



Frontal
Polymerization

前端聚合

陈苏 著



化学工业出版社



Frontal
Polymerization

前端聚合

陈苏 著



化学工业出版社

· 北京 ·

定价：38.00元

本书对前端聚合法进行了全面的介绍，并重点介绍了通过前端聚合法制备的诸多新型的多功能聚合物基杂化材料。包括前端聚合的定义、发生的基本条件、判据、影响因素和不稳定性，5种典型的前端聚合反应，前端聚合体系中常用的单体，前端聚合法制备的聚合物基杂化材料等。本书适合从事高分子材料开发和生产的工程技术人员以及相关专业的师生参考阅读。

图书在版编目 (CIP) 数据

前端聚合/陈苏著. —北京: 化学工业出版社, 2013. 10
ISBN 978-7-122-18163-3

I. ①前… II. ①陈… III. ①聚合物-化学工业
IV. ①TQ31

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 184284 号

责任编辑: 曾照华

文字编辑: 冯国庆

责任校对: 宋 玮

装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 9¼ 字数 161 千字 2013 年 11 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 39.00 元

版权所有 违者必究

| 前言 |

| FOREWORD |

能源、信息、生物和新材料被认为是 21 世纪的四大支柱。如果说能源是现代文明的“血液”，那新材料就是现代文明的“骨肉”。基于此，一方面，基于节能之需要要求材料能快速制备及成型；另一方面，要求制备的先进材料具有优异的性能。因此，开发节能、快速的新反应模式制备新型材料成为热点之一。其中，前端聚合(frontal polymerization,FP)这种反应快速且节能的反应模式得到了研究者的广泛关注。它是一种通过局部反应区域在聚合物单体中的移动从而将聚合物单体转变为聚合物的一种反应模式。前端聚合主要应用在放热反应中，只需在反应初始阶段进行短时间的加热，而后停止加热，借助放热反应的热自催化作用即能完成单体的聚合反应，整个反应过程中无需搅拌并且连续、易于控制。研究前端聚合的重要科学意义在于这种无需搅拌、节能、省时、工艺可控的新的化学反应模式，为快速制备新材料提供了机遇，也为用新反应模式在极限服役环境下制备高性能材料提供了一条有效的途径。前端聚合涉及多种学科的交叉，综合了化学反应动力学、高分子科学、物理学在内的学科领域。

作者课题组长期从事前端聚合法的研究，通过总结有关前端聚合的理论和方法学研究成果，在世界范围首次提出了等离子体诱导前端聚合(plasma-ignited frontal polymerization,PIFP)和激光引发前端聚合(infrared laser-ignited frontal polymerization, LIFP)的新型反应模式，丰富和完善了前端聚合法制备高性能聚合物基杂化材料的方法学。作者从无机-有机分子组装设计和前端聚合原理出发，以特定的材料功能为导向，在分子水平上实现结构的设计和施工，得到了预期的分子结构和形态，最终获得多种性能优异的聚合物基杂化材料。例如，温度敏感材料、pH 传感材料、湿度传感材料、甲醇分子敏感的传感材料、重金属传感材料、荧光功能材料等的研究，在传感、光电、快速粘接及修复等诸多领域都有着十分重要的应用。

本书对前端聚合法进行了尽可能全面的介绍，并重点介绍了通过前端聚合法制备的诸多新型的多功能聚合物基杂化材料。第 1 章概述了前端聚合的定义、发生的基本条件、判据、影响因素和不稳定性。第 2 章详细介绍了 5 种典型的前端聚合反应。第 3 章介绍了前端聚合体系中常用的单体。第 4 章介绍了前端聚合法制备的聚合物基杂化材料。第 5 章介绍了前端聚合法制备的聚合物基杂化材料的应用进展。第 6 章为结论与展望。

