

苯酚及其衍生物的电聚合研究进展^{*}

段继祥¹, 侯宏英¹, 刘显茜², 刘松¹, 孟瑞晋¹

(1. 昆明理工大学材料科学与工程学院, 昆明 650093; 2. 昆明理工大学机电工程学院, 昆明 650093)

摘要: 苯酚及其衍生物单体可以在电极表面上发生电聚合反应得到复合材料, 并在金属防腐、传感器及污水处理等领域具有很好的应用前景。综述了苯酚及其衍生物发生电聚合反应的最新研究进展, 并展望了其进一步发展的趋势。

关键词: 苯酚及其衍生物; 电化学聚合; 复合材料; 聚合物膜

中图分类号: O646 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)07-0132-04

Research Progress in Electropolymerization of Phenol and It's Derivatives

Duan Jixiang¹, Hou Hongying¹, Liu Xianxi², Liu Song¹, Meng Ruijin¹

(1. Faculty of Material Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The phenol-based polymer film can be obtained on the electrode surface via electropolymerization of phenol and it's derivatives, and the resultant composite material can be applied in the fields such as the anti-corrosion of metals, the treatment of waste water, the sensors and so on. In this paper, the state-of-the-art research progress in the electropolymerization of phenol-based monomers was reviewed, and the next development trend was also prospected.

Keywords: phenol-based monomer; electropolymerization; composite material; polymer film

电聚合是指单体化合物通过电化学方法在电极表面上形成聚合物的过程, 常用于制备具有多种功能的聚合物复合材料。与常规化学聚合方法相比, 电化学聚合具有诸多优点: (1) 聚合和复合两种过程可以同时进行; (2) 通过调控电化学实验参数可以控制聚合物膜的厚度; (3) 产物无需复杂的后续分离纯化步骤; (4) 构成复合材料的组分之间的结合力强^[1]。目前可用于电聚合的单体包括吡咯^[2]、苯胺及其衍生物^[3]、苯酚及其衍生物等^[4]。其中由苯酚及其衍生物单体聚合而成的聚苯醚复合材料可应用于金属腐蚀防护、传感器以及污水处理等多种领域^[5-7]。因此, 苯酚及其衍生物的电聚合是研究热点之一, 但相应的文献综述还比较少。基于此, 笔者综述了苯酚基单体发生电聚合反应的最新研究进展, 并展望了其进一步的发展趋势。

1 苯酚基单体的电聚合反应

1.1 电聚合反应机理

苯酚的电聚合是一个阳极氧化聚合过程, 其反应机理主要包括阳极氧化反应、苯酚自由基的产生及聚合物长链的形成3个过程^[8], 如图1所示, 苯酚分子首先发生阳极氧化反应, 电离生成苯酚阴离子和氢离子, 然后苯酚阴离子在足够高的电位下失去一个电子形成苯酚自由基, 自由基中的未成对电子可以通过苯环共轭结构转移到自由基的邻位或对位, 并形成3种同分异构体; 两个苯酚自由基可以结合形成

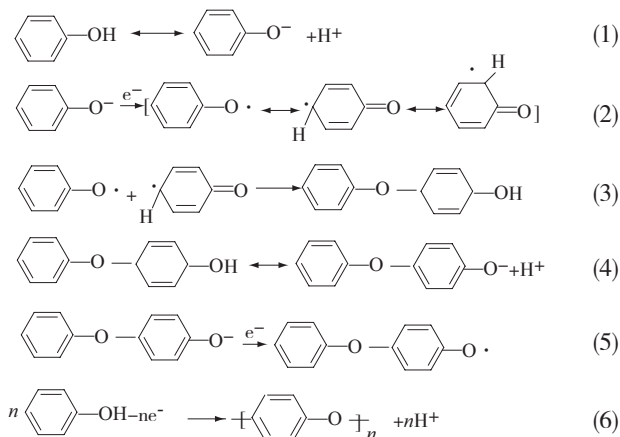


图1 苯酚单体的电聚合反应机理

二聚体。二聚体具有苯酚单体的聚合特点, 可以继续电离生成阴离子和 H^+ , 并重复阳极氧化和头尾相接过程, 最终形成聚苯醚长链结构。考虑到电离过程中, 阳极附近的溶液逐渐发生酸化, 导致电离平衡向左移动, 并降低聚合效率。因此,

^{*} 国家自然科学基金项目(51363011), 教育部第46批留学归国科研启动基金, 云南省高层次人才工作经费资助项目(10978125), 云南省人才培养项目(14118425), 昆明理工大学重点学科建设项目(14078232和14078311)

