高分子材料科学与工程
POLYMER MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING

http://pmse.scu.edu.cn

反相微乳液聚合：聚合过程、机理分析及应用进展

高妍，张佳辉，王琪，徐程程，严昕，李鹏

（中国石油大学（华东）化学化工学院 重质油全国重点实验室，山东 青岛 266580）

摘要：反相微乳液聚合是一种基于热力学稳定的微乳液体系进行聚合反应的技术，具有粒径小、状态稳定等优势。本文综述了反相微乳液聚合的发展历程、聚合过程、聚合反应动力学及机理、聚合工艺优化以及其在功能材料制备中的应用。重点分析了聚合过程的特征、成核机制的争议以及单体传输的复杂性问题。针对工业应用中降低聚合过程中表面活性剂用量及发展连续化生产工艺的两大瓶颈，总结了多次加成法和无小分子乳化剂聚合等优化策略。旨在为该技术的工业化发展提供理论依据和实践指导。

关键词：反相微乳液聚合；聚合动力学；成核机理

1 引言

高分子材料因其可精准调控的物理化学性质，在药物递送[1]、水处理[2]、能源存储[3]和基因工程[4]等领域发挥着不可替代的作用[5]。然而，传统的高分子合成方法，如本体聚合、溶液聚合和乳液聚合，尽管技术相对成熟但在纳米尺度控制、功能化设计及环境友好性方面仍面临显著挑战。具体表现在本体聚合易因传热不均导致产物分子量分布过宽[6]；传统乳液聚合（O/W 型）虽可制备亚微米级颗粒，但其粒径通常在 100nm 以上，且需要高浓度表面活性剂[7]，不仅增加了成本还对环境造成了潜在污染。

针对这些技术瓶颈，Candau 等[8]于 20 世纪 80 年代初首次提出反相微乳液聚合（Inverse microemulsion polymerization, IMEP）概念，成功制备出分子量高达 320 万且具有优异稳定性的水溶性聚丙烯酰胺（PAM）。该技术的关键突破在于利用微乳液的超低界面张力和热力学稳定性，形成粒径更小的分散体系。与传统的乳液聚合不同，IMEP 将水溶性单体分散在油相中，并借助表面活性剂的稳定作用，形成尺寸为 10–100nm 的纳米液滴。这些液滴作为“纳米反应器”，可实现水溶性单体的高效聚合，从而制备出具有特殊结构和性能的聚合物材料[9]。随着 21 世纪纳米科技的蓬勃发展，反相微乳液聚合在纳米材料制备中的应用逐渐受到关注。研究者们成功制备了具有特定形貌和功能的纳米聚合物颗粒，如纳米球、纳米线和纳米膜等[10]。这些纳米材料在生物医学、电子器件和能源存储等领域展现了巨大的应用潜力。

尽管反相微乳液聚合技术发展迅速，其基础理论与工业化应用仍面临若干关键科学问题与技术挑战：（1）成核机制尚未形成共识。传统“均相成核”模型认为聚合仅发生于液滴内部，但近年研究提示表面活性剂胶束或油相杂质可能参与异相成核过程[11]；（2）动力学行为复杂。纳米液滴尺寸

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0126
收稿日期：2025-08-28
通讯联系人：李鹏，主要从事功能高分子研究，E-mail: lip@upc.edu.cn

过小，纳米限域效应导致聚合速率与分子量分布难以用经典模型准确预测[12]；（3）表面活性剂残留问题。残留的表面活性剂可能影响聚合物性能，尤其在生物医学应用中存在安全隐患[7]；（4）规模化生产难题。实验室规模的批次反应难以直接放大，需开发连续流微反应器技术[13]。这些问题的系统研究与突破，将直接推动反相微乳液聚合技术从基础研究向产业化应用的跨越式发展。

2 乳液与微乳液聚合动力学模型对比及特性

在深入探讨反相微乳液聚合动力学特性之前，有必要首先回顾并理解传统乳液聚合的动力学模型。传统乳液聚合体系经过长期研究，已形成了较为完善的理论框架。反相微乳液聚合虽在体系结构、反应尺度和动力学行为上与传统乳液聚合存在显著差异，但其聚合机制仍可借鉴传统模型的基本原理。通过对比分析传统乳液与微乳液体系在成核机制、自由基分布及单体传输等方面的异同，有助于揭示反相微乳液聚合中动力学行为的特殊性与复杂性。因此，将传统乳液聚合动力学与微乳液聚合动力学相结合，不仅有助于构建更具普适性的聚合反应模型，也为深入理解纳米尺度聚合过程提供了理论支撑。

深入研究微乳液聚合机理及工业化应用潜力，建立动力学模型是关键环节之一。通过精确的动力学模型，可以深入理解聚合反应的内在机制，优化聚合工艺参数，从而为微乳液聚合技术的工业化应用提供理论支持和技术指导。微乳液聚合动力学模型的建立也对于深入理解微乳液体系的结构特征和传质特性具有重要的理论意义。

