



专·论·与·综·述

反相乳液聚合研究进展

李建宗 程时远 黄 鹤

(湖北大学化学系, 武汉, 430062)

摘要 本文综述了国外反相乳液聚合的理论和应用研究概况, 并对其发展进行了展望。

关键词 乳液聚合, 反相乳液聚合, 油包水(W/O)

1 前言

乳液聚合(emulsion polymerization)技术萌生于本世纪早期, 30年代见于工业生产。目前, 乳液聚合已成为高分子科学和技术的重要领域, 是生产高聚物的重要方法之一。许多高分子材料, 如合成塑料、合成纤维、合成橡胶、粘合剂、涂料、絮凝剂、涂饰剂、医用高分子材料以及其它许多特殊用途的合成材料等等, 都是采用乳液聚合法生产。40年代中乳液聚合的研究曾有过引人注目的发展, 迄今仍在不断发展深化, 每年都有大量的专利、论文发表。新品种、新方法也不断出现, 如微乳液聚合^[1](mini-emulsion polymerization)、无皂乳液聚合^[2](soap-free emulsion polymerization)、辐射乳液聚合、定向乳液聚合以及反相乳液聚合等等。其中, 反相乳液聚合是于60年代初期发展起来的一种新型乳液聚合技术, 80年代取得了较大进展。它是将水溶性单体(常溶于水), 借助油包水(W/O)型乳化剂分散于非极性液体中, 形成W/O型乳液而进行的聚合。这种聚合可采用油溶性或水溶性的引发剂, 若是前者, 则体系与常规乳液聚合适成镜式对照, 故称之为反相乳液聚合^[3]。

反相乳液聚合(inverse emulsion polymerization)对水溶性单体提供了一个可与传统的乳

液聚合一样、具有高聚合速率和高产物分子量的聚合方法, 还能使水溶性单体有效地聚合成粉状或乳状产物, 条件温和, 避免了副反应, 并有助于应用。目前, 其产品正在一些部门发挥着重要作用, 如造纸工业、增稠剂、水处理、高吸水性树脂、采油等。

本文综述了国外有关反相乳液聚合的研究概况, 并对这一领域的发展进行了展望。

2 反相乳液聚合的基础研究

自从1962年J. W. Vanderhoff等首次报道反相乳液聚合的基础性工作^[4]以来, 国外对这一领域的研究日见活跃。除大量的应用研究外, 基础理论的研究也给予了高度重视。下页表中列出了国外有关反相乳液聚合基础性研究的体系、主要原料、研究手段和考察内容等。



李建宗 教授, 硕士研究生导师。生于1933年, 1956年毕业于华中师范学院化学系。先后到武汉大学、中山大学进修, 以及到美国Akron大学访问。主要从事乳液聚合及胶粘剂理论和应用研究。在国内外杂志(或会议)上共发表论文60余篇, 获多项湖北省科技成果奖。

