

## 连续流离子聚合\*

赵婉茹<sup>1</sup> 胡欣<sup>2\*\*</sup> 朱宁<sup>1\*\*</sup> 方正<sup>1</sup> 郭凯<sup>1\*\*</sup>

(1. 南京工业大学生物与制药工程学院 材料化学工程国家重点实验室 南京 211800; 2. 南京工业大学材料科学与工程学院 南京 211800)

**摘要** 微流场技术因其良好的传质传热性能应用于各种机理的聚合反应中,引起了学术界和工业界的广泛关注。本文聚焦于高度放热的离子聚合,总结了近年来不同单体连续流阴/阳离子聚合的研究进展。微反应器在改善离子聚合苛刻的反应条件、精确地控制聚合产物分子量及其分布、调控共聚物结构等方面显示出釜式反应器无法比拟的优势。此外,本文对连续流离子聚合的工业化应用前景进行了探讨和展望。

**关键词** 阴离子聚合 阳离子聚合 连续流 微反应器

中图分类号: O621.3<sup>+</sup>1; O631.5 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2018)09-1330-10

## Ionic Polymerizations in Continuous Flow\*

Wanru Zhao<sup>1</sup>, Xin Hu<sup>2\*\*</sup>, Ning Zhu<sup>1\*\*</sup>, Zheng Fang<sup>1</sup>, Kai Guo<sup>1\*\*</sup>

(1. College of Biotechnology and Pharmaceutical Engineering, State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China)

**Abstract** Continuous flow polymerizations in the microreactors have attracted great research interest from both academia and industry. Remarkable advantages have been achieved by using microflow technology due to its superior mixing and heat transfer performance. This review focused on the recent progress in highly exothermic ionic polymerizations in microreactors. Compared with the traditional batch reactors, continuous flow anionic/cationic polymerizations show tremendous benefits, including but not limited to improvement of reaction conditions, good control of the molecular weight and the molecular weight distribution, and highly efficient construction of block structures. Moreover, the applications of continuous flow ionic polymerizations in the industry are discussed and prospected.

**Key words** anionic polymerization; cationic polymerization; continuous flow; microreactor

<b>Contents</b>	diisopropenylbenzenes in continuous flow
1 Introduction	2.3 Controlled/living cationic polymerization of isobutylene in continuous flow
2 Cationic polymerization in continuous flow	3 Anionic polymerization in continuous flow
2.1 Controlled/living cationic polymerization of vinyl ethers in continuous flow	3.1 Controlled/living anionic polymerization of styrenes in continuous flow
2.2 Controlled/living cationic polymerization of	

收稿: 2018年1月26日, 收修改稿: 2018年4月3日, 网络出版: 2018年9月21日

\* 国家自然科学基金项目(No. 21878145, 21522604, 21604037, 21776130)和江苏省先进生物制造创新中心(No. XTD1823, XTB1802)资助  
The work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21878145, 21522604, 21604037, 21776130) and the Jiangsu Synergetic Innovation Center for Advanced Bio-Manufacture(No. XTD1823, XTB1802).

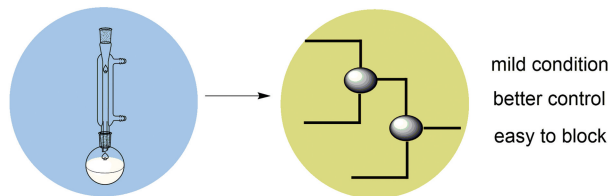
\*\* Corresponding author e-mail: xinhu@njtech.edu.cn (Xin Hu); ningzhu@njtech.edu.cn (Ning Zhu); guok@njtech.edu.cn (Kai Guo)

### 3.2 Controlled/living anionic polymerization of alkyl methacrylates in continuous flow

### 3.3 Controlled/living anionic block copolymerization of styrenes and alkyl methacrylates in continuous flow

## 4 Conclusion and outlook

### ionic polymerization



Ionic polymerizations in continuous flow enable improvement of reaction conditions, good control of the molecular weight and the molecular weight distribution, and highly efficient construction of block structures.

## 1 引言

自 20 世纪 90 年代以来,微反应器在化学领域中的应用引起了学术界和工业界的广泛关注<sup>[1-10]</sup>。微反应器<sup>[1-5]</sup>通常是指特征尺度在微米级别的三维结构反应平台。微反应器的比表面积(单位体积的表面积)远远大于传统反应器,传质传热效率更高,可以有效地控制高放热或吸热反应。此外,在传统的反应器中,一般通过机械搅拌来实现混合,混合时间在秒级以上,而微反应器内部尺寸小,反应物的扩散路径非常短,因此混合时间可以减少至毫秒。本课题组前期开展了微流场技术的研究工作,在有机合成、材料制备、工程化应用等领域取得了一定的进展<sup>[11-17]</sup>。

离子聚合(阴离子聚合和阳离子聚合)历史悠久,是加成聚合方法中非常重要的一个分支。早在 20 世纪 50 年代,Swzarc 等发现阴离子聚合具有活性特征(living polymer)<sup>[18]</sup>,开创了活性聚合的新纪元。很多重要的商品化高性能聚合物都依赖于离子聚合,例如,基于阳离子聚合的丁基橡胶和基于阴离子聚合的聚(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)(ABS)。乙烯基单体的离子聚合,通常具有高放热特征,并且反应速度极快,反应条件非常苛刻,对水、氧等因素极其敏感。为了避免放热过快,反应器内压力急剧升高而出现危险,离子聚合通常必须在低温条件下进行,对反应器的混合、传质和传热提出了极高的要求。具有过程强化效应的微反应器技术特别适用于这类

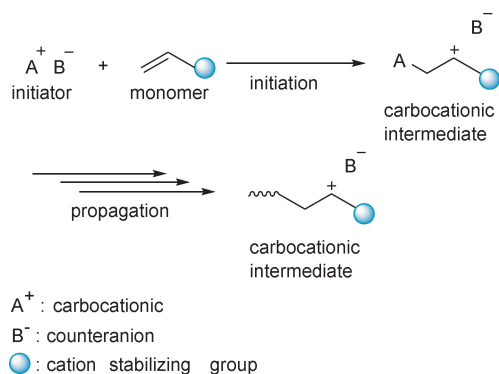
放热高、速率快的反应。Swzarc 等在发现活性聚合物的同时,尝试了在细管中进行阴离子聚合,这是最早在微反应器中进行聚合的报道<sup>[19]</sup>。此后,越来越多的聚合反应类型在微反应器中得到了研究,包括:传统自由基聚合<sup>[20]</sup>、活性自由基聚合<sup>[21-24]</sup>和开环聚合<sup>[25-28]</sup>等。

近年来,连续流离子聚合研究取得了新的进展,本文就这一领域进行了总结,分别介绍了不同单体的连续流阳离子聚合和阴离子聚合。微反应器在改善离子聚合苛刻的反应条件,精确地控制聚合产物分子量及其分布、调控共聚物结构等方面显示出釜式反应器无法比拟的优势。与此同时,本文对基于微流场技术离子聚合的工业化应用前景进行了探讨和展望。

## 2 连续流阳离子聚合

### 2.1 乙烯基醚活性阳离子聚合

阳离子聚合<sup>[29-31]</sup>是合成聚合物最基础的方法之一。带有稳定基团(●)的乙烯基单体的阳离子聚合中,阳离子物质(A<sup>+</sup>)引发乙烯基单体聚合,形成碳阳离子中间体,如图式 1 所示。通常情况下,质子酸或电离产生的碳阳离子可用作该聚合反应的引发剂<sup>[32,33]</sup>。因此,形成的碳阳离子中间体可继续作为引发剂引发聚合,直至单体耗尽。碳阳离子中间体通常反应活性高,但稳定性较差,因此会导致链转移、终止等副反应的发生,形成宽分子量分布的聚合物。

