

ОБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Шаповал Г. С., Стерник Б. А., Томилов А. П.

Различные виды деструкции ПВХ, протекающие в условиях его эксплуатации, представляют значительный интерес и являются предметом многочисленных публикаций [1].

Нами установлено, что при катодном восстановлении ПВХ также происходит его разрушение, которое может быть определено как электрохимическая восстановительная деструкция этого полимера.

Электролизу подвергали растворы ПВХ марки С-60 с $M=4,5 \cdot 10^4$ или взвесь ПВХ с $M \sim 5 \cdot 10^6$ в 0,1 М растворе тетрабутиламмонийиодида в ДМФ при потенциалах $\varphi = -1,8 \text{--} -2,0 \text{ В}$ относительно платинового электрода сравнения в герметичной ячейке при тщательном удалении кислорода.

Об изменениях в процессе электролиза судили по окраске раствора и образующейся на катоде полимерной пленки, а также по величине характеристической вязкости, по ИК-спектрам и полярограммам продуктов электролиза.

В процессе электролиза ПВХ независимо от его ММ на поверхности катода образуется нерастворимая пленка полимера, причем цвет ее изменяется от желтого к красному и далее к черному. В ИК-спектре черной пленки отсутствуют полосы поглощения, но линия фона монотонно растет с изменением частоты, что свидетельствует о наличии в пленке дисперсной фазы, рассеивающей ИК-излучение.

В растворе при электролизе также наблюдается хромофорный эффект. При этом характеристическая вязкость $[\eta]$ растворимого полимера снижается от 1,4 до 0,93. В ИК-спектрах продуктов электролиза появляется полоса поглощения сопряженных двойных связей в области 1660 см^{-1} [2], а в области колебаний C—Cl-связи [3] наблюдается сужение и расщепление полосы 603 см^{-1} , что свидетельствует о деструкции ПВХ, а образование нерастворимой пленки на поверхности катода — о его спшивании. На полярограммах катодитов наблюдаются волны восстановления сопряженных двойных связей ($\varphi_{\text{н}} = -2,10 \text{--} 2,15 \text{ В}$) и протонов ($\varphi_{\text{н}} = -1,3 \text{ В}$), что связано с элиминированием HCl.

Более длительный электролиз ПВХ (судя по визуальным наблюдениям и ИК-спектрам) приводит к графитизации полимера.

Таким образом, электрохимическое восстановление ПВХ при комнатной температуре и сравнительно невысоких потенциалах приводит к деструкции этого полимера, протекающей аналогично термическому и термоокислительному дегидрохлорированию ПВХ при температурах $\sim 350^\circ$ [1].

Обнаруженная нами электрохимическая восстановительная деструкция ПВХ может играть существенную роль в процессах катодной поляризации при защите покрытых пленкой ПВХ металлов от коррозии и при протекании блуждающих токов.

Кроме того, исследованный процесс может быть использован для моделирования деструктирующего действия на ПВХ щелочных металлов и других электронодоноров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1972, с. 13, 55.
2. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1957, с. 42.
3. Инфракрасные спектры полимеров. М.: Мир, 1976, с. 240, 242.

Отделение нефтехимии
института физико-органической химии
и углехимии АН УССР

Поступила в редакцию
1.IX.1981