现任湖北大学新材料研究所副所长、中国轻纺专业委员会理事长、武汉粘接学会理事长、中国胶粘剂工业协会顾问、《中国粘合剂》等4种杂志编委。

国外反相乳液聚合基础研究概况一览表

体 系	其它主要原料	研究手段	主 要 内 容 及 结 论	文 献
对苯乙烯磺酸钠	邻二甲苯 Span 60 Bz ₂ O ₂ K ₂ S ₂ O ₈	膨胀计 粘度计 电子显微镜	考察了单体的聚合动力学及机理。表明无论是胶束还是单体液滴都是粒子成核位置。Smith-Ewart 情形 1, 2 分别适用于 Bz ₂ O ₂ 、K ₂ S ₂ O ₈ 引发的聚合。后者当温度较高时稍有偏离	4
AM(丙烯酸酯)	甲苯 Sentamid 与 K ₂ S ₂ O ₈	动力学 分子量 活化能	聚合速率 v 随 AM、引发剂和甲苯浓度的升高而增大; 而增大乳化剂浓度, 起始 v 增大, 后来对 v 无影响, 最终聚合物分子量随 AM 浓度升高而增大, 但随引发剂、乳化剂和甲苯浓度升高而降低。测定了反应活化能	5
AM-AN(丙烯腈)		动力学 特性粘度 粒度分布	半分批法聚合。对共聚物分子量与特性粘度进行了关联, 导出了 Mark-Houwink 关系; 测定了反应温度、引发剂、还原剂以及乳化剂浓度对分子量的影响。所得结果偏离 Smith-Ewart 传统乳液聚合模型, 加上粒子大小的宽分布, 说明由于单体在水及溶剂中不同的溶解性, 使乳液与溶液聚合机理共存	6
AM	Span 80 叔丁基过氧化氢 NaHSO ₃	数均分子量 重均分子量 物理模型	种子半分批法聚合; 测定了聚合物的数均、重均分子量; 讨论了其聚合的物理模型	7
N-乙基吡咯- 烷酮		特性粘度 分子量	通过改变反应温度、时间、引发剂、乳化剂以及还原剂来使分子量达到最大; 用特性粘度及 Mark-Houwink 方程检测了两个氧化还原体系所得的聚合物分子量。结果是 NaHSO ₃ ·CH ₂ O 体系的较高; 反应不遵循传统的乳液聚合机理	8
AM-丙烯酸钠	异链烷烃 甘油单酯、二酯 Tween 85 引发剂 ⁽¹⁾	分子量 聚合速率 RSV	聚合前在水相中加 NaCl、NaBr、LiCl、LiBr 等盐以提高聚合物分子量、聚合速率和单体转化率。其中 KCl 和 Na ₂ SO ₄ 对特性比浓粘度 RSV 及转化率无明显影响	9
AM	甲苯	分子量 活化能	在 NaOH 存在下制备部分水解的 PAM。聚合及水解速率随 AM、NaOH 浓度的升高而加快, 聚合物分子量随 NaOH 浓度升高而降低, 其水解为 2 级反应	10
AM	邻二甲苯 Tetronic 1102 ⁽²⁾ 偶氮、过硫酸盐引发剂	活化能 粒子形态	聚合动力学并不受乳化剂粒子的多室结构的影响; 无论是偶氮还是过硫酸盐引发剂, 聚合均发生在单体液滴中, 前者也在吸附乳化剂层引发	11
AM	邻二甲苯 Tetronic 1102 Bz ₂ O ₂	动力学	该反相乳液聚合并不能划分为乳液、沉淀还是溶液聚合, 而是表现为各种聚合方法的特征。聚合速率与 $[E]^{1.0} \cdot [I]^{2.0}$ 成正比。每个粒子的聚合速率随粒子体积的 0.8 次方增大; 整个过程存在很强的抗加速作用; 聚合是由溶解于 AM 水溶液和乳化剂相的 Bz ₂ O ₂ 引发的; 粒子成核位置在 AM 水乳液中; PAM 胶乳是由 100~200nm 的水滴(内含 10~20nm 的油滴)分散于油相中形成的	12