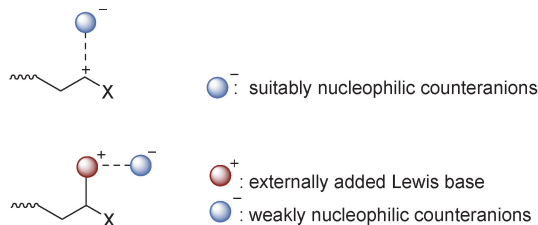


图式 1 乙烯基单体阳离子聚合机理

Scheme 1 Cationic polymerization of vinyl monomers

“活性”阳离子聚合为这种聚合方法开辟了新思路,Higashimura 等<sup>[34-36]</sup>提出并通过实验证实,通过添加路易斯碱或亲核性的反离子可以使碳阳离子中间体稳定,实现活性阳离子聚合,如图式 2 所示。碳阳离子中心的正电荷减少,因此其活性降低,抑制

了链转移等副反应的发生,实现了良好的分子量和分子量分布控制。基于此原理,人们开发了多种用于活性阳离子聚合的引发体系<sup>[37]</sup>。



图式 2 亲核试剂稳定碳阳离子<sup>[34-36]</sup>

Scheme 2 Stabilization of the carbocationic intermediate by nucleophile<sup>[34-36]</sup>

Sawamoto 等<sup>[38]</sup>用  $\text{SnCl}_4/\text{RCl}$  引发体系引发乙烯基醚单体进行活性阳离子聚合,反应在由叉指式多层微混合器(通道宽度 = 40  $\mu\text{m}$ )和微通道反应器组成的微反应器体系中进行。-78  $^\circ\text{C}$ 下,将单体和引发剂溶液在微混合器混合,得到的混合物在微通道反应器中发生聚合反应。例如,异丁基乙烯基醚(IBVE)使用官能化引发剂引发活性阳离子聚合以获得窄分子量分布( $M_w/M_n < 1.2$ )的末端官能化聚合物;IBVE 和正丁基乙烯基醚(NBVE)通过使用由两个微混合器和两个微通道反应器组成的微反应器系统进行嵌段共聚,成功制备窄分子量分布( $M_w/M_n < 1.3$ )的共聚物。

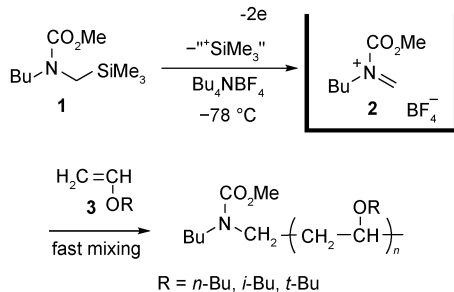
实现活性阳离子聚合的关键是通过碳阳离子的可逆失活形成休眠种,建立活性种和休眠种之间的动态平衡,有助于抑制断链过程。然而,这种平衡使链增长过程中的活性种浓度降低,导致链增长缓慢。此外,活性聚合过程中使用路易斯碱等作为添加剂,这种添加剂会残留在聚合物产品中,通常很难除去。

### 2.1.1 “阳离子池”引发

2004 年, Yoshida 等开发了一种新的引发体系(“阳离子池”)控制聚合<sup>[39,40]</sup>。这种方法可以在不存在亲核试剂的条件下实现高度反应性阳离子不可逆地生成和积累,并且他们发现“快速微混”对于“阳离子池”反应非常有效<sup>[41]</sup>。当与高效混合的微流场结合时,“阳离子池”可以有效地作为活性阳离子聚合的引发剂,更好地控制聚合反应。

如图式 3 所示,通过低温电化学氧化形成 *N*-酰基亚胺离子并积聚在溶液(“阳离子池”)中,在微混合器中与单体混合,随后在微通道中发生聚合反应。然后在第二微混合器中用 *i*- $\text{Pr}_2\text{NH}$  来猝灭反应。Yoshida 等<sup>[42]</sup>在如图 1 所示的微反应器中用不同的

乙烯基醚尝试聚合反应,观察到一些典型特征:聚合过程非常迅速,仅 0.5 s 的停留时间即完成聚合反应;通过改变流速可以精确调控单体进料,获得一系列不同分子量的聚乙烯醚;聚合物的分子量分布较窄,说明微反应器在分子量分布方面也可以实现高精度控制;停留温度对分子量分布有很大的影响,尽管微反应器具有优异的热交换性能,但仍然需要冷却至 -78  $^\circ\text{C}$  以保持分子量的窄分布。



图式 3 “阳离子池”引发阳离子聚合<sup>[42]</sup>

Scheme 3 Living cationic polymerization of vinyl ether initiated by “cation pool”<sup>[42]</sup>

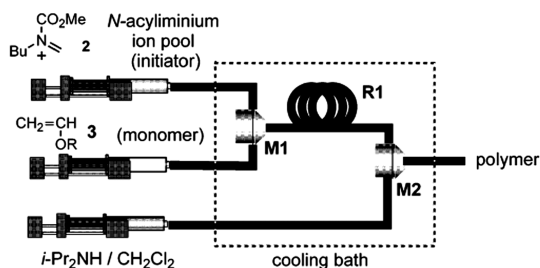


图 1 “阳离子池”引发乙烯基单体连续流阳离子聚合<sup>[42]</sup>

Fig. 1 Flow microreactor system for living cationic polymerization of vinyl ether initiated by “cation pool”<sup>[42]</sup>

“阳离子池”引发活性聚合的方法成功应用于各种有机阳离子,包括 *N*-酰基亚胺离子<sup>[43]</sup>、烷氧基碳鎓离子<sup>[44,45]</sup>和二芳基碳鎓离子<sup>[46,47]</sup>。Yoshida 等<sup>[48,49]</sup>开发了一种基于“阳离子池”引发制备树状结构聚合物的方法。通过电化学氧化产生二芳基碳鎓离子(活化过程),与作为结构单元的二苯基三甲基硅烷进行反应(偶连过程),重复交替活化、偶连过程以形成树枝状结构。在此研究的基础上, Nagaki 等<sup>[50]</sup>在微流场中用树枝状二芳基碳鎓离子引发乙烯基醚活性阳离子聚合,得到末端具有活性的线性-树枝状(L-D)聚合物。对比传统釜式反应器,微尺度下合成的聚合物分子量分布指数较小。微反应器借助快速混合的优势使二芳基碳鎓离子以高度受控的方式引发聚合,避免了传统反应器中混

合不均匀的情况,因此分子量分布更可控。

线性-树枝状(L-D)聚合物以其结构特性在材料科学领域引起关注<sup>[51]</sup>,Yoshida等<sup>[52]</sup>在微流场中用多官能团树枝状引发剂引发乙烯基醚进行活性阳离子聚合,多官能团终止剂终止聚合,产生两端具有多个官能团的聚合物。随后再通过 Suzuki-Miyaura 偶联或铜介导的叠氮化物-炔环加成转化,成功制备新型线性树枝状杂化聚合物(D<sup>1</sup>-L-D<sup>2</sup>)。

### 2.1.2 布朗斯特酸引发

为了有效解决“阳离子池”引发聚合过程中仍要保持绝对低温的问题,人们考虑到在微流场中用质子来引发聚合。三氟甲磺酸(TfOH)可以高效引发阳离子活性聚合。例如,使用传统釜式反应器<sup>[53]</sup>,在1,2-二氯乙烷中,-25℃下,TfOH引发的IBVE聚合反应在10s内完成。但是,分子量分布相当宽( $M_w/M_n = 2.73 \sim 4.71$ ),这是由于聚合物末端具有高反应活性而引起了链转移反应。然而,如图2所示,通过使用由T形微混合器和微通道反应器组成的微反应器系统,强布朗斯特酸TfOH引发的阳离子聚合以高度可控的方式完成<sup>[54]</sup>。在-25℃下,0.37~1.5s的停留时间内聚合完成。反应条件更加温和,这表明该方法在工业应用中具有很大的潜力。