本书汇聚了作者研究小组多年来的创新研究成果，在研究过程中得到了许多同行的大力帮助和支持！感谢本组研究生胡婷、俞欢、丰沧、田原、睦建军、蔡晓

晶、郭新、涂俊、刘思思、周进、于超、邵欢、刘念、周振方、汤文岐等对研究工作所做的贡献！

还要特别感谢王彩凤老师、方园老师以及研究生邵欢、于超、刘念、周振方、汤文岐在本书编著过程中所做的大量图片处理、文献查找和整理文字的工作！

由于作者学识与精力有限，加之时间仓促，书中难免会有疏漏及不尽如人意之处，恳请读者批评指正！

作者

2013年7月

| 目录 |

| CONTENTS |

第1章 前端聚合概述	001
1.1 前端聚合的定义	002
1.2 发生前端聚合的基本条件	003
1.2.1 单体	003
1.2.2 反应体系	004
1.2.3 其他因素	004
1.3 前端聚合的判断依据	004
1.4 前端聚合基本影响因素	005
1.4.1 压力的影响	006
1.4.2 反应器的影响	006
1.4.3 单体的影响	009
1.4.4 引发剂对前端聚合的影响	009
1.4.5 其他影响因素	010
1.5 前端聚合的不稳定性	011
1.5.1 对流引起的不稳定性	011
1.5.2 热差引起的不稳定性	012
参考文献	015
第2章 前端聚合的种类	019
2.1 热差前端聚合	020
2.2 等温前端聚合	025
2.3 光引发前端聚合	027
2.4 等离子引发前端聚合	028
2.5 激光引发前端聚合	028
2.6 低温前端聚合	029
参考文献	030
第3章 前端聚合的单体	033
3.1 乙烯基型单体	034
3.2 聚氨酯的合成单体	037
3.2.1 多异氰酸酯	038
3.2.2 低聚物多元醇	040
3.3 环氧型单体	040

3.4	反应型纳米单体	041
3.4.1	结构可控的反应型纳米二氧化硅的制备	042
3.4.2	结构可控的多面体低聚倍半硅氧烷的制备及其功能化	044
3.4.3	表面功能化纳米晶的制备	045
	参考文献	050
第4章	前端聚合法制备聚合物基功能杂化材料	053
4.1	聚合物基功能杂化材料概述	054
4.2	前端聚合法制备聚氨酯及其杂化材料	054
4.2.1	前端聚合制备聚氨酯材料	054
4.2.2	前端聚合法制备聚氨酯/纳米 SiO ₂ 杂化材料的研究	057
4.2.3	环氧树脂/聚氨酯互穿网络	060
4.2.4	前端聚合制备聚氨酯-丙烯酸酯共聚物	062
4.3	前端聚合法制备聚丙烯酸酯类杂化材料	065
4.3.1	无溶剂前端聚合法制备聚(2-丙烯酸羟乙酯)材料	065
4.3.2	前端聚合法快速制备两亲性凝胶材料	067
4.3.3	前端聚合法快速制备光子晶体负载的新型水凝胶材料	070
4.4	前端聚合法制备聚丙烯酰胺类杂化材料	073
4.4.1	无溶剂固-固前端聚合法制备聚丙烯酰胺类材料	073
4.4.2	前端聚合法快速制备聚(N-羟甲基丙烯酰胺-co-甲基丙烯酰胺)材料	075
4.4.3	前端聚合法快速制备聚(N-羟甲基丙烯酰胺)-g-多面体低聚倍半硅氧烷纳米杂化材料	078
4.4.4	前端聚合法快速制备硫化镉/聚(N-羟甲基丙烯酰胺)荧光功能材料	081
4.4.5	前端聚合法快速制备碲化镉/聚(N-羟甲基丙烯酰胺)荧光功能水凝胶材料	084
4.4.6	前端聚合法快速制备碲化镉/聚(N-羟甲基丙烯酰胺-co-二甲基二烯丙基氯化铵)荧光功能水凝胶材料	087
4.4.7	前端聚合法快速制备互穿网络水凝胶材料	090

