



聚合物产品工程: 面向高性能高分子材料的化学工程新拓展



李伯耿^{①*}, 罗英武^①, 王文俊^①, 范宏^①, 朱世平^②

① 化学工程联合国家重点实验室浙大分室, 浙江大学化学工程与生物工程学院, 杭州 310027

② Chemical Engineering Department, McMaster University, Hamilton, Canada L8S 4L7

*通讯作者, E-mail: bgli@zju.edu.cn

收稿日期: 2014-06-06; 接受日期: 2014-06-25; 网络版发表日期: 2014-08-18

doi: 10.1360/N032014-00164

摘要 化学产品工程是化学工程学科的新拓展, 其核心研究内容是化学品结构的精确定制. 聚合物产品具有复杂的多层次结构, 其中分子结构和分子的聚集态结构是决定聚合物性能的最主要结构层次. 聚合过程可在很大程度上决定聚合物的分子结构和聚集态结构. 近年来, 本研究组在活性聚合机理和共聚动力学研究的基础上, 针对各种链结构目标, 建立了半连续聚合过程的模型化方法和操控聚合过程的计算机程序, 实现了多种聚合产物分子结构的精确定制, 制备了一些全新的高性能或特殊性能的聚合物. 同时, 通过反应器内合金化方法和活性界面细乳液聚合的方法尝试进行了聚合物原生聚集态结构的定制. 本文综述了上述研究工作, 并对未来研究的发展进行了展望.

关键词

化学工程
产品工程
聚合物
分子结构
聚集态结构

1 引言

化学工业为国民经济和社会发展提供了大量、品种繁多的燃料、原材料、基础化学品和各种专用化学品, 极大地推动了工农业生产和国防建设的发展, 提升了人们的生活质量. 在工业化初期, 化学工业的主要产品是燃料和大宗化学品. 因此, 化学工程学科自诞生之日起, 其主要任务就是满足国民经济和社会发展对化工产品大规模生产的需求, 即以化工过程的物能利用最大化(即物耗、能耗最低, 产能最大)为目标, 进行化工传递过程的强化, 反应、分离等单元操作过程与装备的优化设计与放大, 化工系统的集成与优化等. 在资源匮乏、环境污染问题日趋严重的今天, 这些以过程工程为特质的化学工程理论与方法仍具有不可或缺的应用价值和学术意义.

然而应当看到, 当工业化发展到一定阶段时, 大

宗化学品的市场渐趋饱和, 而各种专用化学品、化工新材料的需求量则不断增加, 化工生产逐渐由资源的初级加工向深度加工的方向发展. 近 20 年来, 为适应市场需要和追求高额利润, 国外许多著名的化工企业纷纷进行了核心产业的转移, 将专用化学品和新材料作为发展重点, 不断加大投入, 以产品技术的创新和领先作为保持企业竞争力和抢占未来制高点的首要手段. 正是基于这一背景, 一批西方化工界的著名学者于 2000 年前后, 提出了化学产品工程的概念^[1-6], 并将其作为化学工程学科的一个重要前沿领域. 一些有关化学产品工程的专著也已问世^[7, 8].

但化学产品工程作为化学工程学科的一个新兴分支, 其内涵与研究方法还远未到成熟的程度. 一些文献对化学产品工程的诠释从自然科学的角度看, 还只能算是理念. 我们认为, 化学产品的结构决定了它们的性能或功能; 以产品性能最优化为目标的化

学产品结构的精确定制应当成为化学产品工程研究的核心内容。

化学家对化学品的合成原理与合成路线作出了巨大的贡献。化学工程工作者则更擅长模型化与系统集成, 之前多以物能利用最大化为目标, 进行了化学品制造过程及其装备的设计与优化, 形成了过程工程所特有的以物料衡算、能量衡算和无因次准数等为代表的系统化思维、集成化关联的半经验设计、放大原理与方法, 以及以传递过程原理、反应工程理论等为基础的基于物流场、浓度场和温度场定量描述的数模放大原理及方法。因此, 未来化学产品工程学科分支应依托化学工程工作者之所长, 像化工过程工程那样, 科学地“归纳”出一套较完整的理论体系与方法, 进而在这一理论与方法的指导下快速地“演绎”, 指导开发出大量、丰富多彩的专用化学品。

