

研究论文

热引发前线聚合法固化脂环族环氧树脂

周建萍, 赵海芳, 伍辉儒, 刘志雷, 贾仕君

(南昌航空大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063)

摘要: 采用热引发前线聚合(TFP)方法固化了脂环族环氧树脂(221树脂),研究了固化剂用量、预热温度和反应器倾斜角度等因素对聚合前线的推动速率和前线温度的影响,并利用FTIR、DSC、TG等手段对固化物结构和热性能进行了表征。研究表明,固化剂用量越大或预热温度越高,引发前线聚合反应所需的时间越短,前线推动速率 V_f 越快,前线最高温度 $T_{\max}$ 越高,达到最高前线温度所需时间越短;试管倾斜一定角度后,下行前线方向发生偏离, V_f 有所下降;FTIR测试结果表明,采用TFP法得到的环氧固化物与采用传统热固化工艺得到的固化物有相似的红外吸收,DSC和TG测试结果表明前线聚合产物具有更高的玻璃化温度和更好的热稳定性。

关键词: 前线聚合; 环氧树脂; 固化; 推动速率; 热性能

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2014.08.059

中图分类号: TQ 264.1

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2014) 08—3283—07

Alicyclic epoxy resin cured by thermal frontal polymerization

ZHOU Jianping, ZHAO Haifang, WU Huiru, LIU Zhilei, JIA Shijun

(School of Material Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, Jiangxi, China)

Abstract: The method of thermal frontal polymerization (TFP) was used to cure the selected alicyclic epoxy resin. The effect of the factors, including amount of curing agent, preheating temperature and tilt angle of reactor, on frontal velocity and frontal temperature was investigated. The structure and thermal properties of the cured products were characterized with FTIR, DSC and TG analysis. The results showed that both frontal velocity V_f and maximum frontal temperature $T_{\max}$ increased with increasing amount of curing agent or preheating temperature, while initiation time and the time needed to reach the highest frontal temperature decreased. When the reactor tilted, the heading direction of the descending front would drift, and frontal velocity would tend to slow down. The analysis of FTIR spectrum indicated that the products obtained by the TFP method exhibited similar infrared absorption as compared to that of the products prepared by the traditional thermal curing method. DSC and TG results revealed that the products obtained by the TFP method had higher glass transition temperature and better thermal stability.

Key words: frontal polymerization; epoxy resin; curing; heading velocity; thermal properties

引 言

自 1947 年美国 DeVe-Raynolds 公司第一次合

成具有工业生产价值的环氧树脂以来,环氧树脂因其优异的物理、化学性能被广泛应用于国防、国民经济各领域^[1]。目前,加热固化法是环氧树

2013-10-28 收到初稿, 2013-12-28 收到修改稿。

联系人及第一作者: 周建萍 (1971—), 女, 博士, 副教授。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51363017)。

Received date: 2013-10-28.

Corresponding author: ZHOU Jianping, zfl61162@163.com

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (51363017).

脂领域应用最为普遍的固化方法,但这种方法存在固化时间长、能耗大、污染环境等缺点。随着人们对环境保护、能源危机意识的加强,能耗低、污染少、效率高的材料制备工艺越来越受到人们的重视。

前线聚合(frontal polymerization, FP),也称自蔓延波聚合(self-propagating polymerization),是一种以自身反应放热为推动力,通过反应区域(聚合前线)在单体中连续推动,最终实现将单体全部转化为聚合物的聚合方法^[2]。由于前线聚合是依靠自身反应放出的热为推动力,不需要外界持续供热,聚合速度快(几分钟内即可完成单体向聚合物的聚合转化),而且产物无需进行后处理,无溶剂排放,反应设备简单,因此前线聚合被视为一种快速、节能、无污染的低成本材料制备工艺,极具应用前景。自1972年Chechilo等^[3]报道了甲基丙烯酸甲酯在高压下的前线聚合以来,乙烯基单体的自由基前线聚合得到了较为广泛的研究,并在聚合物共聚改性、有机/无机杂化材料和纳米复合材料、智能水凝胶和超强吸水剂等^[4-23]材料的制备领域得到了越来越广泛的应用。然而,前线聚合技术在热固性树脂领域的应用研究远不及自由基前线聚合。Pojman等^[24]以脂肪胺Epicure 3371为固化剂,利用热引发前线聚合法(thermal frontal polymerization, TFP)对Epon 862型环氧树脂的固化进行了研究,发现固化物的力学性能和热性能与传统热固化法所得固化物非常接近。Mariani等以二乙烯三胺(DETA)为固化剂,研究了双酚A型环氧树脂DGEBA的前线固化,并对其固化动力学进行了模拟^[25],他们还利用该法制备了DGEBA/DETA/蒙脱土纳米复合材料^[26]和DGEBA/DETA/GPTMS(3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷)杂化材料^[27]。