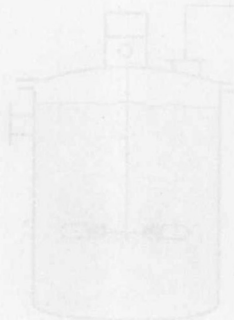
4.4.8	激光引发前端聚合法制备聚(N-羟甲基丙烯酰胺-co-N-乙烯基己内酰胺)水凝胶	095
4.5	前端聚合法制备聚(N-乙烯基吡咯烷酮)类杂化材料	099
4.5.1	无溶剂前端聚合法制备聚(N-乙烯基吡咯烷酮)/二氧化硅杂化材料的研究	099
4.5.2	通过甘油辅助合成前端聚合法制备聚(甲基丙烯酸羟丙酯-co-N-乙烯基吡咯烷酮)水凝胶材料	103
4.5.3	等离子体诱导前端聚合制备聚合物基纳米杂化水凝胶材料	106
4.6	前端聚合法制备聚(N-乙烯基咪唑)类杂化材料	108
4.7	前端聚合法制备聚(N-乙烯基呋唑)类杂化材料	111
	参考文献	114
第5章	前端聚合法制备的聚合物基功能杂化材料的应用	117
5.1	前端聚合法制备的聚合物基功能杂化材料在传感领域的应用研究	118
5.1.1	前端聚合法快速制备温度敏感水凝胶材料	118
5.1.2	前端聚合法快速制备 pH 敏感材料	119
5.1.3	前端聚合法快速制备湿度传感材料	122
5.1.4	前端聚合法快速制备甲醇分子敏感的传感材料	122
5.1.5	前端聚合法制备重金属传感材料	124
5.1.6	前端聚合法制备有机胺传感材料	127
5.1.7	前端聚合制备对有毒溶剂敏感的传感材料	127
5.2	前端聚合法制备的聚合物基功能杂化材料在光电领域的应用研究	131
5.2.1	等离子体引发前端聚合制备白光荧光材料	131
5.2.2	前端聚合法制备纳米晶-聚合物荧光功能复合材料	132
5.3	前端聚合法制备的聚合物基功能杂化材料在快速粘接、修复领域的应用研究	135
	参考文献	138
第6章	结论与展望	139

第 1 章

前端聚合概述

前端聚合

Chapter 1



1.1 前端聚合的定义

能源、信息和材料是国民经济的三大支柱产业，目前，由于石油的匮乏所导致的能源危机已成为阻碍工业发展的瓶颈。开发并利用节能、快速的新反应模式是当今材料化学工程研究的热点之一。其中，前端聚合（frontal polymerization, FP）（图 1-1）这种反应快速且节约能量的反应模式得到了化学工程领域研究者的广泛关注。前端聚合不同于传统的“三传一反”的反应模式（batch polymerization, BP）（图 1-2），它是一种通过局部反应区域在单体中移动而将单体转变为聚合物的反应模式，主要应用在放热反应中，其中局部反应区域内生成的新的聚合物和未反应单体的界面被称为前端面，内含有大量活性低聚物。在反应初始阶段进行短时间的供能，一次性引发单体间反应之后移走外界能量，借助放热反应的热自催化作用自行引发邻近区域组分间的反应，从而使“反应区域”——“反应前端”自发向未反应区域推进，最终完成单体的聚合。

