



连续流液相聚合过程调控及强化研究进展

邱敏[†], 金婕[†], 周寅宁, 罗正鸿^{*}, 苏远海^{*}

上海交通大学化学化工学院化工系, 上海 200240

[†]同等贡献

^{*}通讯作者, E-mail: luozh@sjtu.edu.cn; y.su@sjtu.edu.cn

收稿日期: 2024-07-02; 接受日期: 2024-10-12; 网络版发表日期: 2024-10-30

国家自然科学基金(编号: 21676164, 21625603, 22408224)资助项目

摘要 聚合反应被广泛应用于高性能聚合物材料的制备. 聚合体系通常为高黏及强放热体系, 聚合动力学与反应器的传递性能强相关, 过程调控难度大. 本文首先扼要地介绍了聚合反应工程的基础知识(如经典聚合反应动力学与传递特征)以及微反应技术在聚合反应中的优势, 然后综述了微反应器在均相及非均相聚合物体系的应用进展. 进一步, 分析了微反应器自动化集成系统在动力学研究、聚合物链结构调控、聚合工艺优化等方面的优势和研究概况. 最后对连续流液相聚合的发展方向进行了展望.

关键词 液相聚合, 链结构, 微反应器, 反应动力学, 传递性能, 分子量分布

1 引言

聚合反应工程是化学、材料科学、化学工程等多学科交叉的产物. 聚合反应工程从基础科学研究出发, 结合工业需求, 逐步发展成独立且重要的学科领域. 它不仅推动了聚合物材料的创新和发展, 也为现代工业的进步和技术革新提供了重要支撑^[1,2]. 近年来, 随着电子信息、生物医药、新能源、高端装备等新兴行业的发展, 市场对高性能和高附加值聚合物产品的需求不断增加.

聚合动力学是聚合反应工程的基础, 是理解聚合反应机理、控制聚合反应、优化聚合物性能以及实现工业应用的强有力手段. 但在聚合过程中, 除了与反应机理有关的本征动力学, 聚合体系的传递现象(如流动、传质与传热)也发挥着重要的作用^[3,4]. 在实际聚

合过程中, 许多反应都是平行竞争关系, 局部的反应温度或反应物浓度决定了哪个反应路径占主导地位. 因此, 在聚合反应工程的研究与实践中, 必须有机结合聚合动力学和传质过程.

连续流微反应器作为一种典型的过程强化技术, 在聚合物合成领域也得到了越来越多的应用. 相较于传统的间歇反应器, 微反应器具有更高的比表面积和更强的传热效率, 因此能够将聚合反应控制在准等温的条件下, 同时能够有效地移除聚合反应可能产生的大量热量, 避免局部热点带来的风险. 同时, 微反应器中的传质性能更高, 能够保证停留时间分布的精确控制, 对于高性能聚合物材料的合成至关重要. 微反应器中的多相流体受到界面张力、黏性力和惯性力的影响可以形成复杂多样的流型, 从而可以实现聚合物多级结构的调控. 微反应器小型化和模块化的特性使得

引用格式: Qiu M, Jin J, Zhou YN, Luo ZH, Su YH. Research progress in the regulation and intensification of continuous-flow liquid-phase polymerization processes. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 2092–2100, doi: 10.1360/SSC-2024-0156

其具有更高的可集成度,与计算机控制结合,可实现聚合反应的在线监测、结构定制以及过程自主优化等。

本文首先介绍经典聚合反应动力学以及聚合过程的流动和传递特征,然后系统综述了连续流微反应器在均相和多相聚合体系的应用进展,概述了微反应器在自动化集成方面的优势,并对微反应技术在液相聚合中的应用发展趋势做出了展望。

2 经典聚合反应动力学及传递特征

据统计,在当前的聚合物合成中,接近1/2的聚合物材料是通过自由基聚合方式生产的。自由基聚合由链引发、增长、终止等基元反应组成,各基元反应之间的反应速率差别甚大,具有慢引发、快增长、速终止的动力学特征。在拟稳态假设下,自由基聚合的聚合总速率(R_p)与各基元反应的速率常数成一定比例^[5,6]:

$$R_p = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} [M][I_2]^{1/2} \quad (1)$$

式中, k_d 、 k_p 和 k_t 分别为链引发、增长、终止的反应速率系数, f 为引发效率, $[M]$ 和 $[I_2]$ 分别为单体和引发剂浓度。随着反应程度的加深,黏度会增加几个数量级,体系流动性减弱,分子链的微观移动受到限制,导致反应速率系数下降^[7-9]。在自由基聚合过程中通常会出现自加速现象,这是因为终止受扩散控制, k_t 显著下降,而此时体系黏度还不足以妨碍单体扩散, k_p 的变化幅度不大,因此聚合速率迅速上升。

