

吸水膨胀橡胶的研究进展

张飞,张玉红,潘珊珊,戴明明,何培新*

(湖北大学 化学化工学院,湖北 武汉 430062)

摘要:介绍了吸水膨胀橡胶的吸水膨胀机理、基体材料选择、制备工艺以及近年来的研究发展概况,并对吸水膨胀橡胶制备中存在的问题进行总结。吸水膨胀橡胶主要由橡胶基体和亲水组分组成,采用物理共混和化学接枝的方法制备,吸水后亲水组分析出、吸水膨胀倍率和吸水膨胀速率的选择、橡胶交联密度与吸水倍率的平衡等问题是吸水膨胀橡胶在实际应用中普遍存在的问题,需重点研究。

关键词:吸水膨胀橡胶;共混;相容性

中图分类号:TQ333.99 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2013)03-0184-06

吸水膨胀橡胶是20世纪70年代末日本开发的一种新型功能高分子材料,被广泛应用于隧道、地铁、涵洞、水下工程、海上采油以及城镇供水设施等^[1-6]。吸水膨胀橡胶是通过在橡胶基体中引入亲水基团或亲水组分制成,其吸水后可膨胀至自身质量或体积的数倍乃至数百倍,充满所接触的不规则表面、空穴及间隙,同时产生巨大的接触压力以达到密封止水的效果。

1 吸水膨胀机理

吸水膨胀橡胶与水接触时,水分子通过扩散、毛细及表面吸附等物理作用进入橡胶内,与橡胶中的亲水性基团形成极强的亲和力。水分的进入使橡胶内外形成渗透压差,并促使亲水性组分不断吸收水分,致使橡胶发生形变。当橡胶抗形变力和渗透压达到平衡时,吸水膨胀橡胶达到稳定状态^[7]。橡胶和亲水组分种类繁多,而且亲水组分吸水(盐水)速率、吸水(盐水)率、在吸水膨胀橡胶中的分散状态以及橡胶相力学性能等均对吸水膨胀橡胶的吸水膨胀过程有影响。一般认为水分子从水相向吸水膨胀橡胶中的扩散过程主要与水分子在橡胶相中的扩散过程以及橡胶相高分子链

段的松弛过程有关^[8]。当水分子扩散速率小于橡胶相高分子链段松弛速率时,扩散过程为控制步骤^[9-10];当水分子扩散速率与橡胶相高分子链段松弛速率相近时,扩散过程为非Fickian扩散过程^[11-13]。

W. T. Ren等^[7]研究了丙烯酸钠(NaAA)原位改性氯化聚乙烯(CPE)硫化体系的吸水膨胀性能,发现NaAA用量、硫化剂DCP用量、氢氧化钠与丙烯酸比例、温度、溶剂等对硫化胶吸水膨胀性能均有较大影响,吸水膨胀过程为非Fickian扩散过程,聚丙烯酸钠(PAANa)和CPE链段松弛过程对体系吸水膨胀过程有较大影响。松弛速率常数和Fickian扩散系数随着温度的上升或NaAA用量的增大而增大,随着硫化剂DCP用量的增大而减小。Jong Hyun Park等^[14]通过反相悬浮法制备NaAA/天然橡胶(NR)吸水膨胀体系,试验发现吸水膨胀橡胶平衡吸水量受水相盐浓度和聚合物交联密度的影响较大。吸水溶胀动力学受炭黑用量、亲水组分和交联剂影响较大。

研究认为,水分主要以自由水、键合不冻结水和键合结晶水3种状态存在于橡胶相中^[15-17]。张书香等^[18-19]对聚氨酯类和部分水解丙烯酸酯类吸水膨胀橡胶中水状态进行研究,发现吸水膨胀橡胶中亲水组分吸水基团的种类和数量对吸收水分的状态和分布有较大影响,而吸水膨胀橡胶交联程度和橡胶相种类对键合不冻结水的含量影响较小。

基金项目:湖北省自然科学基金资助项目(2009CDB019);武汉市重点科技攻关项目(200710421120);湖北省科技攻关引导项目(2007AA101C29)