2 聚合物产品工程的发展思路

聚合物又称合成高分子, 以合成树脂与塑料、合成橡胶、合成纤维为代表, 全球年产量已近 3 亿吨, 是化工产品中一类结构层次最复杂、性能(或功能)对结构依赖关系最紧密、应用范围最广泛的合成化学品。它们的创生还不到 110 年, 但品种之多、发展速度之快已远远超过已有几千年历史的金属材料 and 无机材料。究其原因, 是聚合物的结构具有多层次性, 且几乎无穷可变。尤其在最近的半个多世纪中, 高分子化工工作者仅应用乙烯、丙烯、氯乙烯、苯乙烯、丁二烯、丙烯酸酯、丙烯腈等几种有限的单体, 通过聚合过程中分子结构(如分子量、共聚组成、立构规整性、支化与交联等)和原始聚集态结构(颗粒形态与结构等)的调控, 制得了众多性能各异的聚合物原材料; 再加上高分子材料工作者在成型加工过程中对聚合物更高层次结构的调控, 制得了用途广泛的各种制品, 应用于建筑、交通、机械、农业、电气与电子、纺织、包装、医用、日用以及航空航天、国防等领域。

聚合物材料发展至今, 人们对其结构及与性能(功能)的关系认识较清晰。他们发现, 聚合物具有丰富的结构层次, 且紧密关联, 高层次结构很大程度上受低层次结构的影响; 其中分子结构(又称链结构)和分子的聚集态结构是决定其性能的最主要结构层次。

聚合过程可在很大程度上决定聚合物的分子结构和聚集态结构。这不仅因为聚合过程将小分子的

单体连接成了特定分子结构的大分子聚合物, 形成原生聚集状态, 而且可通过“信号”植入赋予聚合物分子间有特定的相互作用能力, 从而在加工过程的外场作用下形成制品所需的特定聚集态结构。聚合过程还可通过多种特殊的方法获得许多物理方法难以获得的聚集态结构, 如核壳结构、互穿网络结构、微相分离结构等。

高分子化学家为聚合过程中调控聚合产物的分子结构做出了巨大的贡献, 包括用于分子量大小调控的活性链转移原理、用于分子内不同结构单元组合的共聚原理、用于链立构规整性调控的定向聚合原理等。聚合反应工程研究者也为调控聚合物的分子结构作出了不懈的努力, 并取得了巨大的成功。例如, 基于聚合动力学建模和过程仿真, 对不同机理的聚合反应, 提出了连续聚合反应器的不同选型^[9]。当聚合反应中聚合物链的形成时间极为短暂(如绝大多数连锁聚合反应)时, 厂商想要获得窄分子量分布的聚合物, 则为他们选择单釜、环管等偏全混流形式的聚合反应器; 而当聚合物链的形成时间较长(如活性聚合反应和逐步聚合反应)时, 厂商想要获得窄分子量分布的聚合物, 则为他们选择多釜串联或塔式等偏平推流形式的聚合反应器。一些厂商根据产品的性能要求, 需要宽的或呈双峰的分子量分布, 则为他们设计特定的反应器组合或催化剂组合^[10]。此外, 聚合反应工程研究者还研究了微观混合和扩散控制对聚合产物分子量分布的影响规律^[11], 为高黏、非均相等工业聚合过程的优化设计和操作提供了重要的依据。对于单体活性差异相对较大的共聚反应, 则基于共聚动力学建模和过程仿真, 根据生产规模提出了连续全混流和半连续等操作方式, 确保了一些聚合过程中共聚产物组成的均匀性。

然而, 由单体到高分子的聚合反应是无数个反应同时发生的概率事件, 聚合产物的分子结构受这些概率事件的主导, 自然存在着多分散性; 此外, 由于聚合过程中物料在反应器内停留时间分布以及微观混合程度等复杂因素的影响, 聚合产物的各种分子结构参数更呈多分散性, 无论分子量、共聚物组成、共聚单元在链内排布等均存在着不同形式的分布。这些分布的细小差异即可导致聚合物产品性能的巨大变化。相同单体的聚合物, 平均分子量和共聚单体含量都非常相近, 但性能却相差很多, 根本原因就在于此。遗憾的是, 因聚合机理所限, 目前绝大多数聚