由于反应的随机性,聚合产物是由一群分子量和微观结构不同的大分子链所组成。通常采用分散指数(*dispersity*, D)反映聚合物分子量的多分散性, D 的数值越接近1,说明聚合物的分子量分布越窄。然而自由基活性高,容易发生不可逆的双基终止,大部分自由基聚合的产物分子量分布宽。从反应机理角度,化学家提出了可控自由基聚合技术,利用自由基的可逆失活反应,使多数自由基处于休眠状态,既降低了体系中自由基的浓度,又不影响聚合物分子链的总浓度,有效控制分子量及其分布^[10-12]。从过程强化角度,科学家通过连续流操作以及采用段塞流等流型改善反应器内的混合和传质效果,优化反应物的停留时间分布,从而控制产品的分子量及其分布^[13-15]。

根据聚合方法的不同,有些自由基聚合体系可以看成是均相的,如本体聚合;而有的体系却是多相的,常见的有液-液两相的乳液聚合和悬浮聚合。在均相体系通常默认聚合物系混合均匀,而在多相体系中各相存在浓度梯度,聚合物系从一相传质到另一相与化学反应同时发生。各相的聚合动力学很大程度上取决于它们的组成,如Leiza等^[16]在研究异氰酸酯和含有羟基的丙烯酸单体混合物的乳液聚合动力学时发现忽略液滴中水的存在可能会使预测的异氰酸酯消耗速率与实验数据出现偏差。此外,自由基聚合是强放热反应,若产热速率与移热能力不相匹配,体系会出现局部过热现象,加速引发剂的分解,轻则影响产品质量,重则导致严重的爆炸事故^[17]。

3 微反应器在均相聚合体系的应用

均相聚合是在微反应器中进行聚合反应的主要方式。此过程中,单股或多股互溶的单体和引发剂溶液在微反应器中混合、反应,最终在出口处即可得到聚合物产品。目前,均相聚合方式可实现的聚合反应包括自由基聚合、离子聚合、可逆失活自由基聚合、开环聚合和开环易位聚合等。

微反应器具有显著的传热速率,使用微反应器进行自由基聚合能够强化移热能力,避免反应过程中的温度分布不均和局部热点,改善聚合物的分子量分布。Iwasaki等^[18]用T型微混合器和内径分别为250和500 μm 的不锈钢微管式反应器组成微反应器系统,研究了5种单体的自由基聚合的动力学特征。结果表明,相较于传统釜式反应器,微反应器在放热量较高的反应体系能有效控制自由基聚合产品的分子量分布,如聚丙烯酸丁酯的 D 可以从釜式的10以上降低到3.5以下。在此基础上,他们进一步用8个微反应器进行了甲基丙烯酸甲酯自由基聚合的并行放大研究,结果表明其小试装置可以在4 kg/d的产能下平稳运行长达6天^[19]。

此外,微反应器也可以强化自由基均相聚合的混合过程,良好的混合可确保引发剂和单体之间的充分接触,从而加速聚合反应的进行。本团队^[20]从微反应器均相自由基聚合过程的混合切入,通过对单体和聚合物扩散系数以及流体的特征混合时间的计算,结合 Bo 数对流体流动状态进行了分析,研究了微观混合相

关因素如体积流量、温度、黏度、毛细管直径、预热操作对丙烯酸胺自由基聚合反应的影响。通过优化混合条件,可以在微反应器中实现对聚合反应速率的有效调控。随后,我们继续探究了高分子量聚丙烯酰胺在微反应器中的合成,分析了这一过程中的流体流动特征、物性变化以及其中的能量平衡,表明反应流体随反应会逐渐转变为非牛顿流体,如图1所示^[21]。Gao等^[22]采用蒙特卡罗算法对微通道内苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的自由基均聚和共聚体系进行了模拟,研究了流速、初始浓度和温度对聚合反应的影响。模拟结果表明,增加流速和缩短停留时间(缩短管长)会导致较低的单体转化率和较低的聚合度;而初始浓度越高,聚合速率越快,单体转化率越高,分子量分布越宽;温度升高会导致更快的聚合速度,但聚合度则会降低。这些操作条件的影响与间歇式反应器呈现出相同的趋势。

可控自由基聚合技术也可与微反应器相结合,利用微反应器的高比表面积,提高聚合效率和可控性。针对聚合温度要求较高的氮氧自由基调控聚合(NMP)体系,Rosenfeld等^[23]在2008年报道了在内径为900 μm 的不锈钢微反应器系统中,120 $^{\circ}\text{C}$ 温度下进行了苯乙烯和丙烯酸丁酯的氮氧自由基调控的嵌段共聚反应,得益于微反应器的高效移热能力,对于含有高放热聚合单体(丙烯酸丁酯)的物质,微反应器对其分子量分布控制具有显著的提升, $\bar{D}$ 可以从1.83 (间歇釜中)降低到1.36。