作者简介:张飞(1984—),男,湖北武汉人,湖北大学在读硕士研究生,主要从事吸水膨胀橡胶的研究。

* 通信联系人

对于以合成高吸水性树脂作为亲水组分的吸水膨胀橡胶,树脂的吸水理论对橡胶吸水膨胀过程至关重要。根据 Flory-Huggins 热力学理论,当标准化学位之差(ΔU_0)小于零时,水将从水相中渗入高分子吸水树脂中直至达到平衡状态。如果存在相反的作用使 ΔU_0 限制在一定负值,则吸水树脂的吸水膨胀作用就会受到限制,这种相反的作用主要指共价键交联或离子键交联的束缚^[20]。林润雄^[21]认为吸水倍率与交联高聚物交联网络的大小和交联高聚物与溶剂的相互作用参数有关,两者的综合作用决定了吸水能力的大小。对于吸水膨胀橡胶,对吸水倍率的束缚除了吸水树脂交联网络外,还应考虑橡胶网络对树脂的束缚,而吸水的推动力不仅与高聚物与溶剂的相互作用相关,还与树脂在橡胶相中的分布情况有关。

2 基体材料的选择

吸水膨胀橡胶主要由橡胶基体和亲水组分组成。橡胶基体是主体材料,其弹性和强度等决定吸水膨胀橡胶的物理性能,因此一般选用弹性大、粘性好和结晶度高的橡胶,如氯丁橡胶(CR)、丁苯橡胶和 CPE 等。对于一些特定场合,橡胶自身特性也必须加以考虑^[22-23],例如,氯磺化聚乙烯橡胶具有耐油、耐化学品、耐候、阻燃和易着色等优异性能;氯质量分数超过 0.45 的氯化聚乙烯橡胶具有良好的柔韧性、耐氧性、耐老化性、耐油性、阻燃性、电性能和耐化学药品性;乙丙橡胶由于其饱和、稳定的聚合物主链结构,具有优异的抗氧化、耐臭氧、耐热和耐天候老化性能等。橡胶种类繁多,并且可以将多种橡胶材料并用以提高其综合性能,因此选择合适的橡胶作为主体材料是制备吸水膨胀橡胶的第一步^[24]。

适宜的亲水组分是制备吸水膨胀橡胶的关键。亲水组分主要包括天然高分子、亲水性高聚物、高吸水性树脂以及一些吸水性无机物。其中,高吸水性树脂以其吸水速率快、吸水膨胀率高、保水性能强等优异性能被广泛应用。高吸水性树脂是指吸水能力特别强的高分子物质,最早于 1961 年由美国农业部北方研究所 C. R. Rissell 等从淀粉接枝丙烯腈着手研究。20 世纪 80 年代,开始

出现利用其他天然衍生物经化学反应制取吸水性物质,例如藻酸盐、魔芋粉、蛋白质、壳聚糖等高吸水性物质^[25]。

高吸水性树脂种类繁多,目前主要有 5 种。(1)淀粉类高吸水性树脂。淀粉分子中含有大量的羟基,可以通过羟基的各种反应制备多种淀粉衍生物。(2)纤维素类高吸水性树脂。它是由 β -D-葡萄糖结构形成的高分子化合物,因此能与低分子亲水性的不饱和物质进行接枝共聚反应。(3)合成类高吸水性树脂。主要有乙酸乙烯与丙烯酸甲酯共聚物、聚丙烯酰胺类物质、聚丙烯腈水解产物、PAANa 的交联产物、聚乙烯醇-丙烯酸接枝共聚物等。由于离子型高吸水性树脂耐盐性好、吸水速率快,但吸水倍率较低,因此采用离子型与非离子型单体进行共聚反应制备高吸水性树脂得到广泛应用。(4)生物降解型高吸水性树脂。聚乳酸类、海藻酸钠类、聚氨基酸类、壳聚糖类等吸水树脂具有环境友好、可降解的特点。(5)有机-无机复合高吸水性树脂。近年来,随着学科的交叉发展,有机-无机复合高吸水性树脂得到迅速发展,现在常用的无机复合材料有高岭土、膨润土/蒙脱土、滑石、凹凸棒土、绢云土和硅藻土等。

3 制备工艺进展

3.1 物理共混

聚合物共混是将两种或两种以上的聚合物按适当的比例,通过共混,得到具有单一聚合物无法达到的性能的复合材料。采用物理共混法的共混物主要表现为亚微观的混合结构,共混物多呈非均性的多相体系,相区尺寸大约为微米级。物理共混包括机械共混和乳液共混。

