

文章编号: 1003-9015(2013)03-0506-07

自交联型可再分散苯丙乳胶粉的制备及水分散性与耐水性的协同优化研究

朱祖威¹, 周利庄², 司徒粤¹, 黄洪¹, 蓝仁华¹, 陈焕钦¹

(1. 华南理工大学 化学与化工学院, 广东 广州 510640;

2. 株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南 株洲 412007)

摘 要: 软核硬壳结构苯丙乳液壳层引入自交联单体 N-羟甲基丙烯酰胺(NMA), 经喷雾干燥获得水分散性和涂膜耐水性俱佳的自交联型可再分散乳胶粉。采用 FT-IR 光谱、透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)、马尔文激光粒度分析、原子力显微镜(AFM)等手段对原乳液、乳胶粉、再分散乳液进行表征, 研究了乳液中和、干燥和再分散过程, 分析了乳胶粉能兼顾再分散性和聚合物涂膜耐水性的机理。研究表明, 自交联型苯丙乳液具有规整的软核硬壳结构, 乳胶粉的粒径在 2~20 μm , 遇水可迅速分散得到平均粒径 182 nm 的再分散乳液。乳液壳层添加 NMA 能削弱乳胶粒表面的疏水缔合作用, 形成更厚的“绒毛结构”和水化层, 因而抑制干燥时的乳胶粒凝聚融合, 阻止乳胶粒之间的交联反应, 优化了乳胶粉的亲水分散性。自交联作用使可再分散乳胶粉所成聚合物膜的吸水性降低 40% 以上, 因此, 采用 NMA 交联改性同时优化了苯丙乳胶粉的水分散性与耐水性。

关键词: 自交联; 可再分散乳胶粉; 耐水性; 苯丙乳液

中图分类号: TQ331.4

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1003-9015.2013.03.023

Preparation, Water-Redispersibility and Water Resistance of Self-Crosslinking Redispersible Styrene-Acrylate Copolymer Powder

ZHU Zu-wei¹, ZHOU Li-zhuang², SITU Yue¹, HUANG Hong¹, LAN Ren-hua¹, CHEN Huan-qin¹
(1. School of Chemistry & Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd, Zhuzhou 412007, China)

Abstract: Self-crosslinking redispersible styrene-acrylate copolymer powder with both excellent water-dispersibility and good water-resistance was prepared via spray drying by adding self-crosslinking monomer, N-Methylolacrylamide (NMA), to the shell of the latex particles. FT-IR, TEM, SEM, Malvern particle size analysis and AFM were adopted to characterize the original emulsion, polymer powder or redispersion emulsion. The neutralization, spray drying and redispersion process of the emulsion were studied respectively and the mechanism of the emulsion having both the properties of water-redispersibility and water resistance was investigated. The self-crosslinking styrene-acrylate emulsion possesses uniform nano-scale soft core/ hard shell structure. The particle sizes of redispersible polymer powders are in the range of 2~20 μm , whereas the average latex particle size of dispersion emulsion is 182 nm, which indicates that the polymer powder possesses excellent water-redispersibility. Thicker “hairy structure” and hydrated shell are formed in the neutralization process because the hydrophobic interaction is weakened by adding NMA monomer into the shell of styrene-acrylate latex particles. During the transient drying process, fusion and crosslinking between different latex particles are impeded because of longer physical distance, and therefore better redispersibility is obtained. The water absorption of polymer film made from self-crosslinking redispersible polymer powder is lower than that of unmodified polymer powder by 40%. Hence both water-redispersibility and water resistance of styrene-acrylate copolymer powder can be improved by the self-crosslinking modification of NMA.