利用微反应器进行离子聚合的优势在于可以通过大量冲洗来移除氧和水对离子聚合的影响。19世纪60年代,Szwarc等^[24]和Schulz等^[25]应用连续流反应器对

阴离子苯乙烯聚合进行了动力学研究。Nagaki等^[26]在2004年在微反应器中引入碳阳离子聚合。他们以*N*-酰亚胺作为阳离子源,在-78 $^{\circ}\text{C}$ 下对乙烯基醚类单体进行了阳离子聚合,可以将传统反应器中的 $\bar{D}$ 由2.2以上显著降低到1.1以上的水平,验证了极快微观混合对实现快速阳离子聚合的潜力。

开环聚合使聚合物链中可以出现各种各样的碳-杂原子骨架,从而可以得到可降解的聚合物产品。Honda等^[27]报道了微反应器中的第一例可控开环聚合。以*N*-羧酸酐为环状单体、以叔胺为引发剂的体系如果在间歇反应器中进行,当提高试剂浓度时其混合效率降低,导致产生局部的浓度梯度,影响反应进行。而将体系转移到连续流微反应器中进行,不仅能得到更窄的分子量分布,而且显著提高了单位时间的产量。同时,他们还观察到间歇操作可能带来2~4 $^{\circ}\text{C}$ 的温升,而微反应器由于更好的传热性能从而能够保持恒定的温度。Zhu等^[28]用三氟甲烷磺酸锡作为催化剂、 ϵ -己内酯为单体在连续流微反应器中合成了具有良好生物兼容性和降解性的聚(ϵ -己内酯)。在110 $^{\circ}\text{C}$ 时,80 min内得到了分子量为3.7 kDa和 $\bar{D}$ 为1.24的对称单峰聚合物,而如果在间歇过程中合成则得到的是 $\bar{D}$ 为1.32的非对称聚合物。

除了热引发的聚合反应,光引发的聚合反应尤其适合在微反应器中进行。根据Bouguer-Lambert-Beer定律,光子的传播随着维度的提升会变得困难,因此微反应器能够实现更好的光辐照^[29]。Wenn等^[30]利用光诱导可逆加成-断裂链转移自由基聚合(photoRAFT)方式实现了聚丙烯酸丁酯以及丙烯酸丁酯和丙烯酸甲酯的嵌段共聚物的连续合成。他们发现在数分钟内就可以实

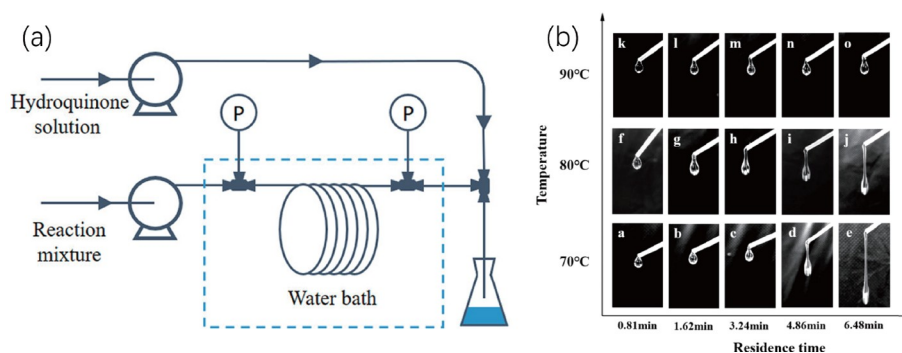


图1 (网络版彩图)(a) 微反应器内连续合成聚丙烯酰胺示意图; (b) 不同温度和停留时间下聚合溶液出口液滴的形状^[21]

Figure 1 (Color online) (a) Schematic diagram of the microreactor system for synthesizing poly(acrylamide); (b) shapes of droplets formed by the polymer solutions at the outlets of the microreactors with different residence times at three reaction temperatures ^[21].

现高的单体转化率,与传统RAFT聚合在链长控制、分散性和端基保留度等方面相当.不过他们也指出,温度和光引发剂的种类也会影响聚合的效率.

除了有效调控线形聚合物的分子量分布,微反应器还可以制备嵌段共聚物^[31]、支链形聚合物^[32]、星形聚合物^[33]等复杂拓扑结构的聚合产品.本团队^[34]采用全连续的串联微反应器在热引发下成功制备了星形聚合物(图2),避免了在过程中间进行分离提纯的操作,有利于后续的过程放大.此外,我们也采用矩方法对间歇、半间歇和连续反应器中RAFT共聚制备支化聚合物过程进行了动力学模拟,实时追踪支化聚合物链结构中支化密度、环化密度等关键参数^[35].根据模型评估了不同的进料策略对聚合物产物的影响,发现采用“臂先”法的进料方式可以更好地控制聚合物链长和分子量;如果采用多步进料的半间歇操作,通过调节交联剂的用量,可以得到最佳的支化密度;但如果要得到总体性能最优的支化聚合物,必须通过分步注射的连续流反应器才能实现.

