

知识介绍

前线聚合研究及应用进展(下)

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:综述了单体性质、压力、引发剂、反应容器等因素对前线聚合的影响, 并对影响前线稳定性的诸多因素进行了讨论, 简要介绍了光引发前线聚合近年来最新发展, 综述了前线聚合在制作梯度材料、聚氨酯合成、不饱和聚酯及环氧固化、双环戊二烯开环异位聚合、互穿网络结构制备及微孔材料填充固化保护等方面的应用状况。

关键词:前线聚合; 热对流; 光聚合; 稳定性; 梯度材料

3 前线聚合基本影响因素

作为一种新型的聚合手段, 前线聚合总体的反应转化率、前线推进速率以及前线的稳定性是其最基本的特征, 决定了该聚合方式的实用性。影响这些特性的主要因素包括聚合压力、引发剂、单体性质、环境温度、反应器特性等^[1,2]。

3.1 压力的影响

Pojman 发现, 在较低压力范围内($<30\text{atm}$), 聚合前线推进速率随压力升高而降低^[3]。压力较低时, 前线推进速率受体系内气泡尺寸的影响。常用的过氧化物和偶氮类引发剂一般都会热解产生 CO_2 、 N_2 、 CH_4 等挥发性产物, 在聚合体系中形成气泡。另一产生气泡的原因是单体中溶解的气体和水份^[4]。气体可以通过抽真空或冻-融循环方法除去。甲基丙烯酸和聚醚丙烯酸酯体系中的水分难以除去, 对此, 可增加反应压力抑制气泡发生, 或抑制其直径大小。根据 Boyle 理论^[5], 前线推进速率与施加压力成反比。气泡运动有助于上行前线推进, 压力增加时, 气泡尺寸和运动受到抑制。

3.2 引发剂对前线聚合的影响

3.2.1 引发剂性质的影响 引发剂的分解活化能、分解速率常数是其性质的主要体现, 100°C 时, BPO 热分解速率常数为 $5.0 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$, $t\text{-BPO}$ (二特丁酰基过氧化物) 为 $8.8 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$ 。引发剂裂解、加成引发活性对前线聚合的转化率和前线推进速率有重要影响。前线聚合体系中较稳定的引发剂能提高聚合最终转化率, 但降低了聚合速率 (见图 1)。以活性相对较低的 $t\text{-BPO}$ 作为甲基丙烯酸前线聚合体系引发剂, 前线推进速率比用 BPO 时的慢许多, 但可获得较高的前线温度, 转化率较高^[6]。由于 BPO 引发体系聚合前线升温过快, 引发剂分解速率也将加快, 就导致聚合转化率较低。一种可行的解决方法是使用两种活化能差异较大的引发剂组合, 在较活泼的引发剂消耗完之后或接近完全时, 较稳定的引发剂才开始大量分解。这种双引发剂体系的优越之处在于可同时提高聚合转化率与前线推进速率, 转化率由较稳定的引发剂决定, 前线推进速率由较活泼的引发剂控制。

3.2.2 引发剂浓度的影响 将几组热电偶沿前线推进方向安置于聚合体系不同高度上, 以确定前线推进速率。Chechilo 研究了 BPO 引发的 MMA 前线聚合体系, 发现前线推进速率正比于 BPO 浓度的 0.36 次

基金项目:国家自然科学基金资助课题 (No. 20304019);

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

方。当用 t -BPO 为引发剂时,前线推进速率正比于 t -BPO 浓度的 0.223 次方;当用碳酸过氧环己酯作为引发剂时,前线速率正比于引发剂浓度的 0.339 次方。Pojman 用三种不同的引发剂 AIBN(偶氮二异丁腈)、BPO 和 LPO(二月桂酰过氧化物)引发三乙二醇二甲基丙烯酸酯(TEGDMA)前线聚合,所得结果与 Chechilo 的类似^[7]。

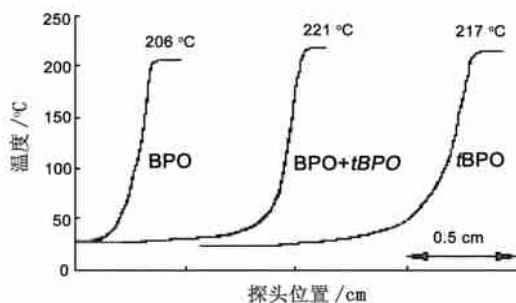


图 1 甲基丙烯酸前线聚合温度-位置曲线

(分别以 BPO、BPO + t -BPO、 t -BPO 为引发剂。[BPO]=[t -BPO]=0.0825mol/kg)

