ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS OBJEVU K DIPLOMU ČÍS. 10

Přihlášeno 02. 04. 73 (PO 15-73)

Zveřejněno 29. 08. 75 (Elektrochimica Acta, 20, 1975, 1—6)

Uděleno 24. 03. 77

Vydáno 15. 10. 78

MDT
620.193.013
678.743.41

Autoři objevu: JANSTA JIŘÍ, Ing., a DOUSEK FRANTIŠEK, RNDr., CSc., oba PRAHA

Název objevu: **Elektrochemická koroze polytetrafluorethylenu amalgamy alkalických kovů**

Předmět objevu:

1. Jev spočívající v elektrochemické korozní reakci polytetrafluorethylenu $+CF_2+_n$ s amalgamem alkalického kovu (Me), probíhající v pevné fázi podle rovnice

$$+CF_2+_n + 2n\ MeHg_x = 2n\ MeF + n\ C + 2nx\ Hg\ .$$

2. Zákonitost postupu reakce, uvedené v bodě 1, částicí tvořenou makromolekulami polytetrafluorethylenu, vyjádřená vztahem $\mathbf{L} = \mathbf{K} . \sqrt{\mathbf{t}}$, ve kterém **L** je tloušťka vrstvy reakčního produktu C+2MeF vzniklé na povrchu částice za čas (**t**) a **K** je konstanta.

Objev se týká elektrochemických dějů zjištěných u polytetrafluorethylenu, halogensubstituované polymerní organické látky s isolačními vlastnostmi, při styku s amalgamem některého z alkalických kovů, a dále zákonitosti, kterou se tyto děje řídí.

Polytetrafluorethylen $+CF_2+_n$ je znám jako jeden z chemicky i fyzikálně nejstálejších organických polymerů a současně jako jeden z nejlepších elektrických isolantů (Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Interscience Publ., New York, 1970, sv. 13). Uvádí se, že je chemicky atakován jenom neobvyklými chemikáliemi, jako plynným fluorem za zvýšené teploty a tlaku, roztavenými alkalickými kovy a komplexními roztoky sodíku, např. v kapalném amoniaku, v terciárních aminech, aromatických uhlovodících apod. Jiné příklady chemické nestálosti nebyly až dosud nalezeny. Žádná z dosud známých chemických reakcí nebyla podrobněji studována, zřejmě pro experimentální potíže. Rovněž až dosud nebyl znám žádný případ spontánní elektrochemické korozní reakce polymérní organické látky isolačních vlastností.

Podstatou objevu je zjištění spontánní korozní reakce polytetrafluorethylenu ve styku s amalgamem některého z alkalických kovů, které probíhá elektrochemickým mechanismem v pevné fázi polymeru, rychlostí měřitelnou i za laboratorní teploty podle rovnice

$$+CF_2+_n + 2n\,MeHg_x = n\,C + 2n\,MeF + 2xn\,Hg\,. \quad (1)$$

Polytetrafluorethylen a amalgam alkalického kovu $MeHg_x$ jsou aktivními elektrodovými látkami vytvořeného korozního galvanického článku. Bylo zjištěno, že korozní reakce postupně proniká do hloubky neporézního tělesa z polytetrafluorethylenu až do spotřebování jedné z aktivních složek korozního článku. Na základě elektrochemického mechanismu korozní reakce byla matematicky odvozena zákonitost jejího pronikání do pevné fáze $L = K.\sqrt{t}$, kde **L** (v cm) je tloušťka vrstvy reakčních produktů, vytvořených na povrchu tělesa z polytetrafluorethylenu za čas **t** (v hod.) a konstanta K má význam tloušťky reakčních produktů vytvořené za první hodinu průběhu korozní reakce. Platnost teoreticky odvozené zákonitosti byla potvrzena experimentálně. Poznání mechanismu a zákonitosti jevu umožnilo předpovědět některé později skutečně nalezené fyzikální vlastnosti reakčních produktů.

