

知识介绍

前线聚合研究及应用进展(上)

崔艳艳, 杨建文^{*}, 曾兆华, 陈用烈
(中山大学化学与化工学院, 广州 510275)

摘要: 前线聚合(Frontal Polymerization, FP)是一种以自身反应热为推动力, 通过反应区域连续移动, 最终实现整体聚合转化的聚合反应模式。本文综述介绍了前线聚合的定义、反应机理、基本形成条件及主要特点。

关键词: 前线聚合; 自由基聚合; 放热反应; 热对流; 瑞利-泰勒效应

前线聚合(Frontal Polymerization, FP)是一种以自身反应热为推动力, 通过反应区域连续移动, 并最终实现整体聚合转化的聚合反应模式。前线聚合最早可追溯到上世纪六十年代。1967 年, 前苏联化学物理研究所的 Merzhanov 和 Borovinskaya 首次发现了自蔓延高温合成反应(Self-propagating High-temperature Synthesis), 并在陶瓷、金属间化合物合成等方面获得了成功应用。1972 年, Chechilo 和 Enikolopyan 研究了乙烯基单体的自由基前线聚合, 在钢制反应容器内装入单体, 施以高压($>3000\text{atm}$), 于反应器顶端“加热点火”, 研究了甲基丙烯酸甲酯的下行前线聚合行为^[1~3]。1991 年, 美国南密西西比大学的 Pojman 教授又在试管中研究了常压下甲基丙烯酸的前线聚合情况。前线聚合研究的经典方法是先将单体和引发剂注入反应容器中, 在竖直反应管一端加热, 引发聚合反应, 临近加热面的单体开始聚合, 并放出足够的热量引发下一层的引发剂分解, 进而引发该薄层内单体聚合^[4]。聚合前线不断自发向前推进, 直到整个容器内的单体聚合完全。典型实验过程如图 1 所示。

前线聚合所需的外供能量是短暂一次性的, 聚合启动后即可停止供热, 在聚合反应过程中不需要外加热源来维持整个体系的聚合, 具有可控性, 且聚合反应时间较短, 节能, 无污染, 是一种新型的聚合手段, 近年来逐渐应用到工业化生产, 显示出较高的应用价值。

1 前线聚合反应机理

前线聚合的机理模式较多, 包括典型的链式聚合与逐步聚合, 原理上, 只要单体聚合释放的热能可促进剩余单体聚合, 都可以进行前线聚合。但比较常见、研究最多的是自由基聚合的前线聚合体系。自由基聚合反应过程中所释放的热量主要由链增长阶段提供, 但这些热能有时不足以直接导致整个前线单体的聚合, 需先作用于引发剂分子, 使其热裂解, 产生大量自由基, 引发单体聚合, 聚合区域不断向前推进。因此, 引发剂的热分解及引发聚合性能、浓度是影响前线聚合的重要因素^[7,8]。另外, 并非所有前线聚合体系都需外加引发剂, 如 1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)体系。

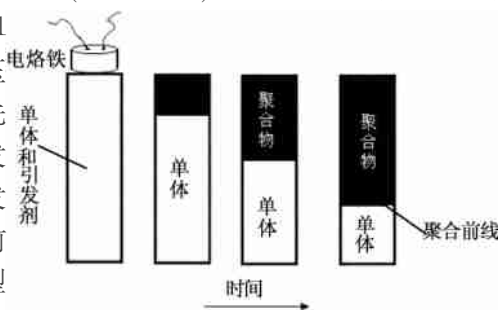


图 1 前线聚合典型示意图(下行前线)

Figure 1 A schematic diagram of frontal polymerization(descending front)

基金项目: 国家自然科学基金资助课题(No. 20044019); Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