Figure 1 The temperature profile of methacrylic acid polymerization fronts

with BPO alone, with BPO and t -butyl peroxide (t -BPO) and with t -BPO alone. [BPO] = [t -BPO] = 0.0825mol/kg

3.3 单体的影响

能发生自由基聚合的乙烯基单体在前线聚合中较为普遍,据乙烯基单体在前线聚合过程中的特点,可进行如下分类^[8]:

第一类是多官能团单体,包括 TEGDMA, HDDA 等多元丙烯酸酯单体和 DVB(二乙烯基苯)等。这类单体的自由基聚合形成一定刚性的交联网络,支撑前线界面。

第二类是所得聚合产物与其不相容的单体,包括丙烯酸、甲基丙烯酸等。不相容聚合产物从单体环境中析出,相互聚结、缠结在一起,黏附于反应容器或试管侧壁上。有助于抑制聚合前线坍塌。

第三类单体包括可以生成热塑性树脂的相容性单体,生成的热塑性树脂在前线高温条件下呈熔融状态。虽然熔融态的聚合产物与液态单体之间可能发生对流互溶,但粘度对其扩散作用影响较为重要。在反应体系中加入某些填充剂,例如硅凝胶(CAB-O-Si)或惰性可溶聚合物,可以提高体系的粘度,抑制对流,防止聚合前线坍塌。加入硅凝胶是提高粘度、稳定聚合前线的很好方法,添加 1%~5% 的硅凝胶就可使粘度提高 2~3 个数量级。由于高粘度环境抑制了浮力引起的对流,第三类单体进行的前线聚合反应可以分别按上行、下行、水平等各个方向推进。

第四类单体为某些固态单体,包括低熔点、高聚合热焓的结晶单体和高熔点单体,前者主要有丙烯酰胺,后者一般为丙烯酸的金属盐和丙烯酰胺的金属络合物,常需和活性稀释单体搭配,在常温下呈多相分散体系,加热或前线聚合开始后,在高温环境下,固态单体能溶解于活性稀释单体中,例如二甲基丙烯酸锌盐或二甲基丙烯酸锌盐与活性稀释剂甲基丙烯酸组成的前线聚合体系,用 BPO、LPO、AIBN 或过硫酸钾作引发剂都可进行前线聚合。

由于二甲基丙烯酸锌盐会黏附在反应容器和试管壁上,BPO、LPO 和 AIBN 分解时会产生大量挥发性气体,故以过硫酸钾作为丙烯酰胺前线聚合引发剂,消除气泡干扰^[9]。前线聚合产生的高温效应将导致聚丙烯酰胺(PAM)分子链间发生亚酰胺化反应,形成不溶于水的交联聚合产物。为避免交联,可加入稀释性填充物,以降低前线聚合反应温度^[10]。前线聚合所得的交联聚丙烯酰胺产物、碳酸钡以及市售可溶性聚丙烯酰胺等都可以用来作为稀释剂。

3.4 反应器的影响

反应容器形状、放置方向和绝热性对前线推进有重要影响。如果反应容器体积与其表面积的比值太大,Rayleigh-Taylor 效应和指印沉降将加剧,聚合前线的稳定性难以维持,或者根本不能发生前线聚合反应^[11]。反应器形状将通过影响物质对流与热对流,最终影响前线推进与前线平整稳定性。

3.4.1 反应器放置方向的影响 反应试管与垂直方向倾斜夹角对下行聚合前线界面的影响结果如图 2

所示^[12]。试管夹角为 0° 时, 在无对流干扰介质中推进的稳定前线是平整的, 且其传播方向与试管中轴线平行。如果反应器倾斜放置, 倾斜角较小时, 聚合前线可基本保持水平; 倾斜角较大时, 前线界面也将偏离水平位置。

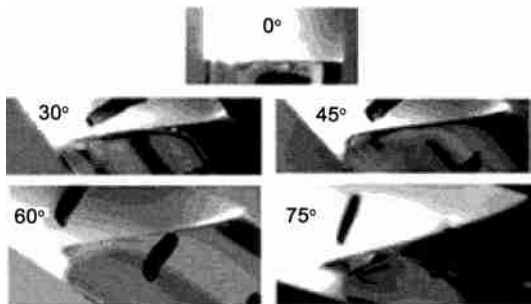


图 2 反应器倾斜角度对 DMSO 中丙烯酰胺下行聚合前线的影响

Figure 2 Effect of orientation on descending fronts of acrylamide frontal polymerization in DMSO