采用TFP法进行热固性树脂的固化时,希望固化体系的反应放热尽可能大,同时具有较长的操作时间。尽管用脂肪胺类作为环氧树脂的固化剂时,反应放热较大,但容易产生爆聚,而且室温操作时间过短。为此,本文尝试采用三氟化硼-胺络合物作为固化剂,并选用具有高放热特性的脂环族环氧树脂3,4-环氧环己基甲酸3',4'-环氧环己烷基甲酯(221树脂)为树脂基体,初步研究了固化剂用量、引发温度、反应器倾斜角度等因素对FTP法固化221树脂的影响,并利用FTIR、DSC、TG等手段对固化物的结构和热性能进行了表征。

1 实验原料和方法

1.1 原料

221树脂(3,4-环氧环己基甲酸-3',4'-环氧环己烷基甲酯),天津市合成材料工业研究所。三氟化硼-胺络合物,北京汇能橡塑化工有限公司。消泡剂(BYK-065),德国毕克化学BYK公司。

1.2 实验过程

TFP聚合工艺:将一定量的221树脂、固化剂和消泡剂混合均匀,经减压脱气后预热至一定温度,然后将适量此混合物倒入一直径为15 mm的试管中,并将连有无纸记录仪的热电偶探头置于反应液面下3 mm处(用于连续检测聚合前端的温度变化),然后用电烙铁加热上层液面,待固化反应启动并出现约1 mm厚的反应层后,撤离热源,反应区域(聚合前线)则会自行向下移动。用秒表记录前线位置随时间的变化以计算前线推动速率。图1是反应装置示意图。

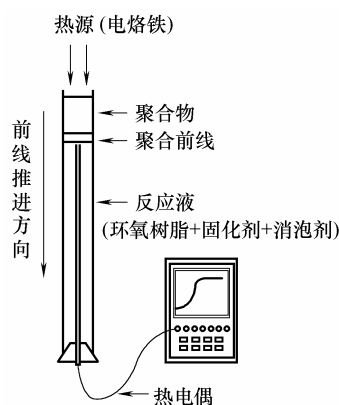


图1 下行前线聚合反应装置示意图

Fig.1 Scheme of descending frontal polymerization

作为对比,本文还采用了传统的热固化法来制备221树脂固化物,其固化工艺为:将脱除低分子物质、并加有4%固化剂和0.3%消泡剂的环氧树脂混匀后倒在自制的敞口平板模具中,然后放在真空烘箱中固化。固化条件为:105℃固化2 h,150℃后固化4 h。

1.3 产物表征

红外光谱采用Bruker公司傅里叶红外光谱仪(Bruker V70, KBr压片)测定,扫描范围400~4000cm⁻¹。TG分析采用Perkin Elmer公司Diamond TG/DTA型综合热分析仪进行热重分析,升温速率为10℃·min⁻¹,温度范围30~500℃,气氛为高纯N₂。DSC分析采用日本精工公司DSC6200型差示

扫描量热仪进行分析。升温速率为 $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度范围 $100 \sim 300^{\circ}\text{C}$, 气氛为高纯 N_2 。

2 结果与讨论

三氟化硼-胺络合物常作为环氧树脂的潜伏性固化剂使用, 其与 221 树脂组成的混合体系在常温下比较稳定, 具有较长的储存期 (3~6 个月)。一旦用电烙铁等热源将表层的反应液加热到较高温度, 固化剂的活性将大大增加, 并迅速引发环氧树脂的交联固化反应, 其固化过程遵循阳离子聚合机理。如图 2 所示, 环氧基拉引 BF_3 -胺络合物的氢原子生成氧鎓阳离子, 这种阳离子作为引发剂, 以阳离子反应历程, 链锁式地进行开环均聚, 使环氧树脂最终得以完全固化。