作者简介: 崔艳艳(1980—), 女, 在读博士生, 主要研究方向为感光功能高分子。

* 通讯联系人。

2 前线聚合基本特征

2.1. 前线聚合的基本形成条件

前线聚合作为一类新型聚合反应模式,人们首先关心的是如何获得稳定的聚合推进前沿,如何提高完整前线的推进速率等基础问题。已发现的合适体系主要是丙烯酸酯类单体的热自由基聚合,当然并不局限于自由基聚合体系。虽然目前对热自由基聚合前线稳定存在的条件还缺少全面深入的了解,但实验研究已揭示了一些和前线推进行为有关的因素^[9,10]。(1)单体必需具有高于前线温度的沸点,这样可以抑制由于挥发引起的热损失;(通过增大压强可以提高单体的沸点);(2)放热速率必须大于热损失速率,具有较高聚合热焓的单体通常有利于前线聚合反应的进行。具有绝热或隔热性质的反应容器可降低热损失,也有利于前线持续推进;(3)反应容器或试管的尺寸对前线聚合反应有很重要的影响,如果体积对表面积的比值太小,聚合前线界面的规整性可能被破坏,甚至前线推进受阻;(4)聚合反应速率在起始温度必须尽可能的小,但是在前线温度下快速增加。

乙烯基单体,包括乙烯基官能化的低聚物(即所谓大单体),是目前前线聚合研究和应用中最为广泛的单体。此外,环氧树脂交联固化、聚氨酯合成交联等反应体系也可进行前线聚合。

根据反应物和产物的状态可以将前线聚合分为“液-液”、“液-固”和“固-固”体系^[11]。单官能团单体,如丙烯酸苄酯聚合产物能被单体溶解,可形成“液-液”前线聚合体系;1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)等液态多官能单体易形成“液-固”体系;丙烯酰胺和丙烯酰胺的过渡金属硝酸盐配位化合物等固态单体可形成“固-固”前线聚合体系。

2.2 聚合前线的推进

热引发自由基前线聚合可采取上行模式,即在竖直管底部加热,聚合前线逐渐向上推进;也可采取下行模式,即在试管顶部加热,前线向下推进。这两种聚合模式都存在推进前沿是否稳定平整的问题。

聚合前线的推进速率与引发剂的种类、浓度和体系的温度等因素有关^[12]。如忽略热对流,聚合前线将以平面形式恒速率推进,前线位置与聚合时间成简单线性关系,前线推进的典型速率约为 1cm/min ^[13]。当体系存在对流不稳定性,前线参数将发生变化,聚合前线失去稳定性和平面形态,可能出现具有突起的不规则推进界面,或周期性的推进前线——旋转前线,即前线围绕反应器中轴线以螺旋模式推进,并在聚合物内留下螺旋图案。对液-固体系,如忽略热损失的影响,下行前线由于几乎不存在对流,容易获得稳定的前线,并以平面形态推进。但当生成的固体产物为非完全交联聚合物时,部分缺乏支撑的聚合产物可能从前线界面下沉进入单体相,前线局部坍塌,出现“指印”现象(fingering)^[14,15]。

上行前线邻近的液态单体受热后较易发生热对流,直接影响前线界面的平整性(见图2),前线聚合初期一般按反对称模式对流(见图3),逐渐过渡到轴对称模式的热对流。且前线的稳定性与前线推进速率及体系粘度都有关。

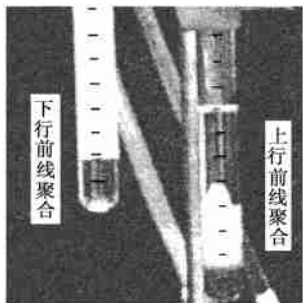


图2 下行平整前线与上行前线的轴对称模型

Figure 2 The front on the left is descending and stable and the one on the right ascending with an axisymmetric mode of convection



图3 上行聚合前线的反对称对流模型

Figure 3 An asymmetric convection mode of an ascending front

2.3 前线聚合温度曲线特征

聚合前线的温度通过置于管中的热电偶进行实时测量的,热电偶固定于一可滑动的活塞上,活塞以某一固定速率按与前线推进相同的方向运动,前线推进速率略快于热电偶运动速率(如图 4 所示),最终高温的聚合前线追上热电偶探头,热电偶探测温度表现为逐渐升高,通过热电偶移动速率可将温度-时间曲线转化成温度-位置关系曲线(如图 5 所示)^[16]。