对液-固下行前线聚合体系, 如果反应器倾斜, 前线界面可能偏离水平面。这种结果主要源自前线界面液态相所承受的压力不均衡, 界面左边所承受的固态聚合物压力高于右边界面(如图 3a 所示); 界面附近对流不平衡也是影响前线界面水平性的因素, 界面左边开阔, 热对流相对剧烈, 右边则受空间限制(见图 3a)。对前线推进速率作详细分析发现, 前线推进速率在前线界面法向的投影值基本上保持不变, 受对流的影响不大^[13]。弱的对流基本上不改变前线界面形态和推进速度; 强对流的影响较大, 有增加前线界面表面积的趋势(见图 3b), 前线轴向推进速率升高。

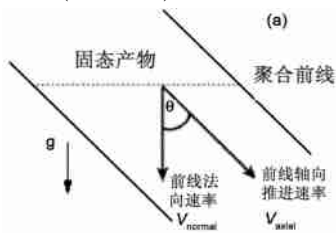


图 3a 倾斜试管中前线推进理想几何解析

Figure 3a Ideal geometry of front propagation in a titled tube

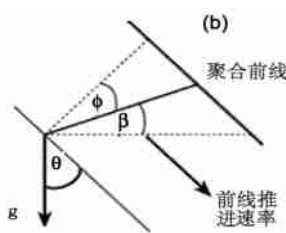


图 3b 前线与水平线的实际夹角, $\theta - \beta$ 得到修正角 ϕ

Figure 3b Actual front angle with respect to the horizontal, β must be subtracted from θ to yield the corrected or effective angle, ϕ

前线法向推进速率 V_{normal} 与实测轴向推进速率 V_{axial} 的关系如式(1)所示:

$$\frac{V_{\text{axial}}}{V_{\text{normal}}} = \frac{1}{\cos \theta} \quad (1)$$

在实际情况下, 前线不可能总是保持水平, 图 3b 中 β 是聚合前线界面和水平线之间的夹角, 它必须从反应器倾斜角 θ 中扣除, 得到有效的反应器倾斜角 ϕ , 即 $\phi = \theta - \beta$ 。有效倾斜角与前线轴向推进速率之间满足方程(1)关系。

3.4.2 反应器绝热性的影响 前线聚合的反应器不可能完全消除热损失, 即反应体系不是理想绝热的。热损失对前线最高温度、单体的最终转化率、前线推进速率等参数产生影响^[14]。根据经典非绝热体系前线推进理论, 前线推进速率 μ_a 随热损失系数 α 的增加而减少^[15], 如果 α 超过了熄灭临界值(extinction limit), 前线就不能推进。

反应器绝热性对前线聚合的影响比较复杂, 涉及反应动力学、热力学及热传导等多学科的交叉。

影响前线的因素很多, 有时多种因素交织在一起, 对前线聚合行为产生复杂影响, 研究探索这些影响对深刻认识前线聚合这一新聚合反应模式非常重要。

4 聚合前线的不稳定性

理想的前线聚合应当具有平整的推进前线, 即推进前沿不存在坍塌、倾斜和局部突起等缺陷, 单体与

聚合物之间存在非常平整明确的界面^[16]。事实上,聚合前线附近存在较高的物质浓度梯度和温度梯度,不可避免地会在前线附近出现物质对流和热对流,或多或少影响推进前线的稳定性。

4.1 对流的影响

由于存在较高温度梯度和浓度梯度,聚合前线受浮力影响,将产生显著的物质对流,尤其对上行前线聚合。Garbey 等对液-液和液-固前线聚合体系进行了线性稳定性分析,给出了反映前线流体运动倾向的瑞利数 R (Rayleigh-Taylor Number) 与体系物理指标之间的关系(方程 2)^[17,18] :

$$R = \frac{g \cdot \beta \cdot q \cdot k^2}{\nu \cdot c} \tag{2}$$

g 为重力加速度, β 为有效热膨胀系数, q 为前线温度增加值, k 为热扩散率, ν 为动力学粘度, c 为前线推进速率。 R 值越高,流体运动倾向越大。

对于液-固体系,如忽略热损失,下行前线一般比较稳定,因热流体在上面,热流体受到来自冷流体的浮力作用,具有向上运动的趋势。但产生的固体聚合产物由于与反应器之间的黏附力保持静止不动,阻碍了流体的浮力上升运动。上行前线产生的对流是由大范围的温度梯度引起的,即对流发生在更宽的区域内,对前线稳定性的干扰更剧烈。提高起始粘度或提高前线速率可以减少对流的影响,有利于稳定聚合前线。

液-液体系的前线稳定性比液-固体系要复杂的多,液-液体系下行前线不仅存在 Rayleigh-Taylor 不稳定性,而且可能出现聚合产物沉降的指印效应。Rayleigh-Taylor 不稳定性可以通过提高压力、添加填料、盐分散作用和微重力场条件来克服。McCaughey 等验证了 Bowden 的研究,在液-液前线聚合体系中也发现了从反对称到轴对称的流体运动模型^[19]。