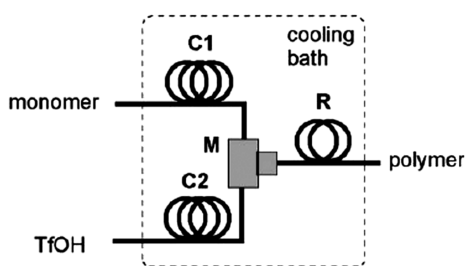


图2 TfOH引发乙烯基单体连续流阳离子聚合<sup>[54]</sup>

Fig. 2 Flow microreactor system for living cationic polymerization of vinyl ether initiated by TfOH<sup>[54]</sup>

此外,通过活性聚合可以设计合成结构明确的嵌段共聚物,Nagaki等<sup>[55]</sup>在乙烯基醚连续流阳离子聚合中,先将第一单体IBVE在第一微混合器中与TfOH混合。然后在第二微混合器处引入第二单体NBVE或乙基乙烯基醚(EVE),聚合形成具有较窄分子量分布、较高分子量的聚合物。且嵌段共聚可以任意组合单体或改变其加入顺序,微流场技术可提升多反应单元的系统集成性,合成结构明确的共聚物。

### 2.2 二异丙烯基苯活性阳离子聚合

聚茛满因其显著的耐热性受到广泛关注。

Nuyken等<sup>[56]</sup>通过1,4-二异丙烯基苯阳离子聚合制备1,1,3-三甲基取代的聚茛满并对其热性质进行了大量研究。高茛满单元含量的聚合物因具有高耐热性和低介电常数的特征而成为极具潜力的材料。Yoshida等<sup>[57]</sup>在微流场中用TfOH引发二异丙烯基苯阳离子聚合,发现微流场技术有效地增加了茛满单元的含量,特别是对于1,4-二异丙烯基苯。在相同条件下,微反应器中茛满单元含量(99%)明显高于传统釜式反应器(71%)。

### 2.3 异丁烯活性阳离子聚合

聚异丁烯(PIB)是阳离子聚合的典型产物,具有低气体渗透性和化学稳定性的优点,引起了国内外学者的研究兴趣<sup>[58~61]</sup>。根据其分子量( $M_n$ )可简单分为三类:高分子量聚异丁烯(HPIB,  $M_n > 100\,000$  g/mol);中分子量聚异丁烯(MPIB,  $M_n = 10\,000 \sim 100\,000$  g/mol);低分子量聚异丁烯(LPIB,  $M_n < 5000$  g/mol)。而末端乙烯基含量高,分子量分布窄的LPIB被认为是高反应活性的PIB(HRPIB),它们在合成润滑油和燃料添加剂方面具有很高的应用价值<sup>[62,63]</sup>。Luo等<sup>[64]</sup>在微流场中用AlCl<sub>3</sub>/<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>O共引发体系引发异丁烯(IB)活性阳离子聚合,如图3所示,在12s甚至更短的反应时间内即合成了高活性聚异丁烯(HRPIB)。微反应器可以对反应条件进行高精度控制,通过改变温度以及单体浓度,获得一系列不同分子量(500~15000 g/mol)的聚异丁烯,且分子量分布保持可控。微流场中同样可制备中分子量聚异丁烯(MPIB)<sup>[65]</sup>,充分发挥微流场系统混合快、停留时间精确控制的优势,在相对高的温度范围(-30℃~-10℃)内,可以得到分子量为20000~100000 g/mol的聚异丁烯。

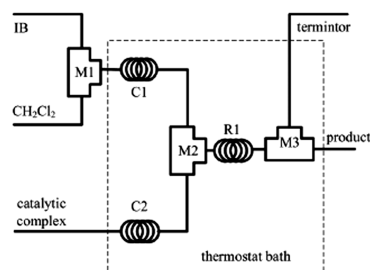


图3 异丁烯连续流阴离子聚合<sup>[64]</sup>

Fig. 3 Flow microreactor system for anionic polymerization of isobutylene<sup>[64]</sup>

此外,Luo等<sup>[66]</sup>通过在引发体系中引入多种亲核试剂,如异丙醚(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>O)、苯甲酸乙酯(EB),在微流场中制备分子量分布窄(PDI < 2.0)、分子量较



高的 PIB ( $M_n > 40\ 000\ \text{g/mol}$ )。在相对较高的温度 (约  $-30\ ^\circ\text{C}$ ) 下,大部分单体 ( $>70\%$ ) 可以在  $0.5\ \text{s}$  内完成转化。微尺度下,通过调控 EB 在  $\text{AlCl}_3/\text{Pr}_2\text{O}$  共引发体系中的用量,探究其对该聚合的影响,并验证亲核试剂在阳离子聚合中的作用机制。

利用微流场技术,还可以制备丁基橡胶,如图 4 所示。通过使用  $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{O}$  作为引发体系, Luo 等<sup>[67]</sup> 在微流场中引发异丁烯和异戊二烯共聚得到聚(异丁烯-共-异戊二烯)。微尺度下,  $\text{AlCl}_3$  与  $\text{H}_2\text{O}$  以 1.5 的最佳比例来实现高效率的引发,反应时间缩短至  $1\ \text{s}$ 。相比传统釜式反应器 ( $-100\ ^\circ\text{C}$ ),使用微流场技术可以在更高温度下 ( $-92 \sim -65\ ^\circ\text{C}$ ) 得到可控的聚(异丁烯-共-异戊二烯),为连续流工业化生产丁基橡胶提供技术支持。

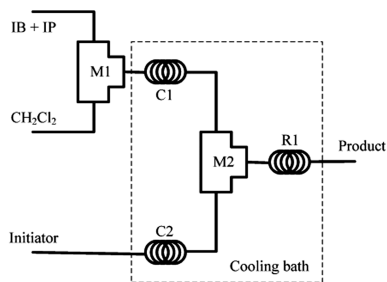


图 4 微流场中合成聚(异丁烯-共-异戊二烯)<sup>[67]</sup>

Fig. 4 Synthesis of poly(isobutene-co-isoprene) in flow microreactor system<sup>[67]</sup>

### 3 连续流阴离子聚合

1956 年, Szwarc 基于阴离子聚合首次提出“活性聚合物”(living polymer)的概念<sup>[18]</sup>。聚合过程没有链终止反应,链末端(通常为有机锂物质)在单体消耗完之后仍然存在活性,可与各种亲电试剂进行末端官能化反应或与其他单体进行嵌段共聚。近年来,国内外学者通过活性阴离子聚合成功合成多种新型拓扑结构的聚合物<sup>[68,69]</sup>,包括嵌段、环形、星形以及接枝聚合物等。然而,在传统釜式反应器中,使用极性溶剂进行阴离子聚合也存在不足之处,主要是反应条件苛刻,要求保持  $-78\ ^\circ\text{C}$  的低温<sup>[70]</sup>,严重限制了活性阴离子聚合在工业上的应用。若使用非极性溶剂,聚合则可以在较高的温度下进行,但是导致反应时间增加且存在温度急剧升高的危险性。

另外,活性阴离子聚合反应要求引发剂和单体极快地混合,以确保链增长同时进行,从而得到结构可控的聚合物材料。而微流场具有混合快、传热

快、停留时间精确控制的优势,可以弥补传统釜式反应器中阴离子聚合的不足。1961 年起, Szwarc 等<sup>[19,71,72]</sup> 以及 Müller 等<sup>[73]</sup> 相继报道了连续流活性阴离子聚合的动力学研究。直到近年来,微流控阴离子聚合才得到更深入的研究。