传统乳液聚合中，Smith–Ewart（SE）模型被广泛应用于描述聚合反应的动力学行为。该模型将整个聚合过程分为三个典型阶段，即增速期、恒速期和降速期[14]。其核心假设包括胶束成核机制主导聚合起始过程，以及恒速期内自由基在乳胶粒中均匀分布。然而，在在微乳液聚合中因液滴尺寸小、界面张力极低，恒速期消失，其反应过程仅包含增速期和降速期两个阶段（如 Fig.1 所示）[15]。这一动力学行为差异可归因于微乳液体系的独特性质：在增速期，聚合物粒子数量持续增加，促使聚合速率达到峰值；随后，聚合物粒子内部单体浓度逐渐降低，聚合速率随之下降。这种动力学特征的差异反映了微乳液聚合体系中独特的粒子成核和生长机制

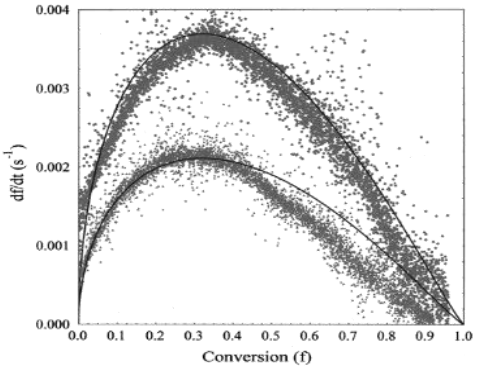


Fig. 1 Experimental and model rate and conversion curves of reverse microemulsion polymerization[15]

Capek 等[16]以环己烷为连续相，系统研究了丙烯酰胺的反相微乳液聚合。研究发现，该过程具有极高的反应速率，可在数分钟内实现完全转化。动力学分析表明，聚合速率与转化率之间的关

系可通过两个非稳态速率区间曲线精确描述。此外，Long 等 [17] 进一步将微乳液聚合技术与紫外引发相结合，实验表明该过程遵循 S 型转化率-时间曲线，在 30 分钟内转化率可达 85%以上，1 小时内完全转化，且未观察到恒速期，明显偏离 SE 模型预测的阶段II，进一步印证了微乳液聚合的特殊性。

3 反相微乳液聚合机理

理解 IMEP 的独有机理，需以传统乳液及微乳液成核理论为认知基石。传统乳液聚合的成核路径（胶束/均相/液滴成核）揭示了颗粒形成的基本范式，而微乳液体系因纳米液滴的"单颗粒反应器"特性，颠覆了传统动力学阶段划分。反相微乳液与微乳液体系同属纳米液滴聚合体系，但既有的成核位点与单体传输机制呈现根本性差异，因此，本节将对比传统乳液、微乳液和反相微乳液的成核机理，系统阐释 TMEP 的特殊性和调控逻辑。

3.1 传统乳液聚合成核机制

传统乳液聚合中，聚合物颗粒的形成通常主要涉及以下三种机制：（1）胶束成核机制，即自由基进入表面活性剂胶束内部引发聚合；（2）均相成核机制，指水相中生长的低聚物链达到临界链长后发生沉淀形成新颗粒；（3）单体液滴成核机制，即自由基直接进入单体液滴引发聚合。这三种成核机制的相对贡献取决于体系的组成参数，包括单体溶解度、表面活性剂浓度以及引发剂类型等因素。如 Fig.2 所示，这些成核途径共同决定了传统乳液聚合体系的颗粒形成过程及其最终粒径分布特征。

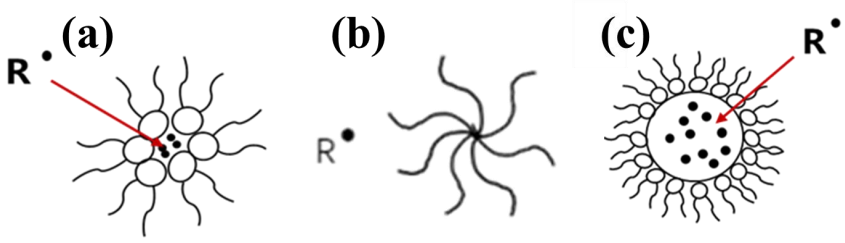


Fig. 2 Emulsion polymerization nucleation modes: (a) micellar nucleation; (b) homogeneous nucleation; (c) droplet nucleation

传统的乳液聚合中，单体膨胀的胶束（10-20 nm）与单体液滴（1-10 μm）之间存在显著的尺寸差异，导致自由基进入单体液滴的概率较低，大多数颗粒主要是通过均相或胶束成核形成的 [18] 。一旦成核，聚合物颗粒就会通过聚合发生大量增长。聚合所需的单体必须从单体液滴中扩散，这一过程直接影响聚合速率及效率 [19] 。然而，这些疏水性单体通过水相从单体液滴到聚合物颗粒的质量传递是水相扩散控制的，因此在传统乳液聚合体系中难以有效掺入聚合物链中。