续表

体 系	其它主要原料	研究手段	主 要 内 容 及 结 论	文 献
AM-丙烯酸钠	甲苯 $K_2S_2O_8$	聚合(碱解) 速率测定, 活化能	在皂化剂($NaOH$ 、 Na_2CO_3)存在下进行共聚。聚合及碱水解速率随皂化剂、AM、引发剂浓度和温度的升高而增大;聚合物分子量随皂化剂浓度的升高而减小;其碱解为2级反应;分别测定了 $NaOH$ 及 Na_2CO_3 存在下的表观活化能	13
AM	邻二甲苯 Tetronic 1102	液晶转变 张力计	形成了W/乳化剂/O型网状乳液而不是预期的O/W/O型乳液;在25~62℃AM发生液晶转变,在聚氧乙烯颜料熔点以上,该液晶系消失;研究了温度对乳液中水的界面张力的影响	14
AM	甲苯 乳化剂 ^① AIBN(偶氮二异丁腈) Vazo67 ^② Vazo52 ^③	UV, 准弹性 光散射, 透射电镜, 自动毛细 管粘度计	考察了偶氮引发剂在两相中的分配及其性质和浓度对聚合动力学的影响;探讨了乳化剂系统的性质和数量、搅拌速度、油溶性阻聚剂等对动力学及粒子大小的影响;粒子大小结果表明:存在两种聚居数的粒子,一种很小,另一种较大;聚合的引发大多是由于在油相或界面层中产生的自由基或低聚物自由基被单体捕获所致	15
AM-MAA (甲基丙烯酸酯)	甲苯 乳化剂 ^④ AIBN	气相色谱, 超速离心, H^1 NMR, 电导滴定, 自动毛细管 粘度计, 准弹性 光散射	聚合速率 v 碱性条件大于酸性条件;酸碱条件下 γ_{AM} 分子相同,而 γ_{MAA} 相差很大;起始和最终的乳液显示了同样宽的粒子分布;碱性条件下离子共聚单体的浓度对胶乳的粒子大小影响较小;酸性条件下胶乳稳定性很差;AIBN在有机相中分解是主要的引发剂来源;证实了聚合主要发生在水相单体液滴中	16
二烯基二甲基 氯化铵		TGA(热解重量分析法) DTA (差热分析法)	研究了转化率对聚合物分子量的影响;在考虑凝胶效应以及单体和聚合物链转移反应的条件下,提出了由分子量来计算转化率的模型;探讨了四甲基氯化铵浓度对固体聚合物粒子电导的影响;TGA显示了相对失重,DTA给出了玻璃化温度	17
AM	甲苯 Span20		聚合以反相乳液或反相悬浮的方式进行,聚合特征与相率及温度有关。反相悬浮聚合时伴随着反应混合物粘度的明显增大,收率约30%时发生相转变;在反相乳液聚合中形成的凝胶发生裂构而悬浮在有机溶剂中	18
AM	甲苯 Span20 $K_2S_2O_8$		在 $NaOH$ 存在下制备低分子量PAM。提高 $NaOH$ 浓度,则起始聚合速率加快,转化率升高,但聚合物分子量降低;随着反应进行,乳液从正相变为反相,提高 $NaOH$ 浓度则此转变时间缩短;聚合物水解随 $NaOH$ 浓度和温度的升高而增大	19

续表

体 系	其它主要原料	研究手段	主 要 内 容 及 结 论	文 献
AM	异构石蜡 Span80 Span60 AIBN ADVN ⁷⁾	膨胀计, 粘度计, 扫描电镜, 动态光散 射光度计	提出了聚合的详细机理及动力学模型,可很好地预测转化率、分子量及粒子特征	20

① 4,4'-偶氮 (=4-氰基戊酸);

② 聚氧乙烯-聚氧内烯四取代亚乙基三胺;

③ Montane 83(山梨糖醇酐倍半油酸酯,HLB=4.0)、Montanox 85(聚氧乙烯山梨糖醇酐三油酸酯)或 C₁₈端硫基丙烯酸酰胺低聚物;

④ 2,2'-偶氮 (=2-甲基丁腈);

⑤ 2,2'-偶氮 (2,4-二甲基戊腈);

⑥ Montane 83 和 C₁₈端硫基丙烯酸酰胺低聚物;

⑦ 偶氮-二甲基戊腈。

除表中所列之外,还有关于 AM^[21,22]、AM-AA(丙烯酸)^[23]、N-乙烯吡咯烷酮-AM^[24]纯粹制备的报道。文献[25]中还介绍了在 tabular 反应器中进行的 AM 的反相乳液聚合。反相乳液聚合的工程研究也已涉及^[26]。