#### 3.1 苯乙烯活性阴离子聚合

苯乙烯进行阴离子聚合可合成分子量和分子量分布可控的聚苯乙烯,并且可用于合成结构明确的聚合物,例如在极性溶剂中可制备末端官能化的聚合物和嵌段共聚物。

##### 3.1.1 极性溶剂

在极性溶剂中,传统的阴离子聚合存在的主要问题是保持  $-78\ ^\circ\text{C}$  的低温,反应条件苛刻。2008 年, Nagaki 等<sup>[74]</sup> 分别在  $0\ ^\circ\text{C}$  和室温条件下,用丁基锂引发苯乙烯以连续流的方式进行阴离子聚合(图 5),反应条件更加温和,且实现了分子量分布的高精度控制 ( $M_w/M_n = 1.09 \sim 1.13$ )。通过调节单体和引发剂的流速可以精确控制聚合物分子量,获得一系列不同分子量 ( $M_n = 1200 \sim 20\ 000\ \text{g/mol}$ ) 的聚苯乙烯。同样,连续流的方式也适用于苯环上带有甲硅烷基、甲氧基、甲硅烷氧基、炔基和烷硫基的苯乙烯衍生物进行阴离子聚合。此外, Wurm 等<sup>[75]</sup> 报道了  $20\ ^\circ\text{C}$  条件下在微流场中进行苯乙烯阴离子聚合。数秒内完成聚合,得到分子量和分子量分布可控 ( $M_w/M_n = 1.09 \sim 1.25$ ,  $M_n = 500 \sim 70\ 000\ \text{g/mol}$ ) 的聚苯乙烯。与传统釜式反应器相比,其缩短了反应时间,且不需要严格干燥设备和高真空技术来提供无水无氧的环境。在微反应器的出口收集所需聚合物产物的溶液之前,通过用单体和引发剂的溶液预清洗反应器即可除去残留的水、氧等杂质,有效避免副反应的发生。

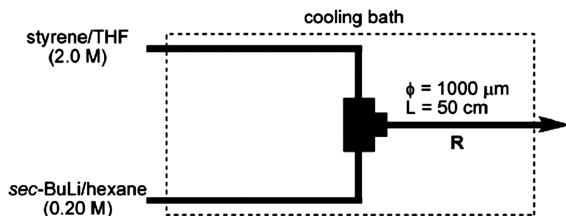


图 5 苯乙烯连续流阴离子聚合<sup>[74]</sup>

Fig. 5 Flow microreactor system for anionic polymerization of styrene<sup>[74]</sup>

多种化学反应偶合可以提高有机反应和聚合物合成的速率,人们发现通过集成微流场反应器系统可以偶合多种活性聚合反应<sup>[76~78]</sup>。若聚合物末端

始终存在活性,可以使用由两个微混合器和两个微通道反应器组成的微流场系统合成结构明确的聚合物。Yoshida 等<sup>[74]</sup>在集成的微流场反应器中引入氯代三甲基硅烷和氯代二甲基乙烯基硅烷等氯硅烷,对活性聚合物末端进行官能化,获得末端带有甲硅烷基的聚苯乙烯。Frey 等<sup>[75]</sup>使用第二微混合器引入第二单体,合成了由苯乙烯和4-叔丁氧基苯乙烯组成的两嵌段共聚物,分子量及分子量分布保持可控。

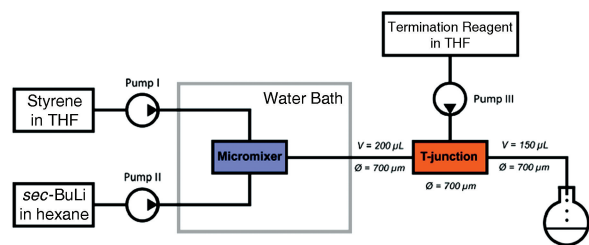


图6 苯乙烯连续流阴离子聚合以及末端功能化<sup>[79]</sup>

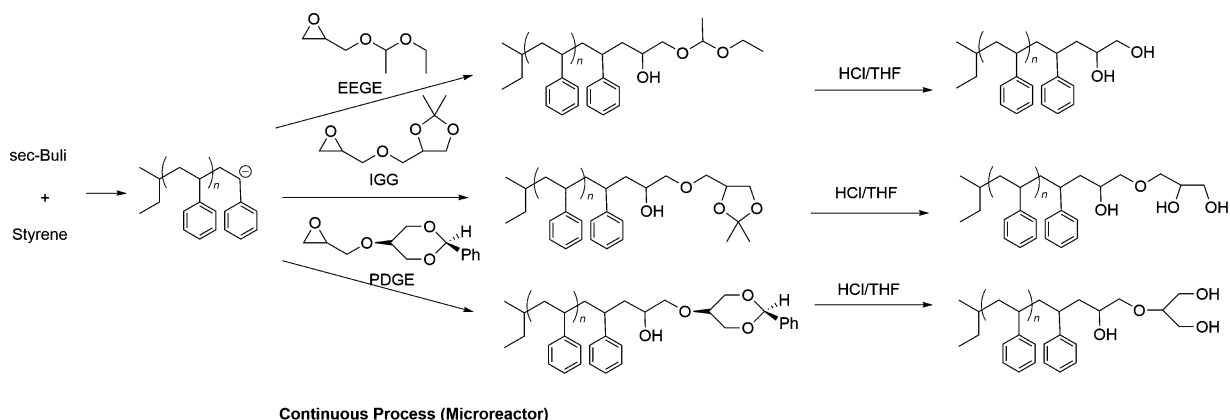
Fig. 6 Flow microreactor system for anionic polymerization of styrene and terminal functionalization<sup>[79]</sup>

另外,环氧化物由于环张力而对亲核试剂具有高反应活性,将其用于聚合物末端功能化也成为研究热点。例如,烷基锂引发苯乙烯阴离子聚合后,在微流场中用具有缩醛结构的各种缩水甘油醚如乙氧基乙基缩水甘油醚(EEGE)、1,2-异亚丙基甘油基缩水甘油醚(IGG)和反式-2-苯基-1,3-二噁烷缩水甘油醚(PDGE)进行末端功能化<sup>[79]</sup>,如图6所示。在酸性条件下,封端的聚苯乙烯在链端可释放多个羟基,得到多羟基末端功能化的聚合物,如图式4所示。2011年,Tonhauser 等<sup>[80]</sup>在微流场中,用环氧化物对活性聚苯乙烯末端进行官能化,为釜式反应器中环氧乙烷的氧阴离子聚合提供了大分子引发剂,

并合成了一系列具有单一链内氨基官能团的嵌段共聚物。

随着聚合度的增加,混合物的黏度逐渐增加,分子量会受到一定程度的限制。与此同时,高分子量聚合物的溶解性降低,容易析出固体,堵塞微反应通道<sup>[81]</sup>。2014年,Natalello 等<sup>[82]</sup>采用切向四路喷射混合装置(图7右)代替美国茨分公司(IMM)研究的叉指式微混合器(图7左)分别进行2-乙烯基吡啶(2VP)和苯乙烯(S)的连续流阴离子聚合,制备高分子量聚合物样品。与多层混合装置不同,这种装置是对常见的T形接头进行改进,单体和引发剂溶液分别从两路毛细管进入混合室( $V \approx 1 \mu\text{L}$ )中。结果表明,在室温下进行活性阴离子聚合,几秒钟内可以完全转化单体,得到分子量分布较窄的聚合物,且打破了多层混合装置可制备分子量极限(10 000 g/mol)。PS的最大分子量可达149 000 g/mol ( $M_w/M_n = 1.04$ ),P2VP的最大分子量可达96 000 g/mol ( $M_w/M_n = 1.05$ )。通过表征对比,切向四路喷射混合装置比多层混合装置对聚合物分子量分布的控制性更好,PDI值更低。随后,Morsbach 等<sup>[83]</sup>发现微反应装置的总流速会影响引发剂与单体的混合效果,从而影响聚合物的分子量分布指数。通过改变泵速,控制引发剂(*sec*-BuLi)和苯乙烯等乙烯基单体在四路喷射混合装置中的混合效率,制备了一系列不同分子量( $M_n = 3200 \sim 18\,500$  g/mol)且分子量分布可控( $M_w/M_n = 1.15 \sim 2.20$ )的活性聚合物。使用反应性环氧化物衍生物(苄基缩水甘油醚,BGE)进行末端官能化,如图8所示,发现聚合物链均存在活性,可继续加入异戊二烯(I)作为第二单体,制备窄分布的PS-*b*-PI嵌段共聚物。