综上所述,液-固和液-液体系前线附近流体运动模式及对聚合前线的稳定性都存在较大差异。对上行前线,液-固体系前线附近的对流使前线推进加速;对液-液体系,对流将减缓前线推进,物质对流在较宽的区域内发生,不断将大量冷单体带入反应区域,降低了前线温度,因而对流减缓前线的推进。液-固体系由于存在较为坚实的聚合物基底,对流不至于将太多冷单体带入反应区域,聚合前线容易持续推进。

微重力场聚合也是当前前线聚合的一个研究热点^[20,21],当重力加速度 g 无限小时,即可视为微重力环境。微重力场中丙烯酰胺的前线聚合可以获得较高的聚合转化率,体系中的气泡随反应进行沿着前线推进方向发生伸展形变^[22],可能因为聚合凝胶层收缩导致界面张力增加。微重力条件下,气泡在体系中的位置基本不随时间变化,表明聚合过程中基本不存在物质对流。由方程(2),当 g 无限小的时候, R 趋近于 0,从理论上说明微重力场前线聚合的 Rayleigh-Taylor 效应可忽略,有利于前线的稳定推进,提高聚合产物的均匀性。

4.2 热不稳定性

聚合前线有时并不是以简单的平面形态推进,而是类似振荡反应,即前线以螺旋方式推进。在旋转前线中,前线界面存在一“热点”围绕反应管轴线旋转前进,在聚合物相中留下螺旋痕迹。在圆柱形绝热反应器中,对移动前线进行线性稳定性分析,当反应介质和反应器尺寸固定时,前线推进模式由 Zeldovich 指数 Z 控制,如方程(3)所示:

$$Z = \frac{T_m - T_0}{T_m} \cdot \frac{E_{\text{eff}}}{R \cdot T_m} \tag{3}$$

对前线聚合,降低起始温度 (T_0)、增加前线温度 (T_m) 和反应有效活化能 (E_{eff}),都有可能提高 Zeldovich 指数。当 $Z < Z_{\text{er}} = 8.4$ 时 (Z_{er} 为产生旋转前线的临界指数),可获得稳定的平面前线。当 $Z > Z_{\text{er}}$ 时,前线不稳定,即出现旋转前线。且旋转前线可能出现不止一个热点做螺旋推进,对圆柱形反应器,旋转头或热点的数目和试管直径有一定关系^[23]。

第一个旋转前线的例子是在 ϵ -己内酰胺的前线聚合中观察到^[24]。Pojman 又在具有较低起始温度的甲基丙烯酸体系中观察到^[25],在丙烯酰胺过渡金属硝酸盐的前线聚合中也观察到了旋转前线^[26]。Hyashenko 和 Pojman 引入动力学参数确定了甲基丙烯酸体系的 Zeldovich 指数,室温下 Z 约为 7.0^[27],略小于产生旋转前线的临界值。事实上,该体系在室温条件下确实能产生稳定的平整前线,只有当起始温度

较低时才可以出现旋转前线。如将反应容器浸入水或油中,加速热损失,也可出现旋转前线^[28]。

4.2.1 复杂动力学影响 在研究多官能丙烯酸酯的前线聚合中发现,室温条件下, HDDA 和 TEGDMA 都能出现旋转前线。如加入惰性稀释剂,例如二甲亚砜(DMSO),前线温度降低,旋转前线明显^[29]。该现象暗示聚合物在前线上发生了动力学交联。Tryson 和 Schultz 研究了多官能丙烯酸酯体系光聚合过程的活化能,发现由于交联的作用,聚合反应活化能随着转化率的增加而升高^[30],这将影响链增长和链终止过程。根据聚合反应稳态理论, Masere 等计算了热引发聚合反应的有效活化能^[31], HDDA 聚合体系的活化能从 0% 转化率时的 $80\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 增加到 80% 转化率时的 $140\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,这或许就是 HDDA 在室温出现旋转前线的原因。

4.2.2 气泡的影响 Pojman 等在研究甲基丙烯酸前线聚合时发现,当体系存在大量气泡时,对流周期性的出现在前线下,周期为 20s,并保持不变^[32]。Volpert 等研究了单体热膨胀对热稳定性的影响,计算出热膨胀使前线更加稳定^[33]。由于气泡使有效热膨胀明显增加,最终影响到体系的稳定性。