当表层环氧树脂的固化反应启动后, 下层混合液被反应释热迅速加热并升温至较高温度, 固化剂活性增加, 并迅速引发该层环氧树脂的固化交联反应。如此循环, 则聚合前线得以维持并持续推动直至整个混合体系全部固化。若上层液体的固化放热不足以将下层液体加热至足够高的温度, 则下层反应液的固化反应无法迅速发生, 聚合前线无法形成和推动, 前线聚合历程将终止。因此, 增大固化反应放热和减小热损对于维持聚合前线的持续推进至关重要。能否利用 FTP 法实现环氧树脂的交联固化与固化剂用量、预热温度和反应器尺寸和倾斜角度等因素密切相关。

2.1 固化剂用量对前线聚合的影响

图 3 为环境温度为 30°C 时, 体系预热温度为 45°C 的实验条件下, 固化剂用量对前线推动速率 V_f 及形成聚合前线所需引发时间 t_i (电烙铁引发前线聚合开始所用的时间) 的关系。当固化剂浓度为 3% (质量分数) 时, 引发时间为 124s, 前线速率 $0.81\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$; 随固化剂浓度的增加, 引发时间迅

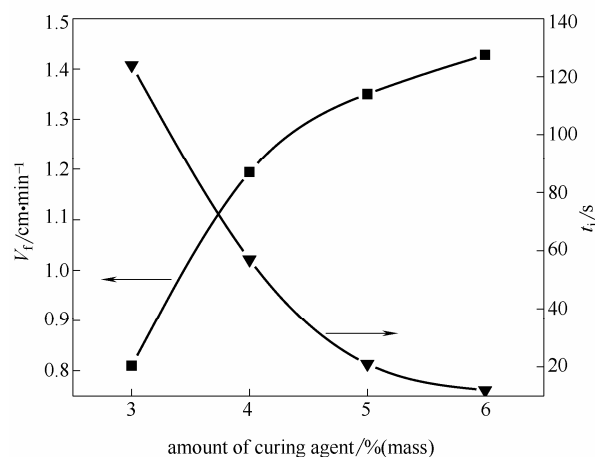


图 3 固化剂用量与推动速率 V_f 及引发时间 t_i 的关系

Fig.3 Effect of amount of curing agent on V_f and t_i

速缩短, V_f 大幅增加; 当固化剂浓度升至 6% 时, 引发时间缩短为 12 s, V_f 增大到 $1.428\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。这是由于前线聚合的推动是由热能的传递形成, 一切有利于热量的因素都可以提高前线聚合的推动速率。固化剂浓度越大, 形成的活性种越多, 引发环氧树脂的交联固化反应速率及放热速率都将加快, 因而前线推动速率将会显著提高。当固化剂浓度低于 3% 时, 形成的活性种不足, 引发聚合的单体较少, 难以产生足够的热量而导致前线聚合反应终止。当固化剂用量 $> 6\%$ 时, 形成的活性种较多, 环氧树脂的固化速率增大, 放热量急剧增多, 导致局部热量过高而产生爆聚, 固化物将产生大量气泡并出现结焦^[28]。

用连有无线记录仪的热电偶测量反应体系的前线温度, 设定每隔 0.1 s 测定推动过程的连续前线温度, 反应前线温度曲线如图 4 所示。由不同固化剂浓度对体系最高温度 T_{max} 的影响变化曲线可以看出, 固化剂浓度对 T_{max} 的影响与对 V_f 的影响相似。随固化剂用量的增加, 体系反应活性增强, 反应速