Na obr. 1 je znázorněna časová závislost spotřebování polytetrafluorethylenu korozní reakcí a na obr. 2 je schematicky znázorněn mechanismus průběhu zmíněné korozní reakce.

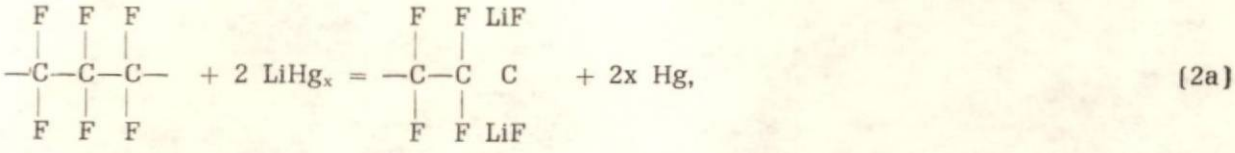
Pokusy byly provedeny s komerční fólií z polytetrafluorethylenu (dále PTFE) a tloušťce 0,05 cm. Její povrch byl před pokusem odmaštěn povařením v roztoku 50 g Na_3PO_4/l a 20 g NaOH/l a opláchnut vodou. Amalgamy alkalických kovů — Li, Na a K — byly připraveny ve vakuu v zatavených zásobních ampulích. Ekvivalentové koncentrace byly zvoleny shodné (1,138 at. %) tak, aby byly všechny amalgamy kapalné při 20 °C (M. T. Kozlovskij, A. I. Zebreva a V. P. Gladyšev, Amalgamy i ich primenenie, Nauka, Alma-Ata 1971). Odstřižek fólie o známé velikosti povrchu byl umístěn ve skleněné ampuli a sušen evakuováním při 10^{-6} Torru za zahřívání na 200 °C po dobu 1 hod. Pak byl při teplotě zvolené v rozmezí 25 — 100 °C zalit amalgamem, ampule za vakua zatavena a umístěna v termostatu. Míchání bylo prováděno jen jednou za 24 hodin překlopením ampule. Na 1 g PTFE bylo použito vždy 60 cm^3 $MeHg_x$ uvedené koncentrace. Podrobný popis techniky práce byl již publikován dříve (J. Jansta, F. P. Dousek a J. Říha, J. Electroanal. Chem., 38, 1972, 445 a 39, 1972, 217; Chemické listy 76, 1973, 427). Po uplynutí zvolené reakční doby **t** byla fólie vyňata z amalgamu, v němž pak byl titračně stanoven úbytek alkalického kovu, který byl na základě dále uvedené reakce (1) přepočten na tloušťku **L'** zreagované vrstvy PTFE. Vedle toho byla tato hodnota stanovena ještě mikroskopickým měřením na příčném řezu fólií, neboť vrstva černých reakčních produktů byla na bílé PTFE fólii dobře odlišitelná. Byly provedeny také slepé pokusy bez PTFE fólie za jinak úplně stejných podmínek, které prokázaly, že žádný z amalgamů alkalických kovů nereaguje se sklem za podmínek pokusů.

Jakmile se amalgam dostal do kontaktu s PTFE, začal povrch fólie rovnoměrně černat. Rychlost černání výrazně klesala v řadě LiNa-K již na první pohled. Tvořící se černá vrstva měla matný povrch, byla zcela kompaktní, bez pórů a pevně lpěla na PTFE podkladě. Silnější vrstvy reakčních produktů prokazovaly při pokusu o vryp nebo při poklepu vlastnosti, připomínající keramické materiály. Váha fólie se v průběhu reakce zvyšovala o váhu alkalického kovu, o který se právě ochudil amalgam. Objem reakčních produktů byl větší než původní objem PTFE, který vstoupil do reakce (například při reakci s $LiHg_x$ 1,22 krát). Analýzou vzniklého černého produktu bylo zjištěno, že v podstatě proběhla sumární reakce

Vedle této reakce byla zjištěna ještě boční reakce, jejímž produktem byla sloučenina C_yMe. Podstata této reakce nebyla úplně objasněna. Reakce však zvyšuje spotřebu alkalického kovu z amalgamu o 10 — 12 % teoretické spotřeby na reakci (1). Množství alkalického kovu, spotřebované touto boční reakcí, bylo možno od celkové spotřeby odečítat, protože produkt C_yMe, obsažený v reakčních produktech na fólii vyňaté z amalgamu, se snadno hydrolyzuje za vzniku MeOH, který pak byl stanoven titračně.

