

УДК 541(64+13)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Шаповал Г. С., Томилов А. П., Пуд А. А., Бацалова К. В.

Исследованы реакции твердого ПВХ и ПВХ, растворенного в ДМФА, протекающие как при непосредственном его восстановлении, так и с помощью переносчика электронов. При сравнительно невысоких отрицательных потенциалах ПВХ подвергается электрохимической восстановительной деструкции, приводящей к дегалоидированию макромолекул, их распаду и образованию полимера пространственной структуры на поверхности катода. Предложен механизм этих процессов.

В работе [1] было установлено, что ПВХ, растворенный в достаточно полярных растворителях в отличие от твердого полимера легко взаимодействует с щелочными реагентами, такими, как едкое кали и алкоголят натрия. В результате этого происходит дегидрохлорирование ПВХ с образованием коричневого нерастворимого порошка, представляющего собой спицкий полимер с конъюгированными кратными связями. В то же время при взаимодействии растворенного в тщательно очищенном диоксане ПВХ с цинковой пылью или металлическим натрием авторы наблюдали снижение степени полимеризации ПВХ без интенсивного отщепления хлора, которое ранее было описано в работе [2].

В настоящее время процессы деструкции ПВХ при различных энергетических воздействиях описаны достаточно подробно [3], однако влияние переноса электронов, не связанного с γ - и β -облучением или действием щелочей, требует самостоятельного изучения.

Особый интерес вызывает электрохимическое восстановление, которое позволяет путем изменения величины катодного потенциала моделировать воздействие на макромолекулы ПВХ электронодоноров с различной восстанавливющей способностью [4]. Такие исследования до наших работ [5] не проводились. Вместе с тем этот процесс имеет наряду с теоретическим и практическое значение, поскольку перенос электронов от металла на функциональные группы макромолекул существенно влияет на свойства граничных слоев и соответственно на прочность адгезионной связи полимерных защитных покрытий с катодно-поляризованными металлическими подложками.

Ранее установлено [6], что электрохимическое восстановление как растворенного в ДМФА, так и твердого ПВХ при сравнительно невысоких отрицательных потенциалах и комнатной температуре вызывает такие изменения, какие наблюдаются под влиянием температуры порядка 350° [3]. Настоящая работа является продолжением этих исследований.

Изучали образцы ПВХ с $M=5 \cdot 10^5$ и $4 \cdot 10^4$, содержащие и не содержащие пластикатор — диоктилфталат (ДОФ). Электролизу при контролируемых катодных потенциалах в интервале значений $E=-(1,6-2,5)$ В (относительно насыщенного каломельного электрода) подвергали раствор ПВХ с $M=4 \cdot 10^4$ либо мелкодисперсионную суспензию ПВХ с $M=5 \cdot 10^5$ в ДМФА на фоне 0,1 м. тетрабутиламмонийподида. Электролиз вели в двухкамерной герметичной ячейке с разделением катодного и анодного пространств фильтром Шотта № 3 в атмосфере аргона. Электроды — платиновые пластины площадью 6 см² каждый, а также стеклоугллерод.

До и после электролиза снимали вольтамперные кривые катодита, определяли его относительную или характеристическую вязкость. Полярографические исследования проводили на полярографе LP-60 с применением ртутного капельного элек-

трова, с характеристиками капилляра $m^{2/3}t^{1/6}=1,6$ $\text{мг}^{2/3}\cdot\text{с}^{-1/2}$. Поляризационные кривые снимали на платиновом электроде и стеклоуглероде площадью $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$ на потенциостате П-5827М. ИК-спектры ПВХ и продуктов его электролиза регистрировали на спектрометрах UR-20 и «Рус-Уникам SP-200» в области $600\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. Образцы для ИК-спектроскопии готовили измельчением ПВХ при температуре жидкого азота, при дополнительном растирании с КВг в вибромельнице и таблетировании. Вискозиметрические измерения проводили в вискозиметре Уббелоде при 25° . Электропроводность системы измеряли с помощью моста переменного тока Р5010 в двухкамерной ячейке.