4.2.3 对流的影响 如果聚合物或单体为液态,体系的性质和临界参数都会受流体力学的影响而改变。对液-固上行前线,如果 Zeldovich 指数足够大,由于旋转前线的出现,平面前线将失去原有的稳定性。邻近反应前线的高温点可能引起前线上方的液态单体对流,这种对流运动将混合前线近程的热单体和远程的冷单体,降低了高温点的温度,即远程对流将破坏前线的稳定性。如果是下行前线,对流运动局限于前线附近的较小区域,从高温点到单体本体的热损失较小,热量被保存在邻近前线的区域,前线温度及 $T_m - T_0$ 差值较高,有利于增加温度扰动,旋转前线临界 Z_{cr} 值降低。对液-液前线聚合体系,对流对旋转前线的影响更为复杂。

5 光引发前线聚合

UV 辐射固化是一种广泛接受的新型固化技术,由于它独特的优点,在工业生产中得到了广泛的应用。但紫外光穿透有机介质的能力有限,有效紫外光主要被体系上层光引发剂吸收或散射损失,使聚合活性种在体系内由表及里形成梯度分布,影响单体转化。因此,紫外光固化技术目前仅在薄层体系应用广泛,特别是 5~200 μm 的样品,对厚尺寸样品的固化还存在困难。采用前线光聚合可实现厚尺寸材料交联固化,该类固化体系一般至少满足三个条件:高的光吸收,光漂白和有限的质量传递。

在高吸光性光固化体系中,受光辐照,引发剂开始分解,引发活性种主要形成于样品受光照的上层^[34],其在相对长波处的吸光性逐渐降低,露出透光窗口,即发生光漂白作用,入射光线可以以此原理逐层穿透至体系深层,聚合前线逐渐向样品的深层移动。增加光强可以显著的提高前线速率。作者的初步研究发现,以 TPO(三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦)为光漂白性光引发剂,光引发前线聚合可以使 2cm 厚的丙烯酸酯类样品在几分钟内得到完全固化。

光引发前线聚合有许多明显的和潜在的优势,例如,不必像热引发前线聚合那样经历剧烈的高温过程,热对流倾向降低,产物的均匀性和过程的可控性提高等等。光引发前线聚合的研究才刚刚开始,国内外已有专门的研究小组从事该项课题研究^[35,36],许多相关的基本问题尚有待探索。

6 前线聚合应用

6.1 梯度材料制造

自由基聚合中存在 Trommsdorff 效应和热自催化两种非线性现象。在 Trommsdorff 效应中,由于扩散控制的终止反应速度很慢,聚合反应总速率随反应进行而增加。热自催化也称为热失控(runaway),它使得聚合反应由于强放热效应而剧烈自加速^[37~40]。聚合过程中的非线性现象会降低聚合产物的品质,使产物分子量分布较宽,且含有较多的未反应单体,有时候还会引起爆炸。

1972 年发现的前线聚合由于其非线性行为被认为是自由基聚合反应。Koike 等已经研究开发了自聚焦(gradient-index, GRIN)塑料光学纤维和塑料透镜^[41],将甲基丙烯酸甲酯(MMA)置于聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)制成的试管中进行聚合反应,PMMA 表面受 MMA 膨胀形成凝胶层。凝胶层内的 MMA 单体由于

Trommsdorff 效应,比本体相的 MMA 反应迅速,形成等温前线,聚合反应从 PMMA 管内壁向中轴线推进。如在体系中添加功能组分,由于聚合过程中的溶质析出效应,功能添加物随聚合前线推进而成梯度析出,最终在聚合产物内形成添加物的梯度放射分布,中轴线附近富集的添加物浓度最高,向管壁放射,添加物浓度逐渐降低。如果添加物可以改变 PMMA 材料的折光率,即可制得自聚焦材料。如果在聚合体系中心插入一根 PMMA 棒也可形成自聚焦材料。Chekanov 和 Pojman 已经成功的用前线聚合的方法合成出具有染料轴向梯度的 PMMA^[42]。首先把装有 MMA 的反应管于 45℃ 油浴,选择试管的内径为 13mm,添加 5.0%(wt)的二苯基硫醚抑制气泡,可以在不产生气泡的情况下完成前线聚合,获得透明的梯度聚合物棒^[43]。

在内径不同的试管中,60℃ 油浴加热,AIBN 为引发剂进行 MMA 的聚合反应,改变油浴温度,试管的尺寸等一系列条件都未能在近试管壁的地方产生移动前线。但在所有的试验过程中都发现了自加速现象,并且随着试管内径的增加就会越早观察到自加速现象^[44]。较细试管中观察到的自加速主要是由于 Trommsdorff 效应,但较粗试管中观察到的自加速现象是 Trommsdorff 效应与热自催化共同作用的结果。较细试管中,自加速聚合导致 M_n 和 M_w/M_n 增加,这是典型的 Trommsdorff 效应所致,因为它是由终止反应的阻滞引起的。较粗试管中就观察不到聚合产物 M_n 上升的现象^[45]。热自催化导致引发剂的快速分解,产生大量自由基,导致较多低分子量聚合物生成,降低了 M_n 。