Na obr. 1 je časová závislost pronikání reakce (1) do hloubky PTFE při různých teplotách a koncentracích amalgamu. Na ose X je část **t** v hodinách, na ose Y tloušťka **L'** povrchové vrstvy zreagovaného polymeru v mikrometrech. Křivka **1** přísluší teplotě 25 °C, **2** a **3** 50 °C a křivka **4** 100 °C. Křivky **1**, **2** a **4** byly získány při koncentraci 1,138 at. % Li, křivka **3** při poloviční koncentraci (černé body).

Bylo pozoruhodné, že reakce (1) pronikla s postupujícím časem do hloubky PTFE, ačkoliv v černé vrstvě reakčních produktů nebyla nalezena žádná rtuť, která by snad pronikla nějakými póry do vrstvy reakčních produktů. Pronikání amalgamu alkalického kovu k PTFE přes vrstvu reakčních produktů o tloušťce řádově desetin nm, nepropustakce (1) by se tedy musela zastavit, jakmile by se mezi povrchem PTFE a okolním amalgamem vytvořil film reakčních produktů o tloušťce řádově desetin nm, nepropustný pro amalgam. Postup reakce (1) mohl být vysvětlen jenom elektrochemickým mechanismem, který je zřejmý z následující soustavy rovnic, vypracované pro $LiHg_x$. Nejprve proběhne povrchová chemická reakce

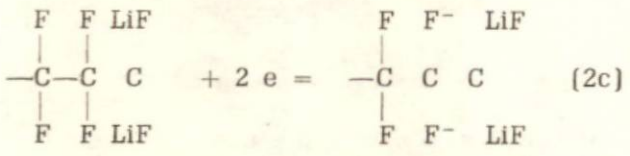


(2a)

která oddělí amalgam od PTFE a která iniciuje další, nyní už elektrochemický rozklad PTFE. Chemická reakce (2a) vytvořila film reakčních produktů C+2LiF, který mechanicky oddělil oba reaktanty, má však charakter pevného elektrolytu schopného vést ionty, avšak současně i charakter vodiče s elektronovou vodivostí. Proto se od tohoto okamžiku může Li-amalgam chovat jako anoda galvanického článku a poskytovat elektrony a Li^+ ionty:

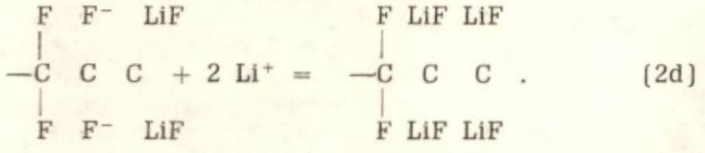
$$2\ LiHg_x = 2\ Li^+ + 2\ e + 2x\ Hg\ . \qquad (2b)$$

PTFE jako katodický depolarisátor pak tyto elektrony přijímá:



(2c)

stejně jako ionty Li^+:



(2d)