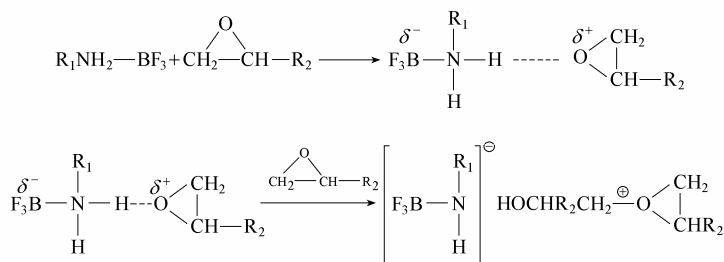


图 2 热引发前线聚合机理

Fig.2 Mechanism of thermal frontal polymerization

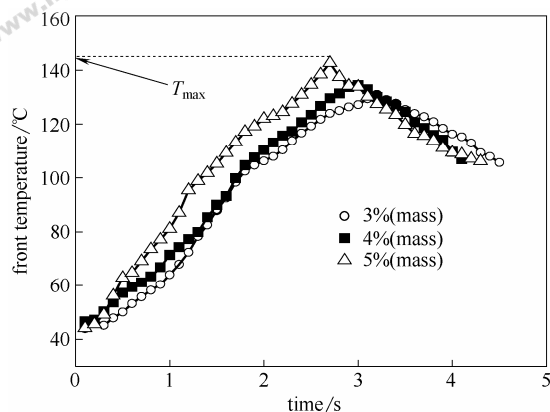


图 4 固化剂用量与前线温度的关系

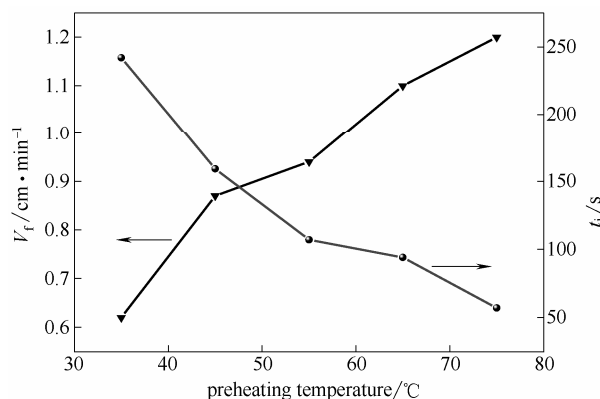
Fig. 4 Relation between initiator dosage and front temperature

率提高, 放热速率也相应加快, 局部放热量增加, 因此, 聚合前线的最高温度 $T_{\max}$ 升高, 同时随推动速率 V_f 的增加, 体系最高温度 $T_{\max}$ 也会提前出现。

2.2 预热温度对前线推动速率的影响

预热温度对前线聚合反应也会产生明显的影响。当预热温度相同时, 若环境温度越低, 则散热越多, 聚合前线越难形成, V_f 也会越慢, 甚至会导致前线聚合无法发生。另一方面, 当环境温度相同时, 预热温度越高, 越有利于聚合前线的形成和推动。

图 5 为环境温度 20℃、固化剂添加量为 4% 的条件下预热温度对聚合前线的引发时间和推动速率的影响。由图可知, 升高预热温度, 反应体系形成聚合前线所需的引发时间缩短, 推动速率增加。这是由于当环境温度相同时, 预热温度越高, 反应体系获得的热量越多, 固化剂及单体分子运动更加剧烈, 形成的活性种越多, 前线聚合更易引发, 因此引发时间缩短, 同时推动速率也相应升高。为减少反应体系的热损失对前线聚合推动过程的影响, 可采用绝热效果更佳的材料包裹反应试管或适当升高

图 5 预热温度对推动速率 V_f 和引发时间 t_i 的影响Fig. 5 Dependence of V_f and t_i on preheating temperature

预热温度^[28]。

2.3 角度对前线推动的影响

目前, 前线聚合的研究大多局限于试管垂直方向的水平推进, 而在实际应用中, 试管(反应器)可能倾斜放置。当没有热对流或对流很弱时, 前线推动方向和速率不会随试管倾斜角度的变化而变化^[29], 聚合前线将按照图 6(a)所示的水平面竖直向下推动。但实验研究发现, 当试管倾斜一个角度 θ 后, 聚合前线不再以水平面竖直向下推动, 这是由于体系中存在的较强的对流改变了聚合传播的形式^[29]。其实际传播前线偏离了水平面, 与其形成一个大小为 β 的偏移角, 而聚合前线与试管壁的法线方向则形成一个大小为 α 的夹角[图 6(b)]。没有对流时, $\alpha = \theta$ 。当反应体系中有对流时, 倾斜 θ 只相当于没有对流情况下的倾斜 α , 三者的关系满足 $\beta = \theta - \alpha$ 。表 1 中数据表明, 若倾斜角 θ 越大, α 也越大, 而前线推进方向与水平面之间的夹角 β 也越大。

