

吸水膨胀橡胶的研究进展^{*}

刘 岚, 向 洁, 罗远芳, 贾德民

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510641)

摘要:介绍了吸水膨胀橡胶的吸水机理及制备方法, 分析了影响吸水膨胀橡胶吸水膨胀性能和力学性能的各种因素, 并展望了其应用前景。

关键词:吸水膨胀橡胶; 吸水膨胀性能; 力学性能; 相容性

引言

吸水膨胀橡胶(Water Swelling Rubber, 简称WSR)是上世纪70年代末期由日本开发出的新型功能高分子材料^[1~8]。它吸水后可膨胀至自身重量或体积的数倍乃至数百倍; 遇水时, 能吸水发生体积膨胀并产生较大的膨胀压力, 在保持橡胶特有的弹性和强度的同时, 还具有保持水的能力。吸水膨胀的特性使该材料在有效体积膨胀范围内可以起止水作用, 与传统的受压封缝材料相比, 既具备常规止水材料的密封作用, 又可以在建筑缝变形时有效填充缝隙, 起到以水止水的作用。在堵漏工程方面吸水膨胀橡胶已逐渐取代了传统的水泥灌浆、钾钠水玻璃灌浆和环氧树脂堵漏等做法, 它已成功应用于工程变形缝、施工缝、各种管道接头、水坝等处的密封止水, 并被防水界誉为“超级密封材料”和“双保险止水材料”。国外在吸水膨胀方面起步较早, 已生产出大量高质量的该类产品, 我国从80年代开始有吸水膨胀橡胶的报道, 最早应用于上海地铁盾构法施工中, 由亲水性聚氨酯和橡胶复合而成^[9]。但是国内的产品无论质量和性能方面与国外均有一定差距, 尚需进一步研究与完善。本文就近期吸水膨胀橡胶的吸水机理、制备方法、性能研究及应用前景等方面进行了综述。

1 吸水膨胀橡胶的吸水机理

吸水膨胀橡胶主要是由弹性体和亲水性物质(如吸水树脂或膨润土)组成的多组分体系。由于橡胶本身是疏水性材料, 但当其中亲水性物质与水接触时, 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; 橡胶中的亲水性物质被进入的水溶解或溶胀, 在橡胶内外形成渗透压差, 这种压差对于水向橡胶内部渗透具有促进作用。亲水性物质不断吸收水分, 致使橡胶发生形变。当橡胶自身抗形变力和渗透压差相当时, 达到平衡, 即静水最大膨胀率, 吸水膨胀作用保持相对稳定。在具体应用中, 吸水膨胀橡胶在封闭条件下使用, 吸水后膨胀率并不能达到静水最大膨胀率, 因此产生了膨胀橡胶与约束体间的接触压力, 依靠这种接触压力吸水膨胀橡胶就可以发挥其密封止水的作用。

2 吸水膨胀橡胶的制备

传统橡胶多为高聚合度的碳、氢链节构成, 本身是疏水性物质。要使它达到吸水的目的, 必须在橡胶基体中引入亲水的物质或者基团。目前, 向橡胶基体中引入亲水基团的方法有两种: 一种是物理共混法, 即用物理方法通过添加吸收性树脂制备吸水膨胀橡胶, 此外, 另一种方法是化学接枝法, 它是通过化

基金项目:华南理工大学自然科学基金(E5041300); 华南理工大学“学生研究计划”资助(Y1060090);

作者简介:刘岚(1972-), 湖南长沙人, 博士, 讲师, 主要从事有机/无机纳米复合材料的制备、结构与性能的研究。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

学反应将亲水性链段或基团接枝到橡胶大分子上。

2.1 物理共混法

将吸水性树脂混入橡胶中可采用机械共混和乳液共混两种方式:机械共混法是指在混炼时将弹性组分和吸水性树脂及其它配合剂,通过辊筒的挤压、剪切作用使吸水性树脂均匀分散在橡胶基体中;乳液共混法是将胶乳和吸水性树脂等配合剂在容器中搅拌均匀后真空脱液、熟成、注模、硫化。比较这两种方法,其中乳液共混法制得到吸水膨胀橡胶中的分散性、均匀性较高,微区尺寸较小。

2.1.1 橡胶基材对体系性能的影响 目前橡胶基材主要以具有高弹性、高粘结性、高结晶性橡胶为主,如氯丁橡胶(CR)、天然橡胶、SBS 等;如果选择非结晶性橡胶与吸水树脂制成堵漏材料,则较易发生共混困难及冷流现象^[10]。