联系人: 侯宏英, 教授, 博士生导师, 主要研究新能源材料

收稿日期: 2015-04-16

碱性电解液可以中和酸性氢离子,更有利于苯酚电离生成苯酚阴离子,促进电聚合反应^[9]。

2 影响电聚合的因素

2.1 取代基

苯酚基聚合物的导电性与单体的取代基有密切关系,如由不含取代基的苯酚聚合而成的聚合物是绝缘体,由氨基苯酚单体聚合而成的聚合物则可以传导电子,而源于磺化苯酚的聚合物则具备传导离子的能力。

(1) 绝缘性聚合物。

温度为 10℃ 时苯酚的电导率仅为 $1.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,由苯酚单体电聚合而形成的膜自然也是绝缘体^[10]。因此,苯酚的电聚合是一个自我限制过程,即随着电极表面上聚合物膜厚度的逐渐增加,电荷转移的难度增大,电聚合过程逐渐自行停止,最终只能在电极表面生成一层比较薄的黄棕色聚合物膜。图 2 为苯酚在不锈钢电极上发生电聚合时的循环伏安曲线,扫描速率为 50 mV/s。

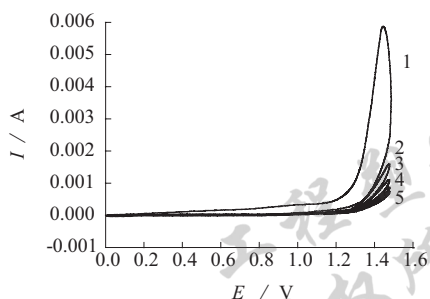


图 2 苯酚在不锈钢电极上发生电聚合时的循环伏安曲线

从图 2 也能看出这一点,在第 1 圈扫描过程中,苯酚发生电聚合反应的峰值电位为 1.42 V,峰值电流为 0.006 A;而在第 2 圈扫描过程中的峰值电位增加至 1.45 V,峰值电流快速下降到了 0.0013 A;从第 3 到 5 次扫描过程中,虽然峰值电位变化不大,但峰值电流仍持续降低,表明电阻率逐渐增大。

(2) 电子导电性聚合物。

除了绝缘性聚合物外,一部分由苯酚衍生物聚合而成的聚合物薄膜是以电子为载流子而导电的,如基于氨基苯酚单体的聚合物即是一例,因为氨基中的氮原子具有孤对电子,可以与苯环形成可供自由电子离域迁移的共轭体系。这一点也可以从氨基苯酚在电聚合过程中的循环伏安曲线得以证实,从第 2 圈开始,循环伏安曲线的峰值电流不再明显下降,这与苯酚在电聚合过程中的峰值电流持续下降明显不同。同理,氯取代的苯酚聚合后也具备电子导电能力^[11]。导电性聚合物薄膜的厚度可达 180 nm,大于绝缘性薄膜的厚度(3~100 nm),原因在于聚合物的导电性在一定程度上缓解了绝缘性膜形成过程中的自我限制问题,降低了电聚合过程中预先形成的聚合物膜的电阻,使得电聚合反应的单体能够

较容易地到达反应活性中心,从而使得电极表面的后续电聚合反应能够进行得较为顺利^[9]。此外,聚邻氨基苯酚的导电性还与电解液的 pH 值有关,例如,虽然邻氨基苯酚在酸性、碱性和中性介质中均能发生电聚合反应,但只有在酸性介质中形成的聚合膜才具有导电能力,原因可能是在酸性介质中进行的电聚合过程存在着质子的加成或消去反应^[12]。

(3) 离子导电性聚合物。

离子导电性聚合物是指以离子为载流子而导电的一类聚合物,通常会因为具有离子传导功能的取代基而获得传导离子的能力。常见的取代基有磺酸基与羧酸基等,其中磺酸基的酸性较强,常常被用作离子交换膜中的功能基团。受溶剂化作用的影响,离子聚合物中的磺酸基可以在极性溶剂中电离出可移动的离子,并通过微观分相而形成有利于离子迁移的纳米级通道^[13-15]。例如磺化聚苯酚即是由于磺酸基的存在而具有传导离子能力的。磺酸基在电聚合过程中改变了聚合物链的结合方式和聚合物的极性,形成了良好的单体渗透性,使得后续单体比较容易到达电极表面而发生电化学反应;另一方面,亲水性强的磺酸基也可促使聚合物在极性溶剂中溶胀而形成良好的离子通道。总之,磺酸基可以使单体在电聚合反应中的参数得到优化,如反应活性和电导率。笔者课题组的研究结果表明,磺化苯酚在氧化锆纳米管、不锈钢电极片、石墨片等电极表面发生电聚合反应时,可以在电极表面形成均匀而致密的聚合膜,并具备一定的离子传导能力^[10,16-18]。