3.2 微乳液体系的成核机制

微乳液聚合机理与传统乳液聚合机理存在本质差异。首先胶束成核机制在微乳液聚合体系中可能性较低。因为胶束成核只能出现于表面活性剂的临界胶束浓度以上。然而，微乳液的表面张力大多远低于饱和表面活性剂溶液 [20] ，故发生胶束成核的概率很低。由于微乳液液滴尺寸小（10–100

nm）、界面张力极低，其成核过程更倾向于液滴成核机制。理想情况下，每个液滴均可作为独立的“纳米反应器”进行聚合反应，颗粒数量在整个聚合过程中保持恒定。此时，胶束成核机制发生的可能性较低，因为其依赖于表面活性剂浓度高于临界胶束浓度；而均相成核机制在微乳液体系中也较难发生，尤其是在高表面活性剂浓度条件下。

在实际体系中，微乳液成核机制可能受到多种因素影响，如液滴尺寸分布、引发剂类型及体系中杂质的存在。研究表明，某些体系中可能存在异相成核现象，即自由基并非直接进入液滴，而是在胶束或油相中引发聚合，随后迁移至液滴内部继续增长。这种复杂性使得微乳液聚合的成核机制仍存在一定争议，但总体而言，液滴成核仍是其主导机制。

该部分内容为理解反相微乳液聚合的成核行为提供了基础对比，有助于揭示其在成核位点、自由基分布及聚合过程控制方面的独特性。

3.2.1 Ostwald 熟化对聚合过程的影响：在理想微乳液体系中，若所有单体液滴均能在短时间内完成引发，不存在颗粒间单体传输的驱动力，则可有效避免单体平衡和传输问题。然而，实际体系往往与理想状态存在偏差 [21] 。成核液滴具有较大的表面积，且表面活性剂主要吸附于液滴表面，导致胶束缺乏。当体系中存在尺寸差异的液滴时，较小的液滴会通过 Ostwald 熟化机制向较大液滴传输单体，这一过程通过减少总界面面积来降低体系自由能，导致小液滴的不稳定性加剧。Ostwald 熟化过程发生迅速，最终可能导致单体与水相的相分离。

3.2.2 单体水溶性对聚合过程的影响：除去 Ostwald 熟化效应外，单体在微乳液中的水溶性也是决定初始微乳液结构和传输特性的关键因素。Capek 等 [22-23] 通过对丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯系列单体的系统研究，证实单体水溶性以多种复杂方式影响微乳液聚合动力学。研究表明，随着甲基丙烯酸酯链长度的增加，聚合速率也会增加。主要原因为水溶性较差、烷基链较长的单体自由基在链转移反应后离开聚合物颗粒并在水相中停留时间缩短，从而降低了终止反应的可能性。此外，单体溶解度对颗粒成核过程的影响也显著改变了聚合速率特征。

3.3 反相微乳液的成核机制

IMEP 的成核机制是其机理研究的核心争议点，其特殊性源于其“油包水（W/O）”的体系结构——水溶性单体被表面活性剂稳定形成分散在油相中的纳米液滴（10–100 nm），这种相结构与传统乳液（O/W）及正相微乳液（O/W）存在本质差异，导致成核位点的多样性和调控难度显著提升。

反相微乳液的成核行为高度依赖引发剂的亲疏水性及体系相界面特性。Vašková对聚合位点展开研究 [24-26] ，利用不同极性引发剂并构建了水/甲苯的反相微乳液体系，对丙烯酰胺的均聚行为进行研究。研究表明丙烯酰胺的聚合几乎与引发剂种类无关，反应速度极快，且水溶性引发剂的引发位点在水相，即液滴成核。同时也推测两亲性引发剂引发的位点处于水相与油相的中间层，即乳化剂层。El-Aasser 等 [27] 研究邻二甲苯中丙烯酰胺（AM）的反相微乳液聚合。他们发现单体液滴尺寸和聚合物粒径相似，由此推断为液滴成核。Graillat 等 [28] 研究了丙烯酰胺水溶液在甲苯中的反相微乳液聚合，使用油溶性偶氮引发剂。他们证明了初始单体乳液中存在两种直径不同的液滴群体。这些大颗粒的平均尺寸取决于搅拌速率。偶氮引发剂在水溶液中的溶解度非常低，大多数引发源于捕