从表中可以看出,国外对反相乳液聚合的研究具有如下特点。

(1)从聚合体系看,一种单体的均聚占绝大多数,且多采用丙烯酸酰胺。二元共聚的研究较少,而三元共聚则未见报道。这可能受基础研究这一内容的局限,因为共聚单体越多,则体系越复杂,难以进行竞聚率、微观结构的测定及反应机理的探讨。

(2)采用的溶剂为非极性或极性小的有机溶剂,最常用的有甲苯、邻二甲苯,其它如环己烷、异构石蜡、异链烷烃、煤油等也常被用到。

(3)从使用的乳化剂及引发剂看,山梨糖醇酐或聚氧乙烯山梨糖醇酐多用作乳化剂,这是因为它们属非离子型,与有机介质很匹配,有利于乳液的稳定。特别是山梨糖醇酐的油酸酯等还有利于制超高分子量的聚合物^[20]。实验结果还表明,几种乳化剂的共用^[24,27~30],或采用共聚乳化剂^[31],对反相乳液的稳定性起着很重要的作用。

用到的引发剂包括水溶性和油溶性两类。水溶性引发剂多用过硫酸盐(主要是 K₂S₂O₈);而油溶性引发剂则有过氧化物(多为 Bz₂O₂、叔丁基过氧化物)和偶氮类(多见 AIBN),其它种类的引发剂如氧化还原引发剂^[8,32],用的很少。也有不用引发剂而采用辐射引发的反相乳液聚合的报道^[32]。

(4)从考察内容看,一般都是研究单体、乳化剂、引发剂的浓度及性质、反应温度等对聚合反应(如动力学、速率等)的影响,以及探讨引发、聚合机理等。对介质的作用,除皂化剂研究的较多^[11,14,16,19,34]外,其它如在酸^[16]、盐^[10]存在下的研究较少。而对产物宏观物理性质及与应用有关的性能研究更少注意。

3 反相乳液聚合的应用研究

反相乳液聚合这一特定的聚合方式决定了其产品的应用领域,目前主要在以下几个方面。

3.1 造纸工业

目前,反相乳液聚合产品在造纸工业中主要用作铜网部纸张添加剂,以提高纸的干强度或染料保留值。Lai、Ta Wang 等^[35~37]开展了这方面的工作。他们将 N-乙烯甲酰胺的反相乳液聚合产物,用 NaOH 溶液水解后,再用浓盐酸

酸化。所得聚乙烯胺·盐酸(分子量 $\geq 10^6$)加入纸张中后,其英斯特朗(Instron)张力达 9.99×10^{-2} MPa,纸张破裂强度为 2.1×10^{-2} MPa,横向扯裂为 61.3×10^{-2} MPa。而含有聚乙烯醇(分子量 6.0×10^5)的纸张,上述参数分别为 8.6×10^{-2} 、 1.3×10^{-2} 和 5.5×10^{-2} ,同时聚乙烯胺还可提高 TiO_2 的保留值。

文献[39]中的聚丙烯酰胺絮凝剂,也可作造纸工业用助留剂。

3.2 水处理

丙烯酰胺均聚物或其它单体的共聚物常用于水处理,且大多作絮凝剂用。

如 Kojima、Kazutaka^[38]用 Bz_2O_2 引发 AM 反相乳液聚合,得到的产品(含水 80%)用作絮凝剂,可很容易地通过喷雾方式进行。反应过程中沉积的聚合物非常少。

Ringer、Engen 等也对 AM 的反相乳液聚合进行了研究^[39]。他们除采用 AIBN 作引发剂外,还利用 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 作促进剂,最后得到了稳定的 PAM 精细分散体,作絮凝剂用。若无 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,则聚合反应很快,并大量放热,使产品报废。