2.2 电极材料

电聚合反应中使用的电极材料既可以是金、铜、不锈钢与铂等金属导体^[5,9,17,19],也可以是氧化锆、碳等半导体材料^[10,16,18]。电极的形状既可以是光滑平板,也可以是凸凹不平的纳米管。其实,不同的电极材料在发生电聚合反应过程中的实验参数(如电压范围、扫描速率、峰值电位、峰值电流等)各不相同,如表 1 所示,邻-甲氧基苯酚在金电极上的起始电位和峰值电位明显比在碳钢电极上低得多,说明该单体在金电极上更容易发生电聚合反应,且能耗较少;而磺化苯酚在石墨电极上的氧化峰值电位较低,在氧化锆电极上则较大,说明磺化苯酚在石墨电极上的电聚合相对比较容易,能耗较少,而在氧化锆电极上较为困难,耗能也较大^[17]。峰值电流越大,意味着电聚合反应也越容易。此外,磺化苯酚在不锈钢片上电聚合的电压窗口要窄于在半导体石墨片与氧化锆电极上的电压窗口,这主要是为了抑制不锈钢电极上副反应的发生而得到更加致密的聚合物膜^[17]。

2.3 扫描速率

作为电聚合过程中的一个重要参数,扫描速率是指在单位时间内扫过电极的电压范围,在电聚合过程中对聚合物

表 1 不同电极上发生电聚合反应的参数

电极材料	单体	支持电解质	电压范围/V	峰值电位/V	峰值电流/(mA·cm ⁻²)
金 ^[5]	邻-甲氧基酚	NaOH+NaNO ₃	0.17~0.81	0.58	2.1
碳钢 ^[5]	邻-甲氧基酚	NaOH+NaNO ₃	0.2~0.8	0.42	3.0
铂 ^[9]	邻-氯苯酚	0.6 mol/L H ₂ SO ₄	0~1.78	0.86	0.58
铜 ^[19]	苯酚	0.8 mol/L Na ₂ CO ₃	-0.3~1.0	0.80	0.34
不锈钢片 ^[18]	联苯二酚	稀硫酸	0.95~1.4	1.2	0.92
不锈钢片 ^[17]	磺化苯酚	稀硫酸	0.6~1.4	1.15~1.25	0.3
石墨片 ^[10]	磺化苯酚	稀硫酸	0.4~1.8	0.9	0.4
氧化铅纳米管 ^[16]	磺化苯酚	稀硫酸	0.4~1.8	1.38	0.01

具有较大影响,如图 3 所示^[5]。邻甲氧基苯酚在电聚合过程中的循环伏安曲线的峰值电流与扫描速率的平方根呈线性正比关系,意味着其电聚合反应受扩散过程所控制。当扫描速率较高时,电聚合反应速率也较高,在电极附近的单体消耗速度较快,距离电极较远的单体扩散速率小于单体消耗的速度,从而出现浓度梯度,因此,电聚合反应受较慢的扩散过程所控制,电流与溶液浓度梯度成比例;当扫描速率较低时,电氧化反应的速率较慢,生成的膜较为致密,即聚合物膜的渗透性较低,对电极的保护钝化作用就越明显^[18]。在金属防腐测试中,较低的扫描速率更有利于提高聚合物膜的电阻,表明低的扫描速率有利于提高膜的致密性和耐腐蚀性能^[19]。例如,当扫描速率为 100 mV/s 时,聚邻氯苯酚的渗透性较高,在第 3 次扫描之后还可以在电极表面发生聚合反应;而当扫描速率降为 25 mV/s 时,膜的渗透性较低,因为其聚合过程主要发生在前 2 次扫描过程中,在第 3 次扫描时,由于电极表面即已经被覆盖了一层渗透性较低的致密聚合物膜,而阻止了后续电聚合反应的顺利进行^[20]。