Key words: self-crosslinking; redispersible polymer powder; water resistance; styrene-acrylate emulsion

收稿日期: 2012-06-19; 修订日期: 2012-10-24。

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(51103045); 科技型中小企业技术创新基金(08C26214402212)。

作者简介: 朱祖威(1989-), 男, 广东茂名市人, 华南理工大学硕士生。通讯联系人: 司徒粤, E-mail: situyue@scut.edu.cn

1 前 言

可再分散乳胶粉是由聚合物乳液经喷雾干燥获得的功能性粉体,加水后可重新分散生成与原乳液结构类似的分散乳液^[1],广泛应用于干粉建筑涂料、墙体保温及饰面系统、结构和非结构建筑黏合剂等领域^[2-4]。与传统乳液相比,可再分散乳胶粉具有配比准确、施工方便、包装简单、易于运输、贮存稳定等优点,因而具有广阔的发展前景^[5]。

优异的水分散性是可再分散乳胶粉的关键性能,作用机理源于乳胶粉表面水化作用和电荷排斥作用,与原乳液的乳胶粒结构、表面基团亲水性、表面电荷分布等因素密切相关^[6,7]。原乳液乳胶粒通常为软核硬壳结构,在壳层中添加丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸(MAA)等亲水单体以强化其亲水分散性,但这种亲水性聚合物的耐水性相应较差,平衡粉体亲水分散性与涂膜耐水性这对矛盾是优化其性能的关键问题。

自交联型乳液在室温成膜过程中可反应构成交联体系,从而提高涂膜的交联密度与耐水性,但将自交联单体用于可再分散乳胶粉要以交联作用不破坏乳胶粉水分散性为前提。与纯丙乳液相比,苯丙乳液(PSAE)乳胶粒的疏水缔合作用更强,表面电荷密度低,水化层薄,在干燥过程中乳胶粒容易发生融合而破坏其水分散性^[8],因此,苯丙乳胶粉(PSAE-powder)的水分散性并不理想;引入自交联对苯丙乳胶粒融合以及乳胶粉的水分散性有何影响,是否会因化学交联键而使胶粉完全团聚,尚未见相关的研究报道。N-羟甲基丙烯酰胺(NMA)是苯丙乳液常用自交联单体,本研究将 NMA 加入乳胶粒壳层合成出自交联核壳结构苯丙乳液(CPSAE),通过喷雾干燥制成水分散性及其再分散乳液涂膜耐水性均得到强化的自交联型苯丙乳胶粉(CPSAE-powder),并通过对比传统苯丙乳胶粉(PSAE-powder)和 CPSAE-powder 的胶粉结构、水分散性、涂膜微观形貌及耐水性,探讨了 CPSAE-powder 的水分散性与耐水性的协同强化机理。

2 实验部分

2.1 试剂及原料

NMA,天津大茂化学试剂厂,分析纯;MAA,天津科密欧化学试剂有限公司,分析纯;甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸正丁酯(*n*-BA)、丙烯酸异辛酯(2-EHA),均为日本旭化成化学公司产品,工业级,使用前减压蒸馏提纯;阴离子乳化剂十二烷基苯基醚磺酸钠(DSB),法国 Rhodi 公司,工业级;非离子乳化剂辛基酚聚氧乙烯醚(OP-10),上海凌峰化学试剂有限公司,分析纯;过硫酸钾(KPS)、碳酸氢钠(NaHCO₃)、氢氧化钠(NaOH),均为广州化学试剂厂产品,分析纯;聚乙烯醇(PVA, 99%, 型号 205MB);日本可乐丽公司;去离子水,自制,电导率<0.057 μS·cm⁻¹。

2.2 乳液的合成

将装有冷凝管、搅拌器和温度计的 500 mL 四口烧瓶置于恒温水浴中,加入 150 g 去离子水、0.60 g NaHCO₃、2.50 g 复合乳化剂和 0.50 g K₂S₂O₈,搅拌均匀使其完全溶解,升温至 80℃,取核组份单体的 10%作为种子单体开始滴加,通氮气保护,反应 20 min 后得到蓝色荧光种子乳液,保温 15 min 后开始滴加剩余核层单体,同时补加 1 g 乳化剂和 20 g 质量分数为 1.25 %的 K₂S₂O₈溶液,反应 3 h,保温 30 min 后滴加壳层单体和 20 g 质量分数为 0.75 %的 K₂S₂O₈溶液,反应 2 h,然后升温至 86℃熟化 1 h,冷却过滤出料即得核壳结构聚合物乳液。合成实验配方如表 1 所示。