Судя по потенциодинамическим кривым, снятым до электролиза (рис. 1), как растворенный, так и мелкодисперсный непластифицированный ПВХ восстанавливаются на платиновом и стеклоуглеродном катоде при $E=-2,0\text{--}2,2$ В соответственно. Значение потенциала и величина тока восстановления определяются концентрацией растворенного или количеством взвешенного ПВХ.

Электролиз раствора непластифицированного ПВХ при $E=-2,0$ В приводит к появлению у поверхности катода желто-коричневой окраски, которая распространяется в глубь раствора. На катоде образуется рыхлая пленка полимера, которая постепенно уплотняется, цвет ее изменяется от желтого к коричневому, переходящему в черный. По мере протекания электролиза сила тока снижается (рис. 2) вследствие увеличения сопротивления образовавшейся пленки и экранирования поверхности катода. Далее с течением времени электролиза, уплотнением и увеличением интенсивности окраски пленки величина ее сопротивления изменяется незначительно (в пределах $(8,4\text{--}12,7)\cdot 10^4 \text{ Ом}$).

Относительная вязкость католита уменьшается за время электролиза на 20% из-за меньшей ММ продуктов восстановления ПВХ. Вклад уменьшения концентрации последнего за счет образования пленки у поверхности катода незначителен, что установлено нами по концентрационной зависимости вязкости ПВХ в тех же условиях.

Электролиз при $-2,5$ В растворенного непластифицированного ПВХ визуально отличается более интенсивным нарастанием окраски католита и большей скоростью образования пленки на поверхности катода. Цвет пленки черный. Падение тока в системе происходит резко. Однако величина тока остается более высокой, чем при $E=-2,0$ В (рис. 2).

В случае когда электролизу подвергали в тех же условиях твердый мелкодисперсный ПВХ, помещенный непосредственно на поверхность платинового катода, наблюдали аналогичное образование сшитого полимера в виде нерастворимой пленки на поверхности катода. В то же время относительная вязкость католита в отличие от описанных выше экспериментов с растворенными ПВХ возрастает за время электролиза на 20–25% из-за перехода в объем растворимых в ДМФА продуктов восстановления твердого полимера.

Приведенные данные позволяют заключить, что независимо от того, растворен ПВХ в ДМФА или диспергирован в виде твердых частиц, восстановительный электролиз приводит к таким необратимым изменениям этого полимера (общей потере массы исходного продукта, снижению ММ, переходу осколков в раствор католита, образованию нерастворимого сшитого продукта, изменяющего свои свойства в процессе дальнейшего восстановления), которые в целом могут быть определены как электрохимическая восстановительная деструкция ПВХ.

ИК-спектр пленки желтого цвета (рис. 3) отличается от спектра исходного ПВХ появлением полосы поглощения в области 1600 см^{-1} , характеризующей валентные колебания кратных углерод-углеродных связей. Интенсивность этой полосы в области 1600 см^{-1} увеличивается с углублением окраски пленки, что свидетельствует о появлении сопряженных кратных связей и росте цепи сопряжения [7].

Подтверждением такого вывода являются результаты исследования методом ЭПР пленки ПВХ коричнево-черного цвета, которая дает сигнал ЭПР, представляющий собой узкий синглет (рис. 4) с g -фактором $\sim 2,00$, характерный для парамагнитных центров в полимерах с системой сопряжения. Подобные сигналы ЭПР наблюдали ранее в ПТФЭ по-

