

УДК 541(13+64)

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ НЕКОТОРЫХ КАРБОЦЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Шаповал Г.С., Пуд А.А., Замотаев П.В., Качан А.А.*

Исследованы особенности электрохимической восстановительной деструкции ПЭ, ПТФЭ и сополимера этилена с винилацетатом, в цепи которых содержатся различные по электрохимической активности боковые группы. Установлено, что на трехфазной границе раздела полимер — электрод — раствор при длительной катодной поляризации электрода ПТФЭ и сополимера этилена с винилацетатом в отличие от ПЭ восстанавливаются и разрушаются. Электрохимическая восстановительная деструкция ПТФЭ и сополимера этилена с винилацетатом сопровождается понижением их веса и образованием сопряженных двойных связей в основной цепи макромолекул. Показано, что устойчивость исследованных полимеров к электрохимической восстановительной деструкции падает в ряду ПЭ > сополимер этилена с винилацетатом > ПТФЭ.

В зонах контакта полимерных или лакокрасочных покрытий с катодно-поляризованным металлом возможен перенос электронов на функциональные группы макромолекул, что может привести к разрушению полимерного материала, его электрохимической восстановительной деструкции (ЭХВД) [1, 2].

Явление ЭХВД исследовано для ограниченного числа высокомолекулярных соединений. Однако его протекание может существенно изменить свойства полимера, вызвать нарушение адгезионной связи металл — полимер или ее упрочнение, как, например, при активации поверхности полигалоидолефинов восстановительными или радикальными агентами [3, 4]. Поэтому изучение особенностей ЭХВД полимеров различного строения представляет как научный, так и практический интерес.

Цель настоящей работы — исследование особенностей ЭХВД некоторых карбоневых полимеров и влияния на этот процесс различающихся по электроноакцепторной активности боковых групп макромолекул. Исследовали ПЭ, сополимер этилена с винилацетатом (СЭВА)<sup>1</sup> и ПТФЭ, используемые в качестве защитных покрытий на металлах.

Пленки ПТФЭ марки Ф-4, ПЭ марок LPLD 8020 (Швейцария) и 10204-003, СЭВА марки LEVAPREN (ФРГ) толщиной 50 мкм и площадью 6 см<sup>2</sup> предварительно перфорировали и жестко фиксировали на катоде из стеклоуглерода или листовой пластины либо заворачивали в платиновую сетку, служившую катодом. Такие операции необходимы для образования трехфазной границы раздела (ТГР) полимер — электрод — раствор, где в основном протекают электрохимические реакции с участием макромолекул.

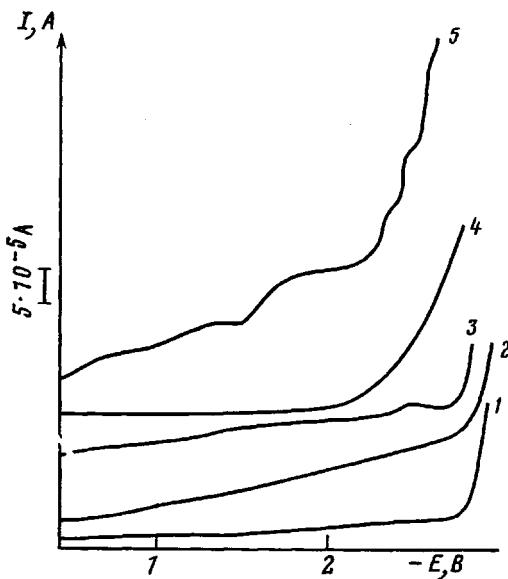
Потенциодинамические измерения и препаративный электролиз проводили при помощи потенциостата П-5827 М в герметичной двухкамерной ячейке в атмосфере аргона в ДМФА на фоне (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NI, очищенным по методикам [5]. Потенциалы *E* измеряли относительно насыщенного каломельного электрода сравнения.

Исследуемые пленки полимеров для удаления примесей предварительно экстрагировали ацетоном и гексаном в течение 72 ч, что, судя по ИК-спектрам, не влияет на свойства изучаемых полимеров.

Пленочные композиции на основе ПЭ марки LPLD-8020, содержащие 0,15% 4,4'-дихлорбензофенона марки х. ч., готовили и облучали по методике [6].

О протекании ЭХВД судили по изменению веса пленок, а также по потенциодинамическим, ИК- и ЭПР-спектроскопическим исследованиям продуктов электролиза.

<sup>1</sup> Содержание винилацетатных групп в СЭВА 45%.