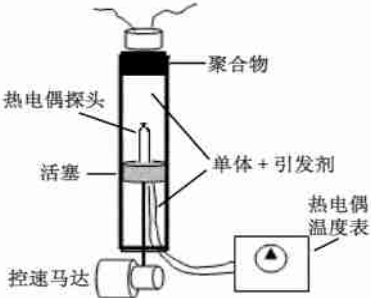


图 4 滑动热电偶探头跟踪前线聚合高温前线装置图
Figure 4 Reactor for running after of high temperature frontal polymerization with a movable thermocouple

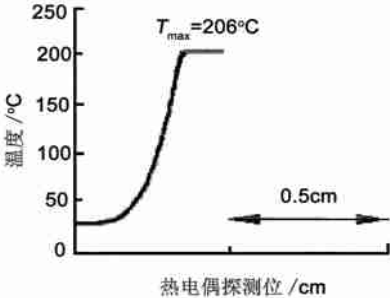


图 5 BPO 引发的甲基丙烯酸前线聚合温度曲线
Figure 5 The temperature profile of methacrylic acid frontal polymerization with BPO as initiator

由于前线聚合是区域推进反应,聚合前线附近必然出现较高的温度区域,并与单体相形成明显温度梯度差,可以用区域温度曲线来描述。对曲线进行分析,可以得到许多有用的信息^[17, 18]:

- (1)聚合前线的最高温度($T_{\max}$):由于前线聚合所达到的最高温度和单体的转化程度及气泡的形成密切相关,因此它对最终聚合物的性能有很重要的影响;
- (2)聚合体系的绝热程度:如果体系的热损失速率越大,则温度-探头位置曲线突跃部分的斜率就越大;
- (3)是否存在自发聚合反应:如果在达到前线之前无温度升高响应,就说明没有发生自发聚合。

图 5 横坐标指示的 0.5cm 不代表反应发生在 0.5cm 宽度的区域范围内,实际上它表示了前预热区域至前线的较宽区域。活化能越高,化学反应就发生在越窄的区域,即聚合前线所占区域越薄。前预热区域内,热电偶在不同位置测得的温度 $T_{(x)}$ 与前线推进速率(c)、热扩散速率(k)和温差(ΔT)的指数关系如下:

$$T_{(x)} = T_0 + \Delta T \cdot e^{c \cdot x / k}$$

(2)

式中, x 为热电偶在竖直方向上的位置。热是聚合反应重要的促进因素,前线聚合转化率与最高温度和起始温度之间的差值 ΔT 成正比^[19],较高的 $T_{\max}$ 常意味着较高的转化率。

2.4 聚合转化率

如果聚合体系升温过快,引发剂分解的速度也将加快,这势必导致最终转化率较低,该问题曾一度影响前线聚合的应用,因为较高转化率的聚合反应才有实际的应用价值^[20]。通过引发剂的有效组合,现已能较好解决前线聚合反应转化率和前线推进速率之间的矛盾。

聚合转化率受热力学因素限制,由于聚合反应是放热反应,热力学平衡转化率随温度升高而降低。另一个限制转化率的热力学因素是反应起始温度,以丙烯酰胺聚合前线为例,当反应器浸入液氮,体系起始温度为 -196°C ,起始温度与反应最高温度相差 400°C ;而当起始温度为 25°C 时,温差只有 260°C ^[21],前者可以得到较高的聚合转化率。