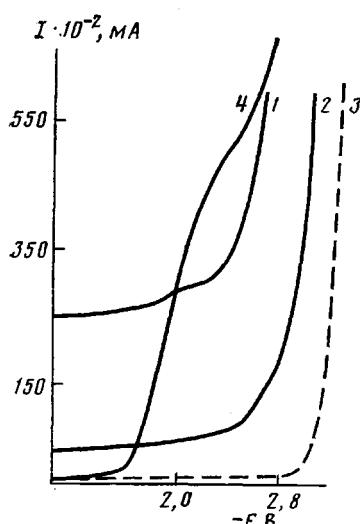


Рис. 1

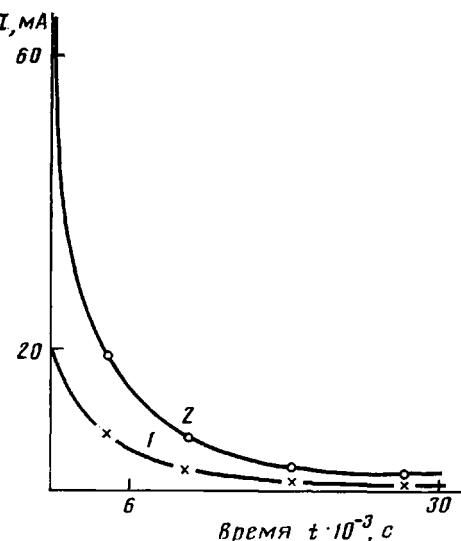


Рис. 2

Рис. 1. Потенциодинамические кривые 0,75 (1) и 0,5%-ного (2) растворов ПВХ в ДМФА на фоне 0,1 м. $N(C_4H_9)_4I$. 3 – кривая фона, 4 – ПВХ, пластифицированный ДОФ

Рис. 2. Хроноамперограммы восстановительного электролиза ПВХ в ДМФА при $E = -2,0$ (1) и $-2,5$ В (2)

ле воздействия плазмы высокочастотного разряда с последующей термообработкой [8]. Интенсивность сигнала ЭПР пленки ПВХ, полученной в процессе электролиза при $E = -2,5$ В, значительно выше, чем при $E = -2,0$ В. При хранении пленки интенсивность сигнала ЭПР снижается, а окраска из черно-коричневой переходит в светло-коричневую, т. е. наблюдается явление так называемого отбеливания деструктированного ПВХ [3].

Полосы валентных колебаний связи $C-Cl$ в области $800-600$ см $^{-1}$ (рис. 3) изменяются в процессе электролиза ПВХ следующим образом: полоса поглощения при 600 см $^{-1}$, характеризующая кристаллические участки полимера, расщепляется, а полоса в области 700 см $^{-1}$, характеризующая аморфные участки, уширяется и также расщепляется. Это связано с протеканием двух процессов – деструкции (кристаллическая область полимера) и вторичных реакций полимеризации – сшивка макрочепей (аморфная область). Подобное явление наблюдается в процессе термодеструкции ПВХ [3]. Исследование полученной в процессе длительного ($\sim 10-12$ ч) электролиза ПВХ-пленки черного цвета показало полное отсутствие полос поглощения в области колебаний связей как $C=C$, так и $C-Cl$. Этот факт, а также монотонный рост линий фона, очевидно, свидетельствует об образовании в системе полидисперсной фазы, в частности углерода, рассеивающего ИК-излучение. Это позволяет полагать, что в процессе длительного электролиза происходит графитизация ПВХ. Подобные заключения о графитизации вплоть до элементарного углерода в случае ПТФЭ под воздействием амальгамы лития, используемой в качестве электронодонора, сделаны в работе [9].