获在油相或界面层中产生的自由基或低聚自由基。

Barton 等利用二硝基磺酸钾（Fremy 盐）稳定自由基对反应体系进行干预，对聚丙烯酰胺型的反相微乳液聚合进行了全面的研究 [29] 。通过对比存在与不存在 Fremy 盐时的转化率曲线发现其对不同引发剂的抑制效果存在显著差异。基于实验结果，研究者提出了一种机理：对于油溶性与部分水溶性的引发剂，引发过程通常是在甲苯相中均相成核，形成低聚丙烯酰胺自由基，再通过乳化剂的疏水层进入亲水层，随后在浓度较高的丙烯酰胺水相液滴的外壳层继续发生聚合反应，而水溶性引发剂则直接在水相液滴内成核。两种路径共同指向乳化剂界面层作为成核 “过渡区”的关键作用。

哈润华等 [30] 对疏水缔合型聚丙烯酰胺的反相微乳液合成法也进行了探索。通过对比胶束共聚法与反相微乳液共聚合法所得聚丙烯酰胺水溶液的表观粘度曲线，发现两种聚合方法所得聚合物水溶液性质上有显著不同。这种不同来自于共聚时油溶性共聚单体参与反应的方式不同，在使用有机过氧化物引发剂时，单体分布在单体液滴的乳化层，而在此处油溶性引发剂分解产生初级自由基引发共聚，不同于胶束共聚法产生的嵌段聚合物。以上实验现象证实，界面层的高浓度单体与表面活性剂有序排列为成核提供了更优微环境。

通过以上实验结果对比不难看出，与正相微乳液“液滴成核主导”的机制不同，反相微乳液中的成核机制多于引发剂的极性有关，如 Fig.3 所示。对于工业常见的水溶性引发剂，体系成核机制为在水相中成核即液滴成核；但对于油溶性引发剂，体系成核位置更倾向在界面层。

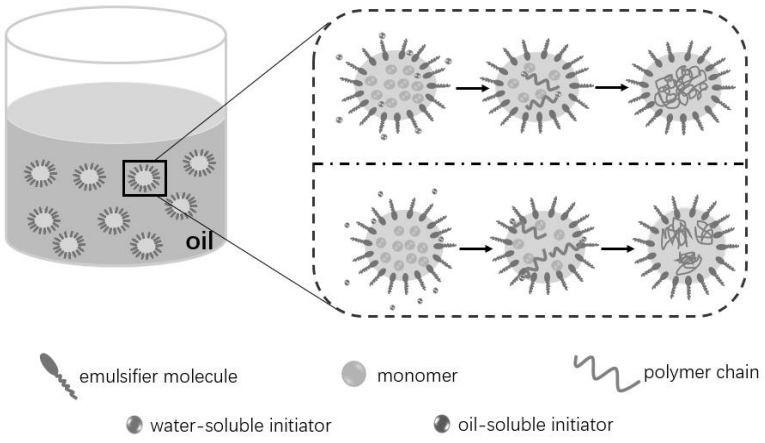


Fig. 3　Schematic diagram of nucleation mechanisms for different polar initiators

3.4 反相乳液聚合成核机制存在的争议及展望

尽管界面成核机制得到了越来越多的支持，但仍存在未明确的环节。（1）异相成核的可能性：油相中的杂质（如未溶解的单体颗粒）或过量表面活性剂形成的胶束是否参与成核？部分研究发现 [31] ，当表面活性剂浓度远高于临界胶束浓度（CMC）时，胶束可能捕获自由基形成类似乳液聚合的异相成核位点，但该现象在表面活性剂浓度较低体系中未被证实；（2）液滴尺寸的影响：当液滴直径小于 20nm 时，界面占比（界面面积/液滴体积）显著增大，界面成核机制是否会完全取代液滴内部成核尚无明确答案。目前的实验数据仅能证实界面成核占比会随液滴尺寸减小而提升，但尚未观察到明显的临界尺寸阈值。

综上，反相微乳液的成核机制呈现复杂的“多位点协同”特征，其中界面成核是连接油相引发、水相增长的核心路径，而液滴内部成核仅在水溶性引发剂主导的体系中占优。这种机制的多样性虽然为通过调控引发剂类型、表面活性剂结构优化成核效率提供了理论依据，但尚未建立普适性规律。因此未来仍需进行更多跨体系实验，基于更多的实验数据来建立普适性的机制。

4 聚合工艺优化

反相微乳液聚合技术在实际工业化应用中面临的核心挑战之一在于其较高的表面活性剂需求。为解决这一难题，研究者提出了多种策略，包括半连续法以及无小分子乳化剂微乳液聚合法[32-34]。

4.1 半连续反相微乳液聚合

半连续乳液聚合是通过分阶段添加单体原料的化学工艺，其核心特征为将单体、引发剂等组分按设定程序加入反应釜进行聚合反应，工艺通过控制单体添加速率来调节反应温度，具有聚合速度快、生产周期短、可有效提高固含量减少乳化剂用量的优势。

