



HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

530117 MATERIALFYSIK VT 2010

5. Kinetik

5.5 Korrosion i keramer

[Mitchell 3.2.2.1]





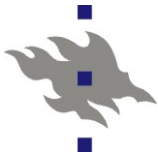
Korrosion av keramer och glas

- Keramer kan korroderas av vätskor som fungerar som lösningsmedel för materialet
- Reaktionsprodukten är i allmänhet mindre löslig än själva keramen, så den har en tendens att bilda ett ytlager på keramen istället för att fara tillbaka in i vätskan.
- Sådan korrosion kallas **indirekt upplösning** ("dissolution"), **inkongruent upplösning** el. **heterogen upplösning**
- Ifall keramen löses in direkt i vätskan kallar processen motsvarande **direkt upplösning**, **kongruent upplösning** el. **homogen upplösning**



Korrosion av keramer: smält metall

- Typen av upplösning beror starkt på en hurdan vätska omger keramen: smält keram, smält metall eller vattenlösning
- Vi betraktar nu två av dessa fall: attack av en smält metall och attack av en vattenlösning
- Då en metalloxid-keram attackeras av en metall, sker det antagligen helt enkelt utbyte av metalljoner i keramen med metaller i omgivningen

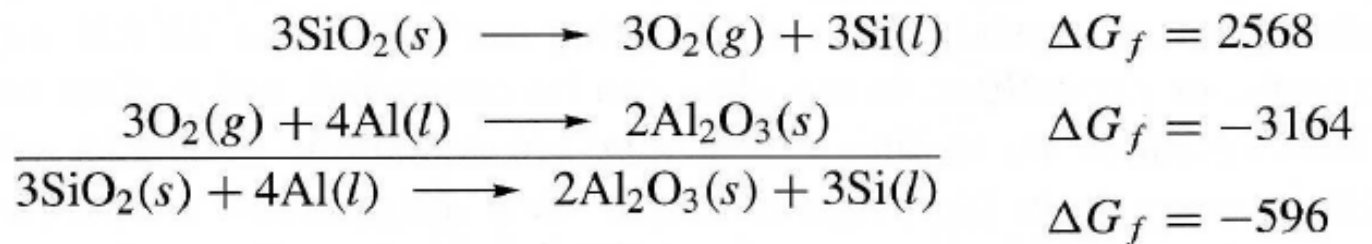


Korrosion av SiO₂ av smält Al

- T.ex. kiseldioxid kan korroderas av smält Al med följande reaktion:



- Energetiken i denna reaktion ges av summan av två reaktioner (enheter är kJ/mol):

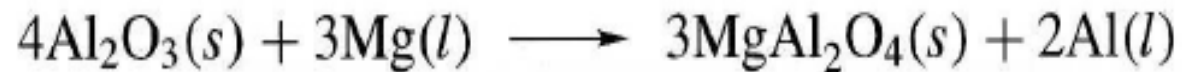


- Kontentan är alltså att det bildas aluminiumoxid (alumina) på ytan av silikan, medan kisel löser sig in i Al-vätskan



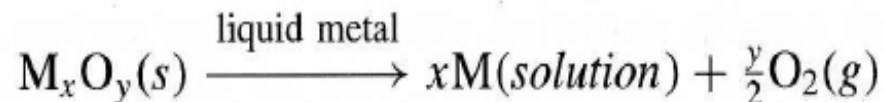
Korrosion av Al_2O_3

- Ett annat alternativ är att en keram korroderas av en smält metall så att det bildas en förening mellan keramens grundämnen och metallen. T.ex. alumina kan korroderas genom att forma spinel



där också två Al-atomer far i smält fas samtidigt som spinel-lagret formas

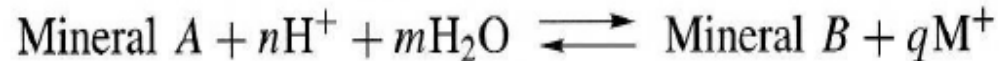
- Det är också möjligt att en smält metall kan fullständigt reducera en keram så att all metall far i vätskefas (så den smultna metallen blir en legering) och syre frigörs helt:





Korrosion av keramer: vattenlösning

- Keramer kan lösa sig i vatten genom diffusion av en löslig metallkomponent M^+ i keramen till vatten, med en reaktion av typen



där alltså en mineral A omvandlas till en annan mineral B via reaktionen

- Reaktionskonstanten för en dylik reaktion är (jfr. 5.1 allmänt om kinetik)

$$k = \frac{[H^+]^n [H_2O]^m}{[M^+]^q}$$

där man antar att själva mineralerna A och B är lika reaktiva

- Man ser att konstanten är starkt beroende av pH-värdet ($[H^+]$) av reaktionen:

- Låg pH (syra) \Rightarrow hög $[H^+]$ \Rightarrow hög k , stark framåtreaktion \Rightarrow hög korrosion

- Dylika reaktioner är speciellt viktiga för byggnadsmaterial, som ju utsatts för vatten i olika former år ut och år in.



HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

530117 MATERIALFYSIK VT 2010

5. Kinetik

5.6 Kinetik i polymerer

[Mitchell 3.2.2.1]





5.6. Kinetik i polymerer

- Kinetik i polymerer är på en del sätt liknande som den för övriga typer av material
- T.ex. nukleation och tillväxt är helt liknande som det som behandlades tidigare
 - T.ex. kristallisation av en polymer kan ske med en nukleationsprocess
- Korrosion av polymerer kallas i allmänhet inte korrosion utan degradering
- Men först skall vi se lite på tillväxt av polymerer, som har en unik form av kinetik



5.6.1 Polymerers tillväxtkinetik

- Polymerers tillväxtkinetik avviker från den i metaller och keramer i att den inte bara domineras av termodynamik
 - För de tidigare nämnda materialgrupperna såg vi ju att om formationen av en fas är termodynamiskt fördelaktig, formas den nästan säkert med någon relativt snabb tidsskala
- Men polymerers tillväxtkinetik påverkas också starkt av att beståndsdelarna är relativt stora, och därmed kan det uppstå mass- och värmetransportbarriärer som hindrar i praktiken fasen från att växa
 - Givetvis måste en växande fas alltid fortfarande vara termodynamiskt fördelaktig