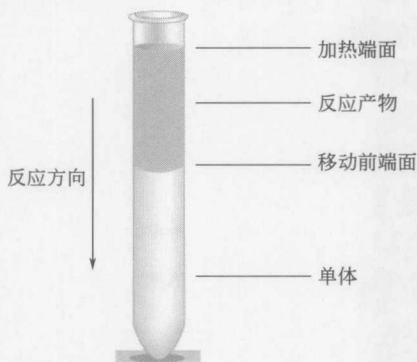


图 1-1 前端聚合反应示意图

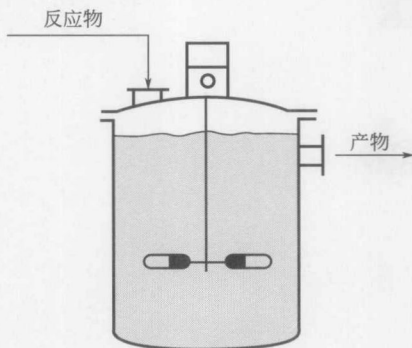


图 1-2 釜式反应示意图

1972年,苏联科学家 Chechilo 等首次报道了在高压(3000atm, 1atm = 101325Pa)下用热差前端聚合的方法成功制备了甲基丙烯酸甲酯聚合物^[1]。1990年,美国 Pojman 教授开始接触苏联的相关研究成果,并进行模仿性试验。由于误将甲基丙烯酸作为甲基丙烯酸酯使用,结果发现常压下甲基丙烯酸便可以发生前端聚合,而不需要前苏联科学家所用 3000atm 的压力。自从 Pojman 教授将前端聚合反应条件拓展到常压下来^[2],这种新型的反应模式便引起了更为广泛的关注,成为高分子和复合材料加工领域的前沿。基于前端聚合的局部高温反应区域这一特点,可以制备一系列性能优越的材料,包括聚氨酯及其复合材料^[3~12]、环氧树脂及其复合材料^[11,13~19]、热致变色材料^[20,21]、导电复合材料^[22]、功能梯度材料^[23]、聚合物分散液晶材料^[24]、多功能的水凝胶材料^[25~46]等。White 应用前端聚合在不需要高压反应釜的条件下能快速固化浓厚的环氧复合材料^[13],这种材料比用其他方法得到的材料具有更优越的性能。Mariani 等人应用前端聚合方法得到了聚合物均匀分布其中的液晶膜^[24]。Pojman 课题组应用前端聚合的方法合成了一种可机械加工且热致变色的新型奇异材料^[20],它在宽而高的温度范围内(80~140℃)以极好的热灵敏度(0.5℃)发生颜色变化,这种热致变色材料可以用作远程温度传感器。Washington 等首次应用前端聚合方法合成了温度敏感的水凝胶^[26]。Gavini 等人采用前端聚合法制备出可用于药物控释系统的聚丙烯酰胺水凝胶^[30]。近年来,国内科研工作者也对前端聚合进行了研究,取得了不少成绩。葛昌纯等人用前端聚合的方法制备淀粉接枝的水凝胶材料^[26,27]。作者研究小组采用热差前端聚合聚氨酯复合材料^[7~11]、荧光功能复合水凝胶传感材料^[35,40]、吸附重金属或者有机溶剂的功能水凝胶材料^[34,38,43]、白光 LED 材料^[47]等。

基于前端聚合无需搅拌的特性,大部分的前端聚合反应是在无溶剂或少溶剂的条件下进行,这就意味着最终的产物无需从溶剂中分离,同时不使用溶剂有利于环境保护,节省成本。前端聚合反应为人们提供了一种全新有效的具有现实意义和经济价值的反应模式。前端聚合体系中的热量产生于反应本身,热扩散源于对流传热,因此它需要较少反应时间,是一种极佳的节能反应模式。目前,前端聚合已广泛应用于实验室研究,并且由于其自身的特点,有着广泛的工业化前景。

1.2 发生前端聚合的基本条件

1.2.1 单体

前端聚合是利用热自催化作用完成聚合的反应模式,所以反应均为放热反

应，但并不是所有放热反应都适用于这种聚合方式，只有在非绝热条件下，放出的热量大于热损失时，才能保证前端端面在没有任何外界推动力的情况下向前自行移动，从而实现单体向聚合物的转化，这就要求前端聚合的反应单体是高活性、强放热型单体。根据已报道的文献，部分高活性单体能产生刚性交联聚合物，形成明显的前端端面^[48,49]；另外一些高活性单体虽然是强放热的，但是由于单体黏度不够大，无法支撑端面而产生“指”形现象，可以加入填料（如纳米SiO₂）^[50]或者加入其他单体共聚以获得稳定端面^[32]；此外，其他反应活性较低的单体如N-乙炔基咪唑（NVK），本身虽不能发生前端聚合，但与高活性单体如2-丙烯酸羟乙酯（HEA）共聚，同样可以进行前端聚合^[47]。

1.2.2 反应体系

随着研究的深入，发生前端聚合的反应体系也呈多样化趋势。Chechilo 和 Pojman 早期的研究都是关于纯净的单体/引发剂体系^[2,51~54]，他们认为在溶剂存在下不发生前端聚合。但是后来的试验证明高活性单体在有溶剂存在的溶液状态下也可以进行前端聚合反应。如丙烯酰胺可以在水、二甲亚砜、二甲基甲酰胺中发生前端聚合，所用的引发剂有过硫酸钠（钾）、过硫酸铵、过氧化苯甲酰^[28,55]。另外，固体单体也可以发生前端聚合^[30,49]，只是过程较为复杂。还有报道表明，固液悬浮体系也可以发生前端聚合^[56,57]，并且由于惰性介质的存在限制了前端聚合最高温度的上升，使单体的转化率大有提高。