2.5 前线聚合产物性质

2.5.1 分子量分布 Enikolopyan 等假定聚合反应只在前线发生,引发剂完全分解,在此条件下分析计算了分子量分布。在前线温度超过 200°C 和高引发剂浓度条件下制备聚甲基丙烯酸,产物具有较宽的多峰分子量分布及较高的平均分子量($>10^5$)。这也暗示了甲基丙烯酸前线聚合动力学过程的多样性和复杂性^[21]。Pojman 最近发现,高分子量聚甲基丙烯酸的形成是由于前线高温下聚合物链间脱水形成酸酐,发

生交联^[22]。丙烯酸酯不能发生类似交联反应,聚丙烯酸丁酯分子量分布遵从经典自由基聚合稳态理论,分子量分布较宽,平均分子量随引发剂浓度增加而降低。在热塑性体系中加入硅凝胶可以减缓 Rayleigh-Taylor 不稳定性。Pojman 等在微重力环境中通过前线聚合合成了聚丙烯酸丁酯,并与在常压、添加了硅凝胶合成的聚合产物相比较,发现二者分子量分布并无较大差别^[23]。

2.5.2 共聚产物 对 BPO 引发 MMA-MAA, AA-MAA 和 MAA-St 等共聚体系进行考察(MMA-甲基丙烯酸甲酯, MAA-甲基丙烯酸, AA-丙烯酸, St-苯乙烯),发现前线推进速率随引发剂浓度增加而升高,且二者之间成幂函数关系,对 MMA-MAA, AA-MAA 和 MAA-St 体系,前线推进速率与引发剂浓度分别成 0.28, 0.30, 0.28 次方关系。引发剂浓度对前线共聚体系(St-MAA)单体转化速率影响较小,引发剂浓度对前线共聚体系的最终转化率几乎没有影响^[24]。

对 AA-MAA 体系,在其前线聚合某固定区域内检测温度变化,发现温度只是时间的函数,与引发剂的浓度关系不大,即增大引发剂的浓度并不会导致前线温度的明显升高^[25]。在间歇式共聚合中,由于单体间的竞聚率不同,单体组成 f 及聚合物组成 F 随时间而变化,所得聚合物链将是非均匀的。在 MMA-MAA (40/60) 的前线共聚体系中,最终共聚产物 DSC 研究显示具有非常窄的玻璃化转变温度范围^[26]。说明前线共聚更有利于获得链结构组成较为均匀的产物。主要原因是前线聚合单体竞聚率不同于传统间歇式共聚,其竞聚率可用方程(3)表达^[27]。

$$r_i = \frac{K_{ii}^0 \cdot \exp(-E_{ii}/RT)}{K_{ij}^0 \cdot \exp(-E_{ij}/RT)} = \frac{K_{ii}^0}{K_{ij}^0} \exp\left(\frac{E_{ij} - E_{ii}}{RT}\right) \quad (3)$$

E_{ii} :第 i 种单体单元自由基引发第 i 种单体的活化能; K_{ii}^0 :第 i 种单体单元自由基引发第 i 种单体聚合反应 Arrhenius 方程指前因子; E_{ij} 与 K_{ij}^0 含义类似; r_i :第 i 种单体竞聚率。

假定 $K_{ii}^0/K_{ij}^0 \approx 1$,无论 $E_{ii} > E_{ij}$ 或 $E_{ii} < E_{ij}$,当温度足够高时,竞聚率 r_i 都会趋近 1。前线聚合的前线温度往往高达 200℃ 左右,在如此高的温度下,前线共聚单体间的活性差异将缩小,即两种共聚单体的竞聚率均接近 1,此时的共聚行为接近理想无规共聚。因此,采用前线聚合可以获得常规聚合方式难以获得的理想共聚产物,这对合成新材料,调节聚合物性能都有重要意义。

2.5.3 前线聚合产物形态 前线聚合的产物一般都具有多孔网状不均匀结构(如图 6 所示)^[28],形成多孔网状结构的主要原因是引发剂在聚合过程中分解产生 CH_4 、 CO_2 等挥发性物质,以及微溶于单体中的气体在聚合体系中形成微气泡,这些微气泡充斥在聚合物内,形成孔状结构。

