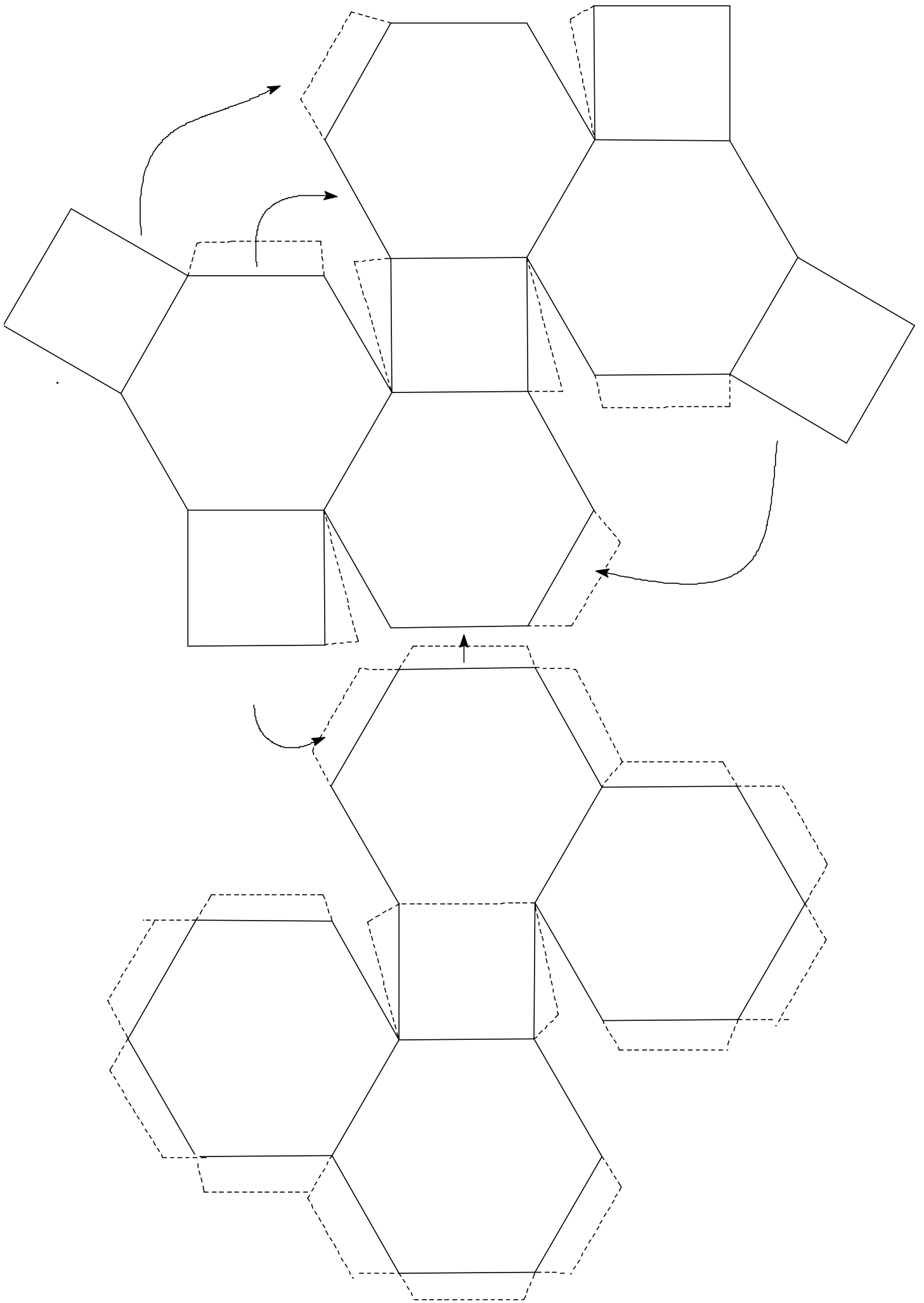
Förbindelse delar till zeoliter, tillhör "klippdockan" på nästa sida



Förbindelseelement, zeolit A



Förbindelseelement, zeolit Y



Minnesmetall

Vissa metallegeringar uppvisar så kallad minneseffekt d.v.s. de kan vid lämplig värmebehandling återgå till den form de hade vid en viss temperatur.

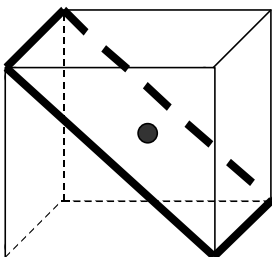
NiTi är en sådan legering som har en omslagstemperatur strax under 50°C. Genom att variera sammansättningen i $\text{Ni}_x\text{Ti}_{1-x}$ med x mellan 0.47 och 0.51 kan man göra legeringar med omslagstemperatur mellan -130°C och 80°C där den högre Ni-halten ger den lägre omslagstemperaturen.

NiTi kan existera i två olika kristallstrukturer vid olika temperaturer: som martensit vid låg temperatur och som austenit vid hög temperatur. Övergången mellan strukturerna ger minneseffekter.

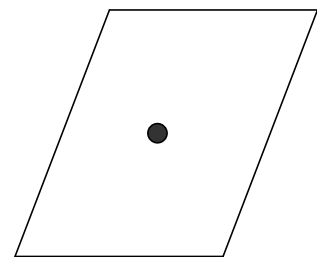
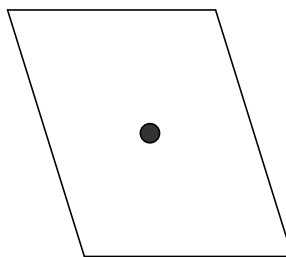
Små variationer i sammansättning inom materialet kan medföra att den distinkta omslagstemperaturen övergår till ett omslagsintervall.

Martensit- austenitomvandling: "Atomernas domino-rally".

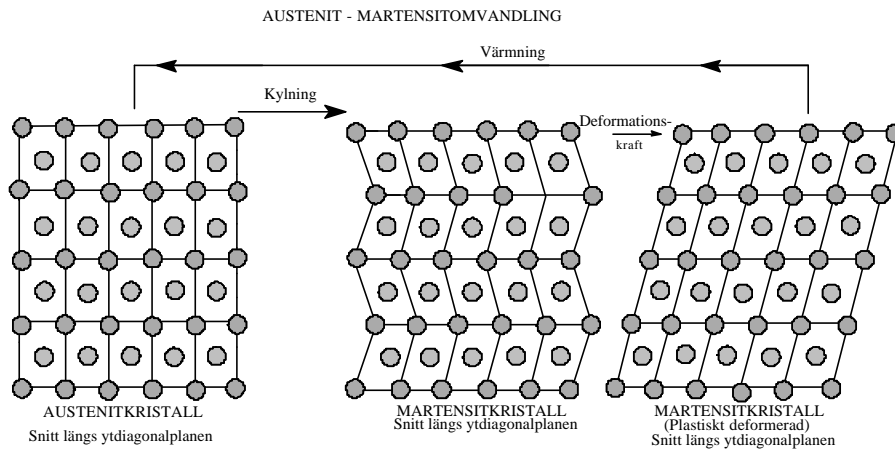
Austenitformen av NiTi kristalliserar som kubiskt rymdcentrerad. (CsCl-struktur). Varje Ti atom omges av 8 Ni atomer och varje Ni omges av 8 Ti atomer. Betrakta ett snitt genom två parallella ytdiagonaler i kristallen. Sammanbinder man i detta plan närliggande atomer av samma slag erhålls ett nätverk av rektanglar med en atom av det andra atomslaget i rektanglarnas centrum. Hela strukturen kan då uppfattas som sådana plan staplade ovanpå varandra med vartannat plan förskjutet $\frac{1}{2}$ rektangellängd. Omvandlingen till martensit kan beskrivas som att planen förskjuts i rektanglarnas längdriktning samtidigt som de skjuvas till en romboeder med vinkel på 96°. För varje förskjutning finns det två möjliga riktningar, och då skjuvning kan ske åt höger eller vänster finns även här två möjligheter. I en kub kan man lägga olika 6 ytdiagonalplan vilket leder till att omvandlingen till martensit kan ske på $2 * 2 * 6 = 24$ olika sätt. Övergången från austenit till martensit kan alltså ske utan någon yttre formförändring genom att höger och vänsterförskjutningar tar ut varandra. Om man ändrar formen genom att t.ex. böja tråden ändras också martensitstrukturen så att vissa vinklar ändras från 96° till 84° och några plan får en liten inbördes förskjutning. Men vid övergång till austenitstrukturen gäller att förskjutningen mellan planen skall vara $\frac{1}{2}$ rektangellängd och med räta vinklar i rektanglarna. Därför kommer NiTi legeringen att återta den form den hade förra gången den var i austenitform. Övergången från austenit till martensit är måttligt exoterm med en entalpiändring på 2 kJ/mol.



Austenit
Ytdiagonalplanet markerat
Hörnatomer ej utritade



Martensit (Ytdiagonalplan)
Vänster resp högerform
(Vinklarna betydligt överdrivna).



Hur stora förflyttningar kan det nu röra sig om?

Övergången från martensit till austenit kan beskrivas som en liten translation och en skjuvning av ytdiagonalplanet i NiTi-kristallen. Några bindningsavstånd förkortas och andra förlängs men inga bindningar bryts eller nybildas vid omvandlingen.

En mycket grov uppskattning:

Antag att avståndet mellan ytdiagonalplanen i NiTi-strukturen är 0.2 nm. Det finns då $0.5 \cdot 10^7$ plan per mm. Om nu förskjutningen i varje plan uppgår till 0.1 nm erhålls totalt en förskjutning på $0.5 \cdot 10^7 \cdot 1 \cdot 10^{-7} = 0.5$ mm per mm d.v.s. en tämligen stor deformation.

