

反应性复合乳液的合成、表征及其交联反应*

张继德 杨慕杰** 杨 欢 朱杨荣

(浙江大学高分子科学与工程系 杭州 310027)

摘 要 利用种子半连续乳液聚合方法合成了核层或壳层带有环氧基以及壳层带有羧基的 3 种不同核/壳结构的乳胶粒子,通过物理共混带环氧基和羧基的乳胶粒子,得到了两种反应性复合乳液.利用透射电镜和激光动态光散射对乳胶粒子进行了表征,其粒径分布较窄,粒径分布的多分散系数为 0.062,平均粒径约 76 nm,乳胶粒子具有明显的核/壳结构.通过胶膜的凝胶率和膨胀率的测定和红外光谱分析对反应性复合乳液中乳胶粒子的扩散及交联反应进行了研究,并探讨了不同核壳结构复合乳液对涂膜机械性能的影响.研究表明,当反应性复合乳液中的环氧基和羧基分别分布在乳胶粒子的核层和壳层时,有利于聚合物分子链的充分扩散和化学交联反应的进行,从而提高涂膜的物理化学性能,当甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)含量为 10 wt% 时,涂膜的拉伸强度达 20.3 MPa.

关键词 乳液聚合,反应性复合乳液,核壳结构,交联反应,扩散

水性涂料以资源丰富、价格低廉的水作为分散介质或溶剂,对环境 and 人类健康危害小,因而逐渐得到人们的青睐.目前,涂料的水性化越来越受到人们的重视,特别是乳胶涂料具有价格便宜,制备方便,产品可以直接使用等优点.但是由于乳胶涂料在聚合的过程中需要引入亲水基团(乳化剂)来保持胶体的稳定性以及乳胶涂料和溶剂型涂料的成膜机理的差异,使得乳胶涂料的性能(如涂膜的硬度、丰满度、耐水性、耐化学品性、力学性能等)远不及溶剂型涂料,限制了它们的进一步使用.因此,开发具有高性能的乳胶涂料显得尤为重要,成为近年来涂料领域研究的热点和重点^[1-3].解决的方法一般采取以下途径,一方面可以采用无皂乳液聚合,有机硅改性乳液,有机氟改性乳液等^[4-6];另一方面可采用核/壳结构聚合物乳液作为涂料的成膜物质,利用核层和壳层具有不同的玻璃化转变温度(T_g),使乳液具有低的成膜温度(MFT),成膜后涂膜又具有较高的硬度;最有效的方法是在聚合物分子链上引入可交联的反应性基团^[7-10],如环氧基、*N*-甲氧基丙烯酸酰胺、*N*-异丁氧甲基丙烯酸酰胺、乙酰乙酰氧基和酮羰基等,利用聚合物分子链侧基的反应性基团可以发生交联反应,将热塑性涂膜转变成热固性涂膜,得到综合性能较好的涂膜.反应性乳液的成膜过程实质上涉及了热塑性和热固性两个过程,即包括水分的挥

发、乳胶粒子的有序排列、粒子的变形、聚合物分子链的扩散、聚结和反应性基团的交联等.最近研究表明^[11,12],在热固性乳液涂膜中,聚合物分子链扩散穿过乳胶粒子界面发生聚结必须先于交联反应,否则因化学交联反应使聚合物的玻璃化转变温度升高,分子链的运动受阻,乳胶膜的聚结不完全,涂膜性能反而下降.然而目前大部分研究工作都集中在壳层带有反应性基团的乳胶粒子,对乳胶粒子的核层含有反应性基团及其对扩散和交联反应的影响的研究甚少.本文通过分子设计,将环氧基分布在核层的乳胶粒子与羧基分布在壳层的乳胶粒子复合来控制聚合物的扩散和交联反应,从而提高乳胶膜的力学性能.