2.3 喷雾干燥制备可再分散乳胶粉

将苯丙乳液和 10% 的聚乙烯醇水溶液(%(wt),下同)按质量比 1.00:0.20 混合,用 5.00% 的 NaOH 水溶液将混合乳液 pH 值调节至 10.0,搅拌 20 min,即得喷雾料液。喷雾料液经自行设计的抽风负压式离心喷雾干燥器干燥,干燥温度控制在 120~140℃,雾化盘转速为 24000 r·s⁻¹,所得乳胶粉经旋风分离器分离后由储存罐接收,并密封保存。

表 1 交联型苯丙核壳乳液合成配方

Table 1 Experimental monomer formulation of crosslinking styrene-acrylate emulsion with core-shell structure

Reagents	Core monomer / g	Shell monomer / g
Methyl methacrylate (MMA)	18.00	20.00
<i>n</i> -Butyl acrylate (<i>n</i> -BA)	62.00	3.25
2-ethylhexyl acrylate (2-EHA)	9.50	7.25
Styrene(St)	15.0	12.50
Methylacrylic acid (MAA)	1.35	9.00
N- Methylolacrylamide (NMA)		2.2

2.4 聚合物性能及表征

2.4.1 乳胶粉红外光谱分析

将原乳液和再分散乳液均匀涂布于载玻片上,真空干燥后成膜;乳胶粉则以 95% 的乙醇溶解后均匀涂布于载玻片上,干燥后获得聚合物膜,分别用 FT-IR spectrum 2000(Perkin Elmer)傅里叶变换红外光谱仪对聚合物进行分析。

2.4.2 乳液粒径分析

取一定量的原乳液或再分散乳液,用去离子水稀释至 0.50 %,超声震荡 3 min,用马尔文纳米粒度仪(英国 Malvern 仪器有限公司)测定乳胶粒的粒径分布。

2.4.3 乳胶粒与乳胶粉微观形貌分析

取一定量乳胶粉分散于去离子水中(质量浓度为0.30 %),超声震荡 30 min,滴样后采用磷钨酸负染法染色,FEI-Tecnai12 分析型透射电子显微镜观察原乳液乳胶粒形貌。采用日立 S-3700N 型扫描电子显微镜观察乳胶粉颗粒形貌与粒径分布。

2.4.4 乳液中和过程表征

取原乳液 5 g,加入 45 g 去离子水,采用蠕动泵匀速滴加 NaOH 标准溶液($0.1125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),用 pH 计(PHS-3C 型)实时监测样品溶液的酸度变化,定时取样并稀释 200 倍,采用马尔文纳米粒度分析仪测定乳液粒径分布。

3 分析与讨论

3.1 交联型苯丙聚合物的红外光谱分析

分别对 CPSAE 原乳液、中和后乳液、乳胶粉和再分散乳液进行红外光谱分析(如图 1 所示)。谱图(a)为原乳液红外光谱, 3445 cm^{-1} 处为甲基丙烯酸羧基 -OH 的伸缩振动吸收峰, 3057 cm^{-1} 为苯环 CH 伸缩振动吸收峰, 2874 cm^{-1} 和 2958 cm^{-1} 处有 (CH_3) 和 (CH_2) 的伸缩振动峰, 1738 cm^{-1} 是丙烯酸酯中 $\text{C}=\text{O}$ 的振动吸收峰, 1610 cm^{-1} 为 NMA 中 NH 弯曲振动吸收峰, 1455 cm^{-1} 处是甲基丙烯酸 COO 的特征吸收峰, 1244 cm^{-1} 是丙烯酸酯中 COC 的对称伸缩振动峰。可见,

MAA、NMA、St 等参与了共聚反应,制得交联型苯乙烯/丙烯酸酯共聚乳液。谱图(b)是经碱中和的聚合物乳液,与原乳液红外吸收相比较,在 1548 cm^{-1} 出现强吸收峰,这是 $-\text{COO}^-$ 基团两个碳氧键的振动耦合所导致,说明乳胶粒表面羧基被中和,解离成亲水性更强的羧酸根负离子,这与作者对含羧基纯丙乳液的研究结果一致^[6]。图谱(c)和(d)分别为 CPSAE-powder 及其再分散乳液的红外吸收光谱。对比图谱(b)、(c)、(d)可知,光谱曲线几乎完全相同,说明喷雾液瞬间干燥成乳胶粉颗粒,其化学结构无显著变化。