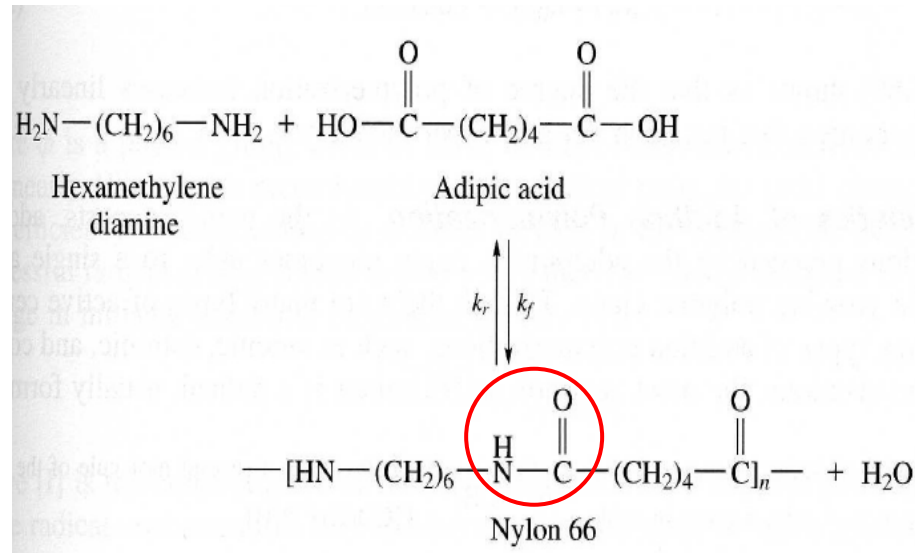
Polymerisationskinetik

- Polymerisationsreaktioner indelas i allmänhet i två huvudgrupper: **stegvisa (kondensations)**-reaktioner samt **radikalkedja (additions)**-reaktioner
- **Kondensationreaktioner** karakteriseras av att två monomerer reagerar med varann eller en monomer med en polymer så att två funktionella grupper reagerar med varandra, och en liten molekyl försvinner i processen
 - T.ex. proteinsyntes där två aminosyror reagerar med varandra och frigör en vattenmolekyl är av denna typ
- **Additionsreaktioner** leder inte till frigörelse av en molekyl. Istället krävs det ett aktivt centrum som en fri radikal eller en jon för att reaktionen skulle ske



Kondensationsreaktioner

- Som ett exempel betraktar vi följande reaktion:



- Här formas alltså polyamid (nylon66) ur hexametylen-diamid och adipin-syra genom att en amidlänk (HN-CO) bildas. I processen frigörs en vattenmolekyl, så detta är en kondensationsprocess



Reaktionstakten för kondensationsreaktioner

- Reaktionstakten för en dylik reaktion kan fås genom att betrakta formationen av en produkt, eller förlorandet av en reaktant. Om man ser på hur adipin-syra försvinner, får man reaktionstakten ur

$$\frac{-d[\text{COOH}]}{dt} = k[\text{COOH}][\text{NH}]$$

- Ifall man startar med lika mycket diamin och syra, gäller så länge reaktionen fortgår att $[\text{COOH}] = [\text{NH}] = c$, och man kan skriva ekvationen i formen

$$\frac{-dc}{dt} = kc^2$$



Reaktionstakten för kondensationsreaktioner

- Detta är ju en första ordningens differentialekvation som lätt kan lösas genom att flytta över c och t -delarna på varsin sida och integrera. Då fås

$$\frac{1}{c} = kt + \text{constant}$$

- En behändig parameter för att följa med hur reaktionen avancerar är hur mycket av de funktionella grupperna reagerat vid en given tid. Detta kallas reaktionens framskridningsgrad (sv?, "extent of reaction") p och ges av

$$p = \frac{c_0 - c}{c_0}$$

där c_0 är den ursprungliga koncentrationen



Reaktionstakten för kondensationsreaktioner

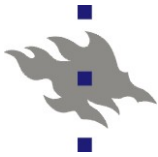
- Uttryckt med p får man taktekvationen som

$$c_0kt = \frac{1}{1-p} + \text{constant}$$

- p börjar alltså från 0 och fortskrider mot 1 då reaktionen framskrider
- Storheten $1/(1-p)$ är känd som **nummer-medeltals-graden av polymerisation** \bar{x}_n och anger alltså hur mycket det finns av fria monomerer dividerat med totala antalet molekyler, både i monomer och polymerform:

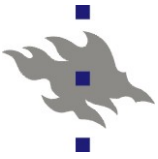
$$\bar{x}_n = c_0kt + \text{constant}$$

- Den börjar från 1 (motsvarar $p=0$) och fortskrider mot oändligt



Kinetik för additionsreaktioner

- Med additionsreaktioner avses formation av polymerer så att många monomerer "adderas upp" till aktiva centra i en växande polymerkedja
 - De aktiva centrena kan vara av många olika typer: anjoner, katjoner, avvikande koordination, mm.
 - Men det vanligaste fallet är att det är en radikal (molekyldel med osaturerad bindning el. dyl).
- Vi ser nu på fallet med en radikal i lite mer detalj. Sådan additiv polymerisation kallas också ***fri-radikal-polymerisation***
 - Som exempel tar vi polymerisation av vinylklorid, ***vinylpolymerisation***
 - vinyl = $\begin{array}{c} \text{H} & \text{Cl} \\ & \diagdown \quad / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / \quad \diagdown \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$, polyvinylklorid = $n \left[\begin{array}{c} \text{H} & \text{Cl} \\ & \diagdown \quad / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / \quad \diagdown \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right] \longrightarrow \left(\begin{array}{c} \text{H} & \text{Cl} \\ | & | \\ \text{---C} & \text{---C---} \\ | & | \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right)_n$