Nomenklatur

Namnen austenit och martensit kommer från de faser som kan förekomma i kolhaltigt järn. Vid härdning av stål genom snabbkylning från c:a 1000°C börjar martensit bildas vid 200°C och stålet blir hårt (och sprött). Med återuppvärmning, anlöpning, upp till 600°C kan man få en del av martensiten att sönderfalla och stålet blir segare. Liksom för stål har man för minnesmetaller kallat högtemperaturfasen austenit och lågtemperaturfasen martensit. Skillnaden är att för minnesmetallen är austenitfasen hårdare än martensitfasen.

Minnesmetall förekommer ofta under namnet Nitinol (Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory). Det finns en historia om att minneseffekten hos NiTi legeringen upptäcktes för c:a 30 år sedan på Naval Ordnance Laboratory då en person under ett sammanträde om användningsområden för legeringen tog en tråd och bockade till den för att kratsa ur pipan med den. Till allmän förvåning rätade tråden ut sig då den stacks ned i den varma pipan.

Söker man Nitinol på Internet får man ett tusental anvisningar.

Se t.ex.:

<http://www.uni.uiuc.edu/~richlin/chem.html#TOP>

<http://www.sma-inc.com/twoway.html>

Minnesmetall på Mars

1997 använde man minnesmetall i rymdprogrammet- Marslandaren skulle bli ta reda på hur mycket damm som samlades på fordonet.

Man hade en glasyta som täckte solcellen och som efter en bestämd tid skulle svängas undan.

En bit minnesmetall blev lösningen. Den svängde undan glasskivan genom att aktiveras genom motståndsvärme från ett batteri.

Om du vill läsa noggrannare och se bilderna i färg rekommenderar vi läsövningen nedan eller på nästa sida samt websidan

<http://www.uni.uiuc.edu/~richlin/chem.html#TOP>

The Material Adhesion Experiment on board the Sojourner has demonstrated the first use in space of a Shape-Memory Alloy actuator. SMA's are unique composites that when heated, undergo a crystalline phase change (contraction). Upon cooling, SMAs return to their previous state. The purpose of the experiment is to measure Mars' dust buildup on the surface of the rover. Over time, atmospheric dust settles on the glass plate just above a solar cell.

Scientists compare the intensity of light with the cover glass on, to the intensity of direct sunlight. By calculating the difference, dust buildup is determined. This information is important for planning future missions to Mars, so we can predict how efficiently solar power can be harnessed.

NASA's new philosophy, to exploit new technologies and reduce mission costs, has now been successfully demonstrated on the Pathfinder / Sojourner mission. Scientists were challenged with a low budget and high expectations, which forced them to explore new resources for planetary exploration. Geoffrey Landis and Phillip Jenkins succeeded in pioneering a new mechanism for the MAE. They needed a small, low energy usage actuator to turn the cover glass from above the solar cell. The versatility of SMA's provided them with the solution. A 3 cm SMA wire contracts when electrically heated by the rover, rotating an axle that turns the dusty glass cover away from the solar cell.

MARS PATHFINDER / SOJOURNER - Muscle Wires to Mars.

MAE (Material Adhesion Experiment)

Left - Sojourner Rover - Middle - Front-left section of Sojourner Rover. / Right - Closeup of the MAE

9708.08

The Material Adhesion Experiment (MAE) aboard the Sojourner rover has demonstrated the first use beyond Earth orbit of a repeatedly activated device driven by Shape Memory Alloys (SMAs), unique metals that can exhibit large changes in shape when heated and cooled. SMAs can replace motors and solenoids for creating motion in many devices, from disk drive eject mechanisms to robots.

On Mars, the MAE instrument measures the buildup of Martian dust on the Sojourner rover. Located on the top front left corner of the rover, the MAE consists of a thin glass plate mounted above a small solar cell (about the size of a postage stamp). When commanded, the rover applies power to the SMA wire, which causes it to heat and contract. This contraction pulls the glass plate to the side and exposes the solar cell to full sunlight. Scientists then compare the signal of the direct sunlight to the signal with the dusty glass plate in place, and determine the total dust buildup. (Click here to see latest results.) Future Mars missions will need to know the rate of dust accumulation to predict how to best use solar panels and plan for possible cleaning.

The Pathfinder / Sojourner mission spectacularly demonstrates NASA director Dan Goldin's push to exploit new technologies in reducing mission cost and increasing success. Goldin has challenged NASA scientists and engineers with low budgets and high expectations, and has made it possible for them to use innovative new methods for planetary exploration, even if they have not been previously "space qualified". Geoffrey Landis and Phillip Jenkins at NASA's Lewis Research Center have succeeded in pioneering this new Shape Memory Alloy driven device for the Material Adhesion Experiment.

The 3 centimeter (1.2 inch) long, 150 micrometer (0.006 inch) diameter Flexinol Muscle Wire provides an extremely small, lightweight, and low-power source of motion. As thin as a human hair, the specially processed nickel titanium wire has a breaking strength stronger than stainless steel, and when powered, it exerts a force capable of lifting 330 grams (over 11 ounces) in Earth's gravity.

Mondo-tronics provided NASA with the SMA wire used in the MAE (shipped to them in December of 1994), and provides hobbyists, teachers and researchers with a wide range of shape memory alloy products and information; electrically activated Muscle Wires, nitinol in round wire and flat ribbon, coiled nitinol springs, and electronic kits. Mondo-tronics' "Muscle Wires Project Book" (now in its third edition) provides experimenters of all experience levels with information on the history, theory and application of SMAs, as well as complete instructions for 15 demonstration projects ranging from simple lever arm (similar to the MAE device), to a miniature six legged walking robot that can be controlled from a PC.

Shape Memory Alloys continue to find new and exciting applications in wide ranging fields; medicine, electronics, aerospace, automotive, education, robotics and more. Take a look and discover how you can use Muscle Wires in your projects - whether here at home, or destined for the great beyond!

Minnesmetall

Minnesmetaller har förmågan att "komma ihåg" den form de hade vid en högre temperatur och strävar efter att återta denna form om de överförs till den högre temperaturen.

Material: Minnesmetall (Tråd);

Skål med varmvatten (kranvattnets temperatur brukar räcka)

Skål med kallvatten

Termometer

2 tänger eller pincetter

Värmeljus, tändstickor

Träplatta c:a 5 x 10 cm, några små skruvar och stift.

Vilken form har din bit minnesmetall vid högre temperaturer? (kort tråd)

Gör en mjuk böjning av tråden och lägg den i varmvattnet. Ändrar den form eller behövs varmare vatten? Går ändringen fort?

Undvik skarpa bockningar av tråden d.v.s. krökningsradier < 10 mm då detta kan ge bestående deformation av tråden

Vilken temperatur erfordras för att metallen skall ändra form. (kort och lång tråd)

Gör om försöket genom att böja tråden i kallt tillstånd och lägg den i kallt vatten som man sedan värmer genom att tillföra varmvatten. Observera temperaturen då formförändringen sker.

Sker formförändringen abrupt eller inom ett temperaturintervall?

Vilka mekaniska egenskaper har metallen vid hög resp låg temperatur? (kort tråd)

Känn efter hur styv tråden är över resp under omslagstemperaturen. Utnyttja växelvis kallvatten och varmvatten Vid vilken temperatur är den hårdast?

Träna minnesmetallen! Förändring av formen i högtemperaturtillståndet.

Använd kort tråd för korta övningar, långa tråden för genomtänkt design!

Fatta trådens båda ändar med tängerna och för in mitten av tråden i ljuslågans centrum. Böj tråden långsamt och rör den i lågan så man inte får för skarp bock. När bocken är färdig håll den i lågan c:a 30 sek. Tag ut tråden från lågan och låt den svalna i den böjda formen. När tråden svalnat kan man räta ut den i kallt tillstånd och prova om den åter böjer sig då man lägger den i varmvatten.

Tvåvägsminne d.v.s. tråden antar en viss form i hög temperatur och en annan vid låg temperatur med hjälp av minnesträning. Kort tråd.

För detta försök behöver man någon slags fixtur där man kan fästa trådens ena ände. Man kan t.ex. använda en träplatta där man fäster änden med skruv. Tråden blev väl böjd i förra försöket? Man kan nu böja tråden i motsatt riktning mot några stift som man fäst i plattan. Gör denna böjning i vatten vid omvandlingstemperaturen och håll tråden i läge mot stiften medan den flyttas över till kallvatten. Släpp tråden och flytta över till varmvatten. Tråden skall nu böja tillbaka. Böj den igen mot stiften i vatten vid omvandlingstemperaturen och håll den i läge medan den flyttas över till kallvattnet. När man upprepat denna procedur några gånger har tråden "lärt sig" vilken form den skall ha även vid låg temperatur och man kan få tråden att böja sig fram och tillbaka enbart genom att behandla den med varmt eller kallt vatten. Man kan nog inte förvänta sig fullständig återgång till någon av formerna, men visst kan man få den att vifta.

Pröva att aktivera tråden genom elektriskt motståndsvärme. Bör vara lättast med den tunnare tråden eller hur?

Varför beter sig minnesmetallen på detta sätt?

Effekterna med minnesmetall bygger på att metallen byter kristallstruktur då temperaturen ändras (s.k. fasomvandling). Detta är ett ganska vanligt fenomen inte bara för metaller utan även för många fasta ämnen. Vilka faser känner du till av grundämnet kol och hur skiljer sig dessa åt? Vad är hög resp lågtemperaturfasen av kol?

Ett annat exempel med hög- resp. lågtemperaturfas är härdning av stål där man genom snabbkylning kan få den mjuka högtemperaturfasen att övergå till en hård och spröd fas vid låg temperatur.

Det är för övrigt stålets hög resp lågtemperaturfaser som givit namn åt motsvarande faser för minnesmetallen: *Austenit = högtemperaturfas; Martensit = lågtemperaturfas.*

Den som vill ha ytterligare något påtagligt exempel på fasomvandlingar kan läsa i uppslagsboken om "tennpest".