合物产品还只是简单的均聚物或无规共聚物, 对其分子结构的精确调控能力通常处于平均的层面上。

另一方面, 关于聚合物原生聚集态结构(如原生颗粒形态)对聚合过程本身及后续的聚合物后处理与加工过程的影响, 研究者已有较清楚的认识, 并在一定程度上进行了调控, 使得聚合及后续过程得以稳定、高效的进行。但事实上, 聚合物的原生聚集态结构对其性能也可产生很大的影响, 如聚烯烃反应器内的合金化(又称颗粒反应器技术(*reactor granule technology, RGT*))^[12, 13]。这首先得益于球形负载型催化剂的成功开发。人们发现, 负载型催化剂催化的烯烃聚合反应, 聚合物颗粒往往具有复制催化剂形态结构的特征。采用球形催化剂可制得流动性良好的球形聚合物颗粒, 而且当聚合物颗粒粒径为 1~5 mm 时, 可不经熔融挤出造粒而直接供加工使用(可大幅度降低能耗)。鉴于聚合物对催化剂形态结构的复制现象, 人们又进一步制备了负载型多孔球形催化剂, 使形成的聚合物颗粒具有球形多孔结构, 可进一步引入其他单体在多孔的聚合物颗粒中进行聚合反应, 从而在反应器内即形成聚烯烃的合金, 使聚合产物的机械物理性能有更宽的调控范围。这种球形多孔聚合物颗粒犹如一个微反应器, 故称颗粒反应器技术。它使多单体分级共聚成为可能, 制备新材料的自由度大大增加。据此, 世界上许多大型石化企业纷纷开发了多级反应器串联工艺, 即先进行丙烯的均聚反应, 制得外壳为高等规度聚丙烯、内部均匀分布着大量孔隙而且具有类似海绵状结构的颗粒, 然后再引入乙烯进行共聚反应, 生成的乙丙橡胶填满这些孔隙, 最终得到聚丙烯与橡胶在颗粒内原位分散的聚合物合金(PP/EPR)。这类原位合金的聚烯烃不仅制造过程远较机械共混法简便, 而且性能也明显更优。但它在聚合物颗粒内的双层非均相结构在颗粒间却因扩散和停留时间分布等因素的影响存在着不均匀性, 一定程度上影响了产品性能^[14]。Basell 公司提出了多区循环反应器(MZCR)的创新设计, 使聚合物颗粒在丙烯均聚和乙丙共聚两个区内快速、频繁地切换, 使最终形成的聚合物具有多层次的类似“洋葱”的结构, 并形成少量的均聚与共聚单元相嵌段的聚合物链(PP-b-EPR), 使起增韧作用的橡胶相与聚丙烯基体相间产生很强的结合力。这一聚集态结构很好地平衡了产物的抗冲性与刚性, 机械物理性能远优于采用多级反应器技术制得的聚烯烃材料^[15]。

可见, 对于聚合物产品, 聚合过程中产物链结构(尤其是其分散性)的精确调控, 以及原生聚集态结构的调控应当是聚合物产品工程理论与方法发展的重点。近年来, 我们作了相关的尝试与探索。

3 共聚物链结构的精确调控

前已述及, 高分子化学家和聚合反应工程专家已发展了调控聚合物分子量及其分布、共聚组成及其分布和等规度等分子结构的方法。对于共聚反应, 共聚单元在分子链内的排布, 虽已有无规、交替、嵌段、接枝和梯度的定义, 也有共聚单元序列分布的概念^[16], 但由于受传统聚合反应机理所限, 其调控十分困难。即使有均匀的共聚物组成分布, 但共聚单元在分子链内的排布还很难达到精确可控的程度。

聚合物产品约一半的品种是由烯类单体的自由基聚合生产的, 其高分子链形成的机理通常是“慢引发、快增长、易转移、速终止”, 各高分子链引发与停止生长的时间均不相同, 聚合产物的分子量存在着较宽的分布。而且, 活性链的寿命仅为秒级, 进行共聚反应时, 人们很难有效地操控共聚单元在链内的排布, 难以制得诸如嵌段、梯度等特殊结构的聚合物分子。自由基聚合产物因此而多为通用高分子材料。近 20 年来, 高分子化学界相继产生了一些活性自由基聚合方法, 如原子转移自由基聚合(ATRP)^[17]和可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合^[18]等。在这些活性自由基聚合中, 聚合反应的机理被不同程度地调整为快引发、可逆转移或可逆终止, 活性链寿命被延长到整个单体转化过程(小时级), 这不仅使聚合产物的分子量更均一, 而且为聚合过程中调控共聚物链的序列结构提供了充裕的时间, 可望应用简便的自由基聚合方法制备出高性能或功能性的聚合物材料。

然而, 活性自由基聚合尚未得到规模化的工业应用。其主要原因在于活性自由基聚合方法创生时间较短, 早期的研究多为均相溶液聚合, 聚合速率慢、终止反应还不能完全消除。我们考虑到乳液聚合和细乳液聚合中乳胶粒对自由基具有“隔离”效应, 可在大幅度增大自由基浓度、提高聚合速率的同时抑制终止反应, 故以单体适应面较广的可逆加成-断裂链转移(RAFT)为重点, 进行了活性(细)乳液聚合研究。通过热力学模拟和实验验证发现了聚合过程易

失稳的“超级溶胀”机理^[19-21]; 进行了特殊 RAFT 试剂的设计, 率先实现了稳定、快速的 RAFT 细乳液聚合和乳液聚合, 制得了高分子量、窄分子量分布的聚合物^[21, 22]. 进而提出了乳胶粒中平均自由基数关联式^[23], 在揭示 RAFT 过程机理的同时, 进一步掌握了提高聚合速率的手段.