Elektrony poskytované reakcí (2b) jsou vedeny v kroku (2c) k následující prostorově nejbližší skupině polymeru CF_2 uhlíkem, který se uvolnil před tím při reakci (2a). Tento uhlík representuje tedy katodu galvanického článku, ale zároveň také vytváří elektronově vodivý skelet, kterým je obvod galvanického článku uzavřen. Takové elektronové uzavření obvodu, které nelze přerušit, je typické pro elektrochemické korozní pochody (lokální korozní články na kovových površích). Vybíjení takového korozního článku proto pokračuje až do spotřebování jedné z jeho aktivních komponent. Mechanismus průběhu popsané korozní reakce je ještě shrnut do schématu na obr. 2, na kterém **L** označuje tloušťku vrstvy reakčních produktů C+2MeF na PTFE podkladě. Iontový proud mezi amalgamovou anodou a C—PTFE katodou musí být přenášen výlučně kationty Me^+ pevnou fází (pevným elektrolytem), která se tvoří mezi oběma elektrodami ve stále sílící vrstvě. Kdyby totiž byl iontový proud veden také anionty F^-, musela by se na stykové ploše amalgamu s vrstvou reakčních produktů vytvořit bílá vrstva MeF, kterou by bylo na černém podkladě snadné pozorovat. Taková vrstva, i když by eventuálně nemusela bránit průchodu iontového proudu, by ovšem určitě přerušila elektronový obvod korozního článku a reakce (1) by v důsledku nemožnosti kroku (2c) nemohla pokračovat.

Důkazem platnosti elektrochemického

mechanismu reakce (1) je tedy především sama skutečnost, že reakce v pevné fázi vůbec probíhá, i když amalgam a PTFE jsou od sebe odděleny vrstvou reakčních produktů, která je pro amalgam prokazatelně nepropustná. Z $MeHg_x$ v místě kontaktu s C+2MeF nemůže vystoupit volný atom Me jinak, než že by mu byla dodána energie, ztracená dříve při amalgamaci (v elektrochemickém ekvivalentu asi 1 V). Alkalický kov však snadno vystupuje z amalgamu ve formě Me^+ iontu, jestliže mohl před tím odevzdat elektron při elektrochemickém ději (2b).

Na příčném řezu fólií PTFE, která byla pokryta vrstvou reakčních produktů, bylo patrné ostré ohraničení černé vrstvy bez náznaku postupného přechodu do nezreagovaného PTFE. Bylo zjištěno, že černá vrstva měla stejnou tloušťku po celém povrchu fólie a že byla zcela homogenní i při zvětšení 15 000 krát. Reakcí (1) vzniká tedy zřejmě homogenní směs C+2MeF, vysoce dispergovaná. Její struktura je zřejmě ve vztahu k původní stavbě molekul polymeru. Rychlost pronikání reakce do hloubky je řízena velmi dobře definovaným faktorem tak, že ve všech místech velké plochy dosahuje reakce v daném čase velmi přesně stejné hloubky. Protože studované systémy vytvářejí korozní články $MeHg_x$(C+2MeF)C-PTFE, je zřejmě oním dominujícím faktorem odpor $R = R_e + R_i$. Proud protékající galvanickým článkem je totiž dán výrazem

$$I = E/(R_e + R_i), \qquad (3)$$

kde E je napětí článku při vybíjení proudem I, R_e je vnější a R_i vnitřní odpor článku. V našem případě R_e může být připsáno uhlíkovému skeletu v reakčních produktech reakce (1) jako elektronovému vodiči a R_i iontovému vodiči, kterým je směs C+2MeF. Je známo, že

$$R = \rho . L/q, \qquad (4)$$

kde ρ je specifický odpor ($\rho = \rho_e + \rho_i$), q je plocha povrchu fólie, PTFE na které probíhá korozní reakce (1) a **L** je tloušťka reakcí vzniklé pevné fáze C+2MeF. Za daných podmínek pokusu bylo ρ/q konstantní, takže

$$R = k_1 . L. \qquad (5)$$

S použitím Ohmova zákona (3) a rovnice (5) se tedy získá vztah

$$I = E . q/\rho . 1/L = k_2/L. \qquad (6)$$

Důvody, pro které bylo možné zahrnout napětí E do konstanty k_2 byly již uveřejněny (F. P. Dousek a J. Jansta, Elektrochimica Acta 20, 1975, 1). Rychlost sledované reakce, daná časovým přírůstkem tloušťky vrstvy reakčních produktů dL/dt je úměrná proudu I a tedy nepřímo úměrná tloušťce L:

$$dL/dt = k_3/L. \qquad (7)$$

Integrací tohoto vztahu ve tvaru

$$\int_0^L L . dL = k_3 \int_0^t dt \qquad (8)$$

se dostane

$$L = K . t^{1/2}, \qquad (9)$$

kde L je tloušťka pevné fáze C+2MeF a K je konstanta, mající význam tloušťky L vzniklé za první hodinu průběhu reakce. Faradayův zákon je možno používat ve tvaru

$$I = (n.s.q.F/M.t).L', \qquad (10)$$

kde n je počet elektronů v reakci (2c), s je specifická váha PTFE, M součet atomových vah ve skupině CF_2, F = 26,8 Ah, t čas v hodinách a L' tloušťka zreagované vrstvy PTFE. Položí-li se

$$L/L' = a, \qquad (11)$$

pak s použitím vztahů (6), (10) a (11) vyplyne kvantitativní výraz pro interpretaci konstanty K v rovnici (9):

$$K = \sqrt{E.M.a/\rho.n.s.F}, \quad [cm.hod^{-1/2}] \qquad (12)$$

Faktor a z rovnice (11) byl stanoven změřením tloušťky původní fólie PTFE a téže fólie zcela proreagované na C+2LiF a jeho hodnota byla a = 1,22.

Rovnice (9) byla, jak plyne z předchozího, odvozena za předpokladu, že mechanismus reakce (1) je elektrochemicky a pro rychlost reakce je rozhodující odpor narůtající vrstvy reakčních produktů. Platnost rovnice (9) byla experimentálně prokázána a výsledky měření jsou shrnuty v tabulce. Protože hodnoty L' byly experimentálně přesněji přístupné, byla rovnice (9) verifikována ve tvaru

$$L' = (K/a) . \sqrt{t}. \qquad (13)$$

V tabulce jsou uvedeny hodnoty K/a při třech různých teplotách a pro různé časy **t.** V mezích experimentálních chyb je možno tyto hodnoty považovat za konstantní v rozmezí 25 až 100 °C, čímž je platnost vztahu (13) a tím i (9) potvrzena.

Dalším důkazem toho, že vliv odporu R je dominantním faktorem pro rychlost reakce a tedy toho, že mechanismus koroze PTFE je elektrochemický, je skutečnost, že hodnota K/a se výrazněji neměnila při snížení výchozí koncentrace amalgamu z 1,138 at. % na polovinu, jak je patrno z tabulky a obr. 1 (**2, 3**). Dokonce i když byl pokus veden

tak, že koncentrace amalgamu klesla až na 16 % výchozí hodnoty, zůstala hodnota K/a konstantní. Taková změna koncentrace by se mohla z hlediska chemické reakční kinetiky považovat za značnou. Z hlediska elektrochemického však nemůže taková změna koncentrace aktivní látky způsobit snížení potenciálu a tím i pokles napětí otevřeného galvanického článku o více než několik desítek mV, což činí například u systému $LiHg_x$/C-PTFE jen asi 3 setiny předpokládaného napětí, které podle výpočtů z volné energie tvorby PTFE (ΔG_f = —174,22 kcal/mol) pro koncentraci Li = 1,138 at. % při 25 °C je E = 3,245 V. Ze stejného důvodu se neprojevilo nepříznivě ani míchání, které z hlediska chemické reakční kinetiky by bylo možné označit za zcela nedostatečné.

Z tabulky je dále vidět, že rychlost postupu korozní reakce např. při 100 °C je v případě $NaHg_x$ asi dvacetkrát menší a u KHg_x dokonce stokrát menší než u $LiHg_x$. To ukazuje, že podstatně větší ionty Na^+ a K^+ se pohybovaly směsí C+2NaF resp. C+2KF mnohem pomaleji než Li^+ směsí C+2LiF. I tento fakt svědčí o tom, že limitujícím faktorem koroze PTFE je elektrický iontový odpor reakčních produktů a že mechanismus reakce je elektrochemický.