Minnesmetall är en legering av nickel och titan med formeln: NiTi. Genom att variera sammansättningen några procent kan man få minnesmetaller med omslagstemperatur från

-130°C till +80°C. Noggrannhet vid tillverkningen är alltså nödvändig då små variationer i materialets sammansättning kan medföra att omslagstemperaturen i stället blir ett omslagsintervall.

Högtemperaturfasen, austenit, har atomerna ordnade i ett kubiskt mönster, medan motsvarande mönster för lågtemperaturfasen martensit är romboedriskt d.v.s. vinklarna mellan kubens kanter är inte längre räta. Man kan tänka sig olika fall vid övergången från kubiskt till romboedriskt: "sned åt höger" och "sned åt vänster". Eftersom kristallen är tredimensionell tillkommer även "sned uppåt" och "sned nedåt". Utan påverkan av yttre krafter kommer lika många övergångar att ske åt höger som åt vänster. Det medför att om man bara kyler en rak tråd från austenitfas kommer tråden fortfarande att vara rak då den övergått till martensitfas. Övergången medför troligtvis att varje kristall i tråden delas upp i vänsterområden och högerområden.

Om man nu böjer tråden i martensitfas t.ex. åt höger kommer vänsterformer att övergå till högerformer (vänsterområdena minskar och högerområdena ökar) och tråden har fått en permanent formförändring. Detta kräver mindre energi än att bryta bindningar och förskjuta hela atomplan som är mekanismen vid sedvanlig plastisk deformation. Oberoende om det är högerformer eller vänsterformer som dominerar, när man värmer tråden övergår den till austenitform med räta vinklar d.v.s. tråden rätar sig. Vid minnesträning "lär" man vissa delar av kristallen att företrädesvis övergå till endast den ena av höger resp. vänsterformen genom att låta övergången ske under inverkan av en yttre mekanisk spänning.

Förutom egenskapen att ha formminne är den motståndskraftig mot korrosion och accepteras av kroppens vävnader. Den kan naturligtvis tillverkas i annan form än tråd.

Tänk ut några praktiska användningar för minnesmetallen.

Några tips kan man få på de angivna websidorna eller på <http://www.robotstore.com/>
Se nedan

Now you can create fast, silent, all-electric motorless motion with just a single strand of our unique nickel-titanium alloy Muscle Wires.

Muscle Wires actually shorten in length when electrically powered, and can lift thousands of times their own weight. Think of the possibilities for your next robotics or electronics project!

EXAMPLE: Basic Lever Arm

Two AA batteries power a 10 cm length of Flexinol 100 Muscle Wire which contracts to lift a lever and mass.

How It Works

Pressing the switch lets power flow from the batteries through the Muscle Wire, heating it and causing it to contract and raise the lever and lift the weight. When power is removed, the Muscle Wire cools and relaxes, and the weight helps it return to its starting position.

Specifications

Voltage: 3 Volts

Current: 200 milliamps

Resistance: 15 ohms

Power: 600 milliwatts

Mass: 15 grams

Wire Length: 10 cm (relaxed)

9.6 cm (contracted)

Wire Force: 1.3 Newtons (135 g)

Excerpted from the Muscle Wires Project Book.

Här är en läsövning med andra notiser om minnesmetall - källa internet:

NiTi Industry Continues to Grow - July 1997

During the past year the NiTi industry has continued to grow at a breakneck pace. Conservative estimates place the growth rate at over 50% this year. The annual worldwide volume of NiTi being melted is estimated at in excess of 500,000 lbs., about half of which is melted in the United States. Much of the growth of applications of NiTi is

also in the United States, primarily in the electronics and medical device industries. The total value of the worldwide market for NiTi materials and components is estimated at about \$50 million, with the retail value of products that rely largely on the unique properties of NiTi being several times that amount.

Large volume applications such as cellular telephone antennas, eyeglass frames, orthodontic arches, and pipe couplings continue to be poundage leaders with the cellular telephone antenna market showing especially strong growth. In terms of revenue, however, the medical device industry continues to dominate with its lower volume, but higher value products. In particular, growth in applications in interventional cardiology has fueled much of the overall NiTi industry growth. Stents are expected to be a \$3 billion retail market by the year 2000, with perhaps half of the market in NiTi-based stents. Other areas of strong growth include aneurysm repair devices, flexible guidewires, and other minimally invasive surgical instruments.

Lysdiod.

För att studera lysdioder behöver eleverna kunskaper om:

periodiska systemet (ha det framme)

kemisk bindning (jonbindning-kovalent bindning, vad som gör en bindning starkare och svagare)

enkla el-lagar från fysiken

en modell av ljus som energipaket, att elektroner kan ta upp ljus och höja sin energinivå

Vi tror att undersökning av lysdioder (om man tar det i sin helhet) ska sättas i händerna på någon som är intresserad av både kemi och fysik/elektronik. Vi har valt att inte diskutera n- och p-ledning och själva diodkonstruktionen utan överlämnar det till intresserade.

Ingenting hindrar emellertid att man demonstrerar färger på lysdioder och diskuterar i enkla termer av kemisk bindning och elektroner som faller i energi.

Sambandet med fysik är solklart, men dioder kan komma sent i fysikkursen.

Fysikböckerna använder också olika modeller för att beskriva halvledare, varför vi för eleverna har presenterat både en förenklad bandmodell och en modell med lokaliserade bindningar.

En modell för halvledare .

Vad menas med halvledare?

Metaller är goda ledare för elektrisk ström medan isolatorer inte leder ström. Som en mellangrupp finns halvledare som i någon mån leder ström. Titta gärna i någon bok allmän kemi för bilder och modeller!

I *metallen* är de yttersta elektronerna (*valenselektronerna*) inte specifikt lokaliserade till någon speciell bindning utan ingår i ett större kollektiv (*valensbandet*) som omfattar hela kristallen. Dessa elektroner disponerar även ett stort antal lediga närliggande energinivåer som kallas *ledningsbandet* . För metaller är det en minimal skillnad på energinivån för en elektron i valensbandet och i ledningsbandet. Elektrisk ström kan då ledas genom metallen genom att elektroner flyttas från valensbandet till lediga nivåer i ledningsbandet där de blir mycket rörliga.

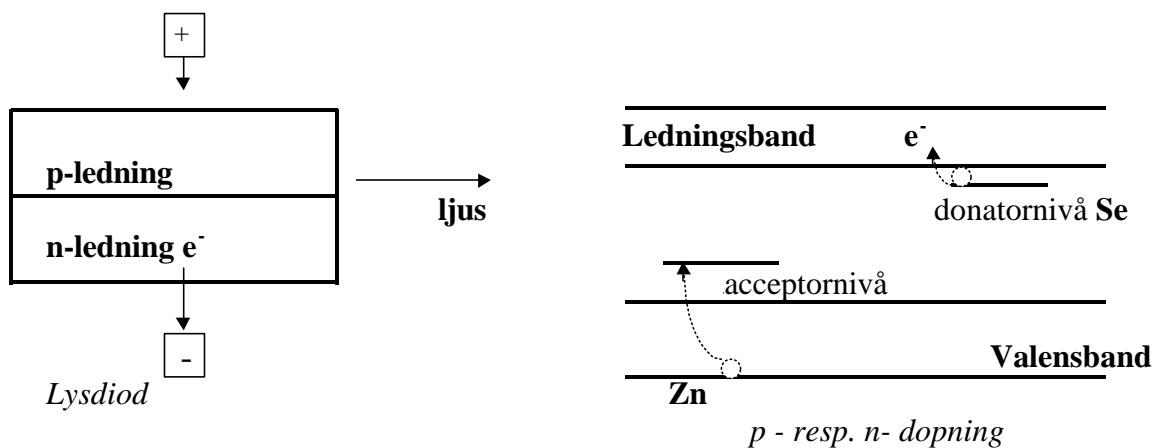
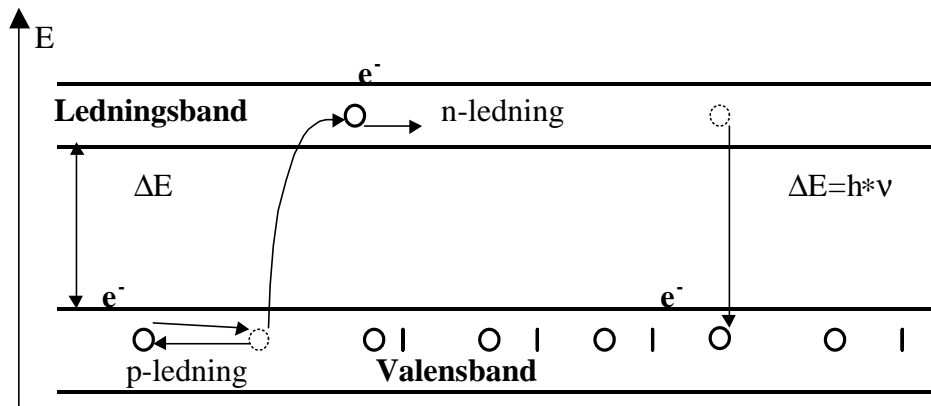
I en *isolator* är valenselektronerna lokaliserade till speciella bindningar och kan därför inte förflytta sig i kristallen. Det finns heller inga lediga närliggande energinivåer dit elektronerna kan flytta d.v.s. energiskillnaden mellan valensbandet - som är helt fyllt - och ledningsbandet är stor.

Typexemplet är diamant. Varje atom (n st) bidrar med 4 orbitaler och 4 valenselektroner. Hälften av de orbitaler ($2n$ st) som finns tillgängliga utnyttjas för bindning (bindande orbitaler med låg energi) och fylls helt av $4n$ st elektroner, valensbandet. De övriga orbitalerna är obesatta och har hög energi (antibindande orbitaler), ledningsbandet.