Reaktionsdelarna

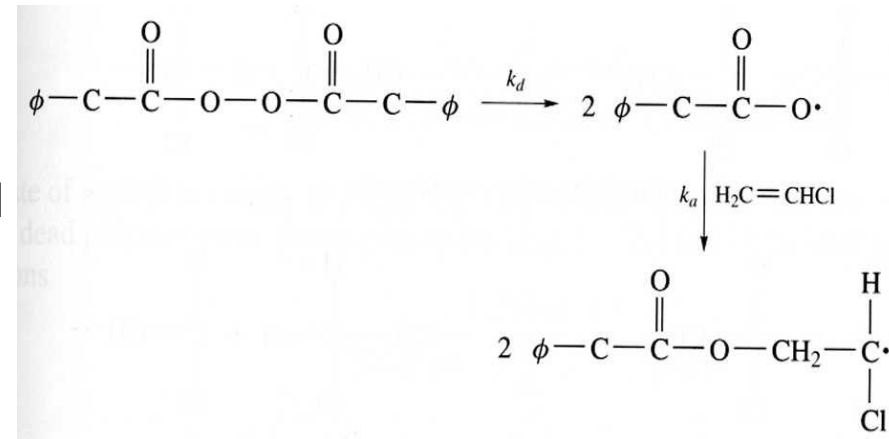
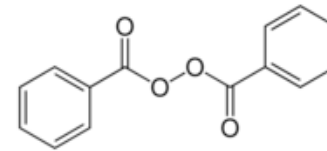
- Kinetiken av radikalpolymerisation består av tre delar: ***initiering***, ***fortplantning*** ("propagation") och ***terminering***.
- **Initiering** avser skedet då en fri radikal bildas
 - Detta kan ske via t.ex. ultraviolettt bestrålning, elektrokemiskt, via oxidations-reduktions-reaktioner, eller med ett "tändämne" som överför sin radikal till en monomer för att inleda polymerisation



Initiering

- T.ex. kan benzoyl-peroxid överföra sin radikal till en monomer på följande sätt:
 - ϕ avser en fenolgrupp (\approx bensen)
- Här dissocieras alltså benzoyl-peroxiden i 2 delar, och reagerar med två vinylmonomerer $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$ för att forma en monomer med en osaturerad bindning i kolbundet till halva benzoylperoxiden
 - Denna kallas **initierad vinyl-klorid monomer**

Benzoyl-peroxid





Initiering

- Initieringens takt ges av

$$\frac{d[M\bullet]}{dt} = 2fk_d[I]$$

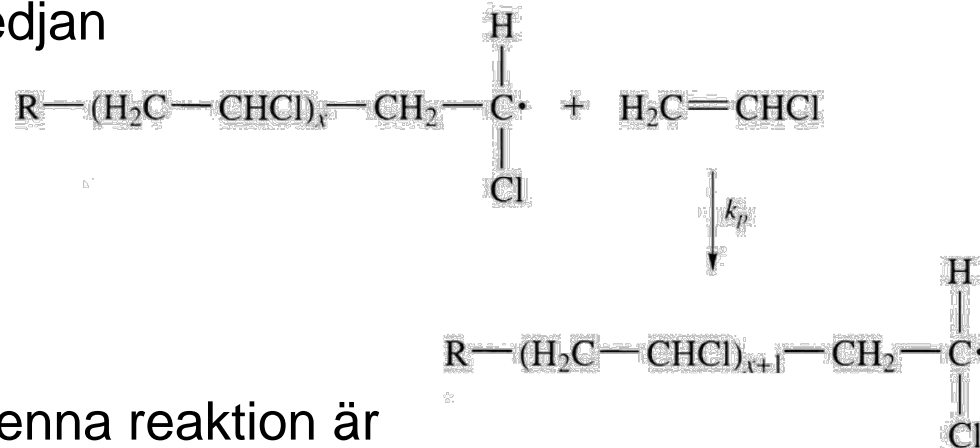
där $[M\bullet]$ är koncentrationen av initierade vinyllorider, f andelen av radikaler som formas i dissociationen som leder till radikaldelar i monomeren, k_d raten för dissociation av benzoylen, och $[I]$ koncentrationen av initiatorsn benzoylperoxid