1 实验部分

1.1 试剂和分析测试

甲基丙烯酸甲酯(MMA),甲基丙烯酸丁酯(*n*-BMA),丙烯酸(AA),化学纯,上海五联化工厂;甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA),化学纯,Acros Organics 公司,以上单体经减压蒸馏后储存于冰箱中备用;十二烷基硫酸钠(SDS),化学纯,汕头市西陇化工厂;聚乙二醇辛苯基醚(OP-20),化学纯,上海五联化工厂;碳酸氢钠(NaHCO_3),分析纯,上海虹光化工厂;过硫酸铵(APS),分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司;四甲基氢氧化铵

(TMHA, 25% 水溶液), 化学纯; 对甲苯磺酸 (PTSA), 化学纯, 上海五联化工厂。

将乳液用 20 wt% 的 CaCl_2 溶液破乳, 经过滤、洗净、干燥后用 KBr 压片或将复合乳液涂在载玻片上成膜后于 Bruka Vector 22 分光光度计 (Germany) 上进行红外光谱测定; 将乳液稀释 400 倍后滴在镀有碳膜的铜网上, 先用磷钨酸负染色, 再用 RuO_4 正染色, 然后在透射电镜 JEM-1200EX 透射电子显微镜 (Japan Electronics) 上观察乳胶粒子的形貌和大小; 将乳液稀释 2000 倍后在粒径分析仪 (90 Plus Particle Size Analyzer, Brookhaven Instruments Corporation) 上测试粒径大小及粒径分布。测试温度为 20°C , 激光波长为 658 nm, 入射角为 90° 。按文献[3]测定涂膜的凝胶率和膨胀率; 按国标 GB-1040-7 在 RG 2000-10 微机控制电子万能实验机 (深圳市瑞格尔仪器有限公司) 上测定涂膜的拉伸强度。用盐酸-吡啶返滴定法测定乳液中的环氧基含量。将 5 g 乳液样品溶解在 50 mL 吡啶中, 加入 10 mL 0.2 mol/L 的盐酸-吡啶溶液, 回流 1 h, 再用 0.1 mol/L 甲醇-氢氧化钾标准溶液滴定过量的酸, 同时做空白实验; 按文献[13]用重量法测定单体的转化率。

1.2 乳液及涂膜的制备

1.2.1 核/壳结构乳胶粒子的制备 核/壳结构乳胶粒子都是在单体处于“饥饿”状态下利用半连续乳液聚合方法合成。合成 3 种不同结构的乳胶粒子, 环氧基或羧基在壳层的核/壳乳胶粒子, 分别以 P-(GMA(shell)) 和 P-(AA(shell)) 表示, 以及环氧基在核层的乳胶粒子, 以 P-(GMA(core)) 表示。

合成方法如下。将去离子水 (100 mL)、乳化剂 (SDS, 0.36 g; OP, 1.44 g) 和缓冲剂 (见表 1) 加入

到装有冷凝管、机械搅拌器和恒压漏斗的 500 mL 三口反应瓶中, 通氮气, 加入少量预乳化的核层单体 (0.12 g SDS 和 0.48 g OP 溶于 40 mL 去离子水, 高速搅拌下加入 50 g 混和单体, 乳化 10 min) 并快速搅拌 30 min, 升温到 74°C , 降低搅拌速度至 300 r/min, 加入 APS 引发剂溶液引发聚合, 待溶液变蓝, 单体回流消失后以恒定的速率 (0.5 mL/min) 滴加剩下的预乳化核层单体。核层单体加完后继续反应 1 h, 得到核乳胶粒子, 以其作为种子, 进行壳层乳液聚合。加入 APS 溶液, 然后以恒定的速率 (0.5 mL/min) 滴加预乳化的壳层单体。壳层单体加完后继续反应 1 h, 冷却后过滤, 得到 P-(GMA(core)) 和 P-(GMA(shell)) 乳液; 将去离子水 (100 mL)、乳化剂 (SDS, 0.36 g; OP, 1.44 g) 和缓冲剂 (见表 1) 加入到装有冷凝管、机械搅拌器和两个恒压漏斗的 500 mL 四口反应瓶中, 通氮气, 加入少量预乳化的核层单体 (0.12 g SDS 和 0.48 g OP 溶于 45 mL 去离子水, 高速搅拌下加入 50 g 混和单体, 乳化 10 min) 并快速搅拌 30 min, 升温到 74°C , 降低搅拌速度至 300 r/min, 加入 APS 引发剂溶液引发聚合, 待溶液变蓝, 单体回流消失后以恒定的速率 (0.5 mL/min) 滴加剩下的预乳化核层单体。核层单体加完后继续反应 1 h, 得到核乳胶粒子, 以其作为种子, 进行壳层乳液聚合。同时分别滴加 SDS、OP、APS、 NaHCO_3 、水混合溶液以及 MMA、*n*-BMA、AA 混合单体溶液 (见表 1), 加完后继续反应 2 h, 冷却后过滤, 得到 P-(AA(shell)) 乳液。以上合成的核/壳结构乳液的固含量约 35%, 转化率大于 98%。改变上述反应性单体的量, 分别得到一系列不同 GMA 和 AA 含量 (指占单体的质量分数, wt%) 的核/壳结构乳液。