另一方面, 决定聚合物产品性能的分子结构非常繁杂. 仅赋予窄的分子量分布通常难以展现出性能或功能的明显改善. 而且, 对于活性共聚合反应, 为确保窄的聚合物分子量分布, 基于聚合反应工程原理, 聚合反应器或选择间歇或平推流形式, 但单体活性的差异则使聚合物链内的共聚单元呈不可控的梯度变化, 即一端呈活泼单体的均聚物状, 而另一端则呈不活泼单体的均聚物状. 虽解决了分子间的结构不均匀问题, 但却存在着分子内的结构不均匀性问题. 为此, 我们将传统的反应动力学研究仅考察反应物浓度随时间的变化, 扩展到考察不同链结构参数的所有物种的浓度随时间的变化. 这些物种既包括参与聚合的单体 M_1 和 M_2 , 也包括链长为 j ($j \geq 2$)、末端和前末端单元同为 M_1 或 M_2 (或分别为 M_1 和 M_2 , 或分别为 M_2 和 M_1) 活性链、休眠链和死聚物链等. 根据聚合机理, 联立所有物种随时间变化的微分方程. 进一步通过矩方法, 将此由无穷个微分方程建立起的动力学模型简化为关于 0~2 次矩的有限元微分方程组, 进而获得了共聚物各链结构参数的计算式. 进而针对共聚产物分子量及其分布、组成及其分布和共聚物链内单体单元分布的特定需要, 计算出特定的半连续单体进料程序, 并操控单体的计量泵, 从而实现聚合产物分子结构的精确定制^[24]. 本研究组^[25-28]首先针对均相 RAFT 或 ATRP 溶液共聚合反应, 采用首创的基于聚合反应动力学的共聚物分子结构调控技术, 验证性地设计和制造了共单体组成均匀但无序、组成呈正向或反向线性梯度变化、组成呈双曲正切梯度变化、组成呈三嵌段等多种特定序列结构的共聚物, 为大量精密链结构高分子新材料的开发提供了重要的手段.

在此基础上, 本研究组以 RAFT 半连续活性乳液共聚为重点, 快速并精确可控地制得了一系列高分子量并具有嵌段、不同梯度结构、超支化和交联等复杂序列和拓扑结构的共聚物, 制得了多种具有良好应用前景的先进高分子材料. 例如, 精确定制了共聚组成完全相同, 共聚单元分别呈无规排列、线性梯度

排列、V 型梯度排列、两嵌段和三嵌段排列的 St-BA 共聚物. 研究发现, 呈 V 型梯度排列的 St-BA 共聚物具有很好的形状记忆的特点^[29]. 还进行了苯乙烯/丙烯酸酯(St/BA)的 RAFT 可控分段乳液共聚合, 制得了一系列不同链段长度的 PS-b-PBA-b-PS 三嵌段共聚物, 获得了力学性能各异的共聚物, 并首次通过活性自由基聚合制得了拉伸强度达 10 MPa、断裂伸长率达 500%, 具有良好热塑性弹性体特性的高分子材料^[30]. 此外, 我们采用可控的 RAFT 乳液共聚合方法, 成功制得了高分子量的聚苯乙烯-b-聚丁二烯-b-聚苯乙烯三嵌段共聚物(SBS)^[31]和聚苯乙烯-b-聚异戊二烯-b-聚苯乙烯三嵌段共聚物(SIS), 并发现了其对乳液沥青的良好改性作用. 虽然 SBS、SIS 的活性阴离子聚合制备早已工业化, 但与活性乳液聚合相比, 其适用的单体甚少, 且需要用安全性差的烷基金属化合物作引发剂, 要求苛刻的无水无氧聚合条件. 当聚合物产品要求呈乳液状时, 还需将聚合物乳化成乳液.

本研究组进一步将精确定制聚合物链结构的技术用于支化、交联^[32]与超支化聚合物^[33, 34]的可控制造. 例如, 本研究组^[33-35]以丙烯酸胺(AM)为主单体、 N,N' -亚甲基双丙烯酸胺(BisAM)为共单体, 分别进行间歇和可控半连续 RAFT 溶液聚合. 结果发现, 可由可控的半连续 RAFT 聚合制得结构均匀的超支化聚合物 PAM^[33-35]. 进一步进行可控的半连续 RAFT 反相乳液聚合, 不仅超支化结构均匀, 而且聚合速率快、产物呈粒状, 易于工业实施和应用^[36]. 将此精确定制的超支化 PAM 的 RAFT 试剂用于甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)的聚合, 制得了核为超支化 PAM、末端臂为 PDMC 的阳离子型超支化聚丙烯酰胺. 研究发现, 此聚合物对工业污水的絮凝作用远优于分子呈线型、DMC 无规插入的絮凝剂商品^[37].