丙烯酰胺的共聚物絮凝剂研究较多的是 AM-AA^[40~42]。由于丙烯酸(AA)的引入,使该类共聚物絮凝剂又兼具增稠性能。

文前提到过的聚乙烯胺·盐酸亦可用于水处理。

另外,Yang、Henry 等通过反相乳液聚合过程制得含疏水胶体聚合物,用于水中污染物(特别是油)的清除^[43]。他们采用水溶而油不溶的共溶剂(如甲醇、丙醇)和一热处理技术,来将水不溶性单体溶于水溶性单体中,并加入新型共乳化剂使之稳定。所得产物为 AM-3(甲基丙烯酰胺基)丙基氯化铵-辛基丙烯酰胺共聚物。

3.3 增稠剂

增稠剂也是反相乳液聚合应用得较多的领域。现在,反相乳液聚合法生产的增稠剂已广泛用于印染工业,其产品性能很好。国外 80 年代的优秀产品、英国 Allied Colloid 公司的 Alco-

print PTF 便是采用该法生产。详细情况将另文报道。

3.4 吸水聚合物

Nagasuna、Kinya 等^[44]用 0.005~20 mol% 的可聚合单体(AA、丙烯酸钠、亚甲基双丙烯酰胺),浸渍水溶性载体聚合物粒子(仍由上述单体制得),得到的聚合物吸水剂 1g 能吸收 20ml 合成尿,所需时间为 33 秒钟。若只有载体聚合物时,吸收时间则为 2 分 40 秒钟。该吸水剂广泛用于一次性尿布和卫生餐巾中。

Hirokawa、Shinya 等^[45]也由水溶性乙烯基单体丙烯酸,在稳定剂、分散剂存在下,经反相乳液或悬浮聚合,得到一吸水聚合物粒子。18g 该粒子吸水 21 倍(20 g/cm^2)而不凝聚。如果没有稳定剂存在,则 3g 该物质吸水 10 倍便生成凝胶。

3.5 采油

英国 Allied Colloid 公司采用反相乳液聚合法,将水溶性单体(AM、AA 或 2-丙烯酰胺基甲基丙磺酸)接枝到含有羟基的水溶性底物(羧甲基纤维素、葡聚糖或淀粉)上,得到的接枝共聚物可用于采油^[46]。

文献[36]中的 N-乙烯甲酰胺均聚物及文献[42]中的 AM-AA 的交联共聚物也可用来采油。

有关反相乳液聚合的其它应用领域还很多,如蛋白酶的固定^[47]、不燃模塑产品^[48]、亲水聚合物分散剂^[49]等都有报道。文中的聚乙烯胺·盐酸除在上述纸张添加剂、水处理、石油回收中的应用外,还可用于钻孔水泥、钻井泥化合物、酸性压裂流体及完井流体(completion fluids)中。

4 反相乳液聚合的研究展望

从上面的介绍中我们可以看出,国外在反相乳液聚合的基础理论和实践应用上都做了大量的工作。尽管如此,仍然还有许多方面须进一步探索。在基础理论方面,今后的工作可望在以下几方面进一步展开。

(1)拓宽反相乳液的聚合体系,开展三元共聚合研究等;

(2)丙烯酰胺等非离子单体与阳离子单体的二元共聚还很少有人研究,因而大有研究价值;

(3)加强对聚合产物宏观性质的研究,以便为应用研究打下基础;

(4)介质(如溶剂、酸、盐等)对聚合反应各方面的影响不可忽略;

(5)由于反相乳液固有的不稳定性,人们正对一种新的方法——反相微乳液聚合,倾注极大的热情,也已取得了相当的成就。在今后的研究中,它仍然会占据相当的比重。

在应用研究方面,除改进现有产品的性能外,“一剂多能”产品的研制很有吸引力。如文中的聚乙烯胺·盐酸就具有可作絮凝剂、纸张添加剂以及用于钻井泥化合物、钻孔水泥、酸性压裂流体、采油和完井流体中等多种用途。丙烯酰胺与丙烯酸类的共聚物也同时具有增稠、絮凝及回收石油的功用。若再引入某些功能性单体,则产物的性能更多样化,适用面也更广,从而为生产和应用带来巨大的便利。另外,扩大产品应用领域,如在减摩剂^[50]等方面还可进一步展开。