3.1.1 机械共混

机械共混法制备吸水膨胀橡胶是在混炼时将橡胶和亲水组分及其他配合剂,通过辊筒的挤压和剪切作用使亲水组分均匀分散在橡胶中,再经硫化制得。其优点是制备工艺简单、价格低廉、制得的吸水膨胀橡胶起始吸水迅速且膨胀率高。但是由于亲水组分的结构和理化性质与橡胶相差较大且本身凝聚力大,导致其在橡胶中分散性不好且相容性差,浸水后易从橡胶中脱析出来。近年来,研究者针对如何提高吸水膨胀橡胶吸水速率

以及亲水组分和橡胶基质的相容性做了大量工作并取得一定进展,主要包括添加相容剂、改性亲水组分和添加一些其他助剂等。

在机械共混过程中,一般采用添加一端含有亲水基团另一端含有亲油基团的相容剂来改善两相间的相容性,降低两相间的界面张力^[26-28]。这种方法操作简单、效果明显且成本较低,因此被广泛应用。近年来,两亲性相容剂的合成及其对共混物相容性的影响已经成为研究热点之一。

谢静思等^[29]以溶液聚合法合成丙烯酸胺接枝丁腈橡胶[P(AM-*g*-NBR)],然后以P(AM-*g*-NBR)作为相容剂通过机械共混法制备吸水膨胀丁腈橡胶(NBR),结果发现相容剂的加入改善了两相的相容性,提高了硫化胶的拉伸强度和吸水能力。

Z. Y. Xie 等^[30]通过溶液聚合法合成一种两亲性共聚物氯丁橡胶接枝聚乙二醇(CR-*g*-PEG),并讨论了聚乙二醇相对分子质量对接枝率和接枝效率的影响。结果表明,在PEG中引入钠盐能够降低PEG共聚物的交联密度并提高其溶解性,CR-*g*-PEG接枝效率随着反应时间延长和反应温度升高而增大,最大接枝率为26.51%。

王彩旗等^[31]研究发现嵌段共聚物环氧乙烷嵌段聚丙烯酸丁酯(PEO-*b*-PBA)的两亲性能,并将其作为NR/交联聚丙烯酸钠(CSP)吸水膨胀橡胶的相容剂。结果表明:适量PEO-*g*-PBA有利于改善体系两相间相容性,过量的聚丙烯酸丁酯会在高吸水树脂表面形成微相,造成体系物理性能下降;通过扫描电子显微镜(SEM)观察发现没有添加PEO-*b*-PBA的吸水膨胀橡胶两相界面很分明,浸水后CSP从NR基体中析出,形成了凹陷的孔洞,而添加了PEO-*b*-PBA的吸水膨胀橡胶的两相界面较模糊,没有观察到因CSP析出而形成的凹孔。

C. S. Liu 等^[32]以CR与CSP为主要材料共混制得吸水膨胀橡胶,并通过互穿网络技术将相容剂丙烯酸-丙烯酸丁酯共聚物融入体系中。研究结果表明:相容剂的加入明显提高了吸水膨胀橡胶的拉伸强度和拉伸伸长率等物理性能,当相容剂用量为CSP用量的30%时效果最佳,同时相容剂的加入还有利于减小橡胶吸水膨胀后的质量

损失率,而且对吸水膨胀橡胶体积膨胀率影响较小;此外,通过SEM可以看出相容剂的加入明显提高了橡胶与吸水组分之间的相容性。

在吸水膨胀橡胶的制备中,吸水组分的选择也是关键因素之一。早期曾采用吸水性聚氨酯为亲水性组分,但是随着聚氨酯用量的增大,吸水膨胀橡胶的强度急剧下降。后来人们逐渐采用高吸水性树脂作为亲水组分,例如淀粉、NaAA等。鉴于单一亲水组分本身化学结构和性能的局限性,研究者们开始对吸水组分进行化学改性或者将几种亲水组分进行并用,然后再与橡胶进行共混。早在20世纪80年代中期,日本住友化学株式会社将高吸水性树脂和水溶性聚氨酯一同与橡胶共混,结果表明,两种亲水组分同时与橡胶共混比它们各自与橡胶共混更能提高吸水速率和吸水膨胀率。