橡胶的选择一般有三个原则:首先橡胶是构成吸水膨胀橡胶的主体材料,它的弹性与强度决定吸水膨胀橡胶产品的物理机械性能,因此尽管天然橡胶与吸水组分的相互作用相对较差,但是由于它优异的物理机械性能,还是受到研究者们的青睐。通常的办法是添加相容剂来加强两相的界面结合;其次对于特种橡胶,可利用自身的某些特性应用到一些特定场合,如氯丁橡胶具有卓越的耐候性、耐热性、阻燃性以及极性基材的粘接性^[11],乙丙橡胶有良好的耐热性和耐候性。对于以乙丙橡胶(EPDM)为基体、聚丙烯酰胺(PAM)为吸水树脂的吸水膨胀橡胶,研究发现,其具有较好的拉伸性能和耐老化性能^[12];第三,橡胶与吸水组分之间相容性的好坏会直接影响到吸水膨胀橡胶产品的各项性能。一般认为,带有极性官能团的橡胶更易与吸水树脂产生相互作用,具有较好的相容性。通过对多种亲水性乙烯基单体与丁腈橡胶共混后制得的吸水膨胀橡胶进行了 TEM 研究发现^[13],吸水树脂能较均匀地分散在丁腈橡胶基体中,同时,烯类单体的聚合反应活性越高,所制得的 WSR 的吸水膨胀率越高。C I Kasei 公司^[14]将丁腈橡胶、聚乙烯、氯化聚乙烯与预交联的异丁烯-马来酸酐共聚物共混后加压成型,考察了其吸水膨胀率,发现不加入丁腈橡胶时,相应吸水膨胀率大大降低。

2.1.2 吸水组分对体系性能的影响 适宜的吸水组分是制备吸水膨胀橡胶的关键。一般吸水组分(又称膨胀剂)可分为有机和无机两大类。有机类即吸水树脂,它有几个系列组成:(1)淀粉系高吸水树脂,是由淀粉接枝亲水链段而成,如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺等;(2)纤维素系高吸水树脂,由纤维素接枝亲水链段而成(同淀粉系);(3)合成聚合物系,主要指亲水性聚氨酯预聚体、聚丙烯酸系、聚乙烯醇系等。一般选用的吸水倍率为 500 以下。无机类主要是高钠基膨润土及其改性产品,它们具有较好的保水性能,即在外界挤压状态下,仍能保持大部分所吸的水分;在干燥情况下,能缓慢释放所吸的水分。

吸水树脂种类繁多,吸水机理不尽相同,总的来说分为离子型和非离子型两种:离子型吸水树脂如交联型聚丙烯酸钠,含吸水官能团羧酸钠($-\text{COONa}$)或磺酸钠($-\text{SO}_3\text{Na}$)等,通过吸水时树脂内外离子强度差别吸收水分子,所以吸水量大,但是吸水速度慢,而且易受周围离子强度的影响;非离子型的吸水树脂如聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、亲水性聚氨酯等,其亲水基团为羟基、酰胺基、氧化乙烯基,吸水速度快,极易达到饱和,但吸水量不高;此外还有离子性和非离子性单体的共聚物,如不同中和度的聚丙烯酸钠和部分水解的聚丙烯酰胺等。

张书香等^[15,16]考察了 3 种吸水树脂,聚丙烯酸钠(PAANa)、部分水解聚丙烯酰胺(PHPAM)、聚醚型聚氨酯(PEU)分别与丁苯橡胶共混制得的吸水膨胀橡胶在不同介质中的溶胀行为,并用透射电镜(TEM)对其结构形态进行表征。研究表明,WSR 的吸水性与所选用的吸水树脂类型有关。其原因是不同的吸水树脂有不同的吸水机理,聚丙烯酸钠通过树脂内外渗透压差及离子的亲水性来吸水,随着浸水时间的延长,压差和吸水性降低;聚醚型聚氨酯通过单元链段上的氮(N),氧(O)原子与水形成氢键而吸水,吸水速度快;部分水解的聚丙烯酰胺则两者兼而有之。因此,三者的吸水速率从大到小依次为 $\text{PEU} > \text{PHPAM} > \text{PAANa}$,而静水最大膨胀率则是 $\text{PHPAM} > \text{PEU} > \text{PAANa}$ 。

日本触媒化学公司^[17]先用非离子型单体(丙烯酰胺)与阴离子型单体(丙烯酸钠)制得吸水树脂,然后与橡胶或热塑性弹性体共混,考察了共混物的吸盐率,发现当吸水树脂中不含非离子型单体时,吸水率下降很大。

由此可见,吸水膨胀橡胶的吸水机理与吸水树脂相似,很大程度上取决于所选用的不同类型的吸水树脂。在实际应用中,材料面临各种各样的环境,溶液中含有大量金属离子;所以在实际开发中,应该综合运用各类型的吸水树脂,使其受环境的影响最小。