前线聚合产物的形态不均匀性还表现在聚合物内部留有热对流和沉降的痕迹。前线聚合过程中存在着各种不利于前线稳定推进的因素,例如 Rayleigh-Taylor 效应、“指印”效应等^[29~31]。在一个竖直试管中进行液-固上行前线聚合反应时(见图 7),由于存在热梯度,前线界面以上的热单体经试管中间向上流动,同时,冷的液态单体沿试管壁向下回流,形成贴近底部的液体流(见图 7a)。流回界面的单体遇引发剂分解产生的自由基,转变为聚合物^[32~34]。此过程产生的热量导致形成热对流(见图 7b)。对流的结果是垂直方向上形成两个反向热对流漩涡(见图 7c)。图 7d 表示的是最终所得聚合物形态,生成聚合物内保有热流体运动的痕迹。

对丙烯酰胺的下行前线聚合体系,体系最初在顶部形成交联薄层(见图 8a),由于热单体基本位于冷单体之上,上下热对流趋势较小。反应放出的热使上层单体升温,比重降低,有利于聚合前线的机械平衡,随单体不断转化,交联聚合物层的密度逐渐高于下层液态单体,易产生流体力学中所谓 Rayleigh-Taylor 效应,前线力学平衡有被打破的趋势^[35],位于反应管中轴线附近交联不完全的聚合产物将可能下沉,突入到单体相,扰动聚合前线的平整性,前线附近的温度梯度和转化梯度不再具有理想的均匀性^[36]。通过干涉成像实验,可将该沉降过程以“指印”形式展现出来(如图 8a、b、c 所示)。下行前线 Rayleigh-Taylor 效

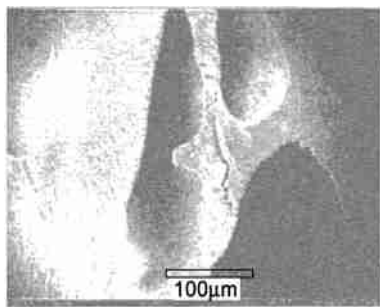


图 6 前线聚合聚丙烯酰胺的 SEM 照片

Figure 6 The morphology of poly(acrylamide) produced polymerization frontally, as seen by SEM

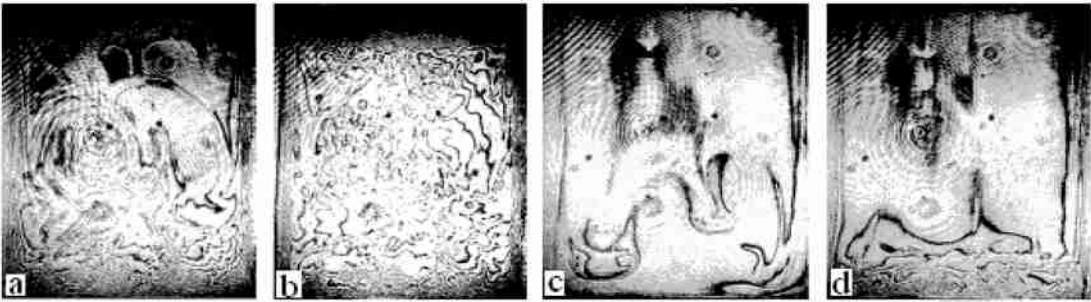


图 7 丙烯酰胺上行前线聚合体系聚合前沿部分干涉图
Figure 7 Interferograms for the ascending frontal polymerization of acrylamide