近年来,T. Liu 等^[33]将聚氯乙烯(PVC)与淀粉接枝聚丙烯酸钠共聚物(SZA)共混制得吸水膨胀橡胶,并对一次吸水率、二次吸水率、吸水速率、体积膨胀率和物理性能等受亲水组分含量影响的情况进行了细致研究,利用SEM对吸水膨胀橡胶表面形貌进行观察。试验结果表明:经过去离子水预处理后的PVC/SZA共混物稳定性更好,吸水率和体积膨胀率分别能够达到193.6%和193.7%,其拉伸强度和拉伸伸长率分别能够达到5.9 MPa和110.5%。

S. S. Song 等^[34]直接将NaAA、淀粉与CR熔融共混制得吸水膨胀橡胶,并通过光学显微镜对橡胶吸水前后的断面形貌进行观察。试验结果证明淀粉的加入提高了吸水膨胀橡胶的物理性能,但是吸水能力有所下降。这是由于淀粉的吸水性比NaAA稍差,但是能够提高橡胶内部的交联度。通过淀粉含量不同的橡胶的硫化曲线和差示扫描量热曲线能够间接证明淀粉与CR在加热条件下发生了化学反应。此外,淀粉能稳定地分散在橡胶中,橡胶吸水后析出的质量损失主要是由NaAA产生。

助剂作为共混工艺中不可缺少的原料,对吸水膨胀橡胶性能的影响也不可忽略。在吸水膨胀橡胶中加入粘合剂或增粘树脂、无机填料等能减少橡胶遇水后亲水组分的析出,从而提高其吸水

稳定性。此外,沉淀法白炭黑、炭黑等无机组分也常在吸水膨胀橡胶中使用。沉淀法白炭黑不仅能够作为补强剂,还能够提高吸水膨胀橡胶两相间的相容性,但是 Z. H. Zhang 等^[35]发现随着白炭黑用量的增大,吸水膨胀橡胶的吸水膨胀率和质量损失率均有所下降,这可能是由于白炭黑用量的增大既增大了体系的交联密度,也形成了一种吸水通道,使得吸水树脂可从通道中渗出。

Sung-seen Choi 等^[36]研究了白炭黑用量、交联密度、丙烯腈用量对白炭黑填充 NBR 体系水溶胀性能的影响,结果表明,在室温下吸水膨胀橡胶的膨胀比率随着白炭黑、丙烯腈用量的增大而增大,但在 90 ℃下影响不明显,这可能是由于在热水条件下,热老化作用提高了体系交联密度的缘故。

S. S. Song 等^[34]发现在 CR/淀粉/NaAA 体系中,随着引发剂 DCP 用量的增大,吸水膨胀橡胶的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度减小,邵尔 A 型硬度增大。这是由于 DCP 不仅能引发 NaAA 聚合,还增大了 CR 的交联密度。CR 交联密度的增大不利于橡胶的吸水膨胀行为,而 PAANa 的形成有利于提高吸水膨胀橡胶的吸水性能,因此随着 DCP 用量的增大,吸水膨胀橡胶的吸水率和体积膨胀率呈现出一种先增大后减小的趋势。

胡为民等^[37-38]采用辐射硫化法制备 CR/PAANa 吸水膨胀橡胶,结果发现随着辐射剂量的增大,CR 的硫化程度提高,造成吸水膨胀橡胶膨胀性能下降。

3.1.2 乳液共混

乳液共混法制备吸水膨胀橡胶是将胶乳和亲水组分等配合剂在容器中搅拌均匀后真空脱液、熟成、注模、硫化而成。与机械共混相比,乳液共混制得的吸水膨胀橡胶具有分散和均一性好、微区尺寸较小等特点。马涛等^[39]通过乳液聚合法制备了双组分互穿网络/蒙脱土复合吸水橡胶,采用透射电子显微镜和 SEM 对复合材料进行观察,并考察了复合材料的吸水性能及吸水后的物理性能。结果表明:由于试样是在乳液中聚合的,各组分高度分散,分子互穿均匀,因此所制备的吸水膨胀橡胶中树脂高度分散,吸水后试样表面也