研究表明, 液体环氧树脂转换为固体产物过程中, 前线推动速率随试管倾斜角度的变化也会发生变化。表 1 为固化剂浓度为 4% 时试管倾斜角

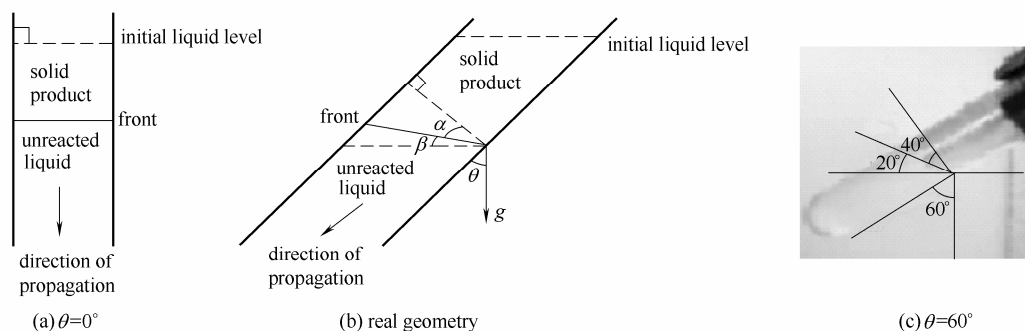


图 6 试管不同倾斜角时的前线推动

Fig. 6 Front propagation in tilted tube with different θ

度 θ 对前线推动速率的影响。当试管垂直放置时，反应体系无对流影响，重力作用完全成为前线动力因素，前线推进方向与试管中轴平行，此时速率最大；随着试管倾斜角 θ 的增大，前线界面液态相左右两侧所承受压力不平衡，左侧空间开阔，右侧部分推动力用于试管壁内侧的挤压，右侧速率下降，致使前线速率随角度增大而阻力增大，推动速率下降；当 $\theta=75^\circ$ 时，前线界面表面积增大，前线轴向速率增大，试管左侧速率显著增大，使前线界面的推动速率有所加快。

表 1 试管倾斜角对推动速率的影响

Table 1 Effect of orientation on front velocity

$\theta/(^\circ)$	$\beta/(^\circ)$	$\alpha/(^\circ)$	推动速率/ $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$
0	0	0	1.194
30	8	22	0.923
45	12	33	0.870
60	20	40	0.836
75	25	50	1.100

2.4 固化产物的表征

2.4.1 红外光谱表征 图 7 为采用热前线聚合法 (TFP) 和传统热固化法分别固化环氧树脂前后的红外光谱图。其中谱线 a 为环氧树脂低聚物，谱线 b 是传统热固化产物，谱线 c 为热前线固化产物。从图中可以看出， 979 cm^{-1} 的环氧基的非对称伸缩振动特征吸收峰 (谱线 a) 在固化后的产物 (谱线 b、c) 中均消失不见，说明采用热前线聚合工艺和传统热固化工艺同样可以使环氧树脂固化完全。同时，两种固化产物 (谱线 b、c) 中在 1735 cm^{-1} 出现了 $\text{C}=\text{O}$ 键的特征吸收峰，在 3480 cm^{-1} 处的吸收峰则为环氧基团开环后形成的羟基的特征吸收峰。对比

谱线 b、c 发现，两种固化产物具有非常类似的红外吸收，说明固化产物具有相同的结构。

2.4.2 固化产物的热性能 图 8 为采用热前线聚合法固化环氧树脂顶端及底端产物的 TG 曲线。由图可以看出，顶端与底端的固化产物的热分解温度完全相同，均为 327.6°C ，而且两条 TG 曲线几乎完全重合，说明采用前线聚合固化的环氧树脂固化物具有很好的均一性。另外，由图 9 可以看出，采用热引发前线聚合工艺和传统热固化工艺得到的环氧树脂固化产物具有相同的热分解温度 (328.1°C)，但热固化工艺产物在 246°C 先发生失重，因此前线聚合工艺得到的固化产物更为稳定、理想。