Table 1 The core/shell latex parameters and starting components						
Components	P-(GMA(core))		P-(GMA(shell))		P-(AA(shell))	
	Core	Shell	Core	Shell	Core	Shell
Distilled water (mL)	140	45	140	45	145	50
SDS (g)	0.48	0.12	0.48	0.12	0.48	0.12
OP-20 (g)	1.92	0.48	1.92	0.48	1.92	0.48
NaHCO_3 (g)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (g)	0.15	0.10	0.15	0.10	0.15	0.10
<i>n</i> -Butyl acrylate (g)	22.42	22.42	22.42	22.42	22.42	22.42
Methyl methacrylate (g)	27.85	27.85	27.85	27.85	27.85	27.85
Glycidyl methacrylate (g)	0~12.5	—	—	0~12.5	—	—
Acrylic acid (g)	—	—	—	—	—	0~6.33

1.2.2 复合乳液的制备 将乳液 P-(GMA(core)) 和 P-(AA(shell)) 等量混合 (含有等摩尔的

环氧基和羧基) 并搅拌均匀, 得到复合乳液 A, 以 Blend A 表示; 等量混合乳液 P-(GMA(shell)) 和 P-

(AA(shell))(含有等摩尔的环氧基和羧基)并搅拌均匀,得到复合乳液 B 以 Blend B 表示.

1.2.3 乳胶膜的制备 将复合乳液稀释至 20 wt% 固含量(必要时加入一定量的催化剂)注入大小为 90 mm × 90 mm × 6 mm 的聚四氟乙烯模具中,室温(25℃)下干燥 1 周后在不同温度下老化一定时间,待用.

2 结果与讨论

2.1 乳胶粒子的合成与表征

2.1.1 聚合工艺对乳胶粒子中环氧基稳定性的影响 文献报道^[14]在乳液聚合过程中,乳胶粒子中的环氧基在高温下容易和水发生水解反应,

因此聚合条件的选择尤为重要.图 1 是壳层含 10 wt% GMA 的 P-(GMA(shell))乳液在 74℃ 下聚合不同时间,乳液中环氧基含量以及单体的转化率随时间的变化.由图 1 可以看出环氧基的含量随反应时间的延长而下降,当反应 8 h 时,环氧基消耗了 21%,同时可以看出单体的转化率随时间的变化不大,说明乳液聚合是处于单体“饥饿”状态下进行,且反应 1 h 时,单体的转化率达到 98%.图 2 是不同 GMA 含量的 P-(GMA(shell))和 P-(GMA(core))乳液在乳液聚合完成后残留的环氧基含量.从图可以看出,当 GMA 量低于 5 wt% 时,实测值和理论值基本一致,当 GMA 量高于 5 wt% 时,实测值和理论值出现了一定的偏差,如 GMA 量为 10 wt% 时, P-(GMA(core)) 和 P-(GMA(shell))乳液中环氧基的开环率分别为 5 wt% 和 2 wt%,说明在该聚合工艺条件下有少部分环氧基发生了水解,这与文献^[15]报道的结果一致,环氧基的含量以小于 10 wt% 为宜.因此,乳液聚合于 74℃ 下并处于单体“饥饿”态下进行,壳单体加完后,再反应 1 h,既具有较高的单体转化率,又不至于使大量环氧基发生水解.不同 GMA 含量的 P-(GMA(core))乳液的红外光谱如图 3 所示.从图可以看出,910 cm^{-1} 吸收峰是环氧基的特征吸收峰,随着 GMA 浓度的增加而增强,进一步表明 GMA 已经聚合到乳液粒子中,大部分环氧基都没有发生水解.