近年来, 本研究组又将这一精确定制共聚物链结构的技术与国际上新出现的活性配位聚合相结合, 着重推动通用聚烯烃材料的高性能化. 考察了新型 FI 催化剂的乙烯活性均聚与共聚特性^[38], 并与链转移、多段聚合等方法相结合, 在聚合动力学及过程模型化研究的基础上, 分别精确定制了双分子量分布峰的聚乙烯(BMPE)^[10]和链结构分别呈两嵌段和三嵌段的乙烯/1-辛烯共聚物^[39]. 研究发现, 由活性配位聚合制得的嵌段共聚物的链间组成分布和无规共聚物含量均远低于与由链穿梭聚合^[40]制得的商品化嵌

段共聚物 OBC, 也展示了良好的应用前景^[41].

4 聚合物原生聚集态结构的调控

如上所述, 通过采用球形多孔负载型催化剂和分段聚合(或多区循环反应器)相结合的方法, 可在聚合过程中直接制得多相多组分的聚丙烯/乙丙弹性体(PP/PER)合金. 前期, 本研究组^[42, 43]针对中国石化北京化工研究院研制的球形多孔负载型催化剂, 亦采用分段聚合的方法进行了聚烯烃反应器内合金化的研究, 为该催化剂的研制与改性提供了依据. 研究表明, 要对合金中 PP/EPR 比以及 PER 中乙烯含量进行调控, 有必要对丙烯均聚和乙丙共聚动力学进行研究; 要对合金的颗粒形态进行调控, 则需对负载型催化剂载体结构进行深入研究.

多区循环反应器可以使单一反应器像无限多个反应器串联一样运行, 使聚合物组分的混合达到分子级的程度. 为深刻地揭示多区循环反应器对聚合物聚集态结构、乃至分子结构的调控规律, 并力求在催化剂和聚合工艺上能规避国外专利, 浙江大学以搅拌流化床反应器为基础创新性地建立了可气氛切换的气相聚合装置, 采用周期性的共聚单体脉冲进料, 将聚合物生长颗粒在循环反应器两个区域间的循环切换改为颗粒相对静止而反应器单体气氛随时间切换, 制备了抗冲聚丙烯共聚物, 揭示了切换频率(对应于多区循环反应器中颗粒的循环次数)的影响规律^[44-46]. 此项研究已初步掌握了该聚烯烃合金原生聚集态结构及性能的调控规律. 目前, 我们正进行相关的聚合动力学及其模型化研究, 以期实现程序化的共聚单体进料, 更精确地定制聚合产物的相态结构乃至链结构, 从而进一步优化聚合产物的性能.

事实上, 目前广泛使用的 HIPS、ABS 等抗冲击树脂制备所采用的丁苯弹性体上苯乙烯的接枝聚合、苯乙烯-丙烯腈的共接枝聚合过程均可看作是反应器内的合金化过程. 核壳乳液聚合也是一种反应器内的合金化过程. 因此, 聚合物的反应器内合金化适用范围广泛, 是一种构建聚合物特殊聚集态结构的有效方法, 具有很大的发展空间.

将聚合过程精确制得的微纳(中空)胶囊作为基料, 进而组装成特殊聚集态结构也是一项很有应用前景的工作. 本研究组^[47, 48]根据 RAFT 活性聚合的特点和双亲聚合物的自组装特性, 建立了一种基于

RAFT 界面细乳液聚合制备纳米胶囊的新方法, 即以双亲性 RAFT 试剂为表面活性剂制备以单体/芯材溶液为油相的细乳液. 由于 RAFT 试剂的活性很高, 聚合反应一旦被引发, 体系中的自由基很快被其捕获, 并被限定在油/水界面上, 进而在油/水界面上进行聚合反应. 聚合物链则由油/水界面向细液滴内逐渐增长, 并原位生成聚合物单分子壳层, 克服了传统方法在相分离过程中形态结构受大分子扩散控制的问题. 采用这一方法, 可简便地在纳米尺度上精确控制聚合物壳层的厚度和物化性质, 制备过程简单、效率高、过程环保, 非常适合工业生产. 该技术已被应用于制备高度均匀的聚合物纳米胶囊^[49, 50]、具有相转变特性的聚合物胶囊^[51], 也制得了不坍塌的超薄壳层纳米聚合物中空胶囊^[52], 并由此制备得到了聚合物纳米多孔防反射涂层^[53]和超绝热材料等.

5 总结与展望

化学产品工程是化学工程学科的新拓展. 化学产品工程应当以化学产品性能的最优化为目标, 以其结构的精确定制为核心内容. 聚合物产品具有复杂的结构层次, 且各层次的结构紧密关联, 其中分子结构和分子的聚集态结构是决定聚合物性能的最主要结构层次. 聚合过程可在很大程度上决定聚合物的分子结构和聚集态结构.