3.2 聚合物乳液的核壳结构表征

可再分散乳胶粉专用乳液要求具有规整的软核硬壳结构,高 T_g 壳层干燥时起保护作用,低 T_g 核优化聚合物成膜性。硬壳在喷雾干燥过程中对乳胶粒起到支撑作用,结合壳层表面亲水基团水化层和带电基团的电荷排斥作用,可有效阻止乳胶粒聚集融合,因而优化乳胶粉的水分散性^[7]。图 2 为 PSAE 和 CPSAE 乳胶粒的透射电镜图,PSAE 乳胶粒大小较均匀,经染色后未见核壳结构,部分乳胶粒界面有一定程度的变形融合;CPSAE 乳胶粒外层均形成深色壳层,壳层厚度一致,分布均匀,说明 NMA 在壳层参与共聚形成规整的软核硬壳结构。CPSAE 乳胶粒之间保持一定的物理距离,无明显的乳胶粒堆积和变形,说明 NMA 能够进一步强化壳层的刚性支撑作用,这可归因于氮取代羟甲基酰胺基团与羧酸基团之间的氢键作用。

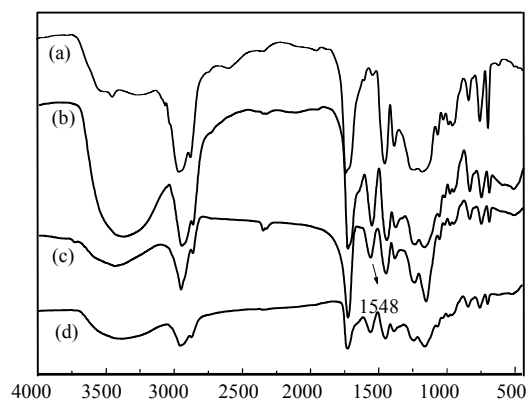


图 1 交联型苯丙聚合物的红外光谱图

Fig.1 Infrared spectra of crosslinking styrene-acrylate polymer

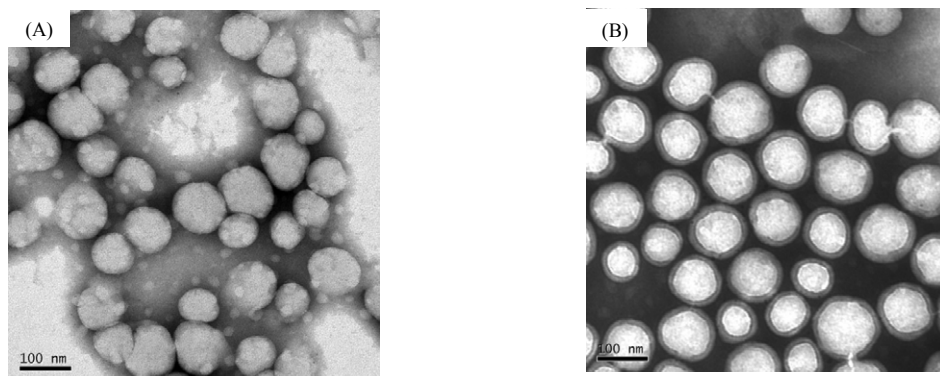


图 2 苯丙聚合物乳胶粒 TEM 图

(A) PSAE (B) CPSAE

Fig.2 TEM image of styrene-acrylate latex particles

3.3 NMA 对原乳液中和过程的影响

苯丙乳液中和前羧基氢键作用使聚合链团聚, 乳胶粒径较小; 乳液 pH 调至弱碱性时, 羧基逐渐解离为羧酸根阴离子, 聚合链因电荷排斥作用而向水相伸展构成“绒毛结构”, 亲水基团水合作用而形成厚水化层, 因此, 乳胶粒径在中和过程中逐渐增大^[9]。图 3 为 CPSAE 和 PSAE 乳胶粒径随 pH 值的变化情况, 由图可知, PSAE 乳胶粒径随乳液碱性的增强而缓慢增大, pH 值在 7~10 粒径有较为平缓的突跃, 增大至 220 nm 后保持恒定。苯丙聚合链的疏水缔合作用强, 疏水链段的缔合作用抑制聚合链的伸展, 并降低碱溶液向乳胶粒内部的扩散速率, 因而乳胶粒径增大较为平缓^[10, 11]。