2.1.2 乳胶粒子的粒径及形貌分析 图 4 是核层含有 5 wt% GMA 的 P-(GMA(core))乳液在不同聚合阶段的粒径及其分布图,从图可以看出,第一阶段乳液聚合完成后得到的乳胶粒子的核的平均粒径为 54.5 nm,粒径分布曲线呈现单峰,且

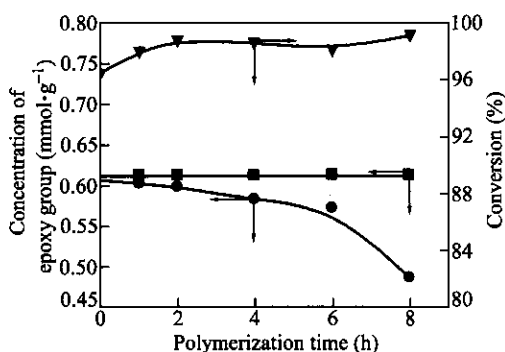


Fig. 1 Plots of the polymerization conversion (▼) and the concentration of epoxy group (theoretical value ■, measured value ●) in the P-(GMA(shell)) latex particles versus reaction time

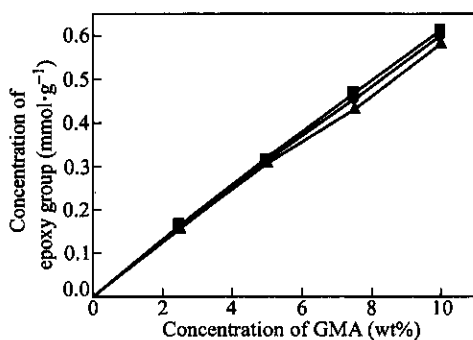


Fig. 2 Amount of epoxy group in latex particles with varying content of GMA: calculated (■), in P-(GMA(shell)) latex (●), and in P-(GMA(core)) latex (▲)

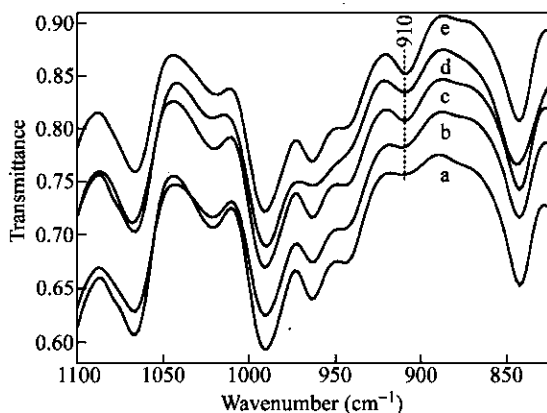


Fig. 3 FT-IR spectra in the 1100 ~ 850 cm^{-1} region of P-(GMA(core)) latexes

a) 0 wt% GMA; b) 2.5 wt% GMA; c) 5.0 wt% GMA; d) 7.5 wt% GMA; e) 10.0 wt% GMA

分布比较窄,粒径分布的多分散性系数为 0.046.经过壳乳液聚合后得到的核/壳乳胶粒子粒径为 76.0 nm,粒径分布的多分散性系数为 0.062,粒径分布曲线呈现单峰,分布也比较窄.这表明在壳乳