4 微反应器在多相聚合体系的应用

乳液聚合是目前工业应用中最广泛的非均相聚合方法,颗粒在表面活性剂的作用下稳定分散在水相.由于各颗粒之间存在隔离效应,位于不同颗粒内的自由基无法发生双基终止反应,乳液聚合具有高聚合速率和高分子量的特点.许多研究者也将乳液聚合与微反应器相结合,利用微反应器的优异传质传热特性,为有机相和水相的传质提供足够的相间接触面积,控制颗粒形态变化以及维持乳液的稳定性.Lobry等^[36,37]在

微反应器中进行了多种丙烯酸酯的细乳液紫外光聚合反应.他们发现,细乳液液滴尺寸和单体浓度会影响紫外光的穿透能力,从而影响了聚合的速率.同时,细乳液本身的稳定性和反应通道的表面性质也是影响聚合体系堵塞和结垢的关键因素.Liu等^[38]在连续流微反应器中进行了苯乙烯的乳液聚合.他们使用了阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂混合的乳化剂体系,相对于只使用阴离子表面活性剂,这种体系可以形成更加稳定的预乳液.通过控制乳化剂浓度,可以使纳米颗粒的尺寸在52~92 nm之间进行调节.Daniloska等^[39]研究了管式反应器中引起细乳液聚合堵塞的原因.他们发现,堵塞容易在反应器的低转化率区发生,主要是因为低转化率时,单体容易扩散到壁面然后在壁面发生聚合,聚合物在壁面上的积聚最终导致发生堵塞.除此之外,可逆失活自由基聚合在微反应器中也有以RAFT^[40]、NMP^[41]细乳液聚合形式进行的报道.

另外,微反应器可采用多相流方式进一步提高多相体系的传质、传热效率.Su等^[42]在体系中引入气体进一步强化了微反应器中的传质.Reis等^[43]以开环酯交换聚合为基准反应,通过引入气体形成气-液泰勒流型就可以改善连续流的停留时间分布,进而改善聚合产品的分子量分布.Zhou等^[44]引入惰性的连续相作为载相以润湿微反应器通道壁面,形成液-液弹状流从而改善聚合过程中的黏度问题,保障了微反应器高通量合成的能力.Okubo等^[45]研究了基于乳液液滴的悬浮聚合和基于弹状流的液滴聚合两种类型的油-水两相体系聚合方式,弹状流的内循环流动能改善传质从而改善分子量分布,而且弹状流进一步增大了聚合反应的换热面积,具有更好的移热效果.Song等^[46-48]则将

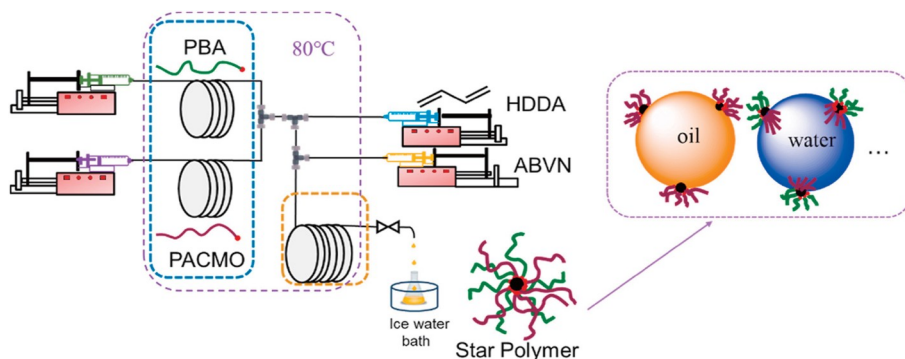


图2 (网络版彩图)全连续串联微反应器制备星型聚合物^[34]

Figure 2 (Color online) Synthesis of star polymers in a cascaded continuous microreactor ^[34].

惰性的载相换成了单体的溶液, 连续相充当了单体的储藏相, 在此基础上实现了苯胺的化学氧化聚合和二氧化锰/聚吡咯核壳式材料, 并应用于超级电容器. Watanabe等^[49]也在微反应器中通过MMA的有机溶液和引发剂水溶液形成弹状流型, 实现了MMA的无皂乳液聚合, 在20 min内可以制备高分子质量的PMMA颗粒 ($M_w \approx 1500 \text{ kg/mol}$). 近期, 本团队^[50]为微反应器中液-液弹状流型下甲基丙烯酸甲酯的微分微乳液聚合开发了一套动力学蒙特卡罗模型(图3), 通过与微乳液中的单体分配模型相集成, 该模型不仅可以有效节约在单体传质事件上的计算资源, 而且可以更方便地跟踪单体的位置和分布以及表面活性剂的行为; 通过多目标粒子群算法, 我们对模型中的动力学参数进行了拟合优化, 模拟结果与在不同温度下的实验数据吻合; 研究进一步阐述了微乳液聚合中胶束行为和传质性能的重要性, 因而优化操作条件可以显著地调控界面传质的效率、聚合速度以及最终产品的分子量分布.