- f är typiskt 60-100%, alltså mycket hög



Fortplantning

- I fortplantningskedet formas högre ordningens polymer så att radikalen växelverkar med vinylmolekyler så att de adderas till kedjan, och samtidigt fortplantas radikalen till den nya ändan av kedjan



- Takten för denna reaktion är

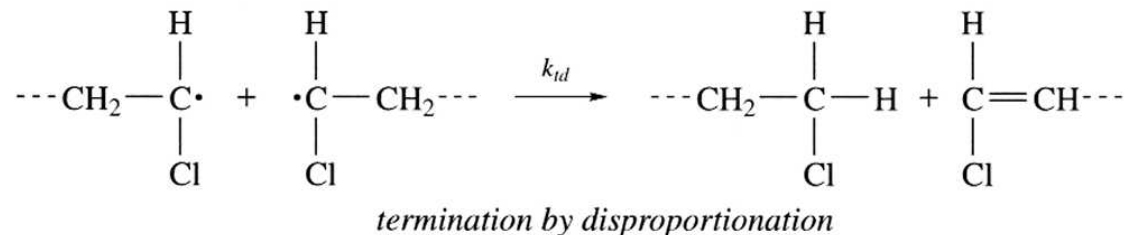
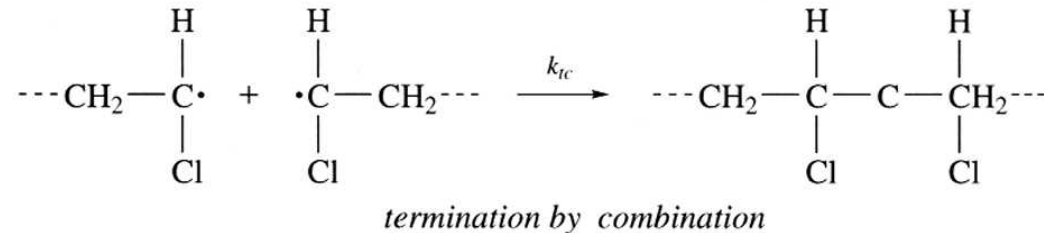
$$\frac{-d[\text{M}]}{dt} = k_p[\text{M}][\text{M}\cdot]$$

där $[\text{M}]$ är den momentana koncentrationen av monomerer, och $[\text{M}\cdot]$ är koncentrationen av polymerer med radikalen



Terminering

- Fortplantningen sker ända tills alla monomerer använts ($[M] = 0$) eller tills någondera av två termineringsreaktioner sker:



- Den övre: två kedjor med en radikal kombineras med varann
- Den nedre: ena kedjan tar över en väte från den andra, som i sin tur bildar en dubbelbindning som inte är en radikal



Termineringstakten

- Takten för båda termineringsreaktionerna är uppenbart proportionell mot kvadraten på koncentrationen av radikaler, så deras sammansatta takt kan beskrivas med en taktkonstant som

$$\frac{-d[M\bullet]}{dt} = 2k_t[M\bullet]^2$$

- I dynamisk jämvikt ("steady state") är takten för initiering och terminering samma, och man kan lösa de två ekvationerna

$$\frac{d[M\bullet]}{dt} = 2fk_d[I] \quad \frac{-d[M\bullet]}{dt} = 2k_t[M\bullet]^2$$