En *halvledare* (se figur nästa sida) har en energidifferens mellan valensband och ledningsband som är så liten att man genom tillförd energi kan flytta upp elektroner från valensbandet till ledningsbandet. Därigenom blir kristallen ledande genom lätt Rörliga (*negativa*) elektroner i ledningsbandet (*n-ledning*). Man får samtidigt "hål" (elektronvakanser) i valensbandet. Om hålet fylls ut av en elektron från valensbandet bildas ett nytt hål som även det kan fyllas av en elektron o.s.v. Resultatet blir att hålet flyttas i kristallen samtidigt som elektroner flyttas i motsatt riktning d.v.s. vi har fått

en ström genom kristallen genom så kallad *p-ledning* i valensbandet där *p* står för positivt hål.

En halvledarmodell



I bland räcker den termiska energi som finns vid rumstemperatur för att tillräckligt många elektroner skall befinna sig i ledningsbandet, i andra fall måste man tillföra energi i form av värme, elektrisk energi eller ljus. Tillföres ytterligare energi förs fler elektroner över till ledningsbandet och ledningsförmågan ökar därför med ökad temperatur. Vid absoluta nollpunkten är emellertid alla halvledare isolatorer eftersom samtliga elektroner befinner sig i lägsta energinivån d.v.s. valensbandet. (Metaller däremot kan bli supraleedande vid absoluta nollpunkten och får lägre ledningsförmåga då temperaturen ökar.)

Kisel och germanium är typexempel på halvledare. Bindningsstyrkan minskar nedåt i grupp 14, vilket betyder att energidifferensen mellan bindande och antibindande orbitaler minskar, dvs bandgapet.

Två ämnen som i kombination har 4 valenselektroner i snitt kan vara bra halvledare, t ex GaAs. Om jonbindningsinslaget är stort i kombinationen kommer laddningsfördelningen att ge ett tillskott till bindningstyrkan. Då ökar också bandgapet och halvledaregenskaperna försvinner.

n- och p- doping

Genom att tillsätta *små* mängder störellement s.k. *doping* kan man få halvledaren huvudsakligen p-ledande eller n-ledande. Dopelement för p-ledning är element med mindre antal valenselektroner än moderkristallen t.ex. då Zn med två valenselektroner

ersätter Ga som har tre. Dessa dopelement tillför en energinivå, *acceptornivån*, som ligger strax ovanför valensbandet. Då elektroner går från valensbandet till acceptornivån bildas hål i valensbandet.

Dopelement för n-ledning utgörs av element med större antal valenselektroner än moderkristallen t.ex. då Se eller Te med sex valenselektroner ersätter As som har fem. Dessa dopelement tillför en energinivå, *donatornivån*, som ligger strax under ledningsbandet. Från donatornivån kan då elektroner lätt avges till ledningsbandet. Gör man en halvledare som i ena änden är n-ledande och i den andra p-ledande kan man leda ström från n-ledaren till p-ledaren men inte tvärt om. Man har fått en *likriktardiod*.

Lysdioden.

Om hålet i valensbandet fylls av en elektron från ledningsbandet frigörs energi i form av elektromagnetisk strålning eller värme som motsvarar energiskillnaden mellan ledningsbandet och valensbandet, det så kallade *bandgapet*. Den elektromagnetiska strålningen kan vara synligt ljus av en färg, som är speciell för halvledarmaterialet. Denna effekt utnyttjas i *lysdioden*.

De halvledarmaterial som ofta används i lysdioder är kristaller av $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ och $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ där man genom att låta x variera mellan 0 och 1 kan få lysdioder som lyser med olika färg. Så är t.ex. $\text{GaP}_{0.40}\text{As}_{0.60}$ röd, $\text{GaP}_{0.65}\text{As}_{0.35}$ orange, $\text{GaP}_{0.85}\text{As}_{0.15}$ gul och $\text{GaP}_{1.00}\text{As}_{0.00}$ grön. Skillnaderna i färg beror på att olika sammansättning ger olika stark bindning mellan atomerna och därmed olika stort stort bandgap. (Arsenik är en större atom än fosfor och ger svagare bindning. I stort sett svarar bandgapet för energidifferensen mellan bindande elektroner och elektroner som inte är bundna. (Bindande orbitaler och antibindande om du vill se det så.)

Se appendix för sambandet bandgap/våglängd.

Lysdiodens verkningsgrad beror på hur stor andel av den frigjorda energin som frigörs i form av ljus i stället för värme. Vid låga temperaturer är atomerna mer "fastfrusna" i sina lägen och möjligheterna att uppta värme och vibrera är därmed starkt begränsade. Av denna anledning kommer lysdiodens *verkningsgrad att öka vid lägre temperatur*. Bandgapet ökar med minskad temperatur då bindingsavstånden mellan atomerna blir mer väldefinierade när den termiska oron minskar. Man kan då förvänta sig att det utsända ljuset får högre energi = *kortare våglängd då temperaturen minskar*.

Lär eleverna göra bra köldblandningar - 30 °C med kalciumklorid !

Svar på frågor i elevmaterialet

- GaAs, GaP, GaN, InN, InP, InAs, Även In/GaS, osv. CdS, CdSe..
- Jonbindning, fosfor, GaAs, InN
- Serien är rätt ordnad som den står. El.neg hos Al är större och ger mer jonbindning =större bandgap=kortare våglängd
- UV-området -bandgapet är ju stort, UV-strålning har energirika fotonerenergi
- Det första innebär en rent mekanisk blandning av två ämnen med olika egenskaper. I det andra fallet har man ett ämne, med en annan egenskap.
- Det är väl bäst att försöka öka bandgapet genom att byta ut någon av komponenterna mot något mer elektronegativt och/eller starkare bundet. Eftersom det inte fungerar med fosfor kan man prova kväve som komponent. (I själva verket är de gröna och blå dioderna i materialet av denna typ InGaN, dvs indium och gallium i varierande proportioner tillsammans med kväve, den röda är AlGaAs och den gula AlInGaP). En grund för nya frågor!

Har du köpt eller använt billiga lysdioder nå'n gång har du säkert träffat på så'na som är gula röda och gröna även i släckt tillstånd. Färgen finns i glaset och det är bekvämt när man ska montera ihop nå't system.

De lysdioder som finns i "lådan" har ofärgat glas, men de lyser med olika färg. Varför lyser de, varför har de olika färg på ljuset och hur kan man påverka färgen - undersök!

Lysdioder

Bor du i en stad med trafiksignaler? Har du tittat efter hur ljussignalerna egentligen ser ut? Se'n gammalt har man haft ett färgat glas med en stark glödlampa bakom.

Nu har man börjat byta ut lampor och glas mot lysdioder. Flera hundra dioder sitter i varje rödljus, men de kräver mindre energi och behöver mycket mindre underhåll än trafikljus med lampor. Dessutom lyser de mycket intensivare och syns bra även i solljus. Kolla färgen på ett släckt trafikljus när du får chansen. Det är ofärgat!

kemi eller fysik ?

Har kemi med lysdioder att göra? Ja, definitivt. Ljuset från en diod uppkommer när elektroner faller ner från en energi till en annan, och det kan man diskutera om det är fysik eller kemi, men de halvledarmaterial där elektronerna finns är "framfunderade" av teoretiska kemister/fysiker och framtagna av kemister.

Kemiska reaktioner ger materialen och ingenjörer/tekniker har utarbetat metoderna för att utföra dem.

I fråga om moderna material samarbetar alla!

Lysdiod.

I fysikboken står det säkert mer om halvledare och dioder än i kemiboken. Läs vid behov!

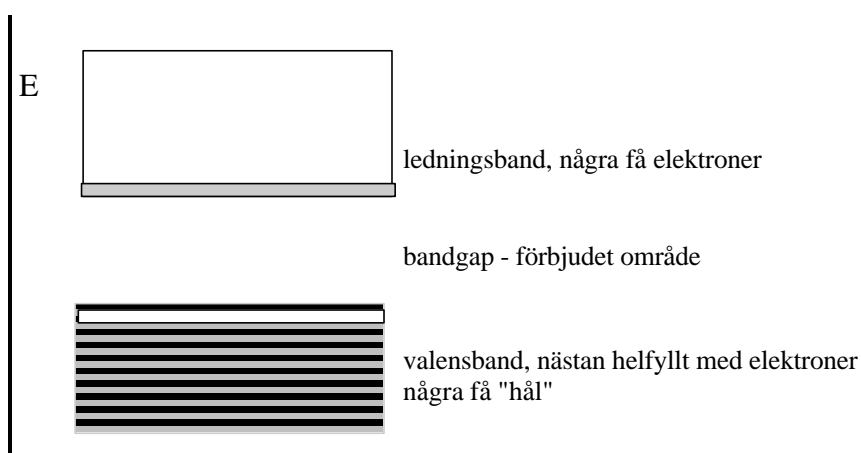
Det finns olika sätt att se på bindningar och elektroner i halvledare.

En modell är bandteori:

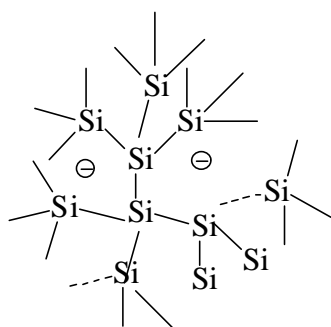
Den beskriver ett band med energinivåer, *valensbandet*, som innehåller de allra flesta av materialets valenselektroner och därmed är nästan helt fyllt. Över valensbandet i energi finns ett energigap där inga elektroner kan vistas, och som kallas *bandgapet*. Slutligen finns ytterligare ett band med nivåer med högre energi där ett fåtal elektroner befinner sig, *ledningsbandet*.