近期,Nagaki 等<sup>[84]</sup>将微流场技术推向了工业化



图式4 半连续合成多羟基末端官能化聚苯乙烯<sup>[79]</sup>

Scheme 4 Semicontinuous Synthesis of Multihydroxyl End-Functionalized Polystyrene<sup>[79]</sup>

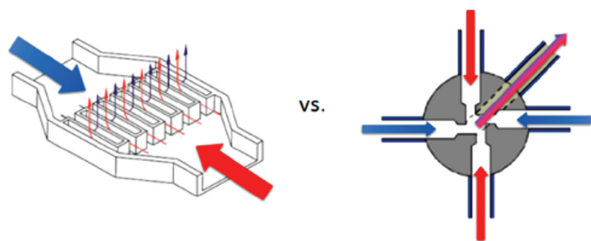


图7 (左) 交指型微混合器 (SIMM-V2, 由 IMM 提供), (右) 四路喷射混合装置的工作原理<sup>[82]</sup>

Fig. 7 (Left) Operating principle of the interdigital micromixer (SIMM-V2, provided by IMM); (Right) Operating principle of the four-way jet mixing device<sup>[82]</sup>

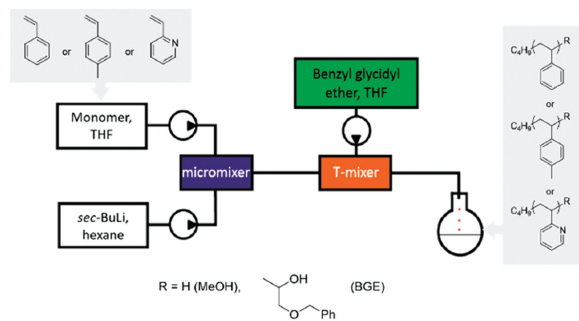


图8 连续流阴离子聚合制备具有不同端基的 PS、PpMeS 和 P2VP<sup>[83]</sup>

Fig. 8 Flow microreactor system for anionic polymerization of PS, PpMeS, and P2VP with different end groups<sup>[83]</sup>

应用,通过选择合适的泵,以保证聚合连续稳定的进行。注射泵通常用于实验室的流体反应,但不适合工业生产。而隔膜泵计量精确,结构完全密封,适合无水无氧操作,可有效避免引发剂失活。以该隔膜泵为动力,在由两个 T 形微混合器和两个微通道反应器组成的微反应器系统中进行苯乙烯的聚合反应,如图 9 所示,合成具有较高分子量的聚苯乙烯 ( $M_n = 14\ 000\ \text{g/mol}$ ,  $M_w/M_n = 1.11$ )。连续操作 3 h,得到 1 kg 的聚合物,其聚合产量效率约为 374.94 g/h。表明在相对较大的规模下连续流活性阴离子聚合依然保持可控。

### 3.1.2 非极性溶剂

非极性溶剂中,使用传统釜式反应器进行苯乙烯的阴离子聚合有如下特征:反应可以在较高温度 (25 °C) 下进行;完成聚合需要更长的反应时间;用体积 < 20% 的苯乙烯进行聚合以避免反应温度快速升高,放热严重。针对存在的问题,2009 年, Iida 等<sup>[85]</sup> 设计了铝-聚酰亚胺微流体反应器来进行活性阴离子聚合的研究。在高单体浓度 (25% ~ 42%)、

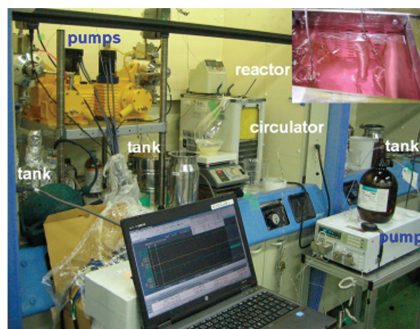


图9 微反应器示意图<sup>[84]</sup>

Fig. 9 Picture of the flow microreactor system<sup>[84]</sup>

60 °C 下,苯乙烯在环己烷中可以实现可控聚合。此装置能够迅速在快速放热的反应中散发热量,从而防止放热不受控制,温度急剧升高带来危险。另外,这些装置内的微通道可以设计成各种二维图案,通过设计对比四种类型的微通道 (直通道、周期性通道、锐角周期性弯曲通道、钝角周期性弯曲通道),如图 10 所示,可以灵活调整流动形式,提高微反应器的性能。

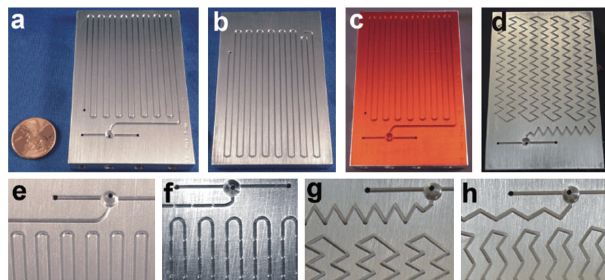


图10 (a) 加工铝板, 顶面, (b) 微反应器的背面, (c) 用聚酰亚胺薄膜密封的微反应器, (d) 之字形微反应器, (e) 直通道, (f) 周期性通道, (g) 通道以锐角周期性地弯曲, (h) 通道以钝角周期性地弯曲<sup>[85]</sup>

Fig. 10 (a) Machined aluminum plate, top side, (b) back side of microfluidic device, (c) microreactor sealed with polyimide film, (d) microfluidic reactor with zigzag pattern. Also shown are close up views of (e) straight channel, (f) straight channel with periodic pinches, (g) channel periodically bent at acute angles, (h) channel periodically bent at obtuse angles<sup>[85]</sup>

### 3.2 甲基丙烯酸烷基酯活性阴离子聚合

聚甲基丙烯酸烷基酯是一种多功能性的材料,可作为塑料、黏合剂和含有许多不同反应官能团的弹性体,在工业中得到广泛的应用。因此,合成具有明确结构的聚甲基丙烯酸酯引起了国内外学者的研究兴趣。其中,不乏使用甲基丙烯酸烷基酯类单体进行活性阴离子聚合的研究报道。其优势在于聚合



过程不需要封端剂,与活性自由基聚合相比速度更快。然而,使用传统釜式反应器进行阴离子聚合应当在低温( $-78^{\circ}\text{C}$ )下才能得到窄分子量分布的聚甲基丙烯酸烷基酯<sup>[86,87]</sup>。这种低温的要求对阴离子聚合在工业上的应用造成了一定程度的限制。

### 3.2.1 有机金属盐阴离子引发剂

传统的有机金属化合物在引发阴离子聚合时,由于甲基丙烯酸烷基酯类单体中的羰基容易与引发剂体系中的金属阳离子( $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 等)发生分子内克萊森缩合反应(“反咬”),致使活性末端发生分子内和分子间终止,因此得到的聚合物的分子量失去可控性,分子量分布变宽<sup>[87]</sup>。为克服在聚合过程中的这一问题,人们通过使用空间位阻大的引发剂<sup>[88]</sup>或添加 $\mu$ 型或 $\sigma$ 型配体如卤化物<sup>[89]</sup>、碱金属醇盐<sup>[90]</sup>、穴状配体<sup>[91]</sup>等改变活性中心的活性,从而制备高度可控的聚甲基丙烯酸烷基酯。