6.2 材料加工新工艺

近年来,前线聚合已得到部分实际应用。目前,前线聚合技术已经成功的应用在聚氨酯材料合成、 ϵ -己内酰胺阴离子前线聚合、环戊二烯开环异位前线聚合(FROMP)、互穿网络聚合物制备、不饱和聚酯树脂、环氧树脂的前线交联固化等等。而且,还成功的将前线聚合应用于强化和保护多孔渗水物质。

6.2.1 聚氨酯体系 聚氨酯一般是通过催化剂存在下二异氰酸酯和二醇反应获得。聚合反应迅速并伴随较高的热效应,使得这类化合物适合采用前线聚合工艺制备。第一例用前线聚合方法得到的聚氨酯是由 1,6-己二异氰酸酯和乙二醇反应得到,以二月桂酸二丁基锡(DBTL)为催化剂,邻苯二酚作稳定剂以延长施工时限(pot-life),随催化剂浓度增大, T_{max} 也越来越高,体系自身的粘度也越来越大^[46]。当其它反应条件相同时,传统间歇式聚合与前线聚合相比,前者具有较低的粘度。前线聚合在几分钟的时间内就可以达到最高温度,随后快速降温,因此前线聚合制备的聚氨酯粘度较高,所需反应时间较少^[47]。

已进行过聚氨酯前线聚合的材料还包括 2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)、4,4'-亚甲基二苯异二氰酸酯(MDI)、聚己内酯二醇、丁烯二醇、丁炔二醇等。

6.2.2 不饱和聚酯树脂 不饱和聚酯树脂应用广泛,可作为高强度材料的原材料。一般来讲,与不饱和聚酯共聚交联的单体大多为富电子的乙烯基类单体,如苯乙烯(St)、丙烯酸酯和乙烯基醚等^[48]。当 St 含量较低时,即使大量增加 BPO 引发剂浓度,也不能形成聚合前线,相反的,当 St 的用量较多时,聚合过程中又易发生相分离。当 St 取适当浓度,采用几种不同类型的引发剂,前线聚合体系 T_{max} 基本随引发剂浓度的增大而升高,AIBN 和 BPO 的作用效果较为显著,过硫酸铵引发剂的浓度效应不明显。

与传统聚合方式获得的不饱和聚酯材料相比,前线聚合可在较短的时间内达到相对较高的转化率,且前线聚合方法得到的共聚产物具有更高的 T_g 。

6.2.3 聚环戊二烯 FROMP 2001 年首次报道了双环戊二烯(DCPD)的开环易位前线聚合(FROMP),将双(三环己磷)亚苄基二氯化钌($RuCl_2(CHC_6H_5)[P(C_6H_{11})_3]_2$)溶入含有三苯基磷的单体中,立即冷却至 27℃ 成固溶态,固态冷单体在与热聚合前线接触前可以很快融化^[49]。FROMP 还可用于制作互穿网络聚合物(INPs),如聚 DCPD 和聚甲基丙烯酸酯的 IPNs 结构。MMA 在标准大气压下不能单独进行前线聚合,但与 DCPD 搭配,可通过 FROMP 获得相应 IPNs 结构产物。

6.2.4 环氧树脂固化 环氧树脂固化采用前线聚合时,由于逐步增长动力学,加入计算当量的固化剂,可在常压条件下进行反应,不需加高压,能够防止热自加速,近年来得到了广泛的研究^[50]。

前线聚合固化和传统方法固化的环氧树脂相比,都具有相似的 T_g ,这说明这两种方法中单体的转化率也比较相近。 T_g 和 T_g^∞ 之间微小的差异说明两种方法基本上都可以使单体完全固化。固化产物 DSC

首次升温研究表明,传统固化产物存在热应力积累,固化是在玻璃化温度之下进行。而前线聚合中,环氧固化反应在产物玻璃化温度之上进行的。DMA 研究也显示,两种固化方式所得产物玻璃化温度和储能模量相似^[51],暗示固化程度相近,但无论如何,前线聚合模式所需的反应时间要短得多^[52]。热重研究也未发现两种固化方式所得产物有何区别^[53]。一般来说,前线聚合所得固化环氧由于在 T_g 之上进行固化反应,机械性能要略好一些^[54]。