Предположения о механизме электрохимической восстановительной деструкции ПВХ сделаны на основании приведенных выше результатов электрохимических, ИК- и ЭПР-спектроскопических, вискозиметрических исследований ПВХ и продуктов электролиза различной продолжительности при сопоставлении с литературными данными о механизме электровосстановления низкомолекулярных хлорпроизводных углеводородов и механизме дегалогенирования ПВХ под влиянием различных энергетических воздействий. Сведения об электрохимическом восстановлении ПВХ мы в литературе не встречали. Вместе с тем при полярографическом вос-

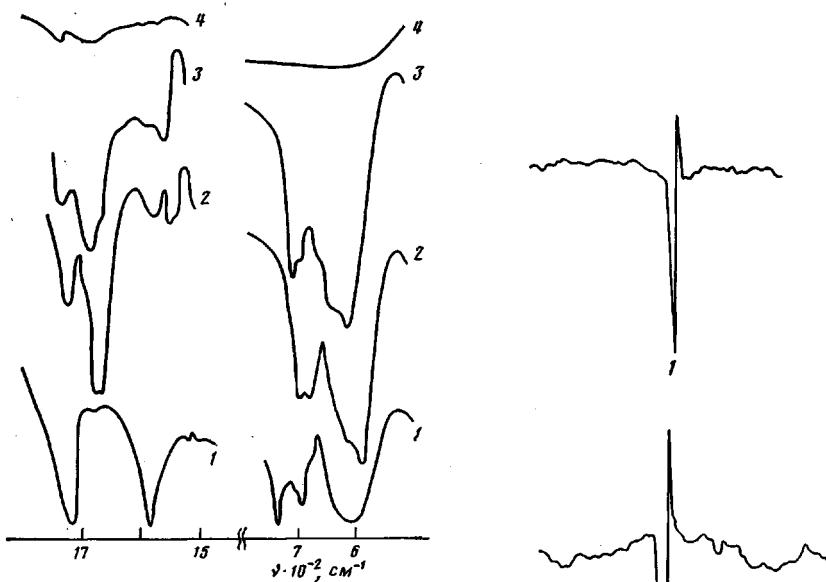


Рис. 3

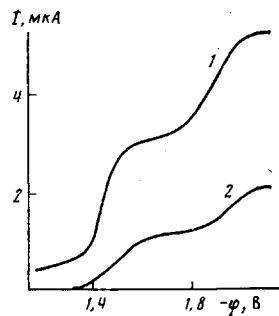


Рис. 5

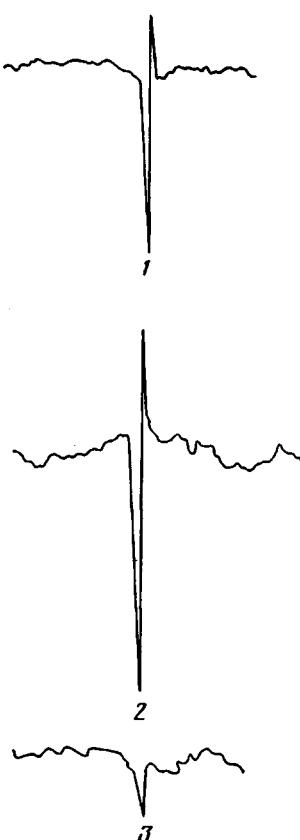


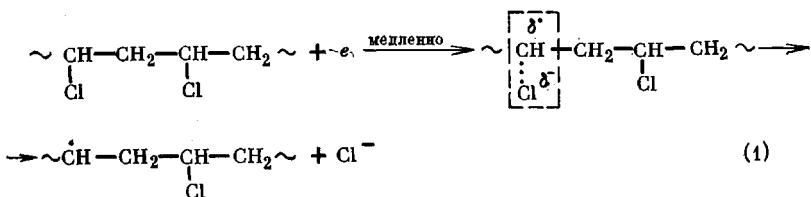
Рис. 4

Рис. 3. ИК-спектры образцов ПВХ (1) и продуктов его деструкции — пленок желтого (2), коричневого (3) и черного цвета (4)

Рис. 4. Спектры ЭПР продуктов электролиза ПВХ непосредственно после электролиза при $E = -2,0$ (1) и $-2,5$ В (2), а также через 14 сут (3)