1992年,Janata等<sup>[92]</sup>首次尝试了连续流阴离子聚合制备聚甲基丙烯酸烷基酯。在 $23 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 温度范围内,四氢呋喃溶剂中,以 $\alpha$ -锂代异丁酸叔丁酯( $^i\text{BiB-Li}$ )作引发剂引发丙烯酸叔丁酯( $t\text{-BuA}$ )聚合,在氯化锂( $\text{LiCl}$ )存在下,单体和引发剂在微通道内快速混合,聚合速度极快。且相比于传统反应器中的聚合,所得聚合物分子量的分布指数更小。这表明在快速聚合中,混合速率对分子量分布具有相当强烈的影响。1999年,Müller等<sup>[93]</sup>在微流场中使用1,1-二苯基己基锂作为引发剂,在 $-30 \sim 0^{\circ}\text{C}$ 范围内研究配体高氯酸锂( $\text{LiClO}_4$ )存在下的甲基丙烯酸甲酯(MMA)的阴离子聚合动力学。结果表明,加入 $\text{LiClO}_4$ 后,各种活性物质之间的交换速度加快,合成的聚甲基丙烯酸甲酯分子量分布指数变小。Nagaki等<sup>[94]</sup>添加了 $\text{LiCl}$ 作为配体,由1,1-二苯基己基锂引发 $t\text{-BuA}$ 的连续流活性阴离子聚合,反应条件更温和且聚合可控。

$\text{LiClO}_4$ 等添加剂在聚合过程中发挥了很重要的作用,但同时也会污染聚合物产品并降低聚合速率。2009年,Nagaki等<sup>[95]</sup>在不存在添加剂的情况下,在微流场中用1,1-二苯基己基锂引发甲基丙烯酸烷基酯活性阴离子聚合,如图11所示。与传统釜式反应器中的聚合相比,在相对温和的条件下,制备了分子量与分子量分布可控的聚甲基丙烯酸烷基酯,例如 $-28^{\circ}\text{C}$ 下得到甲基丙烯酸甲酯(MMA)( $M_w/M_n = 1.16$ ), $0^{\circ}\text{C}$ 下得到甲基丙烯酸丁酯(BuMA)( $M_w/M_n = 1.24$ ), $24^{\circ}\text{C}$ 下得到甲基丙烯酸叔丁酯( $t\text{-BuMA}$ )( $M_w/M_n = 1.12$ )。

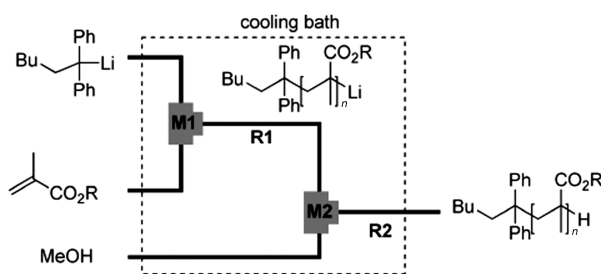


图11 1,1-二苯基己基锂引发丙烯酸叔丁酯连续流阴离子聚合<sup>[95]</sup>

Fig. 11 Flow microreactor system for anionic polymerization of tert-butyl acrylate initiated by 1,1-diphenylhexyllithium<sup>[95]</sup>

反应性阴离子聚合物末端的活性对于制备末端官能化聚合物和嵌段共聚物是十分重要的。微反应器中聚合物末端的活性可以进行以下验证<sup>[96]</sup>。甲基丙烯酸烷基酯和1,1-二苯基己基锂的溶液在第一微混合器(M1)中混合,第一个微通道反应器内(R1)进行聚合。然后,通过第二微混合器(M2)引入第二单体,连接至继续进行聚合反应的第二微通道反应器(R2), $M_n$ 随着第二单体的加入而增加。另外,R1中停留时间的增加会导致 $M_w/M_n$ 的增加,这可能是由于聚合物末端的分解。通过在R1中选择合适的停留时间(MMA为2.95 s;BuMA为0.825 s),可以精确可控地进行嵌段聚合,形成具有窄分子量分布的嵌段共聚物。

### 3.2.2 有机非金属盐阴离子引发剂

为了彻底解决单体中羰基与阴离子活性中心反应的问题,德国研究者Reetz和Knauf<sup>[97]</sup>在1988年提出使用有机非金属盐作为引发剂引发甲基丙烯酸烷基酯阴离子聚合。与传统金属盐引发剂相比,这种非金属盐活性相对较低,避免了副反应的发生,且价格低廉。1997年,Baskaran等<sup>[98]</sup>在室温下使用四苯基三苯基甲基磷作为引发剂,引发MMA以连续流的方式进行活性阴离子聚合,并系统研究其聚合动力学。单体消耗符合一级动力学特征(具有短的诱导期),并发现聚合物的分散度随着单体的转化而降低,单体转换率高达98%。Baskaran等<sup>[99]</sup>继续研究新型的无金属引发剂,1,1-二苯基己基锂与四[三(二甲氨基)正膦亚氨基]氯化磷进行盐交换反应制备得到1,1-二苯基己基锂四[三(二甲氨基)正膦亚氨基]磷引发剂( $\text{PNP}^+$ ),这种新型引发剂离子对之间的距离相对更远,所以聚合过程不存在诱导期,反应速度更快且高度可控。



### 3.3 苯乙烯和甲基丙烯酸烷基酯嵌段共聚

如上所述,在微流场中可以实现苯乙烯和甲基丙烯酸烷基酯的可控阴离子聚合。借助于流动微反应器的特点,包括快速混合、快速传热和精确的停留时间控制,可以在较温和的条件下实现高水平的分子量分布控制。在活性聚合中,还可以利用微流场反应器模块化易组合的特点来整合聚合反应,精确合成末端功能化的聚合物以及嵌段共聚物。

Nagaki 等<sup>[100]</sup>发现由丁基锂引发苯乙烯阴离子聚合反应生成聚苯乙烯活性聚合物后,其末端可以被 1,1-二苯基乙烯有效地捕获,并且所得到的有机锂物质可以被用作甲基丙烯酸烷基酯类单体阴离子聚合的大分子引发剂。因此,通过如图 12 所示组合

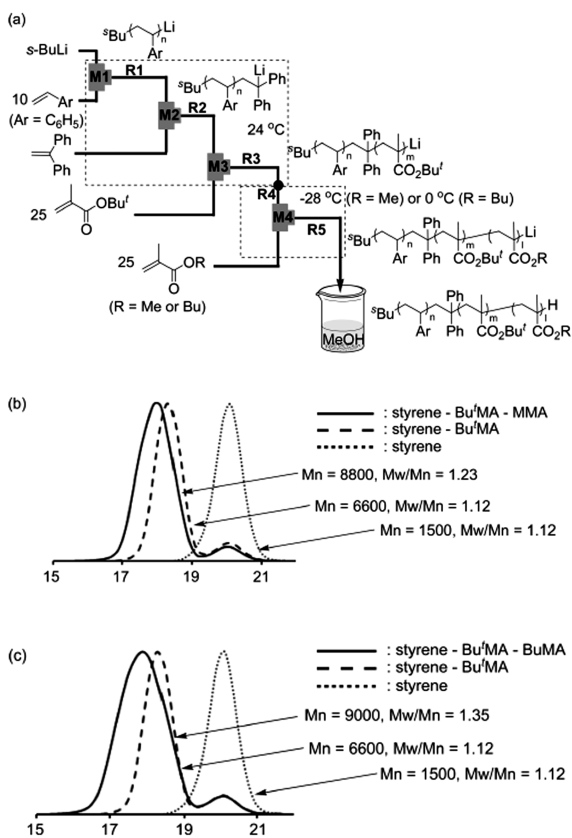


图 12 微流场中合成苯乙烯-甲基丙烯酸烷基酯-甲基丙烯酸烷基酯嵌段共聚物: (a) 微反应器结构示意图 (b) 苯乙烯-甲基丙烯酸叔丁酯-甲基丙烯酸甲酯的 SEC 曲线 (c) 苯乙烯-甲基丙烯酸叔丁酯-甲基丙烯酸丁酯的 SEC 曲线<sup>[101]</sup>