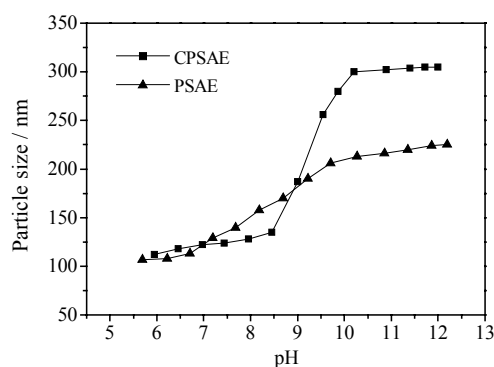


图 3 乳液 pH 值对平均乳胶粒径的影响

Fig.3 Effect of pH on the average particle sizes of emulsions

CPSAE 乳胶粒径在中性和弱碱性范围内几乎不变, pH 在 8.5~10.0, 乳胶粒径发生突跃, 随着 pH 值进一步提高, 粒径增速变缓, 稳定于 310 nm。可见, 中和初期链段伸展受到强烈抑制, 后期快速释放, 且最终的链段伸展程度较 PSAE 更高, 这可归因于聚合链间的氢键作用。PSAE 中氢键仅存于羧基之间, 中和导致氢键失去质子供体, 氢键作用同时被破坏; CPSAE 中的羧基、羟甲基、酰胺之间可存在多重氢键作用, 羧基解离后仍保持较强的氢键, 氢键作用抵消电荷排斥作用而抑制亲水链段伸展。在弱碱性时, 氢键作用与疏水缔合作用占主导地位, 亲水链段与疏水链段的分离均受到抑制, 因而粒径保持不变; 随着中和度的提高, 电荷排斥作用增强并逐渐成为主导因素, 亲水链段开始分离并导致氢键短程作用迅速削弱, 因而乳胶粒径急速增大。NMA 中的氮取代羟甲基酰胺基团具有极强的亲水性, 壳层添加 NMA 使聚合链疏水链段的比例与长度降低, 而疏水链段长度是决定疏水缔合作用的关键因素^[12, 13], 因此 CPSAE 的疏水缔合作用比 PSAE 弱, 完全中和后聚合链伸展更充分, 乳胶粒径更大。

3.4 乳胶粉的微观形貌表征

PSAE-powder 和 CPSAE-powder 的微观形貌分别如图 4 所示, 两种乳胶粉均呈微球结构, 表面光滑, 粒径分布于 1~30 μm , 粒径分布较宽。喷雾干燥过程中直径大小不一的喷雾液滴遇高温气流使水分瞬间干燥, 直接形成微米级乳胶粉微球。PSAE-powder 颗粒有明显的团聚融合, 这主要是由于 PSAE 的疏水缔合作用更强, 聚合链未能充分伸展, 水化层较薄, 乳胶粒之间的物理距离短, 干燥过程中因疏水作用导致乳胶粒相互聚集, 又因为乳胶粒外壳的支撑强度不足, 因而乳胶粉颗粒相互融合。CPSAE-powder 有一定程度的聚集堆积, 但乳胶粉颗粒无明显的融合。这是由于 CPSAE 乳胶粒支撑强度大, 水化层厚, 对乳胶粒起到了更好的保护作用。