可观察到相分离现象;蒙脱土片层结构分散在材料中,增大了材料的强度。

3.2 化学接枝

化学接枝法是指通过化学反应,在橡胶分子链上引入亲水基团或链段,如羟基、羧基和醚基等,赋予橡胶吸水性,从而获得吸水膨胀橡胶的方法。与物理共混法相比,化学接枝法制备的吸水膨胀橡胶具有微观相容性和物理性能好的特点,在吸水膨胀、脱水复原的反复过程中物理性能和膨胀性能稳定。但是化学接枝法的缺点在于反应困难、工艺复杂、主体材料的选择范围较小等。廖双泉等^[40]将氢氧化钠与丙烯酸置于天然胶乳中发生中和反应,在引发剂的作用下原位聚合生成 PAANa 并接枝到橡胶大分子链上制备出高吸水膨胀橡胶,采用硫黄硫化体系进行硫化,制得了物理性能和吸水膨胀性能优良的吸水膨胀橡胶。

4 应用前景

由于吸水膨胀橡胶能够在吸收自身质量几十甚至上百倍的水的同时保持橡胶原有的高弹性和防水性能,因此被广泛应用于防水密封材料、医疗卫生用品、玩具、防结露壁材等中^[41]。吸水膨胀橡胶可以解决橡胶发生永久变形和水泥材料凝固时因材料收缩引起的防水止漏不严等密封问题。由于吸水膨胀橡胶与沥青、塑料和橡胶等极性表面材料以及水泥砂浆和钢筋水泥等非极性表面材料都有很好的浸润密合性,因此是隧道、地铁、涵洞、建筑、地下工程、海上采油等工程设施最理想的嵌缝材料之一,同时也是汽车、集装箱、精密仪器、药品、食品等的理想防水、防潮密封包装材料^[42]。此外,吸水膨胀橡胶还可用作土壤改良剂与保水剂,尤其在干燥季节和干旱地区应用效果显著。吸水膨胀橡胶对温度、pH 值和盐浓度有较高的敏感性,可以根据 pH 值或盐浓度不同发生不同反应,造成收缩或膨胀,使化学能直接转换成机械能,因此在水敏传感器、医用和生理等方面有广泛的应用前景。

5 研究中存在的问题

(1)吸水后亲水组分析出问题。吸水膨胀橡胶含有大量的亲水物质,长期处于与水接触的环

境下,亲水物质会逐渐向水中迁移,从而导致吸水膨胀橡胶内部膨胀压力减小,吸水膨胀能力减弱,致使其止水密封能力下降,这是吸水膨胀橡胶在实际应用中存在的最普遍的问题,也是吸水膨胀橡胶研究的重点。

(2)吸水膨胀倍率的选择问题。吸水膨胀橡胶的膨胀倍率是根据实际情况中设计缝的变形量决定的。若吸水膨胀橡胶的膨胀倍率较小,吸水后膨胀体积不够则达不到密封止水的效果;吸水膨胀倍率过大,则会产生不易密封的问题。

(3)吸水膨胀速率的选择问题。吸水膨胀橡胶的吸水膨胀速率主要决定于所采用的亲水组分。工程中使用的吸水膨胀止水材料,吸水膨胀速率并不是越大越好。在快速堵漏的工程中可采用吸水膨胀速率大的吸水膨胀橡胶;现场浇筑混凝土的施工中,可选择吸水膨胀速率较小的吸水膨胀橡胶,也可在吸水膨胀速率大的吸水膨胀橡胶表面预涂缓膨胀剂。

(4)橡胶交联密度与吸水倍率的平衡问题。提高橡胶和亲水组分的交联密度有利于提高橡胶的物理性能、亲水组分的吸水倍率和吸水速率,但是如果交联密度过大,则会限制亲水组分的吸水空间,降低橡胶的吸水膨胀率,甚至有可能形成网络使得橡胶内部的亲水组分顺着网络慢慢析出,造成质量损失率增大。

(5)在工业生产中,还应该改善制备工艺,降低吸水膨胀橡胶成本,研究适应复杂环境及特殊场合的吸水膨胀橡胶。

6 结语

吸水膨胀橡胶自问世以来,经过数十年的发展,已经在建筑、交通、水利等方面广泛应用。为了提高橡胶材料与吸水组分的相容性,研究者们从不同角度考虑了多种方法,包括选用不同种类的橡胶材料和吸水材料、将多种主体材料并用、在混炼过程中加入一端亲水一端亲油的两亲性相容剂、改进加工工艺条件等。吸水膨胀橡胶作为防水堵漏材料,一方面要提高吸水、吸盐水率,另一方面也要保证工程使用要求,因此材料强度、变形能力、耐候性能和耐疲劳性也是研究方向之一。掌握两者之间的平衡关系,将有助于拓宽吸水膨