Потенциодинамические кривые полимеров и продуктов их ЭХВД: 1 – фоновый раствор; 2 – СЭВА; 3 – продукты ЭХВД сополимера этилена с винилацетатом при  $E = -2,0$  В; 4 – ПТФЭ; 5 – ПТФЭ, подвергнутый электролизу при  $E = -2,0$  В

На потенциодинамических кривых, снятых на катоде в присутствии пленок СЭВА и ПТФЭ, начиная с  $E = -0,8$  и  $-2,0$  В соответственно, наблюдается подъем тока по сравнению с кривой фона (рисунок, кривые 1, 2 и 4). В то же время для пленки ПЭ на потенциодинамической кривой никаких изменений не обнаружено. Это свидетельствует о том, что в макромолекулах ПТФЭ и СЭВА в области ТГР содержится достаточное количество групп, способных к электрохимическому восстановлению. В ПЭ такие группы либо отсутствуют, либо их количество столь незначительно, что зарегистрировать их не представляется возможным.

Анализ потенциодинамических кривых позволяет предположить, что в условиях длительной катодной поляризации восстановление электрохимически активных групп СЭВА и ПТФЭ может сопровождаться ЭХВД макромолекул, в то время как для ПЭ указанное явление не должно наблюдаваться.

Действительно, исследование пленок полимеров после 8 ч электролиза при  $E = -2,0$  В показало, что вес ПТФЭ и СЭВА понижается на 10 и 6,3% соответственно, а вес ПЭ остается неизменным. Причем пленка ПТФЭ в области ТГР окрашивается в процессе электролиза сначала в коричневый, а затем в черный цвет; интенсивность и площадь окрашивания растет и распространяется на участки пленки, не попадающие в область ТГР; ток электролиза растет. Последнее свидетельствует о появлении в полимере новых электрохимически активных групп. Их восстановлению соответствуют волны на потенциодинамической кривой ПТФЭ, подвергнутого электролизу (рисунок, кривая 5). Это позволяет предположить образование в области ТГР полисопряженных структур, обеспечивающих перенос электронов (подобно электродам из полупроводниковых полимеров [7]) к более удаленным от ТГР участкам пленки, что подтверждается появлением в ИК-спектре ПТФЭ, подвергнутого электролизу, полосы в области  $1600 \text{ cm}^{-1}$ . Такая же полоса, соответствующая полиеновой структуре, появляется в ИК-спектрах ПТФЭ после обработки анионными агентами [3]. Кроме того, в ЭПР-спектре ПТФЭ после электролиза наблюдается сигнал, представляющий собой узкий симметричный синглет с  $\Delta H = 6 \cdot 10^{-4}$  Тл и  $g$ -фактором 2,00, характерный для параметрических центров в полимерах с цепью сопряжения [8].

Потенциодинамическое исследование католита после электролиза показало, что продукты ЭХВД политетрафторэтилена, перешедшие в раствор, не проявляют электрохимической активности.

В отличие от ПТФЭ пленка СЭВА в процессе электролиза не меняет окраску, ток электролиза падает, но в области ТГР происходит увеличение отверстий перфорации и появление углублений в пленке. На потенциодинамической кривой католита после электролиза наблюдается волна, соответствующая продуктам ЭХВД сополимера этилена с винилацетатом (рисунок, кривая 3). Электролиз СЭВА, растворенного в смеси ДМФА с ксиолом (1:1), на фоне 0,05 м.  $(C_6H_5)_2NI$ , позволил зафиксировать образование на катоде светло-коричневого геля. В ИК-спектре полученного нерастворимого полимера имеется полоса в области  $1600\text{ cm}^{-1}$ , характерная для кратных связей [9], а на его дериватограмме экзотермические пики по сравнению с исходным СЭВА сдвинуты на  $15-40^\circ$  ( $295 \rightarrow 280$ ,  $355 \rightarrow 340$ ,  $425 \rightarrow 390$ ,  $440 \rightarrow 400^\circ$ ) в сторону более низких температур, что свидетельствует о понижении термостойкости подвергнутого электролизу СЭВА.

Электролиз ПЭ при  $E=-2,0--2,9$  В ни в одном из опытов не приводит к протеканию через систему тока, величина которого превышала бы остаточный, соответствующий восстановлению примесей в растворе; вес пленки ПЭ не изменяется, а на ее ИК-спектре нет никаких изменений по сравнению с исходным ПЭ.