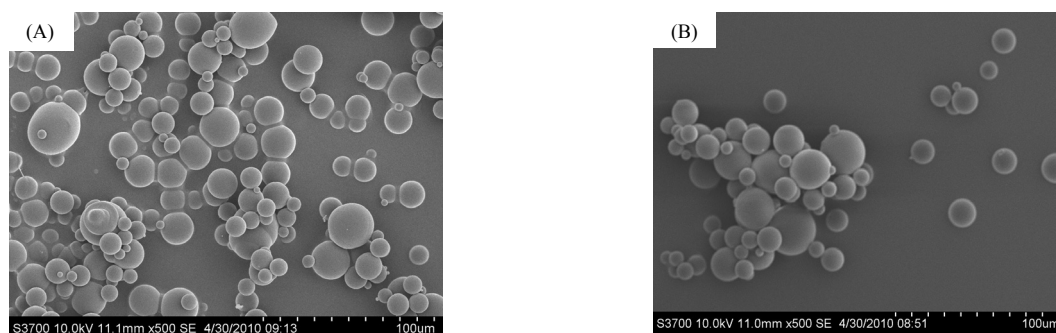


图4 乳胶粉的微观形貌图

(A) PSAE-powder (B) CPSAE-powder

Fig.4 Micro-morphology of PSAE-powder and CPSAE-powder

3.5 聚合物乳胶粉的分散性能表征

可再分散性是指乳胶粉在水中能充分润湿,并分散生成粒径分布与原乳液类似的再分散乳液,本文就 PSAE-powder 与 CPSAE-powder 的再分散性进行了对照研究,图5为各自原乳液及再分散乳液的粒径分布图。由图可知,两种原乳液的粒径分布均为较窄的正态分布,PSAE-powder 再分散乳液粒径分布曲线出现两个相互分离的正态峰,且粒径在 100 nm~10 µm 广泛分布,说明 PSAE-powder 不能恢复原乳液结构,这是由于胶粉之间聚集融合严重,再分散时生成很多大粒径团聚物。CPSAE-powder 再分散乳液的粒径分布呈单峰正态分布,与原乳液的粒径分布曲线相似,Z 均平均粒径为 182 nm,较原乳液有所增大,但低于中和后的乳液平均粒径,说明纳米级乳胶粒在水中完全分离,NMA 改性优化了苯丙乳胶粉的水分散性。CPSAE 乳胶粒表面的水化层更厚,乳胶粒之间保持较大的物理距离,乳胶粒之间难以聚集融合或交联结合,因而保持了优异的遇水分散性;但乳胶粒内部的交联基团发生了一定程度的交联反应,再分散乳液乳胶粒聚合链难以完全伸展,因而其平均粒径介于原乳液和中和后乳液之间。

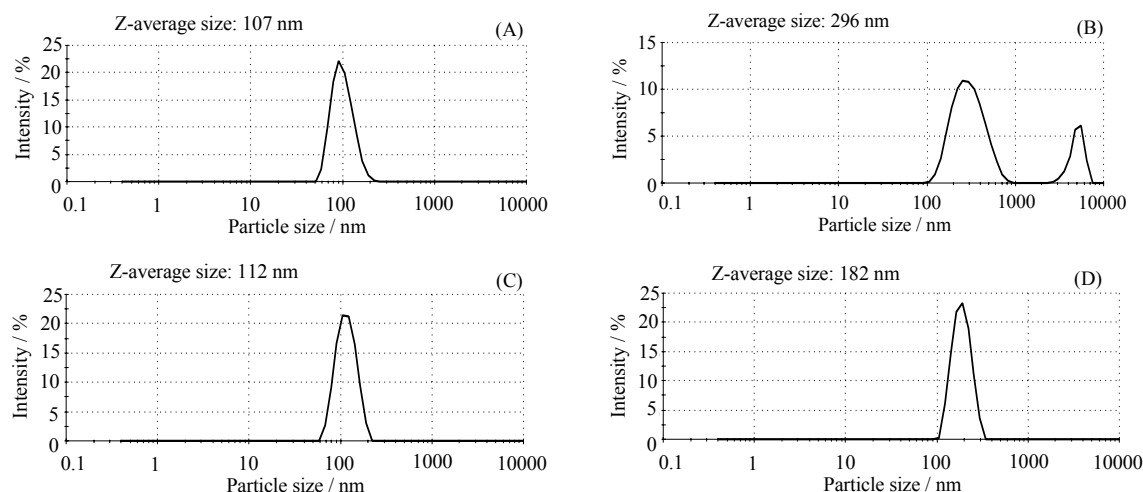


图5 原乳液与再分散乳液的粒径分布图

Fig.5 Particle size distribution of original emulsion and redispersion emulsion

(A) PSAE, (B) PSAE redispersion emulsion, (C) CPSAE, (D) CPSAE redispersion emulsion