5 微反应器自动化集成系统

微反应器的高度可集成性与计算机技术的发展让其在实验的自动化规划与执行中有了许多应用. 对于聚合反应, 其体系中存在各种长度甚至各种种类的聚

合物链, 这些都会影响其动力学特征和最终的产品性能. 因此, 利用微反应器与计算机结合的辅助合成平台是微反应器中调控聚合反应的新方向. 近年来, 研究者们通过自动化的流体输送设备以及与在线的分析设备进行模块化整合, 在高通量活性聚合筛选、分子量分布、聚合物序列和拓扑结构的编程控制、在线监测的模块化设计以及聚合的自优化系统等方面取得了成果^[51].

Bally等^[52]开发了一种用于合成聚合物纳米颗粒的连续流微化工平台. 该平台由聚合物合成、表征和回收三个部分组成. 甲基丙烯酸酯首先在微反应器中经过原子转移自由基聚合(ATRP)方式形成线形和支链聚合物, 然后合成达到稳态后通过多检测器凝胶渗透色谱进行在线检测来确定分子量分布. 最后通过溶剂置换法实现聚合物的沉降, 通过调节工艺参数实现不同颗粒大小纳米颗粒的制备.

Haven等^[53]通过将微反应器与高分辨电喷雾质谱相结合, 如图4所示, 成功收集并表征了丙烯酸正丁酯RAFT聚合的大量可重复的数据. 这种设置中的数据采集是准连续的, 因此在单个实验运行中, 便可收集数千个单独的数据点. 他们通过调整流动反应器中的流速, 在100~190 °C的反应温度下检测整个RAFT聚合过程, 一般只需1~10 min的反应时间, 便可满足对聚合过程

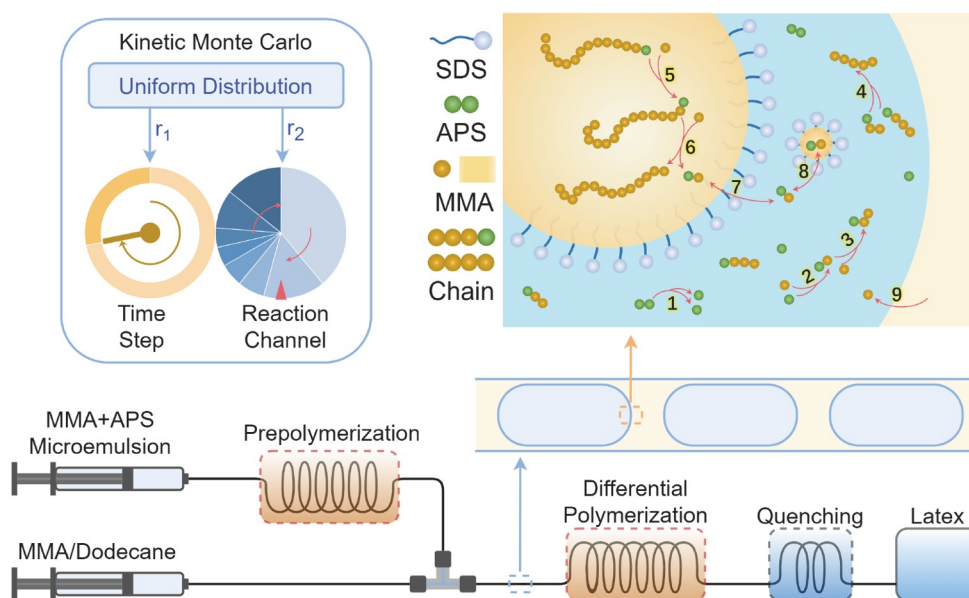


图3 (网络版彩图)动力学蒙特卡罗方法研究液-液两相弹状流型中的微分微乳液聚合中的反应和传质^[50]

Figure 3 (Color online) Kinetic Monte Carlo method-based study upon the reaction and mass transfer in differential microemulsion polymerization in a liquid-liquid slug flow regime ^[50].