**Fig. 12** Flow-microreactor-system-controlled block copolymerization of styrene-alkyl methacrylate-alkyl methacrylate. (a) Schematic diagram of the flow microreactor system. (b) Size exclusion chromatography traces of styrene-Bu'MA-MMA. (c) Size exclusion chromatography traces of styrene-Bu'MA-BuMA<sup>[101]</sup>

微反应器,在一定温度条件下(如  $-28\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 24\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),可以合成分子量分布可控的苯乙烯-甲基丙烯酸烷基酯二嵌段共聚物。此外,三嵌段共聚物也可以通过相似的方式依次引入苯乙烯和两种不同的甲基丙烯酸烷基酯而制得。(苯乙烯-*t*-BuMA-MMA 三嵌段共聚物,  $M_n = 8800\text{ g/mol}$ ,  $M_w/M_n = 1.23$ ; 苯乙烯-*t*-BuMA-Bu'MA 三嵌段共聚物,  $M_n = 9000\text{ g/mol}$ ,  $M_w/M_n = 1.35$ )。

## 4 结论与展望

离子聚合是橡胶、弹性体、单分散标准样品等商品化聚合物的制备方法,具有重要的研究意义和工业应用价值。离子聚合反应速度快、放热量高,对水、氧等杂质敏感,反应条件苛刻,通常在低温条件下进行。早在 20 世纪 60 年代,Swzarc 等尝试了细管中的活性阴离子聚合,是最早的连续流聚合方面的探索。最近三十年,连续流离子聚合取得了新的研究进展,微反应器极大的比表面积和连续流特征,在改善离子聚合苛刻的反应条件、调控聚合产物的分子量及其分布、高效构筑共聚结构等方面,显示出传统釜式反应器无法比拟的优势。

连续流离子聚合研究可能需要在以下几个方面进一步加强:第一,深化尺度效应对离子聚合动力学和机理的理解,阐明微尺度下连续流离子聚合基本规律;第二,拓展基于微流场技术离子聚合与其他活性聚合/反应的高效耦合,开发新型高性能聚合物材料;第三,强化基础研究与应用研究的协同创新,推动连续流离子聚合的工业化发展。

## 参考文献

- [1] Plutschack M B, Pieber B, Gilmore K, Seeberger P H. Chem. Rev., 2017, 117: 11796.
- [2] Reizman B J, Jensen K F. Acc. Chem. Res., 2016, 49: 1786.
- [3] Elvira K, Solvas X, Wootton R, deMello A. Nat. Chem., 2013, 5: 905.
- [4] Poh J, Browne D L, Ley S V. React. Chem. Eng., 2016, 1: 101.
- [5] 骆广生(Luo G S),王凯(Wang K),王佩坚(Wang P J),吕阳成(Lu Y C),化工学报(CIESC Journal), 2014, 65: 2563.
- [6] 申刚义(Shen G Y),于婉婷(Yu W T),刘美蓉(Liu M R),崔勋(Cui X). 化学进展(Progress in Chemistry), 2013, 25: 1199.
- [7] Chen Y Z, Zhao Y C, Han M, Ye C B, Dang M H, Chen G W. Green Chem., 2013, 15: 91.
- [8] Wen Z Z, Yu X H, Tu S T, Yan J Y, Dahlquist E. Bioresource Technol., 2009, 100: 3054.
- [9] 何涛(He T),马小波(Ma X B),徐志宏(Xu Z H),王周玉

- (Wang Z Y). 化学进展(Progress in Chemistry), 2016, 28: 829.
- [10] 马磊(Ma L), 陈彬(Chen B), 吴骊珠(Wu L Z), 彭明丽(Peng M L), 张丽萍(Zhang L P), 佟振合(Tong Z H). 化学进展(Progress in Chemistry), 2004, 16: 387.
- [11] He W, Fang Z, Tian Q T, Shen W D, Guo K. Ind. Eng. Chem. Res., 2016, 55: 1373.
- [12] He W, Fang Z, Zhang K, Tu T, Lv N N, Qiu C H, Guo K. Chem. Eng. J., 2018, 331: 161.
- [13] Hua J W, Guo S Y, Yang Z, Fang Z, Guo K. Org. Process. Res. Dev., 2017, 21: 1633.
- [14] Wan L, Zhu W T, Qiao K, Sun X N, Fang Z, Guo K. Asian Journal of Organic Chemistry, 2016, 5: 920.
- [15] Ji D, Fang Z, He W, Zhang K, Luo Z Y, Wang T W, Guo K. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3: 1197.
- [16] Fang Z, He W, Tu T, Lv N N, Qiu C H, Li X, Zhu N, Wan L, Guo K. Chem. Eng. J., 2018, 331: 443.
- [17] Zhu N, Huang W J, Hu X, Liu Y H, Fang Z, Guo K. Chem. Eng. J., 2018, 333: 43.
- [18] Szwarc M. Nature, 1956, 178: 1168.
- [19] Geacintov C, Smid J, Szwarc M. J. Am. Chem. Soc., 1962, 84: 2508.
- [20] Iwasaki T, Yoshida J I. Macromolecules, 2005, 38: 1159.
- [21] Li Z, Chen W J, Zhang L F, Cheng Z P, Zhu X L. Polym. Chem., 2015, 6: 5030.
- [22] Peng J Y, Tian C, Zhang L F, Cheng Z P, Zhu X L. Polym. Chem., 2017, 8: 1495.
- [23] Hu X, Zhu N, Fang Z, Li Z J, Guo K. Eur. Polym. J., 2016, 80: 177.
- [24] Zhu N, Hu X, Zhang Y J, Zhang K, Li Z, Guo K. Polym. Chem., 2016, 7: 474.
- [25] Hu X, Zhu N, Fang Z, Guo K. Reaction Chemistry & Engineering, 2017, 2: 20.
- [26] Zhu N, Huang W J, Hu X, Liu Y H, Fang Z, Guo K. Macromol. Rapid Commun., 2018, DOI: 10.1002/marc.201700807.
- [27] Zhu N, Liu Y H, Feng W Y, Huang W J, Zhang Z L, Hu X, Fang Z, Li Z J, Guo K. Eur. Polym. J., 2016, 80: 234.
- [28] Zhu N, Feng W Y, Hu X, Zhang Z L, Fang Z, Zhang K, Li Z J, Guo K. Polymer, 2016, 84: 391.
- [29] Kanaoka S, Sawamoto M, Higashimura T. Macromolecules, 1991, 24: 2309.
- [30] Lu J, Liang H, Zhang R F. Chem. J. Chin. Univ., 2000, 21: 1932.
- [31] Wu Y X, Xu X, Wu G Y, Lu J. Des. Monomers. Polym., 2003, 6: 23.
- [32] Olah G A. Angew. Chem. Int. Ed., 1995, 34: 1393.
- [33] Olah G A. J. Org. Chem., 2001, 66: 5943.
- [34] Miyamoto M, Sawamoto M, Higashimura T. Macromolecules, 1984, 17: 265.
- [35] Aoshima S, Higashimura T. Macromolecules, 1989, 22: 1009.
- [36] Kishimoto Y, Aoshima S, Higashimura T. Macromolecules, 1989, 22: 3877.
- [37] Puskas J E, Kaszas G. Prog. Polym. Sci., 2000, 25: 403.
- [38] Inagaki N, Ando T, Sawamoto M. Polym. Repr. Jpn., 2004, 53: 2416.
- [39] Yoshida J I, Suga S, Suzuki S, Kinomura N, Yamamoto A, Fujiwara K. J. Am. Chem. Soc., 1999, 121: 9546.
- [40] Yoshida J I, Suga S. Chem.-Eur. J., 2002, 8: 2651.
- [41] Suga S, Nagaki A, Yoshida J I. Chem. Commun., 2003, 354.
- [42] Nagaki A, Kawamura K, Suga S, Ando T, Sawamoto M, Yoshida J I. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 14702.
- [43] Suga S, Nishida T, Yamada D, Nagaki A, Yoshida J I. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 14338.
- [44] Saito K, Ueoka K, Matsumoto K, Suga S, Nokami T, Yoshida J I. Angew. Chem. Int. Ed., 2011, 50: 5153.
- [45] Okajima M, Suga S, Itami K, Yoshida J I. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127: 6930.
- [46] Okajima M, Soga K, Nokami T, Suga S, Yoshida J I. Org. Lett., 2006, 8: 5005.
- [47] Okajima M, Soga K, Watanabe T, Terao K, Nokami T, Suga S, Yoshida J I. B. Chem. Soc. Jpn., 2009, 82: 594.
- [48] Nokami T, Ohata K, Inoue M, Tsuyama H, Shibuya A, Soga K, Okajima M, Suga S, Yoshida J I. J. Am. Chem. Soc., 2008, 130: 10864.
- [49] Nokami T, Watanabe T, Musya N, Suehiro T, Morofuji T, Yoshida J I. Tetrahedron, 2011, 67: 4664.
- [50] Nagaki A, Takumi M, Tani Y, Yoshida J I. Tetrahedron, 2015, 71: 5973.
- [51] Wurm F, Frey H. Prog. Polym. Sci., 2011, 36: 1.
- [52] Tani Y, Takumi M, Moronaga S, Nagaki A, Yoshida J I. Eur. Polym. J., 2016, 80: 227.
- [53] Cho C G, Feit B A, Webster O W. Macromolecules, 1990, 23: 1918.
- [54] Iwasaki T, Nagaki A, Yoshida J I. Chem. Commun., 2007: 1263.
- [55] Nagaki A, Iwasaki T, Kawamura K, Yamada D, Suga S, Ando T, Sawamoto M, Yoshida J I. Chem. Asian J., 2008, 3: 1558.
- [56] Dittmer T, Gruber F, Nuyken O. Makromol. Chem., 1989, 190: 1755.
- [57] Iwasaki T, Yoshida J I. Macromol. Rapid Commun., 2007, 28: 1219.
- [58] Rach S F, Kühn F E. Sustainability, 2009, 1: 35.
- [59] Schulz R C. Angew. Chem. Int. Ed., 1983, 22: 505.
- [60] 梁立虎(Liang L H), 吴一弦(Wu Y X), 李艳(Li Y), 徐日炜(Xu R W), 杨万泰(Yang W T), 武冠英(Wu G Y). 高分子学报(Acta Polym. Sin.), 2008, 12: 1166.
- [61] Zhang L B, Wu Y X, Zhou P, Wu G Y, Yang W T, Yu D S. Chin. J. Polym. Sci., 2011, 29: 360.
- [62] Mach H R P. Lubr. Sci., 1999, 11: 175.
- [63] Harrison J J, Mijares C M, Cheng M T, Hudson J. Macromolecules, 2002, 35: 2494.
- [64] Zhu S, Lu Y C, Wang K, Luo G S. RSC Adv., 2016, 6: 9827.