till att få

$$[M\bullet] = \left(\frac{fk_d[I]}{k_t} \right)^{1/2}$$



Totala reaktionstakten för additionspolymerisation

- Genom att sätta in detta resultat i ekvationen för fortplantningstakten får man den totala taktekvationen för additionspolymerisation (notera det uppenbara tryckfelet):

$$\frac{-[M]}{dt} = k_p \left(\frac{fk_d[I]}{k_t} \right)^{1/2} [M]$$

- Jämförelse av detta med formen för kondensationsreaktioner

$$\frac{-dc}{dt} = kc^2$$

visar att de är radikalt olika: den ena är proportionerlig mot andelen polymer i kvadrat, den andra mot andelen polymer direkt samt kvadratroten av initiator-koncentrationen

- Alltså är kinetiken av de två typerna av tillväxt mycket olika

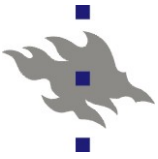


Jämförelse av kinetiken

- I additionskinetiken kan man tänka sig att efter att en polymer börjat växa, växer den snabbt till en lång polymer. I kondensationskinetiken växer små kedjor så småningom till längre genom kombination
- Här är en sammanfattning om skillnaderna:

Table 3.6 Characteristics of Stepwise and Addition Polymerization Reactions

Stepwise Polymerization	Addition Polymerization
Any two molecular species present can react	Only growth reaction adds repeating units one at a time to the chain
Monomer disappears early in the reaction	Monomer concentration decreases steadily throughout the reaction
Polymer molecular weight rises steadily throughout the reaction	High polymer is formed immediately, polymer molecular weight changes little throughout the reaction
Long reaction times necessary to obtain high molecular weight	Long reaction times do not affect molecular weight much, but do increase yield



5.6.2 Polymerdegradering

- Med degradering av polymerer avses vilka som helst icke-önskade processer med vilka en polymerkedja modifieras
- Degradation av polymerer kallas i allmänhet inte [Callister] korrosion för att de grundläggande mekanismerna är olika:
 - Korrosion av metaller är i grunden elektrokemisk, medan polymerdegradering är ofta delvis fysikalisk till sitt ursprung
 - Polymerer kan degraderas på många olika sätt
- Degradation kan ske av 3 olika huvudorsaker:
 - 1. Omgivningen ("environmental")
 - 2. Inducerat av kemikalier
 - 3. P.g.a. processering (t.ex. värme)
- Den rent okontrollerade degradationen hör till den första kategorin



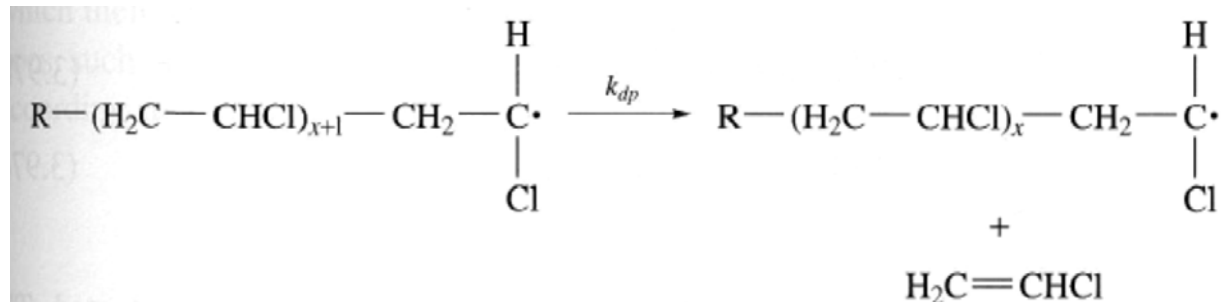
Omgivningsdegradering

- Omgivningsdegraderingen kan vidare indelas i 6 underkategorier:
 - 1. Termisk
 - 2. Oxidativ
 - 3. Strålningsinducerad
 - 4. Kemisk
 - 5. Mekanokemisk
 - 6. Biologisk
- Vi ser nu på mekanismerna i dessa kategorier med en liten smula detalj