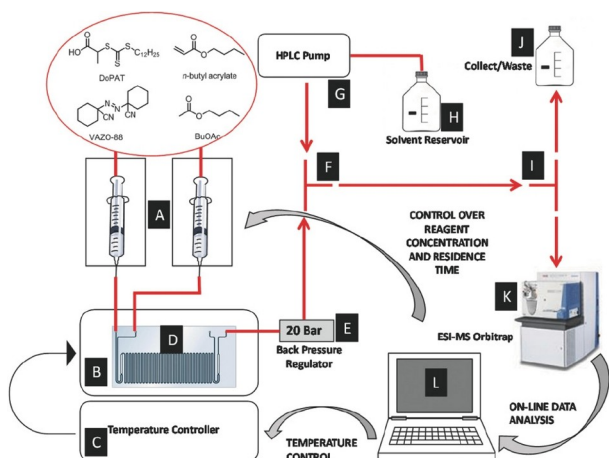


图 4 (网络版彩图) 配备在线电喷雾质谱的连续流聚合平台^[53]

Figure 4 (Color online) Flow polymerization platform with online ESI-MS^[53].

动力学研究。这种在线耦合的合成表征方法可提供秒级的高分辨时间序列和低零散的数据, 利用这些数据进行模型研究有助于深入理解聚合反应的确切机理和测定速率常数。

Rubens等^[13]开发了一种新型连续流动系统, 用于聚合反应的自动化高通量筛选、自主优化和增强的过程控制。计算机控制的平台主要基于与凝胶渗透色谱耦合的流动反应器。分子量分布在线测量, 并由机器学习算法使用, 通过动态改变反应参数(即停留时间、单体浓度和控制剂/引发剂浓度)来对程序控制分子量的反应进行自我优化。自主平台可以为热诱导和光诱导反应设定目标分子量, 并且具有极高的精确度(与预选目标偏差小于2.5%)。这也是首次聚合物可以在最佳条件下通过自动化、高通量、高重现性的流动合成方法进行定制分子量。

Walsh等^[54]首先对微反应器中泰勒扩散建模确认实现平推流模型的条件。然后, 在此基础上用MATLAB开发了一个简单且具有鲁棒性的分子量分布设计程序, 由计算机按照程序设计的条件在连续流反应器即可以实现特定分子量分布曲线的聚合物的制备。他们采用苯乙烯的阴离子聚合、丙交酯的活性开环聚合和降冰片烯的开环易位聚合作为代表聚合体系, 在实际合成的聚合物中实现了设计的方形、三角形和多边形的分子量分布曲线。

Zhang等^[55]开发了一个高通量自动化合成平台,

能够在多个维度上对聚合进行高度准确和快速的动力学筛选。他们通过Python程序来精确控制注射器泵中单股反应流体的流速, 同时内联红外光谱用于实时分析最终的产物流体中的单体转化率和聚合度等信息。通过结合自动化控制及在线监测的方法可以在短时间内获取大量数据, 实现对全参数空间(包括停留时间、单体浓度、聚合度、反应温度和单体转化率)的筛选。他们验证了该平台在RAFT聚合和ROMP体系的可行性, 认为该方法有望扩展到不同的RAFT试剂或ROMP催化剂上的快速筛选上。

6 总结与展望

当前, 以微反应器为核心的聚合反应研究是微反应技术研究的热点之一, 以均相和非均相两种形式的聚合反应过程为研究对象, 研究重点集中在聚合物分子量和分子量分布优化、聚合物分子结构和宏观形貌调控以及聚合反应过程强化等方面。将微反应器应用于传统的自由基聚合过程已有诸多报道, 相比釜式聚合工艺, 连续流聚合对分子量分布表现出更好的控制, 然而分散指数一般超过1.1, 所获得的产品为单一的线形聚合物。近年来, 将可控自由基聚合技术与微反应技术相结合, 高效连续合成具有复杂拓扑结构的聚合物如嵌段共聚物、支链形聚合物、星形聚合物等, 所得的聚合产品可应用于乳液、催化剂、传感器件等, 这方面已获得重要进展。此外, 利用微反应器进行离子聚合、开环聚合、开环易位聚合等, 拓展微反应技术在高端聚合物材料合成中的应用。自动化控制技术耦合微反应技术则为聚合物链结构定制、调控和聚合工艺优化提供了重要的研究手段。

在未来, 连续流微反应技术在液相聚合中的应用有3个方面值得深入研究。

(1) 拓展微反应技术在不同高端聚合物产品合成中的应用范畴。例如, 针对支链形聚合物的连续流合成, 后续可进一步对它们的主链与侧链的序列、组成进行精细化设计, 探索以商业化单体合成梳状、环状聚合物等其他复杂拓扑结构的连续流制备工艺, 并挖掘产品的性能应用, 包括仿生聚合物合成、聚合诱导组装、智能小分子包裹及释放系统原位构建等。

(2) 在动力学模型方面除了求解统计平均值的矩方法外, 可综合选择Monte Carlo、分子动力学模拟等

方法. 聚合动力学方程同时耦合不同聚合度下的物性变化、流动和传递性能, 构建耦合动力学与传递的连续流微反应器模型, 实现对聚合物分子量分布及链结构特征的实时模拟, 厘清微尺度下聚合反应过程新特性, 为工艺优化及过程放大提供理论指导.