I ledningsbandet finns gott om lediga energinivåer och elektronerna kan lätt röra sig. De elektroner (i t ex kisel) som befinner sig i ledningsbandet måste ha lämnat efter sig tomma elektronplatser i valensbandet. De tomma elektronplatserna är positivt laddade hål. (Beskrivningen avser normal temperatur)

Bandmodellen:



En annan modell är att betrakta huvuddelen av valenselektronerna som "kvar i bindningarna" och ett fåtal som "fria" elektroner, rörliga genom halvledaren. De fria elektronerna har lämnat efter sig tomma platser. De fria elektronerna har högre energi än elektronerna i bindningarna.



Den andra modellen: En bit av en kiselkristall. Här har några elektroner lämnat bindningarna som därmed har ledig plats för en elektron. De "fria" elektronerna kan röra sig över kiselkristallen.

I lysdioder uppkommer ljuset genom att elektroner i ledningsbandet fyller hål i valensbandet.

(Eller med den andra modellen - de fria elektronerna återgår till placering i bindningarna.) Energidifferensen mellan ledningsband och valensband, bandgapet, frigörs då i form av ljus eller värme. Hur stor del som blir ljus och hur mycket som blir värme beror på halvledarmaterialets sammansättning men kan även påverkas av temperaturen.

Energidifferensen mellan ledningsband och valensband bestämmer den färg man får på ljuset: Större bandgap ger kortare våglängd. Även bandgapet påverkas av temperaturen.

Kisel och germanium är välkända halvledare. Dessa atomslag har 4 valenselektroner vardera. Andra par av grundämnen kan också ha 4 valenselektroner per atom i genomsnitt, t ex GaAs som har $(3+5)/2$ elektroner /atom. Om bindningen är av ungefär samma karaktär som i kisel och germanium kommer också de elektriska egenskaperna att bli snarlika. Du kan säkert hitta på fler exempel.

De halvledar-material som ofta används i lysdioder är kristaller av $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ och $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

(x står för t ex den andel arsenik i GaAs som ersatts av fosforatomer. x kan variera mellan 0 och 1).

Olika sammansättning ger olika stort bandgap Man kan alltså göra lysdioder som lyser med olika färg. Så är t.ex. $\text{GaP}_{0.40}\text{As}_{0.60}$ röd, $\text{GaP}_{0.65}\text{As}_{0.35}$ orange, $\text{GaP}_{0.85}\text{As}_{0.15}$ gul och $\text{GaP}_{1.00}\text{As}_{0.00}$ grön.

Hur man räknar om från energi till våglängd - se appendix.

Experiment med lysdioder

Material: Lysdioder, 2 "röda", 2 "gula". Eventuellt också gröna och blåa.

Voltmeter, mätområde 0 - 2V DC

Strömkälla: 9V batteri E6.

Färdiglödd uppsättning för koppling till lysdiod.

Motstånd 1 M Ω **OBS ta rätt motstånd - färgkod brun svart grön**

Sladdar och kontakter.

Lupp

Slang eller plaströr, inre diameter c:a 6mm längd 4 cm lindat med svart tape.

Liten bägare kokande vatten.

Köldbad, termometer.

Dioden som likriktare.

Man kan koppla lysdioder till ett 9V batteri och observera att olika sammansättning ger olika färg. För att inte överbelasta dioden bör man seriekoppla den med ett motstånd på 1k Ω (färgkod brun-svart-röd). Finns färdigt. Observera att lysdioden har likriktande egenskaper så det gäller att koppla med rätt strömriktning. Diodens ena ben brukar vara längre än det andra. Bestäm vilket som skall kopplas till + polen. Känn efter om dioden blir varm när den lyser!

Diodens färg.

Den som har tillgång till en lupp kan betrakta lysdioden närmare och se själva halvledaren i form av en 0.7 mm tjock och 1 mm bred skiva. Vilken färg har skivan? Finns något samband mellan halvledarens färg och det ljus som den sänder ut ?

Kan lysdioden köras baklänges?. Ger den någon spänning om man utsätter den för ljus?

Anslut en voltmeter över dioden och avläs spänningen då den exponeras för olika ljuskällor, dagsljus, solljus, lysrör o.s.v. samt mörker. Om belysningen är konstant får man då samma spänning från en röd som från en gul diod? Vilken diod - röd eller gul påverkas alltså mest av ljuset? Ta gärna reda på hur man bygger en solcell !

Kan ljuset från en diod generera spänning i en annan diod?

Tag en bit plastslang (c:a 4 cm) och gör den ljustät genom att linda den utvändigt med svart tape. Stoppa in en diod från vardera hållet i slangen och låt den ena vara ljuskälla och den andra "fotocell" där man mäter spänningen. Vilken kombination av dioder: röd - gul, gul - röd, gul - gul, röd - röd ger största spänningen ? Varför går inte vissa kombinationer bra ?

Fundera över hur man skulle kunna utnyttja resultaten från försöken för att bygga en enkel spektrofotometer. För den som är intresserad att bygga den se: Journal of Chemical Education ; 72:1 (1995), sid 57 -59.

Inverkan av temperatur.

Hur förändras spänningen över en lysande diod om man doppar den i kokande vatten? Vilken färgförändring av ljuset kan man förvänta sig med ledning av spänningsförändringen? Kan man se färgförändringen?

Förändras ljusintensiteten med temperaturen? Använd gärna erfarenheterna och utrustningen från föregående försök för att mäta ljusintensiteten från varm och kall diod. Är man snabb kan man föra in den varma dioden i plastslangen och mäta innan den kallnat. För att få större temperaturskillnader mellan varmt och kallt kan man använda köldbädd (is-salt eller is kalciumklorid), fast CO₂ eller flytande kväve. Doppa dioden i köldblandningen och när den blivit kyld, d.v.s. då spänningen över dioden blivit stabil, för då över den till plastslangen och mät. Observera att elektriska komponenter och instrument kan skadas av saltvatten.

Energiskillnad mellan valensband och ledningsband

Om man har tillgång till flytande kväve kan man göra följande bestämning av energiskillnaden mellan valensbandet och ledningsbandet:

Anslut lysdioden till batteriet med ett motstånd på 1M Ω i serie (obs se på färgkoden). Det går nu mycket lite ström genom kretsen och dioden lyser knappast. Mät spänningsfallet över dioden med en voltmeter. Är spänningen större än 3 v är dioden troligen felkopplad--- byt strömriktning!

Doppa ned dioden i flytande kväve och mät spänningsfallet över dioden i kallt tillstånd. Den avlästa spänningen motsvarar nu energiskillnaden mellan valensbandet och ledningsbandet uttryckt i elektronvolt. Beräkna energiskillnaden med

omräkningsfaktorn: 1 elektronvolt = $1.602 \cdot 10^{-19}$ J. Använd sedan formeln i appendix för att beräkna motsvarande våglängd.

En felkälla i denna mätning utgörs av inverkan av dopelement som gör bandgapet mindre.

Appendix

Samband mellan energi och färg.

En modell för ljus beskriver det som en ström av "energipaket". (Ljus är kvantifierat, liksom materia.) För ett grundämne är den minsta enheten en atom. För ljus av en viss färg är den minsta enheten ett ljuskvantum = en *foton*.

En foton har energin $E = h \cdot \nu$ där h = Plancks konstant = $6.626 \cdot 10^{-34}$ Js och ν är frekvensen i s^{-1} . Nu är $\nu = c/\lambda$ där c är ljushastigheten (m/s) och λ är våglängden (m).

Vi får då följande samband mellan ljusvåglängd och energi: $\lambda = h \cdot c / E$.

Synliga spektrum ligger i våglängdsintervallet 400 - 700 nm vilket motsvarar energierna 300 - 170 kJ/mol. (3,09 - 1,75 eV/elektron) Detta är alltså den energiskillnad mellan valensband och ledningsband som krävs för att det utsända ljuset skall hamna inom det synliga spektrat.

1 eV är energidifferensen när 1 elektron (med laddningen $1,602 \cdot 10^{-19}$ As) transporteras över ett spänningfall på 1 V, alltså $1,602 \cdot 10^{-19}$ Ws (J)

Frågor och funderingar.

- Har du flera förslag på kombinationer av atomslag som ger 4 valenselektroner i snitt?
- Det vore ju väldigt bekvämt om vanligt koksalt vore en halvledare. Antalet valenselektroner är ju $(1+7) / 2 = 4$! Men vi har hela tiden talat om bindningar jämförbara med kisels! Natriumklorid har ett jättelikt bandgap jämfört med kisel och GaAs.

Vilken typ av bindning ökar bandgapet?

Bandgapet är ett slags mått på bindningstyrkan i halvledaren. Om du bara tänker på atomernas radie: skulle fosfor eller arsenik ge den starkaste bindningen med gallium?

Vilken lysdiod skulle ge ljus av längst våglängd, GaP eller GaAs?

Om du bara tänker på atomernas elektronegativitet, vilken lysdiod skulle ge kortast våglängd av InP och InN?

- För att få exakt den våglängd man vill ha gör man dioder där ett atomslag ersätter ett annat. Ordna följande sammansättningar av lysdioder från kortast till längst våglängd:

$Al_{0,35}Ga_{0,65}As$, $Al_{0,25}Ga_{0,75}As$, $Al_{0,15}Ga_{0,85}As$, $Al_{0,05}Ga_{0,95}As$

- Ett svart ämne tar upp allt ljus från det synliga spektrat (alla våglängder) Det betyder att det krävs relativt lite energi för att skicka upp elektroner i ledningsbandet, (skapa "fria elektroner" enligt den andra modellen). I vilket våglängdsområde tror du tar natriumklorid upp strålning?
- Kan du beskriva skillnaden mellan att blanda GaAs och GaP i olika proportioner och att göra $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$?
- En av de svåraste färgerna att åstadkomma hos lyddioder har varit grönt och framför allt blått.
Du är fabrikant och funnit att alla försök till olika sammansättningar med Al, In och Ga tillsammans med fosfor eller arsenik har givit gula orange eller röda färger eller t o m IR-strålning.
Kolla periodiska systemet! Vad tänker du pröva härnäst? Förklara.