Рис. 5. Полярограммы катодов пластифицированного ПВХ до (1) и после электролиза (2)

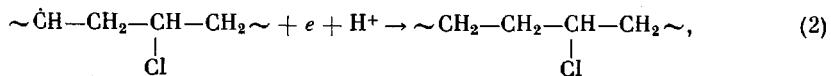
становлении низкомолекулярных алкилгалогенидов потенциал определяющая стадия включает перенос электрона на низший вакантный σ -уровень связи углерод—галоген. Исходя из этого и полученных нами данных, предположили, что при соответствующей ориентации связи С—Cl по отношению к катоду происходит дополнительная поляризация этой связи за счет электрического поля катода, имеющего в области двойного электрического слоя достаточно высокую (10^7 — 10^8 В/см) напряженность. Это облегчает перенос электрона на поляризованный участок макромолекулы.



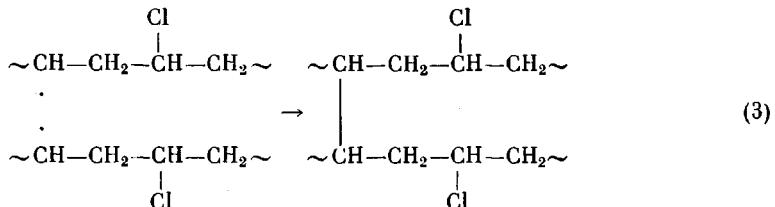
Образовавшийся радикал либо при том же потенциале¹ присоединя-

¹ Известно [10], что радикал обладает более высоким сродством к электрону, чем молекула, из которой он образован.

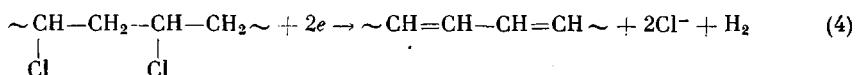
ет второй электрон с последующим протонированием



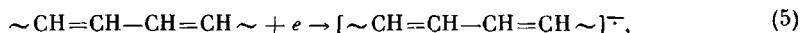
либо рекомбинирует с таким же радикалом путем внутри- или межмолекулярного взаимодействия



Кроме того, возможно двухэлектронное восстановление фрагмента макромолекулы ПВХ с отщеплением хлора и образованием кратной связи

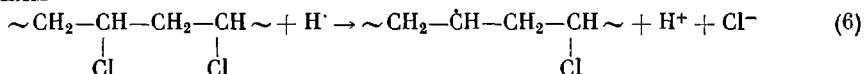


и дальнейшее восстановление сопряженных кратных связей с образованием макроанион-радикалов



способных к межмолекулярной рекомбинации, которая приводит к образованию поперечно сшитой структуры макромолекул — нерастворимой пленке ПВХ.

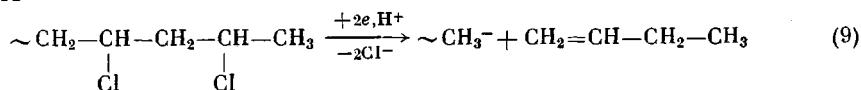
В том случае когда дегалогенирование сопровождается отщеплением водорода, последний либо рекомбинирует с образованием молекулярного H_2 , либо отщепляет HCl от молекулы ПВХ с образованием макрорадикала, способного к дальнейшим электрохимическим и химическим превращениям



Определенный вклад в процесс деструкции может внести и катализическое действие HCl , образующейся при катодном восстановлении ПВХ, по аналогии с действием HCl в процессах термодеструкции ПВХ [3]. Далее для сшивки макромолекул ПВХ необходима их соответствующая ориентация и достаточно высокая концентрация радикальных центров. Именно такие условия создаются непосредственно на поверхности катода, где и образуется нерастворимая пленка ПВХ. Ее восстановление происходит как с участием боковых групп — отщепление хлора и образование в основной цепи двойных связей, так и с участием последних. Первое проявляется в увеличении интенсивности сигнала ЭПР и замедлении роста сопротивления пленки, второе — в ее уплотнении, увеличении жесткости и хрупкости. Кроме того, процесс восстановления ПВХ сопровождается отщеплением и переходом в раствор низкомолекулярных продуктов деструкции, которые, по-видимому, представляют собой углеводороды, образующиеся подобно тому, как это происходит при электрохимическом дегалоидировании низкомолекулярных алкилгалогенидов [11]