图 10 为采用热引发前线聚合与传统热固化工艺所得产物的 DSC 曲线。由图可知，采用热前线聚合法固化树脂的玻璃化温度 $T_g=176^\circ\text{C}$ ，高于热固化产物的玻璃化温度 ($T_g=170.8^\circ\text{C}$)。这是因为采用热

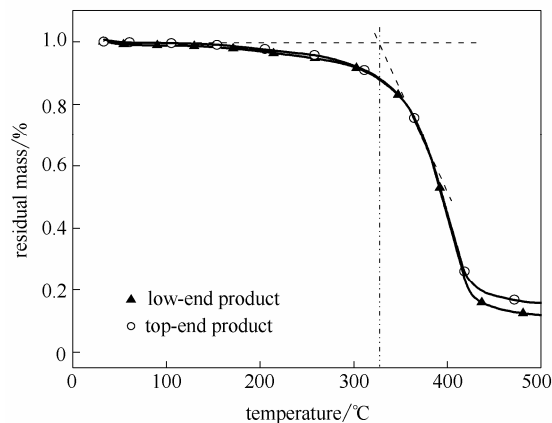


图 8 热引发前线聚合固化顶端及底端产物的 TG 曲线
Fig. 8 TG curves of epoxy resin product cured by TFP method

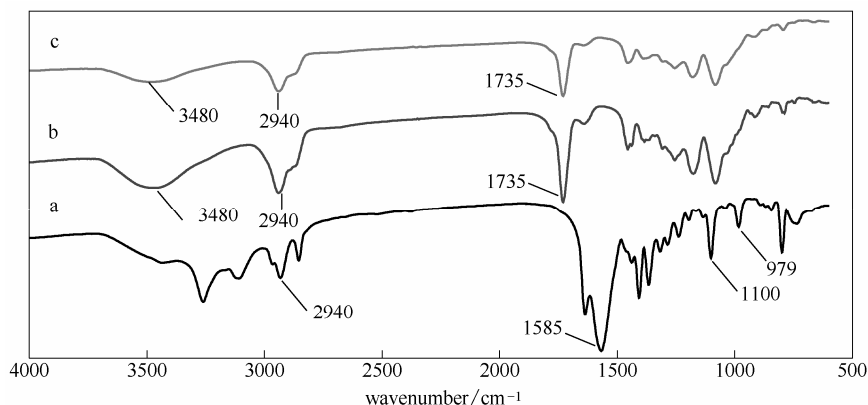


图 7 采用热固化与热前线聚合工艺固化环氧树脂产物的红外光谱图
Fig. 7 FTIR spectrum of cured products by thermal curing and frontal polymerization
a—epoxy oligomer; b—cured resin by thermal curing method; c—cured resin by TFP method

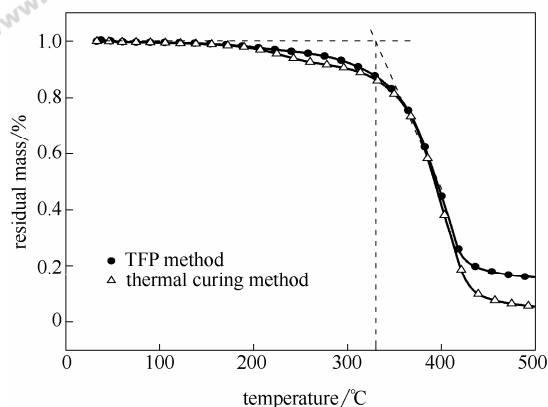


图 9 热引发前线聚合产物与热固化产物的 TG 曲线
Fig. 9 TG curves of products cured by TFP method and thermal curing method