(När man skulle göra dioder till trafiksignaler var man tvungen att först konstruera en lysdiod som gav exakt den våglängd som EU hade bestämt motsvarade "rätt"grön färg. Den gröna färgen är lite mer blågrön än de gamla trafiksignalernas. Rött är mycket enklare att göra och dioderna är också mycket billigare.)

Nickelhydridbatteri.

Användningen av bärbar elektronisk utrustning: mobiltelefoner, datorer o.s.v. har medfört ett behov av laddningsbara batterier. De miljöproblem som uppstår vid användning av nickel - kadmiumbatterier har gjort att nickelhydridbatterier får en alltmer ökad användning. I Japan tillverkades t.ex. 206 miljoner nickelhydridceller under 1994. I framtiden får vi även batteridrivna bilar, som skulle kunna drivas med nickelhydridbatterier. Väte är ju betydligt lättare än bly och kadmium.

Man vet också att kadmium verkligen är ett problem för folkhälsan, eftersom det lämnar kroppen mycket långsamt. Vi lär alla ha höga nivåer av kadmium i kroppen.

Man kan ta upp nickelhydridbatteriet under elektrokemin. Kanske på nedanstående vis.

Utmanan eleverna att försöka hitta på ett modernt batteri. Vilka krav ska man ha på ett batteri? Måste man ha zink och koppar? Måste man ha bly?

Snart kommer eleverna underfund med att man både vill ha hög spänning och att batteriet ska vara lätt.

Minuspolen ska alltså vara den oädla delen. Alkalkimetallerna borde vara bra kandidater, de är ju oädlast. Men hur ska man bära sig åt med elektrolyten - vattenlösningar går ju inte? Men nuförtiden kan man göra fasta elektrolyter av keramer som klarar alkalimetaller.

Natrium (i natrium-svavelbatteriet) är fortfarande under utveckling. Litiumbatterier finns redan, vill man ha en ännu lättare minuspol blir det faktiskt väte (som ju räknas till grupp 1 ibland)!

Men hur ska man kunna ha väte i ett uppladdningsbart batteri? Man kan lagra väte i metall - i hålrummen mellan atomerna....

Pluspolen är svårare. Syre kan vara ett alternativ och det förekommer i bränslecellen (som inte är uppladdningsbar i vanlig mening) och i luftbatterier (aluminum/luft, zink/luft) som inte heller är uppladdningsbara. Svavel förekommer, se ovan. Jod skulle kanske fungera, men har inte särskilt hög elektropotential, och dessutom högt ångtryck..

Kvar som kandidater finns övergångar mellan oxidationstal för fasta ämnen, som redan finns i den vanliga torrcellen ($\text{MnO}_2 / \text{Mn}_2\text{O}_3$). I nickelhydridbatteriet (och i kadmiumbatteriet) utnyttjar man övergången $\text{NiOOH} / \text{Ni(OH)}_2$ som ligger på ca 0,5 V.

Materialen i hydridbatteriet.

Vissa föreningar kan ha en variabel sammansättning trots att kristallstrukturen är oförändrad. Hit hör bland annat många hydrider av övergångsmetaller. De mest kända är hydrider av Ni, Pd och Pt. I dessa föreningar kan man tänka sig att H som är en liten atom får plats i mellanrummen mellan atomerna i metallkristallen. Inlagringen av väte i metallen är en exoterm reaktion som är reversibel d.v.s. väte kan åter frigöras vid uppvärmning. Detta kan utnyttjas inte bara för hydridbatterier utan även till andra ändamål t.ex. lagring av väte.

Som elektrodmaterial (minuspol) i nickelhydridbatteriet användes ofta nickel legerat med Co, Al, Mn, La, Ce, Nd, Pr. Denna legering kan mättas med 1.22 vikt% väte vid 40°C och 0.5 MPa.

Pluspolen utgörs av nickelhydroxid. Nickelhydroxiden är inte ledande. För att få ledningsförmåga på hydroxiden fälls den tillsammans med lite zinkhydroxid och kobolthydroxid. Elektrodmaterialen är ofta i form av ett fint pulver för att man ska få så stor kontaktyta som möjligt mot elektrolyten.

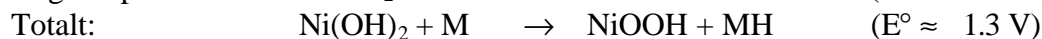
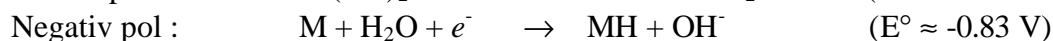
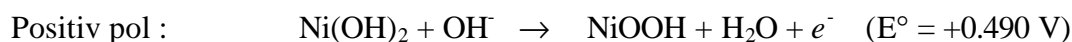
Elektrolyten i nickelhydridbatteriet består av kaliumhydroxid.

När cellen laddas

överförs en H från Ni(OH)₂, som bildar NiOOH, till en OH⁻ jon i elektrolyten, som bildar en vattenmolekyl.

Vid metallhydridelektroden (MH) sönderdelas en vattenmolekyl varvid en OH⁻ bildas och en H lagras i MH.

Reaktioner vid laddning:



Jämför med kadmiumbatteriet. Väte ersätter kadmium!

Vid urladdning

går reaktionerna åt andra hållet. Observera att inget vatten bildas eller förbrukas i totalreaktionen; elektrolytens volym är konstant. Då heller inga gaser bildas i totalreaktionen finns förutsättningar att göra helt slutna batterier.

Nickelhydridelektroden har god elektrisk ledningsförmåga både i laddat och urladdat tillstånd. Nickelhydroxiden däremot är en elektrisk isolator, och ett fungerande batteri kräver att man kan binda nickelhydroxiden vid något ledande material i form av nät eller filt. En annan metod är att blanda nickelhydroxiden med ett metallpulver t.ex. Ni eller Cu.

OBS

Den metallegering som följer med lådan gjordes under senvåren och förvarades under vätgas tills vi packade om den i början av augusti. Legeringen har en viss tendens att oxideras av luftsyre och vi packade om den i kvävgas. När man bygger sitt batteri kommer en oxiderad legering att bete sig "tjurigt". Man får inte den uppladdning man vill första gången och måste göra om uppladdningen. Så småningom kommer oxiden att reduceras av väte och cellen repar sig.

Med den cell som beskrivs i försöket har c:a 80% strömutbyte erhållits.

Litteratur: T.Sakai, T. Iwaki, Z. Ye, D. Noréus: J. Electrochem. Soc., Vol 142 No 12 Dec.

1995 sid 4040 och 4045.

Flera artiklar finns bl a i

Elteknik nr 15 1991

Forskning och Framsteg nr 1 1989

Kemisk Tidskrift nr 42 1991

Teknik och Naturvetenskap nr 3/4 1993

Nickelhydridbatteri

Varning: inte för nickelallergiker!

Du har chansen att bygga ett modernt batteri i lite primitiv form. Hydridbatteriet ersätter allt oftare det gamla uppladdningsbara nickel/kadmiumbatteriet. Dels är kadmium en miljöfara, dels började folk använda så mycket bärbara maskiner, tandbostar och datorer att kadmium blev en bristvara!

Om du studerar nickel/kadmiumbatteriet i din bok och byter kadmium mot väte så beskriver det ganska gott de kemiska reaktionerna i ett hydridbatteri. Det väte som bildas vid uppladdning och oxideras vid urladdning lagras i nickelelektroden. Batteriet var inte den första tillämpningen av att väte kan lagras i en metall. Man har prövat bilar där väte ersätter bensin och alltså måste lagras på ett säkert sätt. Säkert kommer fler idéer.

Bygg ditt batteri

Material: Elektrodmaterial: Ni-legering 0.5g, nickelhydroxid 0.5g, kopparpulver 0.5g
2 bitar spinnakerduk av nylon 4 x 4 cm, flertrådig isolerad kopparledare, sytråd (inte polyester, gärna "steksnöre" av bomull).

Elektrolyt: 15 cm³ kaliumhydroxid 10M.

Cellkärl: 15 cm³ provrör av plast med passande gummipropp.

Variabel likspänningskälla (man kan använda 2 st seriekopplade torrbatterier R20 och ett variabelt motstånd i serie)
amperemeter, voltmeter, exsickator, variabelt urladdningsmotstånd 0 - 500Ω, kopplingskontakter och sladdar.

Negativ elektrod:

Skala bort isoleringen 5 mm på två flertrådig kopparledare, fläk ut koppartrådarna i ena änden och vik tillbaka dem längs isoleringen.

Väg upp 0.5 g nickelpulver och för över det på ett c:a 4 x 4 cm stycke spinnakerduk så det bildas en hög på mitten. Stick ned ledaren i pulvret och vik upp dukens hörn längs ledaren. Linda nu med tråd runt duken och ledaren med början upptill och sedan successivt nedåt så att det bildas en påse med nickelpulver runt den skalade änden av ledaren. Linda hårt ned mot påsen tills den känns hård, för att få god kontakt. Knyt!

Positiv elektrod:

Väg upp 0.5 g nickelhydroxidpulver och 0.5 g kopparpulver på ett urglas. Blanda mycket väl med en spatel och gör sedan en elektrod precis som med nickelpulvret.

Elektrolyt: 10M KOH i ett 15 ml provrör av plast.