Odvozený vztah (9) je formálně shodný s tzv. parabolickým zákonem, odvozeným Wagnerem (Z. phys. Chem.-B, 21, 1933, 25 a 32, 1936, 447) pro povrchovou oxidaci kovů v prostředí suchých plynů za zvýšených teplot (například Cu v kyslíku při 300 °C). Korozní reakce kovů za těchto podmínek byla rovněž interpretována elektrochemickým mechanismem. V této analogii je možné spatřovat další podporu představy elektrochemické koroze PTFE.

Prokázaný elektrochemický mechanismus koroze polytetrafluorehtylenu účinkem amalgamů alkalických kovů vyúsťuje do představy, že reakce postupuje do hloubky PTFE kolmo k jeho povrchu, řízena odporem vznikající vrstvy reakčních produktů, krok za krokem od jedné skupiny —CF_2— k další skupině prostorově nejbližší. Přitom se atomy původního polymeru jen o něco posouvají z původních poloh za tvorby homogenní směsi reakčních produktů C+2MeF, která musí být tedy dispergována na molekulární úrovni. Vzhledem ke vzájemnému prostoupení obou složek směsi je nutno očekávat, že ani uhlík, ani fluorid alkalického kovu nemohou být výrazně krystalicky organisovány. Rentgenová strukturní analýza skutečně prokázala, že uhlík je ve směsi v amorfním stavu a MeF vykázal křivky s širokými difuzními píky malé intensity v místech, kde analogický preparát MeF krystalovaný z vody má píky velmi intensivní a úzké, charakterizující dokonalé krystalové mřížky. Mimořádně jemné rozptýlení MeF ves měsi reakčních produktů se prokázalo také podstatně rychlejším rozpouštěním soli ve vodě, v porovnání s rychlostí rozpouštění co nejjemněji rozetřených krystalických preparátů téže soli. Ukázalo se také, že uhlík ve směsi C+2MeF netvoří soudržný skelet, z jehož pórů by jinak bylo velmi obtížné vyloužit sůl rozpouštědlem. Adsorbční isoterma argonu na uhlíku isolovaném z reakčních produktů korozní reakce ukázala nepřítomnost pórů o poloměrech, ve kterých je možná kapilární kondensace a přesto výpočet nominálního specifického povrchu z isotermy poskytl hodnotu přes 4000 m^2/g. Posledně zmíněné fyzikální parametry reakčních produktů je možno považovat za další argumenty platnosti popsaného průběhu korozní reakce mezi PTFE a amalgamy alkalických kovů.

Při reakci čistých alkalických kovů by byly ještě příznivější podmínky pro jejich elektrochemickou reakci s PTFE, protože jejich potenciály jsou asi o 1 V negativnější než potenciály amalgamů a tedy napětí korozních článků by byla o 1 V vyšší. Skutečnost, že tato reakce nebyla za laboratorní teploty pozorována, je možno vysvětlit nesnadností připravit a uvést do dokonalého kontaktu naprosto čisté povrchy obou pevných fází a hlavně tento kontakt v průběhu reakce udržovat. Avšak skutečnost, že např. roztavená Li reaguje s čistým povrchem PTFE za vzniku produktů velmi podobných těm, které se najdou při reakci PTFE s amalgamem alkalického kovu ukazuje, že mechanismus (2) má obecnější platnost.

Zjištění jevu elektrochemické korozní reakce polytetrafluorethylenu amalgamy alkalických kovů otevírá nové vědecké aspekty ve fyzikální chemii (elektrochemie, koroze, sorbce), ve fyzice pevných látek a v makromolekulární chemii. Poprvé byla ukázána možnost elektrochemické redukce halogensubstituovaného organického polymeru v pevné fázi, což může najít aplikaci například v galvanických zdrojích proudu. V oblasti koroze až dosud nebyl znám žádný případ elektrochemického mechanismu u polymerní látky. Poznatků může být využito při exaktním provádění povrchových úprav látek s halogensubstituovaným uhlíkovým řetězcem a při aplikaci těchto organických konstrukčních materiálů. V oblasti sorbce je významná zcela mimořádná dispergovanost uhlíku v produktech korozní reakce polymeru. Uhlík podobných vlastností nelze připravit jiným způsobem. Může sehrát významnou roli při výzkumu a aplikaci sorbentů.