液聚合阶段,由于乳化壳层单体的乳化剂很少,并严格控制滴加速度,因此在第二聚合阶段并没有形成新的乳胶粒子,乳液聚合是以第一阶段乳液聚合得到的乳胶粒子(核)为种子进行的核/壳乳液聚合,透射电镜观测乳胶粒子,其核/壳结构非常明显.图 5 是上述核层含有 5 wt% GMA 的 P-(GMA(core)) 乳液在不同聚合阶段乳胶粒子的透射电镜图.为了染色的方便,在壳聚合阶段加入少量(占壳单体 5 wt%)的苯乙烯.从图 5(a)可以看

出核的乳胶粒子,大小均一,约为 50 nm,而图 5(b)的乳胶粒子也是大小一致的球形,约 70 nm,核/壳结构非常明显,因为乳胶粒子核的组成全是丙烯酸酯,不能被 RuO_4 染色,呈浅色,而壳层苯乙烯富集区被 RuO_4 染色后呈现灰色^[16,17].因此在单体处于“饥饿”状态下利用半连续乳液聚合,采用两步乳液聚合方法可以得到核/壳结构明显的乳胶粒子.

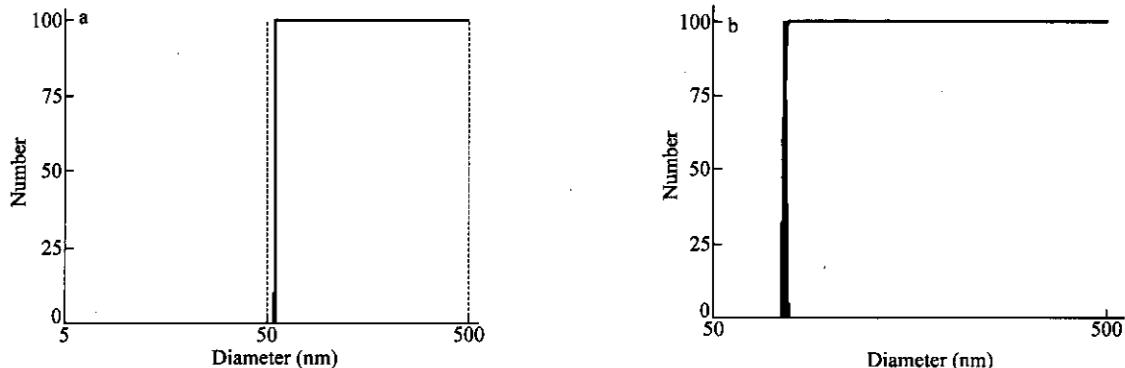


Fig. 4 The particle size distribution of P-(GMA(core)) latexes in different polymerization stages

a) P-(GMA(core)) core, particle size, 54.5 nm; polydispersity, 0.046; b) P-(GMA(core)) core/shell, particle size, 76.0 nm; polydispersity, 0.062

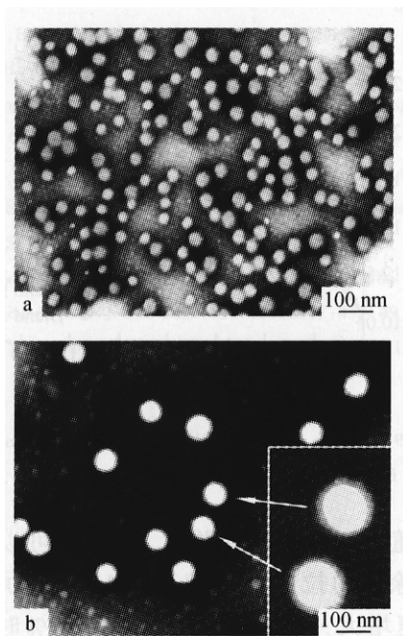


Fig. 5 TEM micrographs of P-(GMA(core)) latexes particles in different polymerization stages