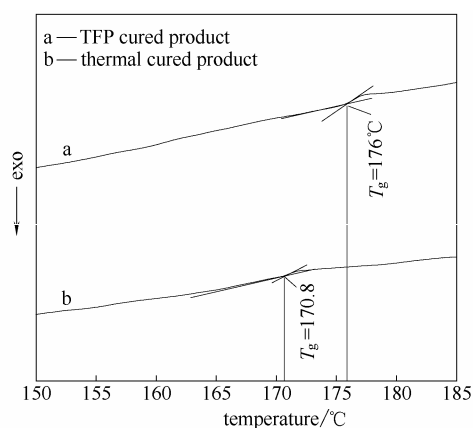


图 10 热引发前线聚合产物与热固化产物的 DSC 曲线
Fig. 10 DSC curves of product cured by TFP method and thermal curing method

引发前线聚合固化环氧树脂时, 聚合前线的最高温度 $T_{\max}$ 较大, 高于传统热固化采用的固化温度, 通过前线聚合得到的固化产物比热固化产物具有更高的交联密度, 因此前线聚合产物的玻璃化温度更高。

3 结 论

采用热引发前线聚合法 (TFP) 研究了脂环族环氧树脂-3,4-环氧环己基甲酸 3',4'-环氧环己烷基甲酯的固化反应。结果表明, 适当增大固化剂用量和升高预热温度可以缩短前线聚合的引发时间和增大聚合前线的推动速率。红外光谱分析表明, 热引发前线聚合产物与传统热固化产物具有相同的分子结构; 而热分析结果表明, 与热固化产物相比, 热引发前线聚合产物具有更高的玻璃化温度和更好的热稳定性。由于前线聚合能在几分钟内完成, 大大缩短了环氧树脂的固化时间, 能耗大为降低, 前

线聚合工艺的快速、节能、环保的特点使其在材料制备领域显示出巨大的优势和发展潜力。

References

- [1] Li Guilin (李桂林). Epoxy Resin and Epoxy Coating (环氧树脂与环氧涂料)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003:1-5
- [2] Yan Qingzhi (燕青芝), Su Xintai (宿新泰), Guo Changchun (郭昌纯). Recent developments of self-propagating frontal polymerization [J]. *Progress in Chemistry* (化学进展), 2005, **17**(6): 1081
- [3] Chechilo N M, Khvilitskii R J, Enikolopyan N S. On the phenomenon of polymerization reaction spreading[J]. *Dokl Akad Nauk SSSR*, 1972, **204**: 1180
- [4] Szalay J, Nagy I, Banyai I, *et al*. High temperature copolymerization of styrene and maleic anhydride in propagating polymerization front[J]. *Macromol. Rapid Commun.*, 1999, **20**: 315-318
- [5] Hu Ting, Chen Su, Tian Yuan, *et al*. Frontal free-radical copolymerization of urethane-acrylates[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2006, **44**(9): 3018-3024
- [6] Michael F P, Vladimir A V, Lydia L L, *et al*. Free-radical frontal copolymerization: the dependence of the front velocity on the monomer feed composition and reactivity ratios[J]. *Macromol. Theory Simul.*, 2003, **12**: 276-286
- [7] Fang Yuan, Chen Li, Chen Su. Facile and quick synthesis of poly(*N*-methylolacrylamide)/polyhedral oligomeric silsesquioxane graft copolymer hybrids *via* frontal polymerization[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2009, **47**(4): 1136-1147
- [8] Hu Ting, Fang Yuan, Yu Huan, *et al*. Synthesis of poly(*N*-methylolacrylamide)/polymethylacrylamide hybrids *via* frontal free-radical polymerization[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2007, **285**(8): 891-898
- [9] Chen Su, Sui Jianjun, Chen Li, *et al*. Polyurethane-nanosilica hybrid nanocomposites synthesized by frontal polymerization[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2005, **43**(8): 1670-1680
- [10] Fang Yuan, Chen Li, Wang Caifeng, *et al*. Facile synthesis of fluorescent quantum dot-polymer nanocomposites *via* frontal polymerization[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010, **48**(10): 2170-2177
- [11] Alzari Valeria, Nuvoli Daniele, Mariani Alberto, *et al*. Graphene-containing thermoresponsive nanocomposite hydrogels of poly(*N*-isopropylacrylamide) prepared by frontal polymerization[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**(24): 8727
- [12] Zhou Jin, Tang Wenqi, Chen Su, *et al*. *In situ* access to white light-emitting fluorescent polymer nanocomposites *via* plasma-ignited frontal polymerization[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2012, **50**(18): 3736-3742
- [13] Scognamiglio Sergio, Alzari Valeria, Mariani Alberto. Thermoresponsive super water absorbent hydrogels prepared by frontal polymerization[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010, **48**(11): 2486-2490
- [14] Zhou Jin, Chen Li, Chen Su, *et al*. Available plasma-ignited frontal polymerization approach toward facile fabrication of functional polymer hydrogels[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, **22**(19): 5653-5659
- [15] Guo Xin, Chen Li, Chen Su, *et al*. Fast synthesis of versatile nanocrystal-embedded hydrogels toward the sensing of heavy metal ions and organoamines[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011,