1.2.3 其他因素

发生前端聚合反应除了要求一定的单体和反应体系外，还有一些不可忽视的客观条件，如环境温度、环境介质、反应器几何尺寸等均对前端聚合产生影响^[58]。

1.3 前端聚合的判断依据

纯的前端聚合反应是否发生，可以用下面两种方法来证明。

方法一：前端聚合过程中前端端面移动的速度是恒定不变的，即前端端面位移对时间作图，得到的图线呈线性关系^[59~63]。

如图1-3所示是典型的三（乙二醇）二（甲基丙烯酸）酯/双环戊二烯（TGDMA/DCPD）和双环戊二烯/甲基丙烯酸甲酯（DCPD/MMA）聚合物的前端端面位移与时间曲线^[61]。一般情况下，如果发生本体聚合，则实验所得数据偏离直线。由于前端聚合过程中只有纯粹的前端聚合反应发生，而没有本体聚合反应发生，所以得到的位移-时间曲线呈线性关系，这就为体系中只有纯粹的前端聚合反应发生提供了依据。

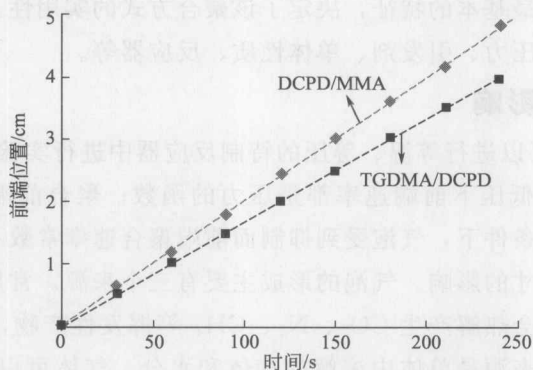


图 1-3 前端位置与时间的关系曲线图^[61]

方法二：前端温度曲线图中存在着等温区域，同时存在着一个温度的极值点，即前端最高温度 (T_{\max})^[64~67]。

前端聚合过程中，在远离前端端面的区域，由于没有任何本体聚合发生，所以温度恒定不变；靠近前端端面的区域，受到高温前端的热扩散作用，温度有所上升；前端区域内，随着放热反应的进行，温度急剧上升，在温度分布曲线上出现最大值 (T_{\max})；在前端面离开的区域，由于向外的热扩散作用，温度不断下降。如图 1-4 所示是 DCPD/MMA 的前端聚合过程中典型的温度曲线^[61]。从图上可以很清晰地看见等温区域以及温度最高点 (T_{\max})。

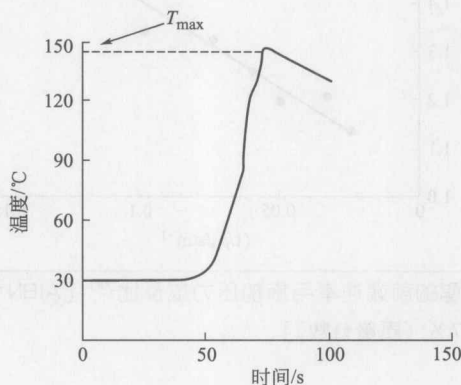


图 1-4 DCPD/MMA 的前端聚合过程中典型的温度曲线^[61]

1.4 前端聚合基本影响因素

作为一种新型的聚合手段，前端聚合总体的反应转化率、前端推进速率以及

前端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、反应器等。

1.4.1 压力的影响

Pojman 等在可以进行等温、等压的特制反应器中进行实验^[68]。他们发现即使在小于 30atm 的低压下前端速率都是压力的函数；聚合前端推进速率随压力升高而降低。低压条件下，气泡受到抑制而前端聚合速率常数不变，前端推进速率受体系内气泡尺寸的影响。气泡的形成主要有三个来源。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。另外两个来源是单体中溶解的气体和水分。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产生，或抑制其直径大小。如图 1-5 所示，前端推进速率与施加压力成反比。气泡运动有助于上行前端推进，压力增加时，气泡尺寸和运动受到抑制。根据波义耳定律 (Boyle's law)，推导出公式(1-1)。