3.6 乳液涂膜耐水性表征

分别测定 PSAE 和 CPSAE 及各自再分散乳液所成聚合物膜的吸水率,如图6所示,CPSAE 涂膜吸水率为 11.40%,再分散液膜吸水率约为 14.30%,相比 PSAE 及其再分散乳液涂膜分别降低 44.60%和 55.30%。可见,引入交联单体使聚合物涂膜耐水性显著提高,证明 CPSAE 聚合物涂膜具有更高的交联密度。无论是否交联,再分散乳液涂膜的耐水性均明显低于原乳液,这是由于乳液中和生成羧酸根而大幅增加聚合物亲水性;与 PSAE 相比,CPSAE 涂膜与其再分散乳液涂膜的耐水性差异小得多,这主要是

由于成膜过程中形成的交联结构对羧酸根起到了一定的屏蔽作用, 削弱了羧酸根对耐水性的影响。

图 7 分别为 PSAE 和 CPSAE 再分散乳液涂膜的 AFM 表征图, 由图可知, 交联改性使涂膜表面的起伏增大, 这是由于交联作用增加了壳层聚合物的内聚能而形成更明显的凹凸结构, 提高涂料的交联密度显著强化了聚合物膜整体的耐水性。

3.7 水分散性与耐水性协同优化机理

可再分散乳胶粉用苯丙乳液中引入 NMA 自交联单体不仅强化聚合物耐水性, 而且优化了乳胶粉的水分散性, 结合前文的表征结果与前期研究结论可知, NMA 兼具亲水与交联功能是水分散性与耐水性获得协同优化的原因。

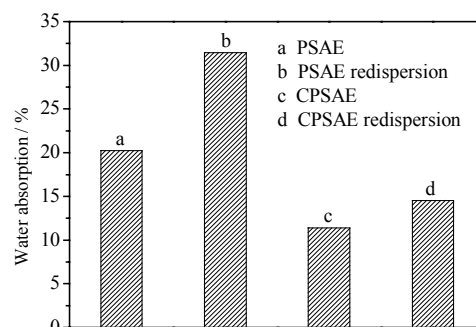


图 6 原乳液及其再分散乳液涂膜的耐水性
Fig.6 Water absorption of polymer films from original emulsion and redispersion emulsion

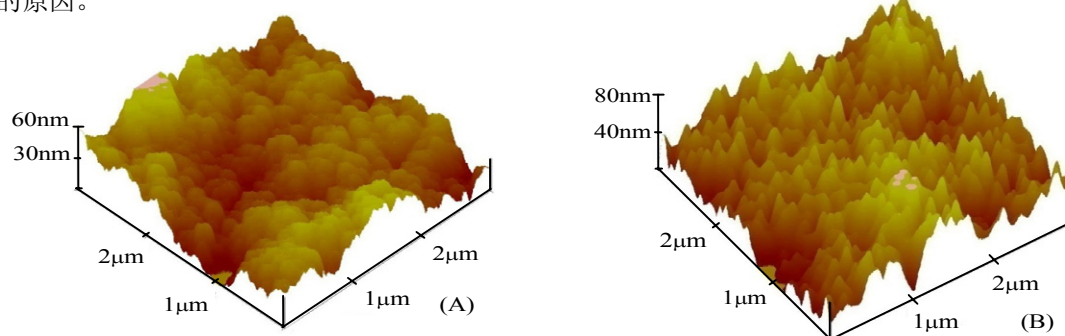


图 7 聚合物乳胶粉再分散乳液涂膜的 AFM 表征
Fig.7 AFM characterization of polymer films formed from redispersion emulsion
(A) PSAE, (B) CPSAE

苯丙乳液中聚苯乙烯链段之间的强疏水缔合作用是苯丙乳胶粉水分散性不佳的根本原因, 壳层中增加亲水单体比例将打破疏水聚合链的连贯性, 削弱疏水缔合作用, 优化水分散性, 但普通亲水单体也会导致聚合物耐水性降低。NMA 单体兼具亲水性与自交联特性, 能够强化乳胶粒亲水性和削弱疏水缔合作用, 使乳胶粒中和过程中粒径膨胀程度增大, 形成更厚的绒毛结构与水化层, 增大乳胶粒之间的物理距离; NMA 同时强化了乳胶粒外层硬壳的支撑作用, 因而在高温瞬间干燥过程中, 乳胶粒的聚集融合受到抑制, 乳胶粒之间的交联基团难以发生反应, 部分乳胶粒内部羟甲基交联, 但对再分散未产生不良影响。在分散液缓慢干燥成膜过程中, 亲水基团进一步发生自交联而被封闭, 同时提高了乳胶膜交联密度, 因而聚合物的耐水性显著提高。