- 21(4): 1124-1129
- [16] Scognamiglio Sergio, Alzari Valeria, Mariani Alberto. Thermoresponsive super water absorbent hydrogels prepared by frontal polymerization of *N*-isopropyl acrylamide and 3-sulfopropyl acrylate potassium salt[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2011, **49**(5): 1228-1234
- [17] Feng Qiao, Yan Qingzhi, Ge Changchun. Frontal polymerization synthesis and characterization of temperature- and pH-sensitive hydrogels[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2012, **291**(5): 1163-1170
- [18] Sanna Roberta, Alzari Valeria, Mariani Alberto. Polymer hydrogels of 2-hydroxyethyl acrylate and acrylic acid obtained by frontal polymerization[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2012, **50**(8): 1515-1520
- [19] Zhou Zhenfang, Yu Chao, Chen Su. Facile access to poly(NMA-co-VCL) hydrogels via long range laser ignited frontal polymerization[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(25): 7326
- [20] Wu Xiaobin(吴校彬), Fu Heqing(傅和青), Huang Hong(黄洪), Chen Huanqin(陈焕钦). Frontal free-radical polymerization of urethane-acrylate [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering(China)* (化工学报), 2007, **58**(6): 1581-1586
- [21] Yan Qingzhi(燕青芝), Su Xintai(宿新泰), Zhang Wenfeng(张文峰), Ge Changchun(葛昌纯). Preparation of starch-g-sodium acrylate/acrylamide superabsorbent via frontal polymerization [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities* (高等学校化学学报), 2005, **26**(7): 1363-1365
- [22] Chen Su(陈苏), Feng Cang(丰沧), Sui Jianjun(睦建军). Study on frontal polymerization of polyurethane/nanosilica sol hybrids[J]. *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2005(1):1-3
- [23] Feng Qiao(冯巧), Lu Guodong(卢国冬), Liu Yuqiong(刘玉琼), Yan Qingzhi(燕青芝), Ge Changchun(葛昌纯). Frontal polymerization of acrylamide for preparing porous polyacrylamide hydrogel[J]. *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2009(7): 674-679
- [24] Chekanov Y, Arrington D, Brust G, Pojman J A. Frontal curing of epoxy resins: comparison of mechanical and thermal properties to batch-cured materials[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, **66**:1209-1216
- [25] Frulloni E, Salinas M M, Torre L, Mariani A, Kenny J M. Numerical modeling and experimental study of the frontal polymerization of the diglycidyl ether of bisphenol A/diethylenetriamine epoxy system[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, **96**(5): 1756-1766
- [26] Mariani Alberto, Bidali Simone, Caria Giuseppe, *et al.* Synthesis and characterization of epoxy resin-montmorillonite nanocomposites obtained by frontal polymerization[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2007, **45**(11): 2204-2211
- [27] Scognamiglio Sergio, Alzari Valeria, Nuvoli Daniele, Mariani Alberto. Hybrid organic/inorganic epoxy resins prepared by frontal polymerization[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010, **48**: 4721-4725
- [28] Zhao Haifang(赵海芳). Investigation of frontal polymerization of epoxy resin [D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2012
- [29] Mervin Bazile J R, Archie Nichols H, Pojman J A, *et al.* Effect of orientation on thermoset frontal polymerization[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2002, **40**: 3504 -3508