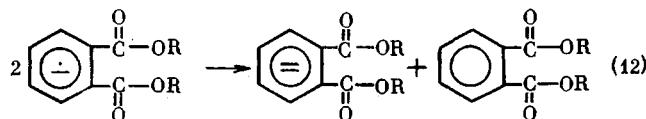
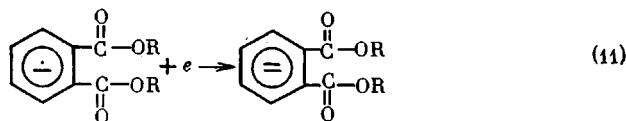
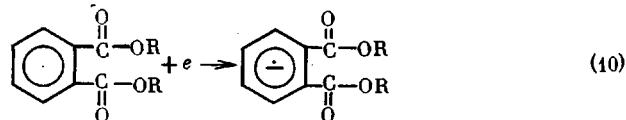
для ПВХ



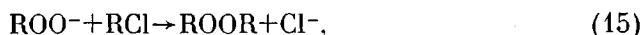
Сказанное выше относится к прямому восстановлению ПВХ, в котором отсутствует пластификатор.

В процессе электролиза ПВХ, пластифицированного ДОФ, наблюдаются изменения, характерные и для непластифицированного полимера, но потенциал электролиза может быть снижен до $-(1,6-1,8)$ В. Это связано с восстановлением обладающего более высоким сродством к электрону ДОФ, о чем позволяют судить как потенциодинамические кривые (рис. 1), так и классические полярограммы раствора пластифицированного ПВХ, на которых имеются две четкие волны восстановления ДОФ при $E=-(1,5-1,8)$ В (рис. 5).

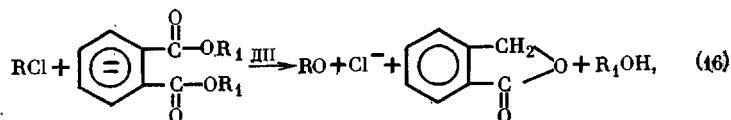
Процесс восстановления диалкиловых эфиров фталевой кислоты, как было установлено в работе [4], в ДМФА на фоне иодистого тетраалкиламмония может быть представлен следующей схемой:



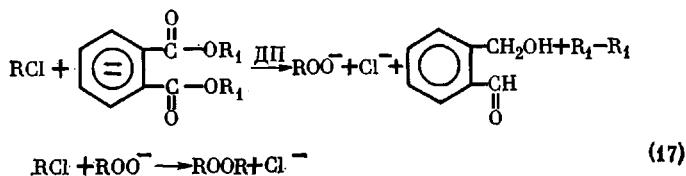
Образующийся за счет двухэлектронного восстановления (реакция 11) либо в результате диспропорционирования (реакция 12) продуктов реакции (10) дианион является активным электронодонором, способным служить аккумулятором и переносчиком электронов против градиента потенциала [13]. Исходя из этого можно полагать, что в присутствии пластификатора реакции восстановления ПВХ (1), (2), (4), (5) осуществляются по непрямому механизму через электрохимическое генерирование дианионов ДОФ с последующим переносом электронов на макромолекулы ПВХ. Не исключена и химическая реакция нуклеофильного присоединения дианиона диалкилфталата, имеющего избыточный отрицательный заряд на карбониле [14], с ПВХ, подобно тому, как это происходит при взаимодействии последнего с электрохимически генерированным анион-радикалом кислорода [15]. Однако, если в случае реакции O_2^- с алкилгалогенидами процесс образования перекиси протекает в три стадии [16]