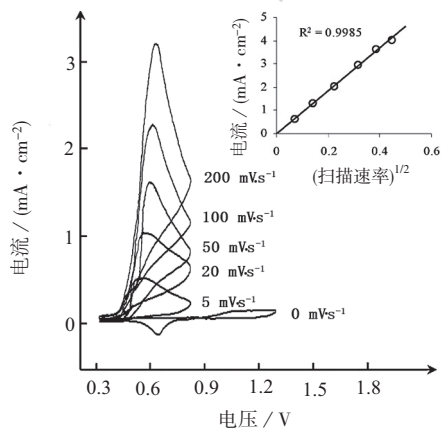


图 3 不同扫描速率时的首次循环伏安曲线(插图为峰值电流与扫描速率的关系)

3 应用领域

3.1 金属腐蚀防护

苯酚及其衍生物可以在金属电极表面发生电聚合反应形成均匀而致密的聚合物保护膜,因此是一种有效的金属防腐措施^[21]。研究表明^[5],将金属铜和附有邻氨基苯酚聚合膜(PAP)的铜分别在 0.5 mol/L NaCl 溶液中浸泡 12 h 后,覆

盖 PAP 膜铜的质量损失仅为 54 mg/cm²,而金属铜的质量损失为 600 mg/cm²,邻氨基苯酚聚合膜抑制腐蚀的效率高达 97%;电化学交流阻抗结果也表明,在电聚合过程中添加三唑化合物可以使聚合膜的阻抗增加 1 000 多倍。可见,苯酚及其衍生物的聚合物由于其形貌均匀致密且有绝缘性,对金属确实有防腐能力,尤其是在添加合适的掺杂剂后,防腐性能进一步改善,但其内在机理仍有待于进一步深入研究。目前,这种新技术主要用于传统防腐技术不宜使用的场合,因为电解液中使用了有机溶剂,增加了环境排放量^[22]。

3.2 废水处理

苯酚是生产杀菌剂、防腐剂以及药物的原料之一,因此在工业废水中往往含有少量的苯酚残留^[23-24]。如果不及及时进行无害化处理,无疑会对人们的居住环境造成破坏。通过电聚合反应使苯酚单体在金属电极表面形成聚合物固体产物后与水体分离,具有操作条件简单、无二次污染等优点^[25]。利用电聚合方法处理苯酚的关键点在于槽电压的选取,若槽电压过低,聚合膜则会均匀而致密地附着在电极上,达不到预期的处理效果;而当槽电压过高时,电极表面则会发生副反应;如能将槽电压选取在电极的析氧电位附近,产生的氧气可使苯酚聚合膜自动脱落,满足处理要求,是电聚合方法处理含苯酚工业废水的最佳槽电压。研究结果表明^[25],当电聚合反应的槽电压选取为 2.9 V 时,苯酚浓度可由原来的 0.002 mol/L 变为 5.7×10^{-5} mol/L,去除率高达 95.6%,平均电流效率为 60.36%,处理每吨 0.002 mol/L 苯酚废水耗能 6.96 kW·h,处理成本大幅度降低。

3.3 传感器

苯酚及其衍生物的电聚合成膜技术也可以用来修饰电极,并应用于电化学传感器,此类传感器具有良好的选择性、重现性和稳定性。如选用双酚 A(BPA)为模板分子,在电极表面发生电聚合,通过静电斥力对模板分子进行洗脱,最后形成对 BPA 有选择性的分子印迹聚合物膜^[26]。张进等^[27]通过电聚合方法制备了聚邻氨基苯磺酰/纳米金复合膜分子印迹传感器,该传感器对 2,4-二氯苯酚的检出限为 1.5×10^{-8} mol/L,比模拟过氧化物酶催化传感器的检出限低 2 个数量级,灵敏度更高。酚类废弃物是环境中主要的污染

物^[28],因此研究快速而高效的酚类传感器,对环境保护具有重要的意义。

4 总结与展望

苯酚及其衍生物的电聚合反应在诸多领域具有很好的应用前景,深入开展电聚合的方法和机理、取代基的影响以及应用研究,进一步优化各项工艺条件,获得具有更佳理化性能指标的聚合物复合材料,满足不同场合的应用需求,具有重要的理论意义及应用价值。