- [65] Zhu S, Lu Y C, Wang K, Luo G S. *Eur. Polym. J.*, 2016, 80: 219.
- [66] Zhu S, Lu Y C, Wang K, Luo G S. *RSC Adv.*, 2016, 6: 97983.
- [67] Lu Y C, Zhu S, Wang K, Luo G S. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2016, 55: 1215.
- [68] 郑安呐(Zheng A N), 管涌(Guang Y), 危大福(Wei D F), 徐祥(Xu X), 陈波(Chen B), 苏凌(Su L). *功能高分子学报(J. Func. Polym.)*, 2017, 30: 367.
- [69] Baskaran D, Müller A. *Prog. Polym. Sci.*, 2007, 32: 173.
- [70] Jagur-Grodzinski J. *Living and Controlled Polymerization: Synthesis, Characterization, and Properties of the Respective Polymers and Copolymers*. NY: Nova Science Publishers, 2006. 213.
- [71] Bhattacharyya D N, Lee C L, Smid J, Szwarc M. *J. Phys. Chem.*, 1965, 69: 612.
- [72] Geacintov C, Smid J, Szwarc M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84: 2508.
- [73] Hofe T, Maurer A, Müller A H E. *GIT Labor Fahrz.*, 1998, 42: 1127.
- [74] Nagaki A, Tomida Y, Yoshida J I. *Macromolecules*, 2008, 41: 6322.
- [75] Wurm F, Wilms D, Klos J, Löwe H, Frey H. *Macromol. Chem. Phys.*, 2008, 209: 1106.
- [76] Yoshida J I, Saito K, Nokami T, Nagaki A. *Synlett*, 2011: 1189.
- [77] Suga S, Yamada D, Yoshida J I. *Chem. Lett.*, 2010, 39: 404.
- [78] Nagaki A, Kenmoku A, Moriwaki Y, Hayashi A, Yoshida J I. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49: 7543.
- [79] Tonhauser C, Wilms D, Wurm F, Nicoletti E B, Maskos M, Löwe H, Frey H. *Macromolecules*, 2010, 43: 5582.
- [80] Tonhauser C, Obermeier B, Mangold C, Lowe H, Frey H. *Chem. Commun.*, 2011, 47: 8964.
- [81] Cortese B, Noel T, de Croon M H J M, Schulze S, Klemm E, Hessel V. *Macromol. React. Eng.*, 2012, 6: 507.
- [82] Natalello A, Morsbach J, Friedel A, Alkan A, Tonhauser C, Müller A H E, Frey H. *Org. Process. Res. Dev.*, 2014, 18: 1408.
- [83] Morsbach J, Müller A H E, Berger-Nicoletti E, Frey H. *Macromolecules*, 2016, 49: 5043.
- [84] Nagaki A, Nakahara Y, Furusawa M, Sawaki T, Yamamoto T, Toukairin H, Tadokoro S, Shimazaki T, Ito T, Otake M, Arai H, Toda N, Ohtsuka K, Takahashi Y, Moriwaki Y, Tsuchihashi Y, Hirose K, Yoshida J I. *Org. Process. Res. Dev.*, 2016, 20: 1377.
- [85] Iida K, Chastek T Q, Beers K L, Cavicchi K A, Chun J, Faselka M J. *Lab Chip*, 2009, 9: 339.
- [86] Zune C, Jerome R. *Prog. Polym. Sci.*, 1999, 24: 631.
- [87] Baskaran D. *Prog. Polym. Sci.*, 2003, 28: 521.
- [88] Wiles D M, Bywater S. *Trans. Faraday Soc.*, 1965, 61: 150.
- [89] Kunkel D, Müller A H E, Janata M, Lochmann L. *Makromol. Chem. Macromol. Sym.*, 1992, 60: 315.
- [90] Lochmann L, Kolařík J, Doskočilová D, Vozka S, Trekoval J. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1979, 17: 1727.
- [91] Baskaran D, Chakrapani S, Sivaram S. *Macromolecules*, 1995, 28: 7315.
- [92] Janata M, Lochmann L, Vlcek P, Dybal J, Müller A H E. *Makromol. Chem.*, 1992, 193: 101.
- [93] Baskaran D, Müller A H E, Sivaram S. *Macromolecules*, 1999, 32: 1356.
- [94] Nagaki A, Takahashi Y, Akahori K, Yoshida J I. *Macromol. React. Eng.*, 2012, 6: 467.
- [95] Nagaki A, Tomida Y, Miyazaki A, Yoshida J I. *Macromolecules*, 2009, 42: 4384.
- [96] Nagaki A, Miyazaki A, Tomida Y, Yoshida J I. *Chem. Eng. J.*, 2011, 167: 548.
- [97] Reetz M T, Knauf T, Minet U, Bingel C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1988, 27: 1373.
- [98] Baskaran D, Müller A H E. *Macromolecules*, 1997, 30: 1869.
- [99] Baskaran D, Müller A H E. *Macromol. Rapid Commun.*, 2000, 21: 390.
- [100] Nagaki A, Miyazaki A, Yoshida J I. *Macromolecules*, 2010, 43: 8424.