где супероксид-ион выступает в роли электронодонора и окисляющего агента, то реакция дианиона диалкилфталата с ПВХ, по-видимому, может протекать по схеме, в которой перенос электрона сопровождается расщеплением диалкилфталата с образованием карбонильной (ДП – донор протонов)



либо перекисной группы ПВХ



способной к дальнейшему электрохимическому восстановлению. В пользу последнего предположения свидетельствует снижение предельного тока волны ДОФ после электролиза католита (рис. 5) (что связано с расходованием пластификатора в процессе электролиза), а также появление в спектре подвергнутого электролизу ПВХ полос поглощения в области 1725 см^{-1} . Непрямое электрохимическое восстановление сопровождается интенсивной электрохимической восстановительной деструкцией ПВХ при потенциале восстановления ДОФ, при его концентрации в растворе на порядок ниже концентрации ПВХ и неполном его исчерпании за время электролиза (рис. 5), вследствие обратимости процесса переноса электронов на ПВХ и регенерации исходного ДОФ.

Механизм деструкции ПВХ требует дальнейшего, более глубокого изучения, однако на основании приведенных выше данных можно считать установленным, что независимо от ММ, а также от того, находится ли ПВХ в растворенном или твердом состоянии, под влиянием переноса электронов при сравнительно невысоких потенциалах ПВХ подвергается электрохимической восстановительной деструкции, независимо от того, является ли электронодонором катод, электрохимический переносчик электронов или химический восстанавливающий агент.

ЛИТЕРАТУРА

- Коршак В. В., Замятин В. А. // Журн. прикл. химии. 1941. Т. 14. № 6. С. 809.
- Marvel C. S., Sample J. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1939. V. 61. № 12. P. 3241.
- Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М., 1972. 272 с.
- Шаповал Г. С., Липатова Т. Э. Электрохимическое инициирование полимеризации. Киев, 1977. 325 с.
- Шаповал Г. С., Городынский А. В., Томилов А. П., Пуд А. А. // Докл. АН ССР. 1982. Т. 263. № 5. С. 1179.
- Шаповал Г. С., Томилов А. П., Стерник Б. А. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 1. С. 23.
- Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. 592 с.
- Вонсяцкий В. А., Ротер Е. А., Тетерский В. А. // Физ.-хим. механика материалов. 1982. № 5. С. 64.
- Kaven L., Bastl Z., Dousek F. P. // Carbon. 1984. V. 22. № 1. P. 71.
- Hoittink G., Van Shooten J. // Recueil trav. chim. 1952. B. 71. S. 1089.
- Манн Ч., Барнес К. Электрохимические реакции в неводных системах. М., 1974. 48 с.
- Ильясов А. Р., Каргин Ю. М., Левин А. Я., Морозова И. Д., Сотникова И. Н., Иванова В. Х., Сафин Р. Т. // Изв. АН ССР. Сер. хим. 1968. № 4. С. 736; № 5. С. 1030.
- Osawa Z., Uchida J. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1982. V. 20. № 8. P. 2259.
- Афанасьев И. Б. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 6. С. 977.

Отделение нефтехимии Института
физико-органической химии
и углехимии АН УССР

Поступила в редакцию
3.II.1986

ELECTROCHEMICAL REDUCTIVE DEGRADATION OF POLYVINYL CHLORIDE

Shapoval G. S., Tomilov A. P., Pud A. A., Batsalova K. V.

Summary

The reactions of solid PVC and PVC dissolved in DMFA proceeding both at immediate reduction and with electron transfer agent have been studied. At relatively low negative potentials PVC is subjected to electrochemical reductive degradation resulting in dahlolidation of macromolecules, their decay and formation of a polymer of the three-dimensional structure on the cathode surface.