参考文献

- [1] 张悦,等. 高等学校化学学报, 2014, 35(10):2234-2238.
Zhang Yue, et al. Chemical Journal of Chinese Universities, 2014, 35(10):2234-2238.
- [2] 李美超,等. 高等学校化学学报, 2012, 33(1):128-133.
Li Meichao, et al. Chemical Journal of Chinese Universities, 2012, 33(1):128-133.
- [3] 徐惠,等. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(2):9-12.
Xu Hui, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2013, 29(2):9-12.
- [4] 蔡佳兴,等. 北京化工大学学报:自然科学版, 2012, 39(3):70-74.
Cai Jiaxing, et al. Journal of Beijing University of Chemical Technology:Natural Science Edition, 2012, 39(3):70-74.
- [5] Samet Y, et al. Progress in Organic Coatings, 2010, 69(4): 335-343.
- [6] Kawde A N, et al. Electroanalysis, 2013, 25(6): 1547-1555.
- [7] 张展,等. 北京化工大学学报:自然科学版, 2013, 40(1):57-62.
Zhang Zhan, et al. Journal of Beijing University of Chemical Technology:Natural Science Edition, 2013, 40(1):57-62.
- [8] Bao Liyin, et al. Electrochim Acta, 2010, 55(12):4030-4038.
- [9] Sayyah S M, et al. Journal of the Korean Chemical Society, 2014, 58(3):289-296.
- [10] Hou Hongying, et al. Electrochim Acta, 2012, 81(1): 58-63.
- [11] Sayyah S M, et al. Electropolymerization[M]. Croatia:In Tech, 2011.
- [12] Tucceri R. Poly(o-aminophenol) Film Electrodes[M]. Switzerland:Springer International Publishing, 2013.
- [13] Hou Hongying, et al. Journal of Membrane Science, 2012, 423(1): 113-127.
- [14] Hou Hongying, et al. Chem Sus Chem, 2011, 4(11): 1526-1536.
- [15] 胡雪晗,等. 工程塑料应用, 2014, 42(3):9-12.
Hu Xuehan, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(3):9-12.
- [16] 侯宏英,等. 硅酸盐学报, 2013, 41(3):376-381.
Hou Hongying, et al. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2013, 41(3): 376-381.
- [17] Hou Hongying, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129(3):1151-1156.
- [18] 侯宏英,等. 应用化学, 2013, 30(4):444-447.
Hou Hongying, et al. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2013, 30(4):444-447.
- [19] 何建波,等. 腐蚀与防护, 2008, 29(9):540-543.
He Jianbo, et al. Corrosion Protection, 2008, 29(9):540-543.
- [20] Rozikova M, et al. Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 2011, 76(8):997-1012.
- [21] Bao L, et al. Chinese Journal of Chemical Physics, 2011, 24(1): 55-64.
- [22] Deshpande P P, et al. Journal of Coatings Technology and Research, 2014, 11(4): 473-494.
- [23] 侯玉翠,等. 化工学报, 2013, 64(1):118-123.
Hou Yucui, et al. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2013, 64(1):118-123.
- [24] 王珍珍,等. 化学进展, 2014, 26(2):234-247.
Wang Zhenzhen, et al. Progress in Chemistry, 2014, 26(2):234-247.
- [25] 鲍力垠. 废水中难降解有机物在不锈钢不溶性电极上电化学生行为研究[D]. 北京:北京化工大学, 2011.
Bao Liyin. Electrochemical behavior research of refractory organics in wastewater on insoluble electrode of stainless steel[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2011.
- [26] Xin Xiaodong, et al. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 209: 275-280.
- [27] 蔡佳兴. 电化学法苯酚废水处理与资源化利用研究[D]. 北京:北京化工大学, 2012.
Cai Jiaxing. Electrochemical treatment and resource utilization of phenol waste water[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2012.
- [28] 陈小卉. 酚类化合物电化学传感器的研究[D]. 常州:常州大学, 2011.
Chen Xiaohui. Study on electrochemical sensors for phenolic compounds[D]. Changzhou:Changzhou University, 2011.

打印机制造商 Formlabs 新推光敏树脂

知名的3D打印机制造商 Formlabs 推出了一款非常坚韧、耐用的光敏树脂——Formlabs Tough Resin,这是一款专为工程和原型制造应用领域设计的新型功能性树脂。

这种树脂强度更高、可以承受更大的机械载荷,推翻了人们印象中光敏树脂易碎、易断裂的印象,很适合工程师们将其用于产品验证、工程样机制作等方面。

为了展示 Tough Resin 的出色性能, Formlabs 公司用 Tough Resin 3D 打印了一个鲁布·戈德堡(Rube Goldberg)机械,这是一个产生连锁反应的机械装置。

经过检测, Formlabs 公司已经证实, Tough Resin 在体现材料韧性的各项指标上表现得比丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)还要出色,如优异的屈服强度、断裂伸长率和耐冲击性。
(慧聪塑料网)