Cell:

Sätt båda elektroderna i elektrolyten, ställ provröret i en exsickator och evakuera med vattensugen några minuter för att avlägsna luft ur pulvren. Även en del koldioxid från elektrolyten kan gå bort under evakueringen. Skär därefter två v-formade skåror för strömledarna i en passande gummipropp och förslut provröret. Båda elektroderna skall nu vara nedsänkta i elektrolyten utan att vara i kontakt med varandra (på olika höjd i röret). Proppen håller elektroderna på plats.

Denna enkla cell har högre inre resistans än en kommersiell cell och kräver högre laddspänning samt medger heller inte så hög urladdningström. Man kan dock visa efter vilka principer en nickelhydridcell arbetar.

Laddning:

Anslut cellen till ett likspänningsaggregat och öka spänningen sakta tills det går 10 mA genom kretsen. Starta tidtagning. Om man får gasutveckling vid någon av elektroderna är cellen antingen fulladdad (vilket är otänkbart för en ny tillverkad cell) eller så är spänningen för hög. Lämplig spänning brukar för denna typ av cell vara 1.4 - 1.7 V. Gasutveckling kan också bero på att strömledaren inte har kontakt med pulvret.

För att hålla laddströmmen konstant är det nödvändigt att öka spänningen under laddningens gång. Ladda 2 - 4 mAh. Cellen bör nu ge c:a 1.3 V obelastad.

Urladdning:

Anslut cellen i serie med ett variabelt motstånd 500 - 0 ohm och en amperemeter. Anslut voltmeter parallellt över cellen. Justera motståndet så att urladdningsströmmen är en tredjedel av laddströmmen c:a 3 mA. Starta tidtagning och studera spänningsvariationen under urladdningsförloppet. Avbryt när spänningen fallit till 0.7V.

Man kan även urladda över ett fast motstånd på c:a 450 ohm och föra protokoll över strömmens variation med tiden för att kunna beräkna hur stor laddning som lämnat cellen.

Laddning = strömstyrka • tid.

Beräkna cellens effektivitet som uttagen laddning / inmatad laddning.

Frågor och funderingar

Vad är den teoretiska kapaciteten för ett batteri med 0.5 g nickel om man anser att man kan lösa 1 mass% väte i metallen? Ledning: $1 \text{ mol H} \Leftrightarrow 1 \text{ F}$. (F = Faradays konstant = 96485 C/mol)

Eller är det substansmängden Ni(OH)_2 som begränsar kapaciteten?

Ledning: $1 \text{ mol Ni(OH)}_2 \Leftrightarrow 1 \text{ F}$.

Att 1 mass% väte löser sig i metallen låter inte mycket - 10 g väte på 1 kg nickel. Men hur stor volym vätgas (vid normalt tryck och temperatur) ryms i 1 dm^3 nickel?

I en metallkristall finns det oftast lika många metallatomer som det finns hålrum mellan metallatomerna. I hålrummen sätter sig väteatomer. När metallen har löst 1 mass% - hur stor del av nickels hålrum är upptagna av väte?

Illustrationer av det kommersiella batteriet bl a på <http://search.duracell.com>

När hände vad? Ett utvald samling data om material sedan 1938

I listan finns mycket som du säkert aldrig har hört talas om och som inte heller finns i materiallådan. Det visar bara hur många fler material man skulle kunna studera!

- 1938 Första epoxihartset patenteras
PTFE (Teflon[®]) utvecklas
 Carothers uppfinner nylon
 Högtryckspolymerisation av polyeten introduceras
- 1939 Lågdensitespolyeten (LDPE) finns kommersiellt
- 1940 PVC produceras
 Plexiglas (Polymetylmetakrylat) används i fönster i krigsflygplan
- 1942 Orlon (polyakrylonitril) introduceras
 Den första polyetenflaskan kan blåsas
 Den första elektromekaniska digitala beräkningsmaskinen utvecklas
- 1943 silikon produceras
- 1944 Första flygplanet byggt av glasfiberarmerad plast flyger
- 1946 Akrylplaster i billyktor
 polyetenföremål i köksgrejer
 nylonblixtlås introduceras
 ENIAC, den första elektroniska analoga datorn introduceras
 (innehöll 18 000 vakumrör och vägde 30 ton)
- 1947 En etsad elektronisk krets skapas
 Germaniumtransistorer utvecklas
 Epoxilim kommersiellt i USA
- 1948 ABS-plast används i resväskor (ABS=akrylonitril-butadien-styren)
- 1950 Kommersiell produktion av *Teflon[®]*
 Dacron (polyester) introduceras
 Kommersiell produktion av titan startar
- 1951 Kisel i form av högrena kristaller börjar göras kommersiellt
 Fältjonmikroskopet utvecklas
- 1952 Katalysatorer för produktion av lågtryckspolyeten utvecklas
 Hård PVC börjar produceras
 Glasfiberarmerad polystyren används militärt och kommersiellt
 Mylar (polyester-film) introduceras för bl a band till bandspelare
 Solcell gjord av kisel introduceras
- 1953 Polykarbonat uppfinns
 Första PET-fabriker
 Tidiga integrerade kretsar
- 1954 Propen kan polymeriseras

- 1955 Högdensitetspolyeten (HDPE) utvecklas
- 1956 Polyphenylenoxid upptäcks (PPO)
- 1957 Polyuretanskum används allmänt i t ex bilsäten
Polyacetal utvecklas
Sputnik skickas upp av Sovjet
- 1958 Lycra introduceras
Rubinlasern utvecklas
- 1959 Integrerade kretsar byggs på ett kiselchip
- 1960 Polystyren används i plastmöbler
Glas-keramer patenteras
Syntetiska diamanter börjar produceras
Amorfa metall-legeringar kan göras
- 1961 En process för att göra tunna keramer patenteras
- 1962 Polyvinylidenfluorid introduceras
Svepelektronmikroskopet utvecklas
En laserdiod byggt på *galliumarsenid* utvecklas
- 1963 Polyimider introduceras (tål värme bättre än andra plaster)
Nomex® (meta-aramid-plast) introduceras för flamskydd
- 1965 Polysulfon introduceras
Process för att göra kiselkarbidartiklar patenteras
Magneter av kobolt/sällsynta jordartsmetaller utvecklas
- 1966 ABS-plast används på utsidan av en helikopter
polyimidfilm utvecklas för användning vid rymdfärder
Fiberoptiken utvecklas
- 1967 Första godkända komposit-flygplanet byggs
- 1968 Polypropen med krombeläggning används i bilar
Bemannad månlandning
VLSI (storskaliga integrerade kretsar) utvecklas
- 1972 *Sialon* (keram av kisel, aluminium, syre och kväve) utvecklas
- 1973 *Kevlar* introduceras -5 ggr starkare än stål
Supraledning vid 23 K
- 1974 *Kolfiberförstärkt plast* introduceras i delar av DC-10:a
- 1976 Konsumenterna kan köpa plastskålar att använda i mikrovågsugn
En solcell byggd på amorft kisel introduceras

- 1977 Kommersiell produktion av LLDPE, lineär lågdensitetspolyeten, startar
Den första polymeren med elektrisk ledningsförmåga syntetiseras
- 1978 *PEEK (polyeter-eterketon)*, högtemperaturplast, används i rymd och
datorteknologi
den praktiska användningen av optiska fibrer börjar
- 1980 Högre renhet kiseldioxid fibrer produceras. Används för rymdskytteln som bl a
värmesköld
- 1981 Supraledare börjar användas i sjukhusens magnetkameror
- 1982 Polykarbonat introduceras för att göra CD-skivor
Första rymdskytteln skickas upp
neodym-järn-bor - magnet utvecklas
- 1984 *Kompositdelar* i Boeing 737
plastbensintank för första gången
- 1986 Voyager - ett kompositplan, flyger jorden runt utan tankning
Kiselkarbid-förstärkt aluminium produceras
borfiber- förstärkning i sportutrustningar
- 1987 Supraledning vid 98 K demonstreras (Nobelpris i fysik)
Kiselkarbidfiber- förstärkt titan kan göras
- 1988 Supraledning vid 125K
Polymer-halvledare utvecklas
- 1989 Det första jetplanet helt av komposit i kommersiell produktion
Enkristaller av indiumfosfid med hög renhet utvecklas. Tänkbart i solceller i
rymden.

Mekaniska egenskaper, Förenklad mekanik för kemister.

Genom att trycka, dra eller böja på ett material och se hur det påverkas kan vi karakterisera det som hårt, mjukt, styvt, elastiskt, sprött o.s.v. Vi vet även av praktisk erfarenhet att ingen kedja är starkare än sin svagaste länk.

Vid *elastisk* deformation återgår materialet till sin ursprungliga form då belastningen upphör. *Elasticitetsmodulen*, (även kallad E-modulen, Youngs modul) som kan beskrivas som kvoten mellan pålagt tryck och relativ längdförändring i tryckriktningen (Hookes lag: $F/A=E*dL/L$), är en materialkonstant som vanligen brukar studeras då man vill klassificera material. De flesta material deformeras elastiskt vid små belastningar. Vid ökad belastning kommer materialet att deformeras *plastiskt* och har då fått en permanent formförändring när belastningen upphör. Ökas belastningen ytterligare kommer materialet slutligen att brista. Mycket hårda material får ingen synbar plastisk deformation utan spricker i stället vid ökad belastning och kallas då spröda.

Ett ämnes mekaniska egenskaper d.v.s. hur det påverkas under inverkan av yttre krafter beror på hur atomerna i materialet är bundna till varandra. Är bindningarna mellan atomerna starka i alla riktningar förväntar vi oss att materialet är hårt och svårt att deformera. Om vi studerar en kristall där atomerna ligger ordnade i ett regelbundet mönster finner vi att bindningarna kan vara olika i olika riktningar i kristallen. Av denna anledning är kristaller *anisotropa* d.v.s. dess egenskaper varierar i olika riktningar. Ett belysande exempel är grafit som är en skiktstruktur med starka kovalenta bindningar mellan atomerna inom skiktet och svagare van der Waals-bindningar mellan skikten. Grafit uppfattas därför som ett mycket lätt deformerbart material. Om man nu tänker sig ett sådant grafitiskt format till en lång rulle kommer det i rullens längdriktning enbart att finnas de starkare bindningarna. En sådan rulle får en hög draghållfasthet vilket utnyttjas i *kolfiber*.