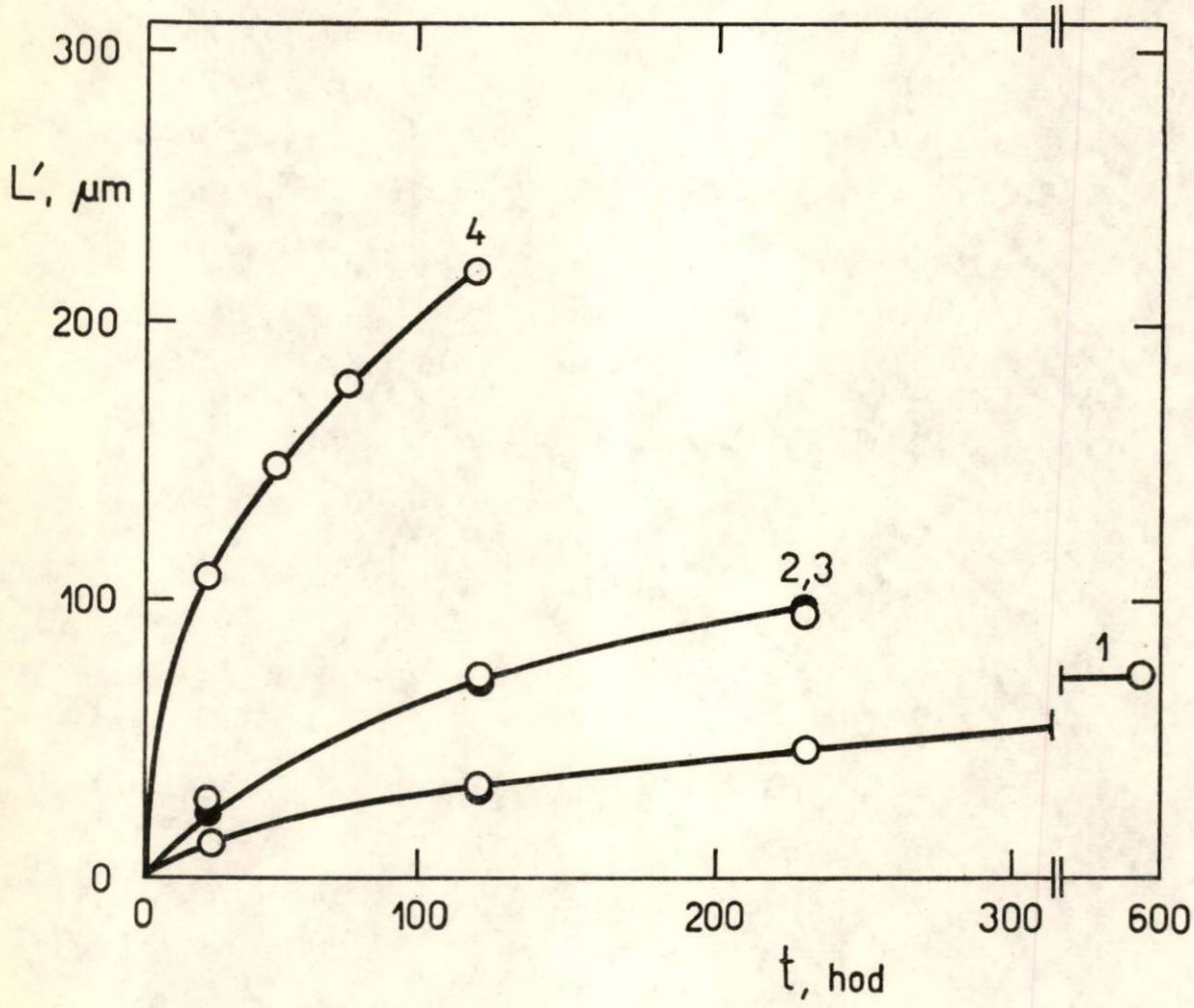
Pochody pozorované v organickém polymeru jsou cenným přínosem k poznání fyzikálních jevů v pevných látkách. Vzniklé produkty, obsahující amorfní iontovou sůl, nejsou v přírodě obvyklé. Jsou rovněž ve zcela mimořádném stavu, pokud jde o intimnost a homogenitu smíšení, dispergovanost a návaznost na stavbu výchozí molekuly polymeru. Nabízí se technické využití iontové i elektronové vodivosti pevných reakčních produktů, možná při konstrukci nových elektronických prvků. Není vyloučeno, že i ně-