$$\text{vel}(p) = \text{vel}_0 + \frac{\text{常数}}{p} \quad (1-1)$$

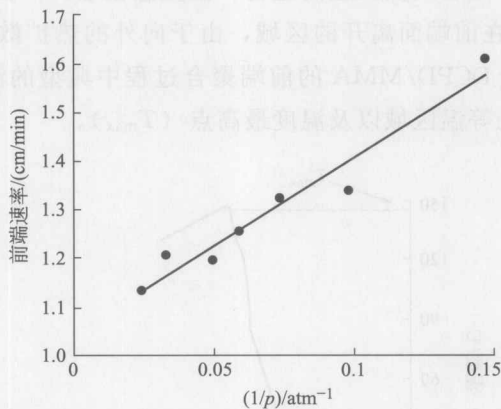


图 1-5 室温下丙烯酸丁酯的前端速率与施加压力成反比^[68] [AIBN = 1.7% (质量分数); 胶态氧化硅 = 5.7% (质量分数)]

1atm = 101325Pa

1.4.2 反应器的影响

反应容器尺寸、放置方向和绝热性对前端推进有重要影响。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，聚合前端的稳定性难以维持，或者根本不能发生前端聚合反应。反应器形状将通过影响物

质对流与热对流，最终影响前端推进与前端平整稳定性。

1.4.2.1 反应器尺寸的影响

以试管为例，研究反应容器尺寸对前端聚合的影响^[27]。研究表明，随着试管尺寸的增大，由于大量氧自由基的产生，相同反应物的前端聚合引发时间显著增加。试管尺寸的增大对于前端端面主要有两个方面的影响：一是减少热量损失，试管直径的增大减小了传热比表面积，因而热损失减少；二是促进气泡的逸出。两者的综合效应表现为前端速率的增大、前端最高温度的升高以及最终产物中溶胶含量的增加和凝胶含量的减少。

1.4.2.2 反应器放置方向的影响

以试管为例，反应试管与垂直方向倾斜夹角对下行聚合前端界面的影响结果如图 1-6 所示^[69]。试管夹角为 0° 时，在无对流干扰介质中推进的稳定前端是平整的，且其传播方向与试管中轴线平行。如果反应试管倾斜放置，倾斜角较小时，聚合前端可基本保持水平；倾斜角较大时，前端界面也将偏离水平位置。

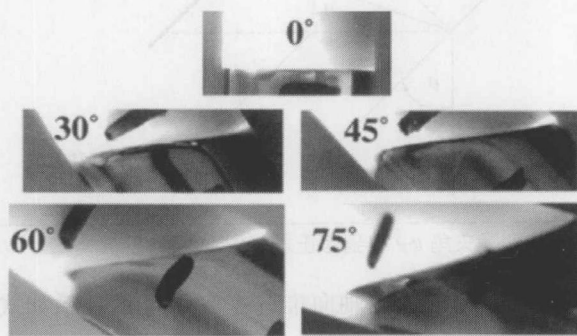


图 1-6 反应试管与垂直方向倾斜夹角对下行聚合前端界面的影响结果

对液-固下行前端聚合体系，如果反应试管倾斜，前端界面可能偏离水平面。这种结果主要源自前端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（图 1-7）；界面附近对流不平衡也是影响前端界面水平性的因素，界面左边开阔，热对流相对剧烈，右边则受空间限制（图 1-7）。对前端推进速率作详细分析发现，前端推进速率在前端界面法向的投影值基本上保持不变，受对流的影响不大^[70]。弱的对流基本上不改变前端界面形态和推进速率；强对流的影响较大，有增加前端界面表面积的趋势（图 1-8），前端轴向推进速率升高。

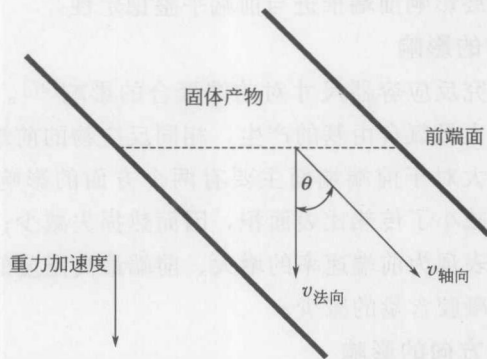


图 1-7 倾斜试管中前端推进的理想几何解析^[70]