胀橡胶的应用范围。

参考文献:

- [1] 张书香. 吸水膨胀材料的研究进展和应用前景[J]. 工程塑料应用, 2000, 28(5): 36-39.
- [2] 汪燕, 刘长生. 防水用吸水膨胀橡胶的研制[J]. 湖北化工, 2001(5): 11-13.
- [3] 朱祖熹, 陆明. 遇水膨胀类止水材料的性能及其应用技术(上)[J]. 中国建筑防水, 1999(5): 5-9.
- [4] 朱祖熹, 陆明. 遇水膨胀类止水材料的性能及其应用技术(下)[J]. 中国建筑防水, 1999(6): 5-8.
- [5] 樊庆功, 方卫民, 苏许斌. 盾构隧道遇水膨胀橡胶密封垫止水性能试验研究[J]. 地下空间, 2002, 22(4): 335-338.
- [6] 王久模, 覃永黔. NR 基高吸水材料的研究、应用及现状[J]. 弹性体, 2004, 14(6): 74-78.
- [7] Ren W T, Zhang Y, Peng Z L, et al. Investigation on the Water-swelling Properties of Chlorinated Polyethylene Modified by in Situ Formed Sodium Acrylate[J]. Polymer Testing, 2004, 23(7): 809-816.
- [8] Rosa F, Bordado J, Casquilho M. Kinetics of Water Absorbency in AA/AMPS Copolymers: Applications of a Diffusion-Relaxation Model[J]. Polymer, 2002, 43(1): 63-70.
- [9] Sammon C, Yarwood J, Everall N. A FTIR-ATR Study of Liquid Diffusion Processes in PET Films: Comparison of Water with Simple Alcohols[J]. Polymer, 2000, 41(7): 2521-2534.
- [10] Karadag E, Uzum O B, Saraydin D. Swelling Equilibria and Dye Absorption Studies of Chemically Crosslinked Superabsorbent Acrylamide/Maleic Acid Hydrogels [J]. Eur. Polym. J., 2002, 38(11): 2133-2141.
- [11] Berens A R, Hopfenberg H B. Diffusion and Relaxation in Glassy Polymer Powders. 2. Separation of Diffusion and Relaxation Parameters[J]. Polymer, 1978, 19(5): 489-496.
- [12] Jabbari E, Nozari S. Swelling Behavior of Acrylic Acid Hydrogels Prepared by Gamma-radiation Crosslinking of Polyacrylic Acid in Aqueous Solution[J]. Eur. Polym. J., 2000, 36(12): 2685-2692.
- [13] D Shiaw-Guang Hu, K Jiunn-Nan Chou. Kinetics of Water Swelling and Development of Porous Structure in Ionic Poly (Acrylonitrile-Acrylamide-Acrylic Acid) [J]. Hydrogels Polymer, 1996, 37(6): 1019-1025.
- [14] Jong Hyun Park, Dukjoon Kim. Preparation and Characterization of Water-swellaable Nature Rubbers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 80(1): 115-121.
- [15] Chen Y F, Yi M. Swelling Kinetics and Stimuli-responsiveness of Poly(DMAEMA) Hydrogels Prepared by UV-irradiation[J]. Radiat. Phys. Chem., 2001, 61(1): 65-68.
- [16] Carenza M, Cojazzi G, Bracci B, et al. The State of Water in