Termisk degradering

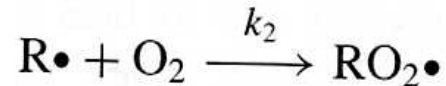
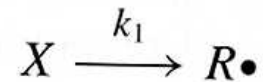
- I termisk degradering depolymeriseras en polymer genom att bindningarna mellan monomererna bryts ned
 - Brytningen av en kemisk bindning mellan monomerer kallas ofta **klyvning** ("scission")
- Detta kan ske i en liknande trestegs-process som additionspolymerisering: initiering, fortplantning och terminering
- Initieringsskedet sker slumpmässigt via termisk aktivering
- Fortplantningsskedet kan se ut t.ex. på följande sätt:



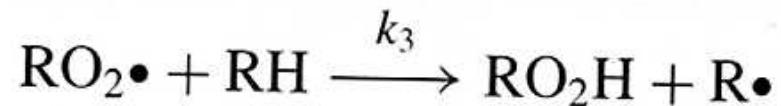


Oxidativ degradering

- Med oxidativ degradering avses degradering i närvaro av syre
- Den initieras med formationen av en fri radikal, som sedan reagerar med syre:



- De oxiderade radikalerna kan reagera med en annan polymerkedja för att forma peroxider:

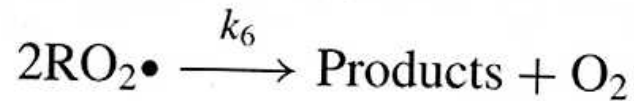
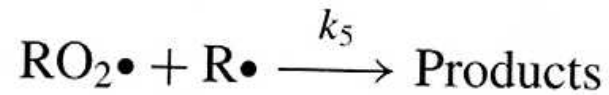
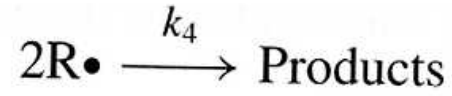


- De två senare stegen är fortplantningsteg, och kan ske i en kedja. Oxideringssteget är mycket snabbt, medan den senare är långsammare



Oxidativ degradering

- Termineringen av oxidativ degradering kan ske på flera olika sätt:



- Dessa steg är också mycket snabba



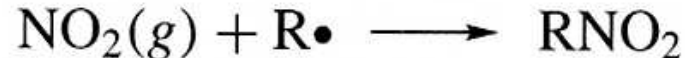
Strålningsinducerad degradering

- Bestrålning av polymerer kan leda både till lågmolekyl-vikt polymerer genom bindningsbrytning, eller till korslänkning (som diskuterats tidigare under kursen)
- Strålningsinducerad degradering kan vidare indelas i två underkategorier
- Fotolys avser degradering av polymerer av UV-ljus ($\lambda = 10^2 - 10^4 \text{ \AA}$)
 - Fotolys kan också vara nyttig, som t.ex. i fotosyntes då den inducerar önskvärda reaktioner
- Radiolys avser degradering av polymerer av fotoner med högre energi (lägre våglängd, $\lambda = 10^{-3} - 10^2 \text{ \AA}$) eller andra energetiska partiklar
- Grundreaktionen i båda är jonisation: en elektron exciteras av strålningen vilket leder till bindningsbrytning eller en kemisk reaktion
 - I polymerer dominerar just elektroniska excitationer (i motsats till t.ex. metaller där strålningsskador mest orsakas av atomära kollisioner)



Kemisk degradering

- Kemisk degradering av polymerer kan ske på ett otal olika sätt
 - Kemisk degradering av syre behandlades ovan som oxidation
- Bara som ett exempel, kan kväveoxid degradera polymerer med reaktionsparet:



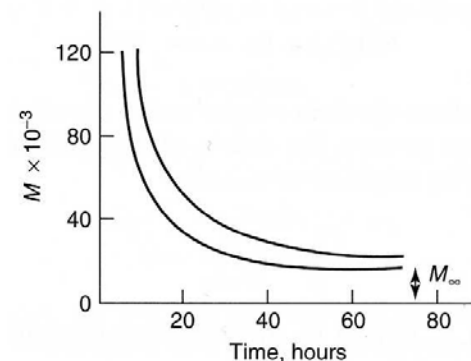
som sedan kan fortsätta processen med att bryta kedjor eller korslänka dem

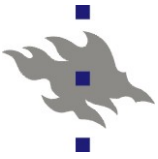


Mekanokemisk degradering

- Mekanokemisk degradering avser att polymerer degraderas av applicerade mekaniska krafter
- Dessa kan orsaka formationen av radikaler, som sedan i sin tur kan orsaka vidare fortplantning av reaktionen
- Typiskt förkortas polymerkedjans längd av mekankemiska processer
- Karakteristiskt är att polymerernas längd förkortas från sitt ursprungsvärde till något slutvärde, som dock är fortfarande en polymer. Tidsberoendet av processen ser då ut som

$$\frac{(\bar{x}_n)_0 - (\bar{x}_n)_t}{(\bar{x}_n)_0 - (\bar{x}_n)_\infty} = 1 - \exp(-kt)$$





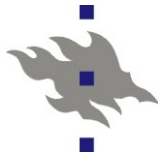
Biologisk degradering

- Biologisk degradering av polymerer kan vara direkt nyttig
- Man har tillverkat speciella polymerer som degraderas i de biologiska vätskorna i människan med någon lämplig tidskonstant, så att de den kan användas vid överföring av mediciner!
- Syntetiska plaster som biodegraderas kan användas som miljövänliga förpackningar!
 - Förutsatt att slutprodukterna också är miljövänliga...
- Mekanismerna är komplicerade och går inte in på här



Svällning och upplösning

- En annan aspekt av polymerdegradering är att då polymerer sätts i vätskelösning, kan vätskemolekylerna (eller andra molekyler inlösta i vätskan) ofta diffundera in i polymeren
- De tar då utrymme mellan polymermolekylerna och försvagar då långräckviddsväxelverkningsarna mellan olika polymermolekyler
 - Materialet expanderar och försvagas (blir mjukare)
- Svällning kan anses vara en partiell upplösningsprocess. Om den fortsätter ohindrat, leder den till slut till total upplösning av materialet i vätskan (som i så fall fungerar som ett lösningsmedel)
 - En tumregel är att desto mer liknande materialet och vätskan är kemiskt, desto mer sannolikt är upplösning



Exempel på polymerers degraderingsgrad

Table 18.5 Resistance to Degradation by Various Environments for Selected Elastomeric Materials^a

<i>Material</i>	<i>Weather-Sunlight Aging</i>	<i>Oxidation</i>	<i>Ozone Cracking</i>	<i>Alkali Dilute/Concentrated</i>	<i>Acid Dilute/Concentrated</i>	<i>Chlorinated Hydrocarbons, Degreasers</i>	<i>Aliphatic Hydrocarbons, Kerosene, Etc.</i>	<i>Animal, Vegetable Oils</i>
Polyisoprene (natural)	D	B	NR	A/C-B	A/C-B	NR	NR	D-B
Polyisoprene (synthetic)	NR	B	NR	C-B/C-B	C-B/C-B	NR	NR	D-B
Butadiene	D	B	NR	C-B/C-B	C-B/C-B	NR	NR	D-B
Styrene-butadiene	D	C	NR	C-B/C-B	C-B/C-B	NR	NR	D-B
Neoprene	B	A	A	A/A	A/A	D	C	B
Nitrile (high)	D	B	C	B/B	B/B	C-B	A	B
Silicone (polysiloxane)	A	A	A	A/A	B/C	NR	D-C	A

^a A = excellent, B = good, C = fair, D = use with caution, NR = not recommended.