Hermanson 和 Kaler[35] 对甲基丙烯酸正己酯的多次加成微乳液聚合进行了深入研究。研究表明，聚合反应速率随单体的逐次补加呈现逐渐下降趋势。（如 Fig.4）研究结果表明，多次单体补加操作并不会引发聚合物颗粒的显著生长，这表明每次补加行为均可诱导新成核过程。此外，对聚合动力学表明，补加前存在的自由基对后续聚合反应无显著贡献。基于此可推断，补加单体主要作用于聚合物颗粒的空胶束结构，而非链增长[36]。

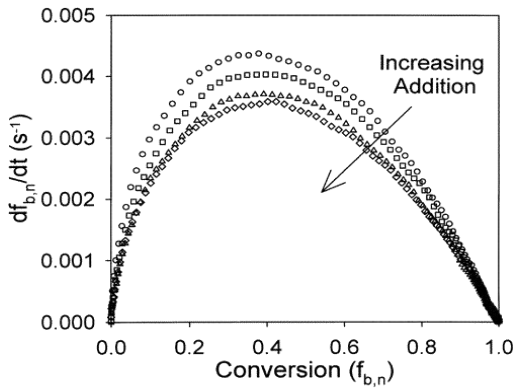


Fig. 4　Comparative analysis of the concentration of each added monomer and the conversion rate[35]

Ochoa 等[37-38] 在微乳液工艺优化的基础上研究反相微乳液工艺的可行性。研究通过半连续和连续工艺实现 AM 和[2-（丙烯酰氧基）乙基]三甲基氯化铵（ADQUAT）的共聚，获得了乳状晶格的反乳液。对于 80/20wt% ADQUAT/AM，共聚单体浓度为 30-42wt %，而对于 60/40wt% ADQUAT/AM，共聚单体浓度为 28-34.5wt%。然而，阳离子单体含量较低的高固体乳胶很少被报道，因为单体含量过高造成聚合的高焓（81.5 kJ/mol）增加了实验控制的难度。

Li 等[39]通过单体和引发剂的多步添加，合成了固含量大于 35%且 AM 与甲基丙烯氧基乙基三甲基氯化铵（DMC）比例广泛的稳定半透明微凝胶乳液。分别使用非均匀三步添加和均匀五步添加两种添加方式。通过比较这两种方法的产品特性，评估了所生产乳液的最佳步数和相应的差异。

Rabelero[40] 和 Sosa[41]等通过多步加成法成功合成了单体与表面活性剂比例高的聚苯乙烯和聚

醋酸乙烯酯的胶体乳液。实验中单体的添加量接近 10 倍，这大大增加了作风险。并且聚合物分子量随着添加时间的增加而降低，不利于工业应用[42] 。因此合理控制加法步骤的数量非常关键。

4.2 无小分子乳化剂微乳液聚合

Li 等[43]以低分子量 AM/AA/St 共聚物为表面活性剂，通过自乳化反相微乳液聚合成功制备了以丙烯酰胺、丙烯酸和苯乙烯为共聚单体的疏水缔合共聚物。研究发现，自制聚合物表面活性剂可以均匀分散苯乙烯单体，提高共聚效率。此外，该研究初步阐明了自乳化微乳液聚合的反应机理。在共聚物合成过程中，无需引入小分子乳化剂，一步即可获得纯化的共聚物溶液，从而避免了小分子乳化剂复杂的后处理步骤。

5 微乳液聚合的应用

油基钻井液在大孔微裂缝地层中密封性较差，目前适用于油相的密封材料十分有限。为解决这一问题，Dai等[44] 以丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸和丙烯酰吗啉为单体，以N'N-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂，以2,2′-偶氮双（2-甲基丙酰脒）二盐酸盐为引发剂，通过反相乳液聚合合成聚合物微球乳液OPME。实验结果表明，该聚合物微球是一种微米级的堵漏剂，与油基钻井液具有良好的相容性和高性能，可展现出良好的现场应用潜力。Zhou等[45]采用反相微乳液聚合技术设计了一种新型深度调驱氧化石墨烯-聚丙烯酰胺（GO-PAM）基纳米级微球提高采收率乳液，该乳液同时具有堵漏孔喉、降水等多种功能。该乳液具有优良的悬浮性能、热稳定性、水化溶胀性，对原油具有优良的乳化能力。GO-PAM复合微球乳液有望成为深度调剖和重质原油采收的有力候选者。

近年来工业废物对水资源的不利影响不可避免，世界一直面临着清洁水短缺和其他严重的污染问题。废水中的重金属污染是一个严重的环境问题，微凝胶去除重金属是一种新兴的技术手段。Chuang等[46]采用N-异丙基丙烯酰胺和N-4-氨基-2-亚甲基-4-氧代丁酸两种单体，采用反相微乳聚合技术合成了热敏和pH敏感的多功能核壳微凝胶。研究表明聚合物在高碱性环境下能有效吸收金属离子。通过调节反应环境的pH值可以控制水溶液中重金属离子的吸收和释放。絮凝沉降是废水处理中最经济、最有效的方法。Cheng等[47]为了提高废水处理的絮凝效率，通过反相微乳液聚合成功合成了阳离子絮凝剂。丙烯酰胺（AM）和[2-（甲基丙烯酰氧基）乙基]三甲基氯化铵（DMC）作为单体。采用罐式试验评估聚合物对高岭土悬浮液的絮凝性能，结果表明制备的CPAM在高岭土悬浮液上始终具有最佳的絮凝性能。