基于活性自由基共聚和活性配位共聚, 进行动力学建模, 进而根据链结构的特定要求计算获得程序化的单体半连续进料策略, 可以精确地定制出所需结构的共聚物. 这一数控定制聚合物结构的新技术, 可将聚合物产品分子结构的控制水平从以往的平均尺度提升到分子量分布、共聚物组成分布、共聚单元序列分布、支化密度分布、交联密度分布的层次. 使同样单体比的聚合体系, 可制得分子结构完全不同的产品, 从而创生出许多优异的性能或功能. 这种依托于聚合动力学模型的程序化控制分子结构的聚合物制造技术或许能成为聚合物产品工程的一种有效方法. 未来应从工业化的角度, 将这一方法向工业实际的多釜串联、环管、多区循环流化床等聚合反应器拓展, 以求实现连续聚合过程中产物分子量分布、共聚组成分布、共聚单元序列分布、支化链密度分布等复杂的链结构精确定制和新型多嵌段共聚物、梯度共聚物的精确合成.

聚合物的反应器合金化可赋予聚合产物特定的原生聚集态结构. 多区循环反应器可使聚合产物中各组分呈“洋葱”状的层-层包覆, 甚至达到分子级的混合. 进行物料在反应器各区的宏观混合与微观混合研究、聚合动力学研究及其模型化, 将有助于更精确地调控聚合物颗粒的层数和各组分的层厚, 从而

实现聚合物产品性能的最优化.

基于 RAFT 界面细乳液聚合制备纳米胶囊的新方法, 具有过程简单、效率高、环保等优点, 适合于工业生产. 将这一方法制得的微纳(中空)胶囊作为基料, 进而将其组装成特殊聚集态结构的聚合物材料是一项很有应用前景的工作.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(20836007, 20936006, 2112562)、国家重点基础研究发展计划(2011CB606000)和教育部“长江学者与创新团队发展计划”项目(IRT0942)资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 Charpentier JC, Trambouze P. Process engineering and problems encountered by chemical and related industries in the near future. Revolution or continuity? *Chem Eng Process*, 1998, 37: 559–565
- 2 Wintermantel K. Process and product engineering: achievements, present and future challenges. *Chem Eng Sci*, 1999, 54: 1601–1620
- 3 Wei J. Commentaries: molecular structure and property: product engineering. *Ind Eng Chem Res*, 2002, 41: 1917–1919
- 4 Favre E, Marchal-Heusler L, Kind M. Chemical product engineering: research and educational challenges. *Trans I ChemE A*, 2002, 80: 65–74
- 5 Cussler EL, Wei J. Chemical product engineering. *AIChE J*, 2003, 49: 1072–1075
- 6 Costa R, Moggridge GD, Saraiva PM. Chemical product engineering: an emerging paradigm within chemical engineering. *AIChE J*, 2006, 52: 1976–1986
- 7 Cussler EL, Moggridge GD. *Chemical Product Design*. 1st Ed. London: Cambridge University Press, 2001
- 8 Wei J. *Product Engineering: Molecular Structure and Properties*. New York: Oxford University Press, 2007
- 9 Biesenberger JA, Sebastian DH. *Principles of Polymerization Engineering*. New York: Wiley-Interscience, 1983
- 10 Liu WF, Guo S, Bu ZY, Fan H, Wang WJ, Li BG. Synthesis of molecular weight controllable bimodal polyethylene from fluorinated FI-Ti catalyst coupled with ZnEt_2 . *Eur Polym J*, 2013, 49: 1823–1831
- 11 Dotson NA, Galvan R, Laurence RL, Tirrell M. *Polymerization Process Modeling*. New York: VCH, 1996
- 12 Galli P. The reactor granule technology: a revolutionary approach to polymer blends and alloys. *Macromol Symp*, 1994, 78: 267–268
- 13 Cecchin G, Morini G, Pelliconi A. Polypropylene product innovation by reactor granule technology. *Macromol Symp*, 2001, 173: 195–209
- 14 Covezzi M, Mei G. The multizone circulating reactor technology. *Chem Eng Sci*, 2001, 56: 4059–4067
- 15 Galli P. The reactor granule technology: the ultimate expansion of polypropylene properties? *J Macromol Sci: Pure & Appl Chem*, 1999, A36: 1561–1586
- 16 Odian G. *Principles of Polymerization*. 4th Ed. Hoboken: Wiley-Interscience, 2004
- 17 Matyjaszewski K, Gaynor S, Wang JS. Controlled radical polymerizations: the use of alkyl iodides in degenerative transfer. *Macromolecules*, 1995, 28: 2093–2095
- 18 Chiefari J, Chong YK, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le TPT, Mayadunne RTA, Meijs GF, Moad CL, Moad G, Rizzardo E, Thang SH. Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: the RAFT process. *Macromolecules*, 1998, 31: 5559–5562
- 19 Luo YW, Tsavalas JG, Schork FJ. Theoretical aspects of particle swelling in living free radical miniemulsion polymerization. *Macromolecules*, 2001, 34: 5501–5507
- 20 Yang L, Luo YW, Li BG. The influence of surfactant coverage of the mini-droplets on RAFT miniemulsion polymerization. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 2006, 44: 2293–2306
- 21 Yang L, Luo YW, Li BG. Reversible addition fragmentation transfer (RAFT) polymerization of styrene in a miniemulsion: a mechanistic investigation. *Polymer*, 2006, 47: 751–762
- 22 Yang L, Luo YW, Li BG. RAFT miniemulsion polymerization targeting to polymer of higher molecular weight. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2005, 43: 4972–4979
- 23 Luo YW, Wang R, Yang L, Yu B, Li BG, Zhu S. Effect of reversible addition fragmentation transfer (RAFT) reactions on (mini)emulsion polymerization kinetics and estimate of RAFT equilibrium constant. *Macromolecules*, 2006, 39: 1328–1337