a) P-(GMA(core)) core; b) P-(GMA(core)) core/shell

2.2 涂膜交联反应及涂膜性能

2.2.1 催化剂及老化温度对涂膜交联反应的影响

文献报道^[18,19]反应温度、催化剂和体系的

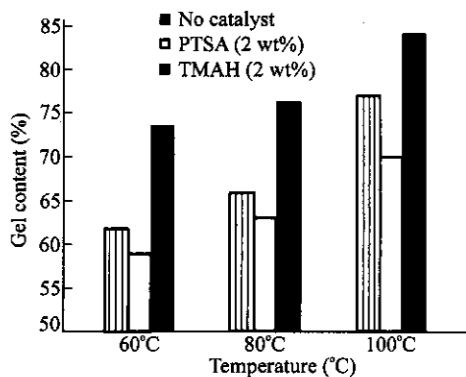


Fig. 6 Gel content (%) of Blend B films annealed at different temperatures for 1 h

pH 对环氧基和羧基的反应速率影响较大,酸(对甲苯磺酸等)或碱(叔胺等)都可作为催化剂.图 6 给出了 Blend B 复合乳液在不同催化剂和老化温度下的凝胶率.由图 6 可以看出,凝胶率随着老化温度的升高而快速增大.当反应性复合乳液加入 2 wt% (占聚合物质量)的四甲基氢氧化铵(TMAH)为催化剂时,涂膜的凝胶率最高,说明四甲基氢氧化铵对环氧基和羧基具有较强的催化作用;以 2 wt% 的对甲苯磺酸为催化剂时,涂膜的凝

胶率最低,这可能是环氧基在乳液成膜过程中水解了,因为环氧基在强酸性条件下具有较高的反应活性,很容易水解^[20],导致凝胶率降低;不加催化剂时,由于复合乳液中的 P-(AA(shell)) 粒子表面带有羧基,呈弱酸性,在乳液成膜的过程中不会催化环氧基水解,但在老化过程中可以起到催化的作用,因而其凝胶率比对甲苯磺酸为催化剂时高.因此,在复合乳液成膜中选用四甲基氢氧化铵作为催化剂较好.图 7 是 Blend A 复合乳液(加入 2 wt% 的四甲基氢氧化铵作催化剂)在不同温度下老化 1 h 时的红外谱图.由图可以看出,随着老化温度的提高,环氧基的特征吸收峰 910 cm^{-1} 逐渐减弱,当在 80°C 老化 1 h 时,环氧基的特征峰基本消失,说明此时环氧基和羧基已基本反应完全.因此选用 80°C 老化 1 h 为宜.

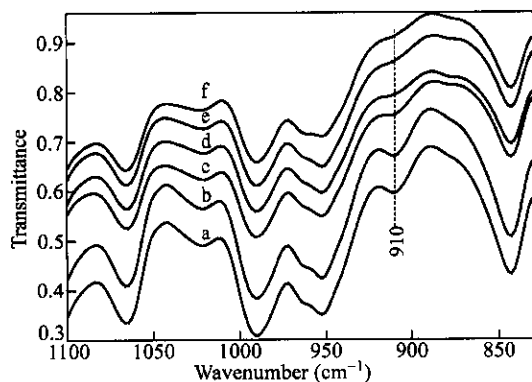


Fig. 7 FT-IR spectra in the $1100 \sim 850\text{ cm}^{-1}$ region of films annealed at different temperatures for 1 h
a) 28°C ; b) 50°C ; c) 80°C ; d) 100°C ; e) 120°C ; f) 140°C ; The films prepared from Blend A with 2 wt% TMAH

2.2.2 不同复合乳液对交联反应及涂膜性能的影响 为了研究不同乳胶粒子对交联反应及扩散速率的影响,将一系列不同 GMA 含量的复合乳液涂膜在 80°C 老化 1 h 后,测其凝胶率和膨胀率,结果见图 8.由图可以看出,随着 GMA 含量的提高,Blend A 和 Blend B 涂膜的凝胶率都迅速增大,膨胀率迅速减小,而当乳液中不含 GMA 时,几乎检测不到任何凝胶.对于 Blend A(图 8a)涂膜,当 GMA 为 5 wt% 时,凝胶率达到了 70%,进一步增大 GMA 含量,凝胶率继续缓慢上升.然而对于 Blend B(图 8b)当 GMA 为 10 wt% 时的凝胶率(75.9%)反而低于 GMA 为 7.5 wt% 时的凝胶率(77.1%).为了进一步研究不同复合乳液涂膜的交联反应及扩散速率对涂膜性能的影响,测定一