5 结 束 语

反相乳液聚合技术自产生以来,已经有 30 年的历史了。由于其产品的特异性能,近年来受到了人们的很大关注。国内有关这一领域的研究及生产尚不够深入和广泛。基础研究仅见到天津大学胡金生等对丙烯酰胺反相乳液聚合动力学及机理的研究^[51],以及北京化纤工学院徐克强等^[12]简要地讨论了影响 AA-AM 反相乳液稳定性的各种因素。而应用研究虽涉及到合成增稠剂^[53,54]、高吸水性聚合物^[55]及油田堵水剂和絮凝剂^[56],但数量很少。由此可见,加强反相乳液聚合的研究,无论在理论上还是实践上都具有重大的意义。

6 参 考 文 献

- 1 张洪涛. 高分子通报. 1991, 1: 35~40
- 2 程时远等. 高分子通报. 1991, 3: 129~137
- 3 胡金生等. 乳液聚合. 化学工业出版社, 1987 年, P362
- 4 J W Vanderhoff, et al. Adv. Chem. Ser., 1962, 34: 32
- 5 Kurenkov V F, et al. Vysokomol. Soedin. Ser. B 1978, 20 (9): 647~650
- 6 Kim K V, et al. Pollimo. 1982, 6(3): 197~204
- 7 Kim K V, et al. Pollimo. 1982, 6(3): 188~196
- 8 Kim K V, et al. Pollimo. 1982, 6(5): 305~312
- 9 Zecher, David Craig, Brit. UK. Pat. Appl. GB 2093464. 1982
- 10 Kurenkov V F, et al. Vysokomol. Soedin. Ser., 1984, A26 (3): 535~540
- 11 Visioli D L, et al. Polym. Matter Sci. Eng., 1984, 51: 258~262
- 12 Vanderhoff J W, et al. J. Dispersion Sci. Technol., 1984, 5 (3~4): 323~363
- 13 Kurenkov V F, et al. Eur. Polym. J., 1984, 20(4): 357~360
- 14 Vanderhoff J W, et al. Polym. Matter Sci. Eng., 1986, 54: 375~380
- 15 C Graillat, et al. J. Polym. Sci. Polym. Chem., 1986, 24: 427
- 16 Glukhikh U, et al. J. Polym. Sci. Polym. Chem., 1987, 25 (4): 1127~1161
- 17 Huang P C. Reichert K H. Angew. Makromol. Chem., 1989, 165: 1~7
- 18 Stupen Kova L L, et al. Plasts Massy, 1989, 8: 20~22
- 19 Kurenkov V F, et al. Zh. Prikl. Khim., 1989, 62(10): 2303~2306
- 20 Hunkeler D, et al. Polymer, 1989, 30(1): 127~142
- 21 Mitsubishi Chemical Industries Co. Ltd Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp. 8153111, 1981
- 22 Ricoh Co Ltd. Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp. 59142204, 1984
- 23 Domino, William G. U. S. US 4435528, 1984
- 24 Clark, Earl, Jr. U. S. US 4906701, 1990
- 25 Chem. Abstr. 1991, V114, 7659a
- 26 Hopkins, Thomas. Robert Brit. UK. Pat. Appl. GB 2102817, 1983
- 27 Schenck, Hans Uwe, et al. Ger. Offen. 2557324, 1977
- 28 Arnold, Kurt, Nestmann, Claus Ger. (East) 105854, 1977

(下转第 104 页)