(3) 通过自动化控制、人工智能与聚合反应的耦

合, 建立自动化的聚合物智能定制平台. 将微反应器与先进的桌面式核磁、快速色谱、在线光谱等新型表征技术相结合, 实时监控反应状态, 有利于深入理解聚合反应机理和传递特征, 有助于增加微反应器中传递和聚合反应相互作用的认知, 加快聚合工艺优化和新聚合产品的定制开发进程.

参考文献

- 1 Shi ZJ. *Fundamentals of Polymer Reaction Engineering*. Beijing: Chemical Industry Press, 1991 (in Chinese) [史子瑾. 聚合反应工程基础. 化学工业出版社, 1991]
- 2 Li BG, Luo YW, Liu PW. *Chem Ind Eng Prog*, 2023, 42: 3905–3909 (in Chinese) [李伯耿, 罗英武, 刘平伟. 化工进展, 2023, 42: 3905–3909]
- 3 Edeleva M, Arraez FJ, Wu YY, Xie L, Figueira FL, Marien YW, Zhou YN, Luo ZH, Van Steenberg PHM, D'hooge DR. Chapter 2—Multiscale theoretical tools for in silico macromolecular chemistry and engineering In: Thomas ME, Thomas J, Thomas S, Kornweitz H, Eds. *In silico Approaches to Macromolecular Chemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2023. 17–69
- 4 Jin J, Zhou YN, Luo ZH. *AIChE J*, 2023, 69: e18041
- 5 Zhou YN, Li JJ, Wu YY, Luo ZH. *Chem Rev*, 2020, 120: 2950–3048
- 6 Zhou YN, Luo ZH. *Polym Bull*, 2013, 26: 1–12 (in Chinese) [周寅宁, 罗正鸿. 高分子通报, 2013, 26: 1–12]
- 7 D'hooge DR, Reyniers M, Marin GB. *Macro React Eng*, 2013, 7: 362–379
- 8 Jin J, Guo JK, Zhou YN, Luo ZH. *AIChE J*, 2021, 67: e17098
- 9 Jin J, Zhou YN, Luo ZH. *AIChE J*, 2022, 68: e17838
- 10 Zhou YN, Li JJ, Wang TT, Wu YY, Luo ZH. *Prog Polym Sci*, 2022, 130: 101555
- 11 Pan X, Fantin M, Yuan F, Matyjaszewski K. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 5457–5490
- 12 Wang TT, Zhou YN, Luo ZH, Zhu S. *ACS Macro Lett*, 2023, 12: 1423–1436
- 13 Rubens M, Vrijsen JH, Laun J, Junkers T. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 3183–3187
- 14 Zaquen N, Rubens M, Corrigan N, Xu J, Zetterlund PB, Boyer C, Junkers T. *Prog Polym Sci*, 2020, 107: 101256
- 15 Corrigan N, Zhernakov L, Hashim MH, Xu J, Boyer C. *React Chem Eng*, 2019, 4: 1216–1228
- 16 Hamzehlou S, Ballard N, Carretero P, Paulis M, Asua JM, Reyes Y, Leiza JR. *Polymer*, 2014, 55: 4801–4811
- 17 Yang YN, Jin J, Zhu LT, Zhou YN, Luo ZH. *Curr Opin Chem Eng*, 2024, 43: 100986
- 18 Iwasaki T, Yoshida JI. *Macromolecules*, 2005, 38: 1159–1163
- 19 Iwasaki T, Kawano N, Yoshida J. *Org Process Res Dev*, 2006, 10: 1126–1131
- 20 Song Y, Shang M, Li G, Luo ZH, Su Y. *AIChE J*, 2018, 64: 1828–1840
- 21 Song Y, Shang M, Zhang H, Xu W, Pu X, Lu Q, Su Y. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57: 10922–10934
- 22 Gao Z, He J. *Macro React Eng*, 2015, 9: 431–441
- 23 Rosenfeld C, Serra C, Brochon C, Hessel V, Hadziioannou G. *Chem Eng J*, 2008, 135: S242–S246
- 24 Geacintov C, Smid J, Szwarc M. *J Am Chem Soc*, 1962, 84: 2508–2514
- 25 Barnikol VWKR, Schulz GV. *Makromol Chem*, 2003, 68: 211–215
- 26 Nagaki A, Kawamura K, Suga S, Ando T, Sawamoto M, Yoshida J. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 14702–14703
- 27 Honda T, Miyazaki M, Nakamura H, Maeda H. *Lab Chip*, 2005, 5: 812–818
- 28 Zhu N, Liu Y, Feng W, Huang W, Zhang Z, Hu X, Fang Z, Li Z, Guo K. *Eur Polym J*, 2016, 80: 234–239
- 29 Su Y, Straathof NJW, Hessel V, Noël T. *Chem Eur J*, 2014, 20: 10562–10589
- 30 Wenn B, Junkers T. *Macromolecules*, 2016, 49: 6888–6895
- 31 Nagaki A, Miyazaki A, Yoshida J. *Macromolecules*, 2010, 43: 8424–8429
- 32 Xiang L, Song Y, Qiu M, Su Y. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 21312–21322
- 33 Vrijsen JH, Osiro Medeiros C, Gruber J, Junkers T. *Polym Chem*, 2019, 10: 1591–1598