4 结 论

NMA 自交联单体有利于乳胶粒表面“绒毛结构”和水化层的形成, 抑制了制备过程中的乳胶粒融合与交联, 因而优化了乳胶粉水分散性。可见, 引入 NMA 自交联单体的可再分散聚合物乳胶粉可同时兼顾耐水性和水分散性。

参考文献:

- [1] Thaker S M, Mahanwar P A, Patil V V, *et al.* Synthesis and spray drying of water-redispersible polymer powder [J]. *Drying Technol.*, 2010, 28(5): 669-676.
- [2] Fiat D, Lazar M, Baci V, *et al.* Aspects concerning the perlite recovery in addition with polymeric additives for constructions materials [J]. *Materiale Plastice*, 2010, 47(1): 64-68.
- [3] Ribeiro M S S, Goncalves A F, Branco F A. Styrene-butadiene polymer action on compressive and tensile strengths of cement mortars [J]. *Mater Struct*, 2008, 41(7): 1263-1273.

- [4] Hwang E H, Ko Y S, Jeon J K. Effect of polymer cement modifiers on mechanical and physical properties of polymer-modified mortar using recycled artificial marble waste fine aggregate [J]. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2008, 14(2): 265-271.
- [5] Saija L M, Uminski M. Water-redispersible low- T_g acrylic powders for the modification of hydraulic binder compositions [J]. **J Appl Polym Sci**, 1999, 71(11): 1781-1787.
- [6] SITU-yue (司徒粤), ZHOU Li-zhuang (周利庄), LAN Ren-hua (蓝仁华), *et al.* Influencing mechanism of methacrylic acid on the redispersion properties of redispersible polymer powders (甲基丙烯酸对聚合物乳胶粉再分散性影响机理) [J]. **Acta Physico-Chimica Sinica** (物理化学学报), 2010, 26(12): 3237-3242.
- [7] PEI Yong-bing (裴勇兵), ZHANG Xin-ya (张心亚), XIE De-long (谢德龙), *et al.* The performance and characterization of acrylate redispersible polymer powder (丙烯酸酯可再分散乳胶粉的性能与表征) [J]. **J Chem Eng of Chinese Univ** (高校化学工程学报), 2009, 23(6): 1038-1043.
- [8] SITU-yue (司徒粤), ZHOU Li-zhuang (周利庄), LAN Ren-hua (蓝仁华), *et al.* Mechanism of the influence of hydrophobic interaction on water-dispersibility of redispersible polymer powder (疏水作用对可再分散聚合物乳胶粉分散性的影响机理研究) [J]. **J Chem Eng of Chinese Univ** (高校化学工程学报), 2011, 25(4): 676-681.
- [9] Nakamura H, Tachi K. Rheological behavior and microstructure of aqueous suspension of carboxylated core-shell structured latex particle [J]. **J Appl Polym Sci**, 2001, 79(9): 1627-1633.
- [10] Nakamura H, Tachi K. Effects of hydrophobic interactions on swelling of carboxylated core-shell structured latex particles [J]. **J Appl Polym Sci**, 1997, 65(10): 1933-1938.
- [11] Aileen E L R, Manuel S R. Carboxylated core-shell particles: I. A system showing hindered swelling behavior [J]. **J Colloid Interf Sci**, 2009, 339(1): 36-44.
- [12] Nakamura H, Tachi K. Effects of hydrophobic interaction on rheological behavior and microstructure of carboxylated core-shell latex suspension [J]. **J Appl Polym Sci**, 2006, 101(6): 4153-4158.
- [13] Waterson A C, Hunter C R, Salamon J C. Ampholytic acrylamide ionomers with various degrees of hydrophobicity. [J] **Polymer Preprints**, 1992, 33(1): 1160-1161.