- 76 何炳林,赵晓斌. 中国科学 B 辑. 送审中
 77 何炳林,赵晓斌. 中国化学会 1992 年全国高分子学术论
 文报告会(预印集). 长春,1992,8
 78 何炳林,赵晓斌. 中国化学会第七届反应性高分子学术讨
 论会(预印集). 杭州,1992,5
 79 赵晓斌,何炳林. 南开大学学报(自然科学版). 送审中
 80 何炳林,赵晓斌. 高等学校化学学报. 1992,待发表
 81 何炳林,赵晓斌. 高等学校化学学报. 送审中
 82 Wulff G. in "Polymeric Reagents and Catalysts", Warren
 T F. eds, ACS Symposium Series 308, 1985, 186
 83 Andreas L, et al. Reactive Polymers, 1987,6:285
 84 Kaplan L, et al. J. Am. Chem. Soc, 1974, 96: 7100
 85 Cram D J, et al. J. Am. Chem. Soc, 1986, 108: 839

Development in Functional Polymers with Inclusion Recognition Properties

Zhao Xiaobin, He Binglin

(Institute of Polymer Chemistry, Key Laboratory of Functional Polymer Materials for Adsorption and Separation, Nankai University, 300071, Tianjin)

Summary This is a review on polymers with inclusion recognition properties to mimic those of biological receptors or natural enzymes. The structures, properties, and developments of such polymers are summarized.

Key words Inclusion, Enzyme model, Host - Guest chemistry, Polymers with inclusion recognition properties

(上接第 76 页)

- 29 Becker, Larry W, Shultes, Benjamin. Eur. Pat. Appl. Ep 140223, 1985
 30 Ibid. 140225, 1985
 31 Schnee, Reiner, et al. U. S. US 4640954, 1988
 32 Chem. Abstr. 1991, V114, 43633y
 33 Clark, Earl, Jr. U. S. US 4764574, 1988
 34 Chem. Abstr. 1988, V111, 195463u
 35 Lai, Ta Wang, Vijayendran, Bheema Rao. Eur. Pat. Appl. Ep 264449, 1988
 36 Ibid. 262577, 1988
 37 Ibid. 331047, 1988
 38 Kojima, Kazutaka. Japan Kokai 7715488, 1977
 39 Ringer, Eugen, et al. Ger. Offen 2811422, 1979
 40 Ruffner, Charles G. U. SUS 4745154, 1988
 41 Chu, Nan Shieh, et al. Eur. Pat. Appl. Ep 74662, 1983
 42 Domina, William Glenn. Eur. Pat. Appl. Ep 153506, 1985
 43 Yang, Henry W, Pacansky, Thomas J. U. S. US 4918123, 1990
 44 Nagasuna, Kinga, et al. Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp01, 126314, 1989
 45 Hirokawa, Shinya, et al. Jpn. Kokai Tokkyo Jp02, 117903, 1990
 46 Zhang, Lian sheng. Eur. Pat. Appl. Ep 356341, 1990
 47 Brown, Eric, et al. Makromol. Chem. 1978, 179(12):2887 ~ 2894
 48 Negishi, sutemi, et al. Japan. 7404557, 1974
 49 Nagasuna, Kinya, et al. Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp02, 115201, 1990
 50 A F Nikolaev, G I Ohrimenko, Vodorastvorimye Polymery, Khimiya, Lening rad, 1979
 51 胡金生等. 高分子材料科学与工程. 1985, 1:34~43
 52 徐克强, 田慕川. 北京化纤工学院学报. 1985, 2:45~51
 53 张保华等. 安徽化工. 1989, 4:41~45
 54 张志成等. 发明专利申请公开说明书. CN1039035, 1990
 55 于素竹, 曹爱丽等. 天津化工. 1990, 3:23~25, 47
 56 刘庆普, 哈润华, 胡金生. 天津化工. 1990, 3:10~15

Advancement in the Study of Inverse - Emulsion Polymerization

Li Jianzong, Cheng Shiyuan, Huang He

(Chemistry Department of Hubei University, Wuhan, 430062)

Summary A review on the theoretical and applied study of inverse - emulsion polymerization is given, and some developments are predicted.

Key words emulsion polymerization, inverse - emulsion polymerization, water - in - oil (W/O)