- Thermoresponsive Poly (Acryloyl-L-Proline Methyl Ester) Hydrogels Observed by DSC and ^1H -NMR Relaxometry [J]. Radiat. Phys. Chem., 1999, 55(2): 209-218.
- [17] 李叶柳, 丁国荣, 林承跃, 等. 吸水膨胀橡胶制备技术及应用研究进展[J]. 弹性体, 2009, 19(3): 65-69.
- [18] 张书香, 李效玉, 夏宇正, 等. 部分水解聚丙烯酰胺与橡胶共混型吸水膨胀橡胶水中状态的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(4): 101-104.
- [19] 张书香, 李效玉, 夏宇正, 等. 聚氨酯类吸水膨胀橡胶中结合水的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(3): 95-97.
- [20] Flory P J. Principles of Polymer Chemistry[D]. New York: Cornell University, 1953.
- [21] 林润雄. 反相悬浮聚合-高吸水性树脂的合成与性能的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 1998.
- [22] 刘岚, 向洁, 罗远芳, 等. 吸水膨胀橡胶的研究进展[J]. 分子通报, 2006(9): 23-29.
- [23] 韩燕蓝, 王群, 何培新. 吸水膨胀橡胶的改性研究进展[J]. 橡胶工业, 2005, 52(4): 251-255.
- [24] 于清溪. 橡胶原材料手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [25] 李建颖. 高吸水与吸油性树脂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [26] Zhang Z H, Zhang G, Li D F. Chlorohydrin Water-swella-ble Rubber Compatibilized by an Amphiphilic Graft Copolymer. II. Effects of PVA-g-PBA and CPA on Water-swelling Behaviors[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74(13): 3145-3152.
- [27] Zhang Y H, He P X, Zou Q C. Preparation and Properties of Water-swella-ble Elastomer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 93(4): 1719-1723.
- [28] Wang C Q, Zhang G, Dong Y P. Study on a Water-swella-ble Rubber Compatibilized by Amphiphilic Block Polymer Based on Poly (Ethylene Oxide) and Poly (Butyl Acrylate) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 86(12): 3120-3125.
- [29] 谢静思, 张熙, 代华, 等. P(AM-g-NBR)改性共混型吸水膨胀丁腈橡胶制备与性能研究[J]. 广州化工, 2010, 38(4): 90-92.
- [30] Xie Z Y, Li M, Chen X F, et al. Studies on Water-swella-ble Elastomer. I. Synthesis and Characterization of Amphiphilic Polymer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 61(3): 495-499.
- [31] 王彩旗, 张国, 董宇平, 等. PEO-*b*-PBA 对天然橡胶/高吸水树脂共混体系增容作用的研究[J]. 材料科学与工程, 2002, 20(2): 180-182.
- [32] Liu C S, Ding J P, Zhou L. Mechanical Properties, Water-swelling Behavior, and Morphology of Water-swella-ble Rubber Prepared Using Crosslinked Sodium Polyacrylate [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(2): 1489-1496.
- [33] Liu T, Lei J X, Li X Y. Preparation and Properties of Volume Expansion Type Blends of Plasticized Polyvinyl Chloride/Starch Graft Polyacrylate Sodium[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2007, 46(6): 569-573.
- [34] Song S S, Qi H B, Wu Y P. Preparation and Properties of Water-absorbent Composites of Chloroprene Rubber, Starch, and Sodium Acrylate[J]. Polymers Activanced Technologies, 2011, 22(12): 1778-1785.
- [35] Zhang Z H, Zhang G, Wang C Q, et al. Chlorohydrin Water-swella-ble Rubber Compatibilized by an Amphiphilic Graft Copolymer. III. Effects of PEG and PSA on Water-swelling Behavior[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 79(14): 2509-2516.
- [36] Sung-seen Choi, Sung-Ho Ha. Influence of the Swelling Temperature and Acrylonitrile Content of NBR on the Water Swelling Behaviors of Silica-filled NBR Vulcanizates [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2009, 15(2): 167-170.
- [37] 胡为民, 宋伟强, 刘克波, 等. 辐射硫化法制备 CR/PAAS 遇水膨胀橡胶的膨胀性能研究[J]. 特种橡胶制品, 2002, 23(1): 42-44.
- [38] 宋伟强, 胡为民, 朱军, 等. 辐射硫化法制备遇水膨胀橡胶及性能研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2002, 20(2): 98-102.
- [39] 马涛, 唐孝芬, 刘玉章, 等. 双组分互穿网络/蒙脱土复合吸水橡胶的制备及性能[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(2): 408-412.
- [40] 廖双泉, 林鸿基, 余晓东, 等. 硫化型吸水膨胀天然橡胶的制备研究[J]. 特种橡胶制品, 2009, 30(4): 5-8.
- [41] 林莲贞, 杨治中. 水膨胀性橡胶的构成及应用[J]. 国外科技, 1989(5): 20-22.
- [42] 伯淳. 吸水膨胀橡胶防漏止水将大显身手[J]. 中国橡胶, 2007, 23(2): 48-48.

收稿日期: 2012-09-15

启事 《第17届中国轮胎技术研讨会论文集》纸质版及光盘版有售, 纸质版每本200元, 光盘版每张100元。如有需要者请与本刊编辑部乔晓霞联系。电话: (010) 51338490。