系列不同 GMA 含量的复合乳液涂膜的拉伸强度.图 9 给出了不同环氧基含量对复合乳液涂膜的拉

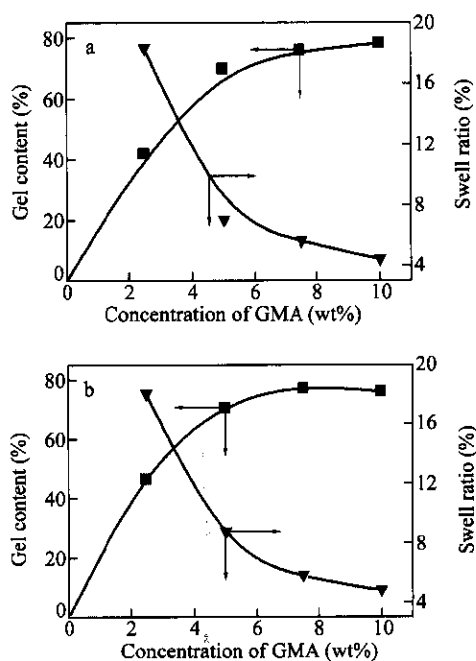


Fig. 8 Plots of different core-shell blend latex films gel content and swell ratio versus the concentration of GMA
a) Blend A; b) Blend B; The films were annealed at 80°C for 1 h

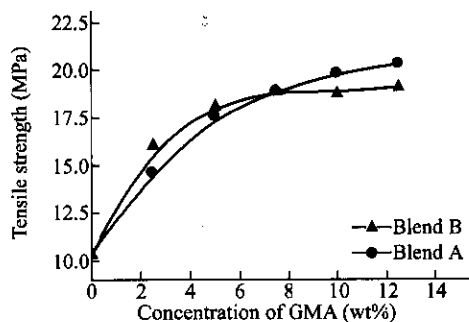


Fig. 9 Tensile strength of films versus concentration of GMA for blend latex A and B

伸强度随 GMA 含量的影响.从图 9 可以看出,Blend B 涂膜的拉伸强度随着 GMA 的增加,拉伸强度迅速增大.当 GMA 含量为 7.5 wt% 时,拉伸强度比不含 GMA 的涂膜增大了约一倍,继续提高 GMA 的量,涂膜的拉伸强度基本不变;而 Blend A 涂膜的拉伸强度随着 GMA 量的增加,拉伸强度同样迅速增大,当 GMA 含量高于 7.5% 时,涂膜的拉伸强度仍然缓慢上升.这是因为对于乳胶涂膜来说,涂膜的物理化学性能取决于乳胶粒分子链的扩散和化学交联.对 Blend B 涂膜来说,环氧基和

羧基都分布在粒子表面,在粒子和粒子相互接触时,就会在粒子和粒子的界面间发生交联反应,形成三维网络结构,聚合物的玻璃化转变温度(T_g)升高,阻碍了分子链在粒子界面之间的扩散,从而阻碍了交联反应的进一步进行,导致凝胶率降低,涂膜的机械性能下降.在 Blend A 涂膜中,由于环氧基处于粒子的核层,外面包裹了一层惰性壳层,因此只有当含有环氧基(或羧基)的聚合物分子链

扩散穿越过这一壳层时,环氧基和羧基才有可能相互接触并发生反应,因此交联反应在聚合物分子链的扩散之后才会发生,涂膜的凝胶率较高,涂膜的机械性能得到提高.综上所述,通过分子设计,将环氧基分布在核层的乳胶粒子与羧基分布在壳层的粒子复合时,有利于乳胶粒子分子链的充分扩散和化学交联反应的充分进行,从而提高涂膜的物理化学性能.