Как известно [10], число двойных связей в макромолекуле ПЭ не превышает 0,8 на 1000 атомов углерода, однако наличие достаточно громоздких боковых ответвлений, снижающих химическую стойкость основной цепи [11], карбонильных и карбоксильных групп, позволяло надеяться на возможность протекания реакций электрохимического восстановления по так называемым слабым связям ПЭ. Однако даже длительный восстановительный электролиз ПЭ не вызывает изменений потенциодинамических кривых и веса пленок этого полимера.

Результаты исследований ЭХВД поливинилхлорида [12] свидетельствуют о том, что для понижения энергии активации процесса электрохимической деструкции могут быть использованы переносчики электронов — различные электрохимически активные низкомолекулярные добавки — вещества, потенциал электрохимического восстановления которых ниже  $E$  функциональных групп полимера. В этом случае за восстановлением добавки следует перенос электрона на макромолекулу, что в свою очередь может привести к ЭХВД по непрямому механизму [12]. В ПЭ такими добавками могут быть сенсибилизаторы фотохимического сшивания, в частности 4,4'-дихлорбензофенон, который электрохимически активен и способен служить переносчиком электронов [13]. Исходя из этого, электролизу подвергли пленки ПЭ, содержащие 4,4'-дихлорбензофенон до и после фотохимического сшивания. Однако при исследовании таких пленок после 8 ч электролиза нам не удалось обнаружить признаки ЭХВД полиэтилена.

Из полученных результатов следует, что устойчивость исследованных полимеров к ЭХВД уменьшается в ряду ПЭ $\gg$ СЭВА $>$ ПТФЭ.

Понижение устойчивости карбоцепных макромолекул  $(CR_2-CH_2)_n$  к электрохимическому восстановлению при переходе от незамещенной цепи с  $R=H$  к  $R=F$  или  $-O-C=O$  можно объяснить, исходя из следую-



щих представлений.

Наличие остаточных неиасыщенных связей характерно для каждого из исследованных полимеров. Однако поляризация C—R связи (атома углерода основной цепи с заместителем), сопряженной с двойной связью  $-C=C-$  основной цепи в случае, когда R — эфирная группа или атом галоида, столь значительна, что перенос электрона, вызывающий последующие химические превращения, становится не только возможным, но и протекает при достаточно низких потенциалах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шаповал Г. С., Городынский А. В., Томилов А. П., Пуд А. А. Докл. АН СССР, 1982, т. 263, № 5, с. 1179.
2. Шаповал Г. С., Стерник Б. А., Томилов А. П. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 1, с. 23.
3. Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1974. 374 с.
4. Притыкин Л. М., Генель Л. С., Геренрот В. Г., Шапиро А. Б., Вакула В. Л. Пласт. массы, 1981, № 9, с. 36.
5. Липатова Т. Э., Шаповал Г. С., Шеечук Е. С. Завод. лаб., 1969, т. 35, № 10, с. 1175.
6. Замотаев П. В., Лицов Н. И., Качан А. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 8, с. 557.
7. Bredas J. L., Silbey R., Bondreaux D. S., Chance R. R. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, № 22, p. 6555.
8. Вонсяцкий В. А., Ротер Е. А., Тетерский А. Н., Тынный А. Н. Физико-химическая механика материалов, 1982, № 5, с. 64.
9. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 54.
10. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1977, т. 3, с. 113.
11. Моисеев Ю. В., Заиков Г. Е. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. М.: Химия, 1979. 288 с.
12. Шаповал Г. С., Стерник Б. А., Томилов А. П., Пуд А. А. Электрохимия, 1982, т. 18, № 8, с. 1028.
13. Майрановский В. Г. В кн.: Электросинтез и биоэлектрохимия. М.: Наука, 1975, с. 128.

Отделение нефтехимии Института  
физико-органической химии  
и углемехии АН УССР

Поступила в редакцию  
12.III.1984

## ELECTROCHEMICAL REDUCTIVE DEGRADATION OF SOME CARBOCHAIN POLYMERS

*Shapoval G. S., Pud A. A., Zamotaev P. V., Kachan A. A.*

### Summary

The features of electrochemical reductive degradation of PE, PTFE and copolymer of ethylene with vinyl acetate having side groups of various electrochemical activity have been studied. On the three-phase interface polymer – electrode – solution after long cathode polarization PTFE and ethylene – vinyl acetate copolymer are shown to be reduced and degraded unlike PE. Electrochemical reductive degradation is accompanied by the decrease of the polymer weight and formation of conjugated double bonds in the main chain. The stability of polymers under study is decreased in the range PE>ethylene – vinyl acetate copolymer>PTFE.