- 34 Xiang L, Qiu M, Shang M, Su Y. *Polymer*, 2021, 222: 123669
- 35 Xiang L, Zhong Z, Liu S, Shang M, Luo ZH, Su Y. *Ind Eng Chem Res*, 2022, 61: 15917–15932
- 36 Lobry E, Jasinski F, Penconi M, Chemtob A, Croutxé-Barghorn C, Oliveros E, Braun AM, Criqui A. *RSC Adv*, 2014, 4: 43756–43759
- 37 Lobry E, Jasinski F, Penconi M, Chemtob A, Croutxé-Barghorn C, Oliveros E, Braun AM, Criqui A. *Green Proc Synth*, 2014, 3: 335–344
- 38 Liu X, Lu Y, Luo G. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56: 9489–9495
- 39 Daniloska V, Tomovska R, Asua JM. *Chem Eng J*, 2013, 222: 136–141
- 40 Russum JP, Jones CW, Schork FJ. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44: 2484–2493
- 41 Enright TE, Cunningham MF, Keoshkerian B. *Macro React Eng*, 2010, 4: 186–196
- 42 Su Y, Chen G, Zhao Y, Yuan Q. *AIChE J*, 2009, 55: 1948–1958
- 43 Reis MH, Varner TP, Leibfarth FA. *Macromolecules*, 2019, 52: 3551–3557
- 44 Zhou Y, Gu Y, Jiang K, Chen M. *Macromolecules*, 2019, 52: 5611–5617
- 45 Okubo Y, Maki T, Nakanishi F, Hayashi T, Mae K. *Chem Eng Sci*, 2010, 65: 386–391
- 46 Song Y, Liu S, Wang B, Shang M, Lin L, Su Y. *Chem Eng Sci*, 2019, 207: 820–828
- 47 Song Y, Shang M, Li J, Su Y. *Chem Eng J*, 2020, 405: 127059
- 48 Song Y, Song J, Shang M, Xu W, Liu S, Wang B, Lu Q, Su Y. *Chem Eng J*, 2018, 353: 769–780
- 49 Watanabe T, Karita K, Tawara K, Soga T, Ono T. *Macro Chem Phys*, 2019, 220: 1900021
- 50 Qiu M, Wang Y, Shang M, Su Y. *Chem Eng J*, 2023, 475: 146363
- 51 Wang Z, Zhou Y, Chen M. *Chin J Chem*, 2022, 40: 285–296
- 52 Bally F, Serra CA, Brochon C, Anton N, Vandamme T, Hadziioannou G. *Macro React Eng*, 2011, 5: 542–547
- 53 Haven JJ, Zaquen N, Rubens M, Junkers T. *Macro React Eng*, 2017, 11: 1700016
- 54 Walsh DJ, Schinski DA, Schneider RA, Guironnet D. *Nat Commun*, 2020, 11: 3094
- 55 Zhang B, Mathoor A, Junkers T. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202308838

Research progress in the regulation and intensification of continuous-flow liquid-phase polymerization processes

Min Qiu[†], Jie Jin[†], Yin-Ning Zhou, Zheng-Hong Luo^{*}, Yuan-Hai Su^{*}

School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

[†]*Equally contributed to this work.*

^{*}*Corresponding authors (email: luozh@sjtu.edu.cn; y.su@sjtu.edu.cn)*

Abstract: Polymerization reactions are widely used in the preparation of high-performance polymer materials. Polymerization systems are typically highly viscous and strongly exothermic, and thus polymerization kinetics is closely related to the transport properties of reactors, rendering process control rather difficult. This article first briefly introduces the basic knowledge of polymerization reaction engineering (such as classical polymerization reaction kinetics and transport properties) and the advantages of microreaction technology in polymerization reactions. Then, the application progress of microreactors in homogeneous and heterogeneous polymerization processes is systematically reviewed. Furthermore, the advantages and research overview of microreactors in combination with automation integrated systems on polymer chain structure control, polymerization process optimization, and kinetic research are analyzed. Synthesis of polymer products in microreactors and their performance advantages are summarized based on chain structures, and finally, the development direction of continuous-flow liquid-phase polymerization is discussed.

Keywords: liquid-phase polymerization, chain structure, microreactors, reaction kinetics, transport properties, molecular weight distribution

doi: [10.1360/SSC-2024-0156](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0156)