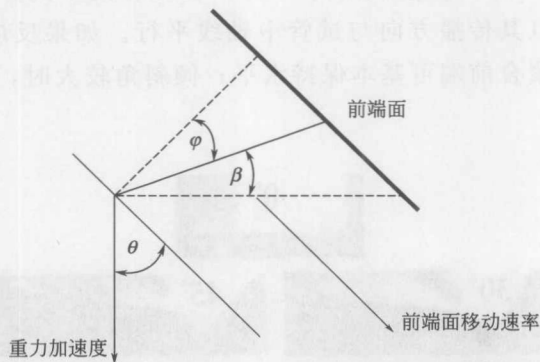


图 1-8 前端与水平线的实际夹角 $\theta-\beta$ 得到修正角 φ ^[70]

前端法向推进速率 $v_{\text{法向}}$ 与实测轴向推进速率 $v_{\text{轴向}}$ 的关系如式(1-2)所示。

$$\frac{v_{\text{轴向}}}{v_{\text{法向}}} = \frac{1}{\cos\theta} \quad (1-2)$$

在实际情况下，前端不可能总是保持水平，图 1-8 中的 β 是聚合前端界面和水平端之间的夹角，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 $\varphi = \theta - \beta$ 。有效倾斜角与前端轴向推进速率之间满足方程式(1-2)的关系。

1.4.2.3 反应器绝热性的影响

前端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。热损失对前端最高温度、单体的最终转化率、前端推进速率等参数产生影响^[71]。根据经典非绝热体系前端推进理论，前端推进速率 μ_a 随热损失系数 α 的增加而减少^[72]，如果 α 超过了熄灭临界值 (extinction limit)，前端则不能推进。

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

1.4.3 单体的影响

前端聚合的反应单体要求是高活性、强放热型单体。根据已报道的文献,可用于前端聚合体系的单体主要包括能发生自由基聚合的乙烯基单体、聚氨酯的合成单体和环氧树脂单体。另外,虽然加入量较少,但是反应型纳米单体也是前端聚合体系中的重要组成。反应型纳米单体的加入可以稳定前端端面,抑制前端聚合过程中的“指”形现象^[50];或者提高材料的热稳定性^[65];或者赋予聚合物材料优异的荧光性能,并将该材料进一步应用于传感、光电等领域^[35,40,47]。

当两种单体发生共聚时,各组分的质量分数对前端速率、产物结构及性能也有明显影响。在前端聚合法制备聚(甲基丙烯酸羟丙酯-co-N-乙烯基吡咯烷酮)[P(HPMA-co-NVP)]共聚物水凝胶的过程中,不同的NVP/HPMA质量比对水凝胶材料的吸水溶胀率和微观孔结构有明显的影响^[32]。因此,在前端聚合过程中,控制各组分的质量分数十分重要。

1.4.4 引发剂对前端聚合的影响

1.4.4.1 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℃时,过氧化苯甲酰(BPO)的热分解速率常数为 $5.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$,二叔丁酰基过氧化物(*t*-BPO)为 $8.8 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ 。引发剂裂解、加成引发活性对前端聚合的转化率和前端推进速率有重要影响。前端聚合体系中较稳定的引发剂能降低聚合速率,从而提高聚合最终转化率。以活性相对较低的*t*-BPO作为甲基丙烯酸前端聚合体系引发剂,前端推进速率比用BPO时慢许多,但可获得较高的转化率^[56]。Chechilo研究了BPO引发的MMA前端聚合体系,发现前端推进速率正比于BPO浓度的0.36次方^[1]。当用*t*-BPO为引发剂时,前端推进速率正比于*t*-BPO浓度的0.223次方;当用碳酸过氧环己酯作为引发剂时,前端速率正比于引发剂浓度的0.339次方^[73]。Pojman用三种不同的引发剂——偶氮二异丁腈(AIBN)、BPO和二月桂酰过氧化物(LPO)引发三乙二醇二甲基丙烯酸酯(TEGDMA)前端聚合,所得结果与Chechilo的类似^[74]。由于BPO引发体系聚合前端升温过快,引发剂分解速率也将加快,这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