由于生物医学应用的需求不断增长，多功能纳米颗粒在最近的发展中引起了人们的极大兴趣。Chu等[48]采用一种简单的反相微乳液法制备了新型双功能纳米颗粒ZnS：Mn-Fe3O4。具有超顺磁性质的磁性纳米颗粒可用作药物和/或基因的靶向递送、磁分离以及磁疗法。所设计的双功能纳米颗粒可以发挥与核壳结构纳米颗粒类似的功能，同时在生物医学应用中作为标记剂提供光致发光，具有生物相容性。

Ma等[49]设计了一种反相微乳液系统成功合成Pd-CoxOy混合纳米结构封装的空心多孔二氧化硅纳米球。将空心催化纳米反应器的高稳定性与金属-金属氧化物杂化纳米结构的协同效应相结合作为

高效加氢脱氯的催化剂。这种反相微乳液系统也可扩展到合成其他双金属或混合纳米结构封装的空心纳米球增强反应的催化性能。

6 结语

反相微乳液聚合作为一类依托热力学稳定纳米液滴的聚合策略，已逐渐演化为跨越胶体化学、高分子物理与过程工程等多学科的前沿课题。其核心价值在于将宏观反应空间压缩至数十纳米尺度，从而在极短时间内完成单体转化，并同步实现对颗粒尺寸与分子量分布的协同调控。与传统乳液体系相比，IMEP消除了单体扩散主导的质量传递壁垒，由此带来速率数量级的跃升。微乳液聚合体系的热力学稳定性优异，能够有效避免传统乳液聚合中常见的相分离问题。

然而，尽管微乳液聚合具有上述优势，但对其聚合本身及工业化仍面临一些问题。现有动力学模型由于考虑因素过多而缺乏普适性；纳米液滴虽然提供了均一成核的理想条件，但实际上成核与单体传输机理十分复杂；高表面活性剂用量与后处理复杂性构成了IMEP工业化的主要瓶颈。

总体而言，反相微乳液聚合的发展已超越“纳米颗粒制备”的单一目标，演变为多级尺度上协同调控的反应过程。其工业化进程面临的核心技术难点在于：普适性动力学模型的缺失、成核与单体传输机理复杂、高表面活性剂用量及后处理以及连续化放大难题。未来突破方向在于：发展表征技术结合多尺度模拟，以深化对反应机理的本质认识；探索高效可回收的乳化剂体系或创新无乳化剂策略，以降低环境影响和成本；开发基于连续流微反应器的工艺技术，有效解决传热传质瓶颈并实现稳定放大。只有在保持微乳液聚合优势的同时解决其技术瓶颈，反相微乳液聚合技术才能真正释放其在精准合与规模放大方面的全部潜能，成为新一代高分子制造技术的重要支柱。

参考文献：

[1] Fu X, Hosta-Rigau L, Chandrawati R, et al. Multi-stimuli-responsive polymer particles, films, and hydrogels for drug delivery[J]. Chem, 2018, 4: 2084-2107.

[2] Coimbra R N, Otero M. Current trends and perspectives in the application of polymeric materials to wastewater treatment[J]. Polymers, 2021, 13: 1089.

[3] Sun S, Fan K, Yang J, et al. Surface modification engineering on polymer materials toward multilevel insulation properties and subsequent dielectric energy storage[J]. Materials Today, 2024,80: 758-823.

[4] Gao L, Wang L, Lin J, et al. An intelligent manufacturing platform of polymers: polymeric material genome engineering[J]. Engineering, 2023,27: 31-36.

[5] Antonietti M, Basten R, Lohmann S. Polymerization in microemulsions — a new approach to ultrafine, highly functionalized polymer dispersions[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 1995, 196: 441-466.

[6] 张海波, 陈岚岚, 杨艳平, 等. 聚丙烯酰胺的合成及应用研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(8): 177-181.

Zhang H, Chen L, Yang Y, et al. Progress on synthesis and application of polyacrylamide[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(8): 177-181.

[7] Carro S, Herrera-Ordonez J, Castillo-Tejas J. On the mechanism of particle formation above the CMC in emulsion polymerization[J]. Polymer Bulletin, 2018, 75: 1027-1035.

[8] Candau F, Leong Y S, Fitch R M. Kinetic study of the polymerization of acrylamide in inverse microemulsion[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1985, 23: 193-214.