které další halogensubstituované organické polymery a kopolymery se budou chovat podobně jako PTFE a že poskytnou reakční produkty zajímavých vlastností nebo nové pohledy na otázky reakcí v pevné fázi.

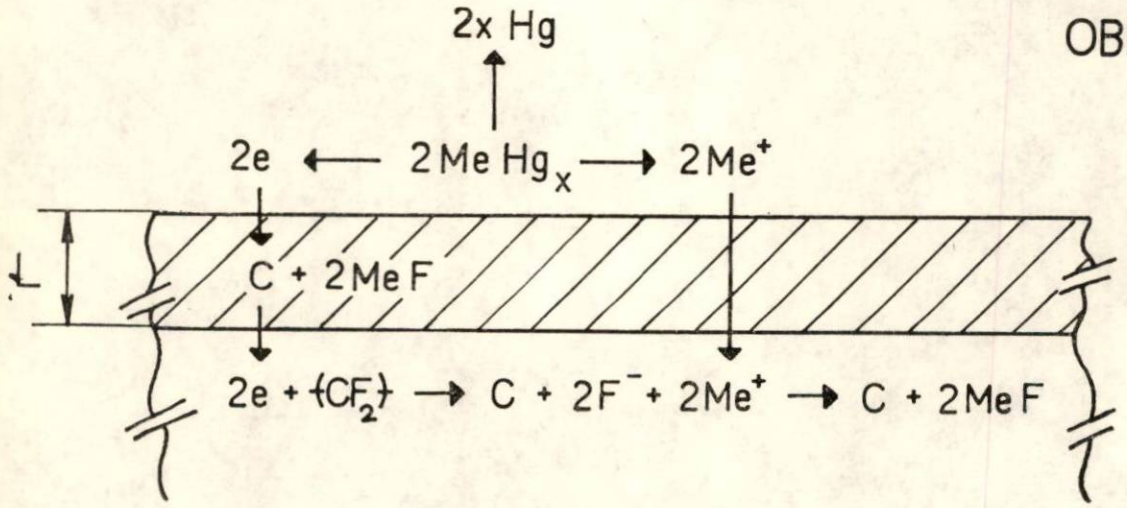
výchozí koncentrace	10^4 K/a			
Me (at. %)	25 °C	50 °C	100 °C	hod.
Li	2,97	6,78	22,2	24
1,138	—	—	21,5	48
	—	—	20,9	72
	2,76	6,55	19,7	120
	2,86	6,20	—	240
	2,80	—	—	600
Li	—	6,64	—	24
0,569	—	6,48	—	120
	—	6,52	—	240
Na	0,16	0,22		
1,138			1,0	240
K	—	—	0,22	
1,138				240

Hodnoty 10^4 K/a[cm.h$^{-1/2}$] jako funkce teploty, koncentrace a času pro reakci PTFE s různými amalgamy alkalických kovů.

Severografia, n. p., provozovna 32, Most


300
L', µm
200
100
0
4
2,3
1
0
100
200
300
600
t, hod

OBR. 1


2x Hg
2e ← 2 Me Hg x → 2Me+
L
C + 2Me F
2e + (CF2) → C + 2F− + 2Me+ → C + 2Me F

OBR. 2