6.2.5 多孔物质的增强 前线聚合可应用于多孔物质,例如纺织品、木材、陶瓷、纸张等。这些物质浸泡在单体溶液中(已经含有适量的引发剂),表面加热,引发前线聚合^[34],为多孔材料保护提供了一种有效手段。与传统聚合保护法(浸湿单体的样品于 60℃ 烘箱中保持较长时间)比较,前线聚合往往获得更好的保护效果,更能降低多孔材料的吸水性^[55]。

7 结语

前线聚合具有诸多特点,产物往往具有更好的热和机械性能^[56]。但较高的前线温度有导致爆炸的潜在危险,还可能存在剧烈的热对流,实验过程中需要小心操作才能得到稳定、持续的聚合前线。前线聚合过程中容易出现气泡,在下行模式中可能阻碍前线推进,气泡同时导致聚合产物出现多孔结构。目前有关热引发前线聚合研究的跟踪检测手段比较单一,一般仍采用移动热电偶法,难以真实反映前线聚合过程。热成像法能够展示体系的热流形态,但未能反映聚合转化状况。虽然前线聚合较多问题有待研究,但作为一种新型的聚合方法,显示出一些特性,近年来出现了许多具体的应用实例,随着研究的深入,前线聚合将得到更广阔的应用。

参考文献:

- [1] Nagy L P, Keresztessy A, Pojman J A, et al. J Phys Chem, 1994, 98: 6030~6037.
- [2] Strunin D V, Strunina A G, Rumanov E N, et al. Phys Lett, 1994, A192: 361~363.
- [3] Merzhanov A G. Usp Khim, 1976, 45(5): 827~848.
- [4] Surkov N F, Davtyan S P, Rozenberg B A, et al. Doklady Phys Chem, 1976, 228: 435~438.
- [5] Davtyan S P, Gel'man E A, Karyan A A, et al. Doklady Phys Chem, 1980, 253: 579~582.
- [6] Gusika P L. Khim Fiz, 1982, 7: 988~993.
- [7] Fortenberry D, Khan A, Ilyashenko V M, et al. Frontal Polymerization: Self-Propagating High Temperature Synthesis of Polymeric Materials; in Synthesis and Characterization of Advanced Materials, ACS Symposium Series No. 681; Serio M A, Gruen D M, Malhotra R Ed. American Chemical Society: Washington DC, 1998; pp 220~235.
- [8] Pojman J A, Ilyashenko V M, Khan A M. J Chem Soc Faraday Trans, 1996, 92: 2825~2837.
- [9] Briskman V, Kostarev K, Levto V. Acta Astroautica, 1996, 39(5): 395~402.
- [10] Pojman J A, Epstein I R. J Phys Chem, 1990, 94: 4966~4972.
- [11] Goldfeder P M, Volpert V A, Ilyashenko V M, et al. J Phys Chem B, 1997, 101: 3474~3482.
- [12] Goldfeder P M, Volpert V A. J Eng Math, 1998, 22: 301~318.
- [13] Garbey M, Taik A, Volpert V. Quart Appl Math, 1996, 54: 225~247.
- [14] Dotson N A, Galvan R, Laurence R L, et al. Polymerization Process Modeling. VCH Publishers, Inc, New York, 1996, p371.
- [15] Elias H G. Macromolecules. Vol 2, 2nd ed, Plenum Press, New York, 1984, p1131.
- [16] Garbey M, Taik A, Volpert V. Influence of natural convection on stability of reaction fronts in liquids. Preprint CNRS 1994, 187: 1~42.
- [17] Plessier T, Wilke H, Winters K H. Chem Phys Lett, 1992, 200: 158~162.
- [18] Garbey M, Taik A, Volpert V. Quart Appl Math, 1998, 56: 1~35.
- [19] McCaughey B, Pojman J A, Simmons C, et al. Chaos, 1998, 8: 520~529.
- [20] Abdurakhmanov Sh, Leontyev V, Levkovich M. Proc AIAA/IKI Microgravity Science Symposium, 1991, 273~277.
- [21] Briskman V, Kondyurin A, Kostarev K, et al. Polymerization in microgravity as a new process in space technology. IAA-97-12.1.07-Paper, 1997c.
- [22] Briskman V, Kostarev K, Righetti P G. Natural convective flow driven by polymerization. Abstr of the 2nd Liquid Matter Conf, 1993, September, 18~22.
- [23] Pojman J A, Ilyashenko V M, Khan A M. Physica D: Nonlinear Phenomena, 1995, 84: 260~268.
- [24] Begishev V P, Volpert V A, Davtyan S P, et al. Dokl Phys Chem, 1985, 279: 1075~1077.