[9] Buruaga A S D, Cal J C D L, Asua J M. Modeling inverse microemulsion polymerization[J]. Journal of Polymer Science Part A, 1999, 37: 2167-2178.

[10] Landfester K. Synthesis of colloidal particles in miniemulsions[J]. Annual Review of Materials Research, 2006, 36: 231-279.

[11] Hou W, Xu J. Surfactant-free microemulsions[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2016, 25: 67-74.

[12] Lazaar O, Hachem E. Extensive study of droplet dynamics with end-grafted polymer chains in Pickering emulsions: molecular dynamics simulation and a generic model derived from the generalized Langevin equation[J]. Computational Materials Science, 2024, 245: 113305.

[13] Nie L, Yang W, Zhang H, et al. Monte Carlo simulation of microemulsion polymerization[J]. Polymer, 2005, 46: 3175-3184.

[14] Gardon J L. Emulsion polymerization. I. Recalculation and extension of the Smith-Ewart theory[J]. Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry, 1968, 6: 623-641.

[15] De Vries R, Co C C, Kaler E W. Microemulsion polymerization. 2. Influence of monomer partitioning, termination, and diffusion limitations on polymerization kinetics[J]. Macromolecules, 2001, 34: 3233-3244.

[16] Capek I. The inverse mini-emulsion polymerization of acrylamide[J]. Designed Monomers and Polymers, 2003, 6: 399-409.

[17] Xie L, Shao Z, Wang H, et al. Polymerization of acrylamide inverse microemulsion initiated directly by UV radiation[J]. e-Polymers, 2011, 11: 080.

[18] Herrera-Ordonez J. Controversies on the mechanism and kinetics of emulsion polymerization: an updated critical review[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2023, 320: 103005.

[19] Asua J M. Miniemulsion polymerization[J]. Progress in Polymer Science, 2002, 27: 1283-1346.

[20] Landfester K, Bechthold N, Tiarks F, et al. Formulation and stability mechanisms of polymerizable miniemulsions[J]. Macromolecules, 1999, 32: 5222-5228.

[21] Schork F J. Monomer equilibrium and transport in emulsion and miniemulsion polymerization[J]. Biomacromolecules, 2024, 25: 3249-3260.

[22] Capek I, Juraničová V. On the free-radical microemulsion polymerization of alkyl methacrylates[J]. European Polymer Journal, 1998, 34: 783-788.

[23] Capek I, Juraničová V, Bartoň J, et al. Microemulsion radical polymerization of alkyl acrylates[J]. Polymer International, 1997, 43: 1-7.

[24] Vašková V, Hloušková Z, Juraničová V, et al. Locus of interaction of dibenzoyl peroxide with radical inhibitors in inverse microemulsions[J]. Die Makromolekulare Chemie, 1992,193: 1445-1449.

[25] Vašková V, Juraničová V, Bartoň J. Polymerization in inverse microemulsions, 1. Homopolymerizations of water-

and oil-soluble monomers in inverse microemulsions[J]. Die Makromolekulare Chemie, 1990, 191: 717-723.

[26] Vašková V, Hloušková Z, Bartoň J, et al. Polymerization in inverse microemulsions, 4 locus of initiation by ammonium peroxodisulfate and 2, 2'-azoisobutyronitrile[J]. Die Makromolekulare Chemie, 1992, 193: 627-637.

[27] Vanderhoff J W, DiStefano F V, El-Aasser M S, et al. Inverse emulsion polymerization of acrylamide: polymerization kinetics and process development[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 1984, 5: 323-363.

[28] Graillat C, Pichot C, Guyot A, et al. Inverse emulsion polymerization of acrylamide. I. Contribution to the study of some mechanistic aspects[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1986, 24: 427-449.

[29] Bartoň J. Partitioned polymerization, 6. Inverse microemulsion polymerization of acrylamide initiated by ammonium peroxodisulfate, 2,2'-azoisobutyronitrile and dibenzoyl peroxide in the presence and/or absence of Fremy's salt[J]. Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, 1991, 12: 675-679.

[30] 赵勇,何炳林,哈润华. 反相微乳液中疏水缔合型聚丙烯酰胺的合成及其性能研究[J]. 高分子学报, 2000(5): 550-553.

Zhao Y, He B L, Ha R H. Study on synthesis and properties of hydrophobically associating polyacrylamide in inverse microemulsion[J]. Acta Polymerica Sinica, 2000(5): 550-553.

[31] Kuehn I, Tauer K. Nucleation in emulsion polymerization: a new experimental study. 1. Surfactant-free emulsion polymerization of styrene[J]. Macromolecules, 1995, 28: 8122-8128.

[32] Zhang Y, Zhang Z, Tian Y, et al. Continuous two-step synthesis of PS@HMEM core–shell nanoparticles via emulsion polymerization in microreactors[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62: 21078-21086.