- 24 Wang R, Luo YW, Li BG, Sun XY, Zhu S. Design and control of copolymer composition distribution in living radical polymerization using semi-batch feeding policies: a model simulation. *Macromol Theory Simul*, 2006, 15: 356–368
- 25 Wang R, Luo YW, Li BG, Zhu S. Control of gradient copolymer composition in ATRP using semibatch feeding policy: a model simulation and kinetic study. *AIChE J*, 2007, 53: 174–186
- 26 Sun XY, Luo YW, Wang R, Li BG, Liu B, Zhu S. Programmed synthesis of copolymer with controlled chain composition profile via semi-batch RAFT copolymerization. *Macromolecules*, 2007, 40: 849–859
- 27 Sun XY, Luo YW, Wang R, Li BG, Zhu S. Semibatch RAFT polymerization for producing St/BA copolymers with controlled gradient composition profiles. *AIChE J*, 2008, 54: 1073–1087
- 28 Zhao Y, Luo YW, Ye CH, Li BG, Zhu S. Model-based design and synthesis of gradient MMA/tBMA copolymers by computer-programmed semibatch atom transfer radical copolymerization. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2009, 47: 69–79
- 29 Luo YW, Guo YL, Gao X, Li BG, Xie T. A general approach towards thermoplastic multishape-memory polymers via sequence structure design. *Adv Mater*, 2013, 25: 743–748
- 30 Luo YW, Wang XG, Zhu Y, Li BG, Zhu S. Polystyrene-block-poly(*n*-butylacrylate)-block- polystyrene triblock copolymer thermoplastic elastomer synthesized via RAFT emulsion polymerization. *Macromolecules*, 2010, 43: 7472–7481
- 31 Wei RZ, Luo YW, Zeng W. Styrene-butadiene-styrene triblock copolymer latex via reversible addition-fragmentation chain transfer miniemulsion polymerization. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51: 15530–15535
- 32 Wang R, Luo YW, Li BG, Zhu S. Modeling of branching and gelation in RAFT copolymerization of vinyl/divinyl systems. *Macromolecules*, 2009, 42: 85–94
- 33 Wang DM, Li XH, Wang WJ, Gong X, Li BG, Zhu S. Kinetics and modeling of semi-batch RAFT copolymerization with hyperbranching. *Macromolecules*, 2012, 45: 28–38
- 34 Wang DM, Wang WJ, Li BG, Zhu S. Semibatch RAFT polymerization for branched polyacrylamide production: effect of divinyl monomer feeding policies. *AIChE J*, 2013, 59: 1322–1333
- 35 Wang WJ, Wang DM, Li BG, Zhu S. Synthesis and characterization of hyperbranched polyacrylamide using semibatch reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. *Macromolecules*, 2010, 43: 4062–4069
- 36 王文俊, 郭含培, 王敦明, 李伯耿, 朱世平. 反相乳液聚合制备超支化乙烯或丙烯酰胺类聚合物的方法. 中国专利, ZL201010607081.3, 2012-07-04
- 37 王文俊, 郭含培, 李伯耿, 朱世平. 反相乳液聚合制备超支化离子型酰胺类聚合物的方法. 中国专利, ZL20111 0432108.4, 2012-06-13
- 38 Liu WF, Zhang KL, Fan H, Wang WJ, Li BG, Zhu S. Living copolymerization of ethylene/1-octene with fluorinated FI-Ti catalyst. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2013, 51: 405–414
- 39 Liu WF, Guo S, Fan H, Wang WJ, Li BG, Zhu S. Synthesis of ethylene/1-octene copolymers with controlled block structures by semibatch living copolymerization. *AIChE J*, 2013, 59: 4686–4695
- 40 Arriola DJ, Camahaa EM, Husmd PD, Kuhlman RL, Wenzel TT. Catalytic production of olefin block copolymers via chain shuttling polymerization. *Science*, 2006, 312: 714–719
- 41 Liu WF, Wang WJ, Fan H, Yu LQ, Li BG, Zhu S. Structure analysis of ethylene/1-octene copolymers synthesized from living coordination polymerization. *Eur Polym J*, 2014, 54: 160–171
- 42 胡激江. 聚烯烃反应器内合金化的丙烯均聚和共聚过程研究. 博士学位论文. 杭州: 浙江大学, 2006
- 43 鲁列. 聚丙烯反应器合金制备的工艺及催化剂研究. 博士学位论文. 杭州: 浙江大学, 2010
- 44 Dong Q, Wang XF, Fu ZS, Xu JT, Fan ZQ. Regulation of morphology and mechanical properties of polypropylene/poly(ethylene-co-propylene) in-reactor alloys by multi-stage sequential polymerization. *Polymer*, 2007, 48: 5905–5916
- 45 Tian Z, Gu XP, Wu GL, Feng LF, Fan ZQ, Hu GH. Periodic switching of monomer additions for controlling the compositions and microstructures of segmented and random ethylene-propylene copolymers in polypropylene in-reactor alloys. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 5992–5999
- 46 Tian Z, Gu XP, Wu GL, Feng LF, Fan ZQ, Hu GH. Effects of switching frequency of a periodic switching polymerization process on the microstructures of ethylene-propylene copolymers in polypropylene/poly(ethylene-co-propylene) in-reactor alloys. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51: 2257–2270
- 47 Luo YW, Gu HY. A general strategy for nano-encapsulation via interfacially confined living/controlled radical miniemulsion polymerization. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27: 21–25
- 48 Luo YW, Gu HY. Nanoencapsulation via interfacially confined reversible addition fragmentation transfer (RAFT) miniemulsion polymerization. *Polymer*, 2007, 48: 3262–3272