应严重时,将出现聚物热流体与冷单体之间的明显上下对流,破坏聚合产物的均匀性(见图 8d)。

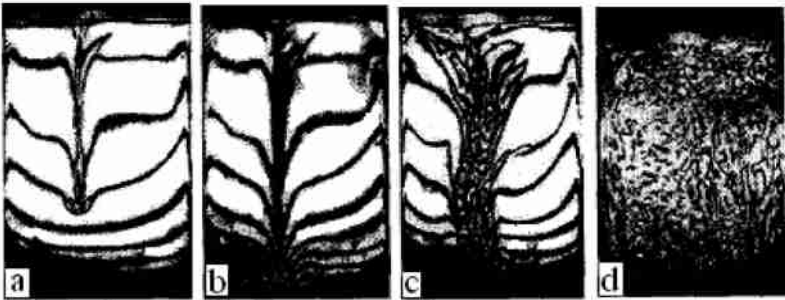


图 8 丙烯酰胺下行前线聚合体系聚合前沿部分干涉图
Figure 8 Interferograms for the descending frontal polymerization of PAG

2.6 前线聚合过程综合特征

前线聚合是通过局部反应区域连续推进将单体转化成聚合物的过程^[37,38],反应过程受放热反应的热扩散和 Arrhenius 反应动力学双重的影响。当聚合前线向前推进时,单体转化为聚合物,体系性质发生一系列变化(如图 9 所示)。反应区域内单体转变为聚合物,从聚合物相到纯单体相,单体浓度及聚合物浓度发生突跃。前线的温度最高,单体相中越远离前线,温度越低。离前线较远处粘度与临近反应区域的粘度相比,变化不是很大,且由于前线附近温度较高,粘度相应有所降低,但是发生聚合反应后,体系的粘度剧增。相对于初始温度下纯单体密度的体系比重从单体相到聚合物相发生突跃,并且在前线附近因温度较高,而导致比重略有降低^[39]。

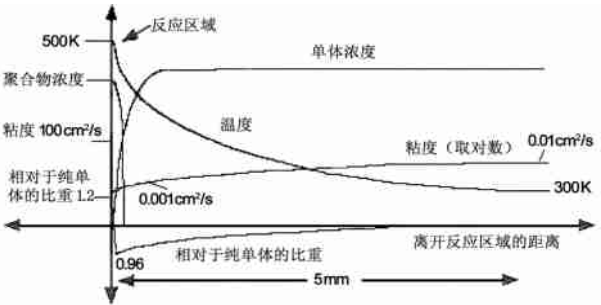


图 9 前线聚合体系前沿附近各性质变化示意图
Figure 9 Schematic diagram showing changes in properties across a propagating polymerization front

参考文献:

[1] Merzhanov A G, Borovinskaya I P. Doklady Akad Nauk SSSR, 1972, 204(2); 366~369.
[2] Merzhanov A G, Khaikin B I. 1988, 14; 1~98.
[3] Chechilo N M, Enikolopyan N S. Doklady Phys Chem, 1975, 221; 392~394.
[4] Chechilo N M, Enikolopyan N S. Doklady Phys Chem, 1976, 230; 840~843.
[5] Pojman J A. J Am Chem Soc, 1991, 113; 6284~6286.
[6] Vanna A, Lelyst JP. Chem Eng Sci, 1992, 47; 2179~2194.
[7] Pojman J A, Craven R, Khan A, et al. J Phys Chem, 1992, 96; 7466~7472.
[8] Pojman J A, Willis J R, Khan A M, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1996, 22; 991~995.