Ett vävt tygstycke kräver minst kraft att deformera om man drar i en riktning där det inte finns några trådar d.v.s. diagonalt. Motsvarande gäller för kristaller som lättast deformeras i riktningar där det inte finns några eller endast svaga bindningar. Är väven gles som i en gasbinda kan man dra tills man får ett snöre där alla trådar ligger parallellt och ytterligare deformation kräver betydligt större kraft. Något liknande händer vid kallbearbetning av metaller. t.ex. vid smide och tråddragning. Kristallerna i metallen kommer att plattas till och orienteras med sin längdriktning tvärs bearbetningsriktningen och metallen blir allt svårare att bearbeta: *deformationshårdnande*. En glödlampstråd av wolfram med diameter 0.03 mm utgörs av parallellt orienterade kristaller med längd upp till 2 cm. Värmer man nu metallen kommer den ökade rörligheten hos atomerna att leda till en omkristallisation och vi får ett material med mera symmetriska kristaller. Detta förklarar varför ett fjäderstål som fått sina elastiska egenskaper genom kallbearbetning blir otjänligt som fjäder om man värmer det.

I slutet av 1920-talet hade man samlat så mycket information om kristallina ämnens uppbyggnad att man kunde göra de första beräkningarna om vilka mekaniska spänningar som erfordrades för att förändra atomernas bindingsavstånd i en kristall. Beräkningarna stämde inte särskilt bra med verkligheten, kristallerna borde ha en brottbelastning som var 1/10 av elasticitetsmodulen. Detta gav en teoretisk brottbelastning som var 10-100 gånger högre än vad som uppmätts vid praktiska försök.

Vid Bells telefonlaboratorier gjorde man omkring 1950 tester i klimatkammare av kretskort avsedda att användas i tropiska klimat. Ett problem som uppstod var att det växte ut trådar från tennlödningarna som orsakade kortslutningar. Dessa tenstrådar visade sig ha nästan den draghållfasthet som förutsades av teorin: man hade gjort de första felfria kristallerna! Nu har man lyckats framställa sådana långa felfria nålkristaller, *whiskers*, av ett flertal material. Speciellt intressanta är whiskers av Al_2O_3 , Si_3N_4 och SiC som har mycket hög elasticitetsmodul. och därför även hög brottbelastning.

Anledningen till avvikelserna mellan ideala och verkliga kristaller är att vanliga kristaller har *dislokationer* (felordningar) i kristallgittret orsakade av tomma platser, extra atomer eller föroreningar. Man kan även skapa dislokationer genom mekanisk påverkan. Det krävs betydligt mindre kraft att förflytta dessa felordningar i kristallen än att förskjuta hela plan av atomer. Man kan likna det vid att förflytta en matta på golvet antingen genom att bilda ett veck längs ena kanten och sedan förskjuta vecket till mattans andra kant eller att ta tag i ena kanten och dra hela mattan. I det första fallet krävs betydligt mindre kraft. Finns det å andra sidan många veck på mattan i olika riktningar kan det vara svårt att förskjuta ett visst veck. Även kristallerna blir svårare att deformera om antalet dislokationer ökas: *dislokationshårdnande*. Det är detta som gör att en smed måste mjukglödga arbetsstycket efter ett antal slag då det skapats så många dislokationer att materialet blivit hårt.

I högupplösande elektronmikroskop kan man nu se hur dislokationer bildas och förflyttas vid belastning.

I en dislokationsfri kristall av ett sprött material är brottbelastningen lika med den belastning som erfordras för att bilda den första dislokationen.

Ett kristallint material består av många mindre kristallkorn. Bindningar mellan kristallerna kan vara mycket svagare än bindningarna inom kristallen vilket kan ge deformation genom korngränsglidning eller brott genom korngränssprödhet. Betraktar man en brottyta från t.ex. ett gjutgods så finner man att ytan inte är slät. Brottet har fortplantat sig längs gränssytor mellan kristallerna och trots att detta leder till att en större yta har frilagts är den totala bindningsenergin som övervunnits mindre än om brottet gått rakt igenom kristallerna. En komplikation med gränssytor är att där ofta finns ämnen (föroreningar, dopelement, porer) som inte passar in i kristallmönstret. Dessa ämnen kan mycket starkt påverka bindningarna mellan kristallerna såväl mot starkare som mot svagare bindning. I glaser finns inga välordnade atomplan längs vilka man kan förskjuta dislokationer och där finns heller inga korngränser. Glaser är därför som regel hårda och svåra att deformera. Brottytorna hos glaser är som regel helt släta och blanka.

Material som är mycket hårda är tyvärr också mycket spröda d.v.s. de deformeras inte plastiskt utan spricker i stället. Genom att tillverka det hårda materialet i form av tunna trådar kan det tåla ganska kraftig böjning utan att brista. I *kompositmaterial* har man kombinerat ett hårt material i form av fibrer eller korn med ett mjukare (bindemedel, matris) för att utnyttja det hårda materialets styrka utan att sprödheten blir besvärande. Riktade fibrer medger att en konstruktion kan optimeras med avseende på de riktningar i vilka man förväntar sig belastningar. Exempel på kompositmaterial är glasfiberarmerad plast och hårdmetall.

För att klassificera materials hårdhet utan avancerad mätutrustning kan man använda *Mohs hårdhetsskala*. Denna bygger på att ett material med högre hårdhet kan repa ett material med lägre hårdhet, men inte tvärt om.

Nr	Substans
1	talk

- 2 gips eller stensalt
- 3 kalkspat
- 4 flusspat
- 5 apatit
- 6 ortoklas
- 7 kvarts
- 8 topas
- 9 korund
- 10 diamant

1 och 2 kan repas med nageln, 3-5 med kniv, 6-10 repas inte med kniv men repar glas.
Hårdhetsskillnaden mellan 9 och 10 är mycket stor.

Några vanliga material:

Grafit: 0.5-1	Järn: 4-5
Asfalt: 1-2	Glas: 4.5-5.6
Bly: 1.5	Stål: 5-8.
Aluminium: 2-2.9	Krom: 9.0
Koppar, Guld: 2.5-3	Bor: 9.5
Mässing, Marmor: 3-4	Karborundum: 9-10

Utvecklingen av fasta material har gått mot metoder att mer och mer exakt styra framställningen. Inte bara materialets kemiska sammansättning, utan också dess tjocklek och struktur.

Med moderna metoder kan materialhinnor göras några atomskikt tjocka, man kan göra syntetiska beläggningar med diamant på andra material osv. Man arbetar ofta med gaser som får reagera på en upphettad yta, en metod som ligger bakom flera av våra material i lådan. Metoden kallas

CVD = Chemical Vapor Deposition.

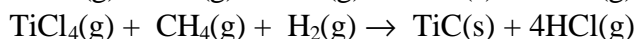
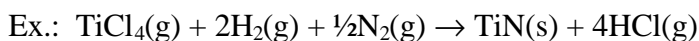
alltså "beläggningar åstadkomna på kemisk väg med hjälp av förgasade ämnen".

Oftast sker denna beläggning vid temperaturer under både det belagda ämnets och substratets (målytans) smältpunkt. Reaktionen sker i gasfasen och det belagda ämnet avsättes i fast fas på substratet.

Målet är antingen en ren syntes, som t ex när man gör galliumarsenid för lysdioder och lasrar eller i de fall man vill ändra på substratets mekaniska, kemiska, optiska eller elektriska egenskaper.

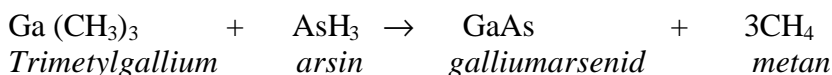
Några exempel ur de material som följer med lådan.

Hårdmetallskär kan beläggas vid c:a 1000°C med :TiN,TiC.SiN eller SiC för att få ökad ythårdhet, lägre friktion och ökad motståndskraft mot oxidation.



De keramer som återfinns bland materialen är just skär, och har beläggningar gjorda med CVD.

Lysdiodernas material kan göras med motsvarande metod. Man använder metall-organiska föreningar. Tex för galliumarsenid:



Vätgas bubblas genom vätskorna och bär med sig dem i gasform till en kammare där de får reagera på en upphettad yta.

Den skiva av *glas i A4-format* som medföljer materialet har på ena sidan en mycket tunn - osynlig - beläggning av tennoxid. Tennoxiden är dessutom dopad. Små mängder av oxidjonerna är ersatta av fluoridjoner. Ytskiktet ska förhindra att IR-strålning (värmestrålning) kan passera inifrån ett hus till utsidan, och alltså minska värmeförluster genom glaset. Givetvis åstadkommer man den tunna oxidhinnan med CVD.

Även råämnet till *optisk fiber* - där en inre kärna ska ha högre brytningsindex än den yttre delen - görs med CVD.

CVD har utvecklats ur en typ av reaktioner som introducerades på 1930- talet under beteckningen van Arkelreaktioner, där man kunde framställa mycket rena metaller genom att reducera metallklorider med vätgas vid temperaturer över metallkloridens kokpunkt.

För att göra riktigt sofistikerade material har man ett slags ”atomkanoner” där man i princip kan öppna och stänga spjäll och under mycket korta tider skicka önskat atomslag mot en yta som befinner sig i högvakum - molekylstråle epitaxi (molecular beam epitaxy). Det är så man åstadkommer skikt av några atomlayers tjocklek.