[33] Puig J E, Rabelero M. Semicontinuous microemulsion polymerization[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2016, 25: 83-88.

[34] Sharifi-Sanjani N, Soltan-Dehghan M, Naderi N, et al. Emulsifier-free emulsion polymerization of styrene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 94: 1898-1904.

[35] Hermanson K D, Kaler E W. Kinetics and mechanism of the multiple addition microemulsion polymerization of hexyl methacrylate[J]. Macromolecules, 2003, 36: 1836-1842.

[36] Co C C, de Vries R, Kaler E W. Microemulsion polymerization. 1. Small-angle neutron scattering study of monomer partitioning[J]. Macromolecules, 2001, 34: 3224-3232.

[37] Ochoa J R, Sanz F J E, Sasia P M, et al. Synthesis of cationic flocculants by the inverse microemulsion copolymerization of acrylamide with 60% 2-acryloxyethyltrimethyl ammonium chloride in the monomer feed. II. Influence of the formulation composition, hydrophilic-lipophilic balance, starting polymerization temperature, and reaction time[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 103: 186-197.

[38] Ochoa-Gómez J R, Escudero-Sanz F J, Sasia P M, et al. Semicontinuous copolymerization of 80/20% [2-(acryloyloxy)ethyl]trimethyl ammonium chloride/acrylamide in an inverse microemulsion at high comonomer concentrations[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114: 2673-2684.

[39] Li G, Zhang G, Wang L, et al. Cationic microgel emulsion with a high solid content by a multistep addition method

in inverse microemulsion polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131: 40555.

[40] Rabelero M, Zacarias M, Mendizabal E, et al. High-content polystyrene latex by microemulsion polymerization[J]. Polymer Bulletin, 1997, 38: 695-700.

[41] Sosa N, Peralta R D, López R G, et al. A comparison of the characteristics of poly(vinyl acetate) latex with high solid content made by emulsion and semi-continuous microemulsion polymerization[J]. Polymer, 2001, 42: 6923-6928.

[42] Rentería M, Muñoz M, Ochoa J R, et al. Acrylamide inverse microemulsion polymerization in a paraffinic solvent: Rolling-M-245[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2005, 43: 2495-2503.

[43] Li Y, Zhang S, Wang S, et al. Structure, surface tension, and rheological behaviors of hydrophobically associative polyacrylamides by self-emulsified microemulsion polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137: 49234.

[44] Dai B, Xu P, Xu M, et al. Synthesis and plugging effect of inverse emulsion polymerization microspheres (OPME) for oil-based drilling fluids[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2023, 16: 104577.

[45] Zhou S, Li Z, Gao K, et al. Preparation and performance of graphene oxide-polyacrylamide based nanoscale microsphere emulsion for profile control[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 671: 131508.

[46] Chuang Y, Deka J R, Hsieh W, et al. Synthesis and characterization of PNM@IAM core-shell microgels through inverse emulsion polymerization and its application for heavy metal ions capture[J]. Journal of Macromolecular Science, Part A, 2023, 60: 427-441.

[47] Cheng Z, Dong Z, Su M, et al. Synthesis of cationic polyacrylamide via inverse emulsion polymerization method for the application in water treatment[J]. Journal of Macromolecular Science, Part A, 2019, 56: 76-85.

[48] Dung C T, Quynh L M, Linh N P, et al. Synthesis of ZnS:Mn–Fe_3O_4 bifunctional nanoparticles by inverse microemulsion method[J]. Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 2016, 1: 200-203.

[49] Ma Y, Li K, Xu C, et al. Synthesis of Pd–CoxOy hybrid nanostructure-encapsulated hollow silica nanospheres through reverse microemulsion systems and their application as efficient hydrodechlorination catalysts[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14: 48986-48994.

Reversed-Phase Microemulsion Polymerization: Process, Mechanism Analysis and Application Progress

Yan Gao, Jiahui Zhang, Qi Wang, Chengcheng Xu, Xin Yan, Peng Li

(College of Chemistry and Chemical Engineering, State Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

ABSTRACT: Reverse micellar emulsion polymerization is a technology that conducts polymerization reactions based on thermodynamically stable microemulsion systems, featuring small particle sizes and stable states. This article reviewed the development history, polymerization process, polymerization

reaction kinetics and mechanism, process optimization, and its application in the preparation of functional materials of reverse micellar emulsion polymerization. It focused on analyzing the characteristics of the polymerization process, the controversy of nucleation mechanisms, and the complexity of monomer transport. In response to the two major bottlenecks in industrial applications, namely reducing the amount of surfactants in the polymerization process and developing continuous production processes, it summarized optimization strategies such as the multiple addition method and polymerization without small molecule emulsifiers. The aim is to provide theoretical basis and practical guidance for the industrial development of this technology.

Keywords: inverse micellar emulsion polymerization; polymerization kinetics; nucleation mechanism