- [25] Maksimov Y M, Merzhanov A G, Pak A T, et al. Combust Explos Shock Waves, 1981, 17; 393~400.
- [26] Maksimov Y M, Pak A T, Lavrenchuk G V, et al. Comb Expl Shock Waves, 1979, 15; 415~418.
- [27] White S R, Kim C J. Reinforced Plastics and Comp, 1993, 12; 520~535.
- [28] Kim C, Teng H, Tucker C L, et al. J Comp Mater, 1995, 29; 1222~1253.
- [29] Masere J, Pojman J A. J Chem Soc Faraday Trans, 1998, 94; 919~922.
- [30] Nagy I P, Sike L, Pojman J A. Adv Mat, 1995, 7; 1038~1040.
- [31] Gray K N. Master's thesis, University of Southern Mississippi, Hattiesburg, MS, 1988.
- [32] Epstein I R, Pojman J A. An introduction to nonlinear chemical dynamics~oscillations, waves, patterns, and chaos, Oxford Univ Press, Oxford, 1998, 231~248.
- [33] Davtyan S P, Zhirkov P V, Vol'son S A. Russ Chem Rev, 1984, 53; 150~163.
- [34] Pojman J A, Khan A M, Mathias L J. Microgravity in Science and Technology, 1997, 10; 36~40.
- [35] Terrones G, Pearlstein A J. Macromolecules, 2001, 34; 3195~3204.
- [36] Belk M, Kostarev K G, Volpert V, et al. J Phys Chem B, 2003, 107; 10292~10298.
- [37] Pojman J A, Curtis G., Ilyashenko V M. J Am Chem Soc, 1996, 115; 3783~3784.
- [38] Zeldovich Ya B, Barenblatt G I, Librovich V B, et al. The mathematical theory of combustion and explosions; Consultants Bureau (Plenum), New York, 1985.
- [39] Khan A M, Pojman J A. Trends Polym Sci (Cambridge, U.K.), 1996, 4; 253~257.
- [40] Thomson R A M. in Chemistry and technology of water soluble polymers; Finch C A. Ed. Plenum; New York, 1983; p31~69.
- [41] Chechilo N M, Khvilivitskii R J, Enikolopyan N S. Doklady Akad Nauk, 1972, 204; 1180~1181.
- [42] Ilyashenko V M, Pojman J A. Chaos, 1998, 8; 285~289.
- [43] Masere J, Chekanov Y, Warren J R, et al. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2000, 38; 3984~3990.
- [44] Koike Y, Asakawa A, Wu S, et al. Appl Opt, 1995, 34; 4669~4673.
- [45] Masere J, Lewis L L, Pojman J A. J Appl Polym Sci, 2001, 80; 686~691.
- [46] Chekanov Y, Arrington D, Brust G, et al. J Appl Polym Sci, 1997, 66; 1209~1216.
- [47] Fiori S, Mariani A, Ricco L, et al. Polym Prepr (ACS Div Polym Chem.), 2002, 43(2); 875~876.
- [48] Eastmond G C, Ledwith A, Russo S, et al. Comprehensive polymer science, Pergamon Press; Oxford, UK, 1989, 5; 331~344.
- [49] Mariani A, Fiori S, Chekanov Y, Pojman J A. Macromolecules, 2001, 34; 6539~6541.
- [50] Frulloni E, Salinas M M, Torre L, et al. J Appl Polym Sci, 2005, 96; 1756~1766.
- [51] Simon S L, Gillham J K. J Appl Polym Sci, 1993, 47; 461~465.
- [52] Masere J, Stewart F, Meehan T, et al. Chaos, 1999, 9; 315~322.
- [53] Meyer F, Sarz G, Mijovic J. Polymer, 1995, 36; 1407~1414.
- [54] Mijovic J, Wijaya J. Macromolecules, 1994, 27(26); 7589~7600.
- [55] Pojman J A, Warren J. Polym Prepr (ACS Div Polym Chem.), 1998, 39; 356~357.
- [56] DAmann L G, Carlson G M. USP 4788083 (1988).

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

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: The influences of monomer properties, reaction pressure, polymerization initiator and reaction vessel on frontal polymerization are reviewed. Both thermal and convective instabilities are discussed as well as strategies for their elimination. Photoinitiated frontal polymerization is also briefly introduced. The applications of frontal polymerization in manufacturing gradient materials, producing polyurethane, curing unsaturated polyester and epoxy resin, FROMP of dicyclopentadiene, forming IPNs structure and filling porous materials are reviewed herein.

Key words: Frontal polymerization; Convection; Photopolymerization; Stability; Gradient materials