Copyright © 2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

- [9] Pojman J A, Willis J R, Fortenberry D, et al. J Polym Sci, Part A: Poly Chem, 1995, 33; 643~652.
- [10] Pojman J A, Nagy I P, Salter C. J Am Chem Soc, 1993, 115; 11044~11045.
- [11] Savostyanov V S, Kritskaya D A, Ponomarev A N, et al. J Poly Sci, Part A; Poly Chem, 1994, 32; 1201~1212.
- [12] Pojman J A, Curtis G, Ilyashenko V M. J Am Chem Soc, 1996, 115; 3783~3784.
- [13] Zeldovich Ya B, Barenblatt G I, Librovich V B, et al. The mathematical theory of combustion and explosions: Consultants Bureau (Plenum), New York, 1985.
- [14] Khan A M, Pojman J A. Trends Polym Sci (Cambridge, U.K.), 1996, 4; 253~257.
- [15] Thomson R A M. in Chemistry and technology of water soluble polymers; Finch C A. Ed. Plenum; New York, 1983; p31~69.
- [16] Fortenberry D I, Pojman J A. J Polym Sci, Part A; Polym Chem, 2000, 38; 1129~1135.
- [17] Mariani A, Fiori S, Chekanov Y, Pojman J A. Macromolecules, 2001, 34; 6539~6541.
- [18] Fiori S, Mariani A, Ricco L, Russo S. Macromolecules, 2003, 36; 2674~2679.
- [19] Nagy I P, Pojman J A. J Phys Chem, 1996, 100; 3299~3304.
- [20] Sawada H. Thermodynamics of polymerization. Marcel Dekker, New York, 1976.
- [21] Enikolopyan N S, Kozhushner M A, Khanukaev B B. Doklady Phys Chem, 1974, 217, 676~678.
- [22] Bowden G, Garbey M, Ilyashenko V M, et al. J Phys Chem B, 1997, 101; 678~686.
- [23] Pojman J A, Epstein I R. J Phys Chem, 1990, 94; 4966~4972.
- [24] Tredici A, Pecchini R, Morbidelli M. J Polym Sci, Part A; Polym Chem, 1998, 36; 1117~1126.
- [25] Canu P, Canegallo S, Morbidelli M, et al. J Appl Polym Sci, 1994, 54; 1899~1917.
- [26] Apostolo M, Tredici A, Morbidelli M, et al. J Polym Sci, Part A; Polym Chem, 1997, 35; 1047~1059.
- [27] Pojman J A, Ilyashenko V M, Khan A M. J Chem Soc, Faraday Trans, 1996, 92; 2824~2836.
- [28] Solovyov S E, Ilyashenko V M, Pojman J A. Chaos, 1997, 7; 331~340.
- [29] Nagy I P, Sike L, Pojman J A. J Am Chem Soc, 1995, 117; 3611~3612.
- [30] Briskman V A, Yudina T M, Kostarev K G, et al. Acta Astronautica, 2001, 48(2~3); 169~180.
- [31] Briskman V, Kostarev K, Levrov V. Acta Astroautica, 1996, 39(5); 395~402.
- [32] Briskman V A. Adv Space Res, 1999, 24(10); 1199~1210.
- [33] Briskman V A, Kostarev K, Lyubimova T. Gel polymerization under high gravity conditions; in Materials processing in high gravity, Regel L and Wilcox W. ed. Plenum Press, New York, 1994, p185~192.
- [34] Goldfeder P M, Volpert V A, Ilyashenko V M, et al. J Phys Chem B, 1997, 101; 3474~3482.
- [35] Koike Y, Takezawa Y, Ohtsuka Y. Appl Opt, 1988, 27; 486~491.
- [36] Bogatyreva L, Briskman V, Levkovich M, et al. Space Science and Technology, 1989, 4; 43.
- [37] Pojman J A, Khan A M, Mathias L J. Microgravity in Science and Technology, 1997, 10; 36~40.
- [38] Pojman J A, Masere J, Petretto E, et al. Chaos, 2002, 12; 56~65.
- [39] Volper V A, Pojman J A. Chem Eng Sci, 1994, 14; 2385~2388.

Advances on the Investigation and Application of Frontal Polymerization-Part A

CUI Yan-yan, YANG Jian-wen, ZENG Zhao-hua, CHEN Yong-lie

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Frontal polymerization is a mode of converting monomer into polymer via a localized exothermic reaction zone that propagates through the coupling of thermal diffusion and the Arrhenius reaction kinetics of an polymerization. The definition, reaction mechanism and prominent characteristics of the frontal polymerization are reviewed in this article. The conditions for the existence of free-radical thermal frontal polymerization are considered.

Key words: Frontal polymerization; Free radical polymerization; Exothermic reaction; Convection; Rayleigh-Taylor effect