- 49 Lu FJ, Luo YW, Li BG. A facile route to synthesize highly uniform nanocapsules: use of amphiphilic poly(acrylic acid)-block-polystyrene RAFT agents to interfacially confine miniemulsion polymerization. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28: 868–874
- 50 Lu FJ, Luo YW, Li BG. pH effects on the synthesis of nanocapsules via interfacial miniemulsion polymerization mediated by amphiphilic RAFT agent with the R group of poly(methyl acrylic acid-ran-styrene). *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49: 2206–2212
- 51 Lu FJ, Luo YW, Li BG, Zhao Q, Schork FJ. Synthesis of thermo-sensitive nanocapsules via inverse miniemulsion polymerization using a PEO-RAFT agent. *Macromolecules*, 2010, 43: 568–571
- 52 Ye CH, Luo YW, Liu XS. Synthesis of non-collapsed hollow polymeric nanoparticles with shell thickness on the order of polymer gyration radius. *Polymer*, 2011, 52: 683–693
- 53 Sun ZJ, Luo YW. Fabrication of non-collapsed hollow polymeric nanoparticles with shell thickness in the order of ten nanometres and anti-reflection coatings. *Soft Matter*, 2011, 7: 871–875

Polymer product engineering: an emerging discipline of chemical engineering for high performance polymer materials

LI BoGeng^{1*}, LUO YingWu¹, WANG WenJun¹, FAN Hong¹, ZHU ShiPing²

1 State Key Laboratory of Chemical Engineering, Department of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

2 Chemical Engineering Department, McMaster University, Hamilton L8S 4L7, Canada

*Corresponding author (email: bgli@zju.edu.cn)

Abstract: Chemical product engineering represents an emerging discipline rooted to chemical engineering. Its core content of research lies in precision production of chemical structures. Polymer products contain complex structures at multiple scales. Polymerization processes, to a large extent, determine polymer chain microstructures and morphologies. In the recent years, we developed various polymerization processes and produced polymers having precisely designed chain microstructures. These polymer products showed high performances and superior material properties in targeted applications. Our methodology employs kinetic modeling combined with reactor technologies, based on extensive mechanistic research on polymerization mechanisms. In controlled/living radical (co)polymerization, we developed a novel model-based computer-programed semi-batch copolymerization technology that allows unprecedented precise control over end-to-end copolymer composition of individual chains. In catalytic polymerization of olefins, we developed a reactor technology for *in-situ* production of polyolefin alloys. This paper provides a brief summary of the recent advances in the polymer product engineering researches.

Keywords: chemical engineering, product engineering, polymer, molecular structure, aggregation structure