REFERENCES

- 1 Marcu I, Daniels E S, Dimonie V L, Hagiopol C, Roberts J E, El-Aasser M S. *Macromolecules*, 2003, 36: 328 ~ 332
- 2 Chen S, Chen L. *Colloid Polym Sci*, 2003, 282: 14 ~ 29
- 3 Taylor J W, Collins M J, Bassett D R. *Prog Org Coat*, 1999, 35: 215 ~ 221
- 4 Kang Kai(康凯), Kan Chengyou(阚成友), Du Yi(杜奕), Li Yuzhong(李玉中), Liu Deshan(刘德山). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (4): 580 ~ 584
- 5 Meng Yong(孟勇), Weng Zhixue(翁志学), Shan Guorong(单国荣), Huang Zhiming(黄志明), Pan Zuren(潘祖仁). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (3): 367 ~ 371
- 6 Zhao Xingshun(赵兴顺), Ding Xiaobin(丁小斌), Zhang Junhua(张军华), Zheng Zhaohui(郑朝晖), Pan Yi(潘毅), Zhu Zhu(朱珠), Peng Yuxing(彭宇行). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (2): 196 ~ 200
- 7 Mouaziz H, Larsson A, Sherrington D C. *Macromolecules*, 2004, 37: 1319 ~ 1323
- 8 Liu R H, Winnik M A. *Macromolecules*, 2001, 34: 7306 ~ 7314
- 9 Esser R J, Devona J E, Setzke D E. *Prog Org Coat*, 1999, 36: 45 ~ 52
- 10 Bakker P, Mestach D. *Surf Coat Int, Part B*, 2001, 84: 271 ~ 276
- 11 Zosel A, Ley G. *Macromolecules*, 1993, 26: 2222 ~ 2227
- 12 Pha H H, Winnik M A. *Macromolecules*, 1999, 32: 7692 ~ 7695
- 13 Yu Zhangqing(余樟清), Li Bogeng(李伯耿), Li Baofang(李宝芳). *Chem J Chin Univ(高等学校化学学报)*, 1999, (6): 978 ~ 983
- 14 Zhao Y Q, Urban M W. *Macromolecules*, 2000, 33: 8426 ~ 8434
- 15 Zeng Z, Yu J, Guo Z X. *J Polym Sci, Polym Chem*, 2004, 42: 2253 ~ 2261
- 16 Trent J S, Scheinbeim J I, Couchman P R. *Macromolecules*, 1983, 16: 589 ~ 598
- 17 Trent J S. *Macromolecules*, 1983, 17: 2390 ~ 2391
- 18 Wu S, Soucek M D. *Polymer*, 1998, 39(15): 3583 ~ 3586
- 19 Wu S, Soucek M D. *J Coat Tech*, 1997, 69(869): 43 ~ 49
- 20 Winnik M A, Pineng P, Kruger C, Zhang J. *J Coat Tech*, 1999, 71(892): 47 ~ 60

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CROSSLINKING REACTION OF REACTIVE COMPOSITE LATEX

ZHANG Jide, YANG Mújie, YANG Huan, ZHU Yangrong

(*Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Abstract Three types of core/shell latexes which containing epoxy groups in the core layer or on the shell layer and carboxyl groups on the shell layer respectively were synthesized by seeded semicontinuous emulsion polymerization. Two types of reactive blend latexes were obtained by blending epoxy group functional latex and carboxyl group functional latex. The core/shell morphology of latex particles was clearly observed by TEM. The size and distribution of the emulsion particles were investigated by DLS analysis. The latex particles are narrowly dispersed with polydispersity index of 0.062 and number-average diameter of 76 nm. The diffusion and cross-linking of polymer chains for blend latex particles were investigated by measurement of gel content, swell ratio and FTIR. The influences of different core/shell structure of blend latexes on mechanical properties of the films were described. The results indicate that the polymer chains diffusion and cross-linking reaction are enhanced when the epoxy groups are in the core layer and carboxyl groups in the shell layer of latex particles, as a result, the physical and chemical performance of latex films are improved. The tensile strength of blend A film is 20.3 MPa when the glycidyl methacrylate (GMA) content is 10 wt%.

Key words Emulsion polymerization, Reactive composite latex, Core/shell structure, Cross-linking reaction, Diffusion