此外,无机吸水组分如沉降白炭黑、炭黑及蒙脱土(又称膨润土)等在 WSR 中也得到了广泛的应用,它们不仅可以提高吸水率,还具有很好的保水性能和补强性能。

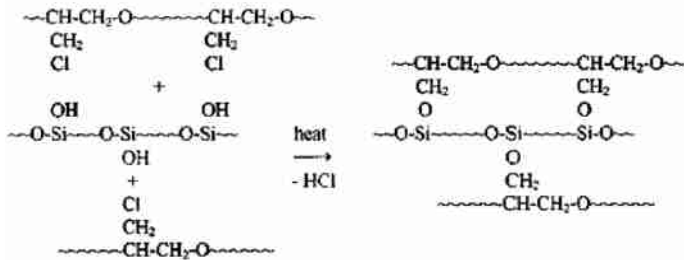


图 1 沉降白炭黑(PSA)和氯丁橡胶(CHR)的反应式
Figure 1 Reaction scheme between PSA and CHR

对于含沉降白炭黑(PSA)的氯丁吸水膨胀橡胶(CHR)体系^[18, 19],由于 PSA 能在硫化时与 CHR 形成醚键相连(见图 1),可以实现对体系的补强;但由于体系交联密度的增大,使得吸水膨胀率(包括吸水率和体积膨胀率)有所下降;同时随着 PSA 用量的增加,质量损失率也有所增加。同样,对于利用炭黑补强吸水膨胀天然橡胶体系^[20],当炭黑用量为 10phr 时体系的吸水率是增加的,但随着炭黑用量的增大,也使得体系吸水率下降。

蒙脱土也是一类很好的无机吸水材料。它可在水中膨胀至原体积的 10~20 倍,同时在高压下它所吸附的水分也不易被挤压出来,而是形成粘稠的凝胶体,具有很好的保水性能,将之应用于淀粉接枝聚甲基丙烯酸钠为吸水组分的吸水膨胀天然橡胶(NWSR)中发现^[21],添加 5~10phr 蒙脱土的体系除了表现出较好的补强效果外,还具有优异的保水性能,材料在经过 72h 的真空干燥之后,其质量依然大于吸水前的质量,具有很好的反复使用价值;但随着蒙脱土用量的进一步增加,由于体系中有有机-无机界面结合性差,使得“蒙脱土”从体系中析出,导致质量损失的增大。

另外,吸水树脂的平均粒径、吸水树脂中交联剂用量、吸水树脂的用量以及硫化体系的种类等都与 WSR 吸水膨胀性能及力学性能有密切的关系^[21, 22, 34]。一般认为,吸水树脂的平均粒径宜控制在 100 μm 以下,这样可以使之与橡胶在微区不发生相分离;吸水树脂中的亲水基团如 -COOH 、 -OH 等与橡胶中极性基团共同作用,可产生较高的物理机械性能。吸水组分的膨胀能力是由其交联度决定的,因此对不同交联度的吸水组分对橡胶吸水膨胀性能与力学性能具有很大的影响。而吸水树脂中交联剂用量的增加,导致交联网络紧密,橡胶分子链运动或伸展困难,吸水树脂吸水后产生的膨胀力难以克服致密网络束缚,从而限制了吸水树脂在橡胶基体中的吸水膨胀,使得膨胀率下降;但在质量损失率上,当在交联剂用量较小时,材料损失率较大,这是由于吸水组分网络束缚小,易造成析出现象,这不利于长期反复使用;而随着交联剂用量的增多,吸水组分从橡胶基体中的析出量也逐渐减少。在吸水树脂的用量上,由于吸水树脂吸水后,大分子网络中充满了水分子,网络伸展,体积变大,带动橡胶分子网络的拉伸扩展,使得 WSR 体积增大;另一方面,吸水树脂吸水后,凝胶强度低,这就降低 WSR 整体物理机械性能,因此有效地控制吸水树脂中交联程度及吸水树脂的用量,才能获得综合性能优异的吸水膨胀橡胶。至于硫化体系对材料吸水膨胀性能及力学性能的影响,研究表明,秋兰姆类超速促进剂能有效提高材料的物理机械性能,同时较为疏松的橡胶分子网络将有利于橡胶分子网络的伸展,达到较佳的膨胀率。

2.1.2 橡胶基体与吸水组分间相容性的研究 共混型吸水膨胀橡胶一般是由橡胶作为连续相,以高吸水树脂作为分散相。它的优点是制备工艺简单、价格低廉,起始吸水迅速。但是,由于强极性的吸水树脂本身凝聚力大,在橡胶中普遍存在分散性不好、相容性差的缺点,这使得吸水膨胀橡胶在实际应用中面临三个问题:一是吸水后,吸水树脂易从橡胶基质中脱落,从而影响其反复使用,使用寿命缩短;二是橡胶基

体与吸水组分间较差的相容性导致材料的物理性能和机械强度下降,不利于实际工程中的应用;三是吸水速率不稳定,橡胶基体成为吸水树脂吸水的屏障。

近年来,研究者们针对如何提高吸水膨胀橡胶的吸水率、吸水速率、提高吸水树脂与胶料基体间的相容性做了大量的研究工作,并取得了一定的进展。主要方法有加入与橡胶具有较好相容性且具有一定吸水性能的第三组分,如水溶性聚氨酯,使其在保证吸水性的同时增加与橡胶基体的相容性;或采用含有亲水亲油性链段的增容剂,提高亲水性物质与橡胶基体的相容性。此外,也有以聚乙二醇(PEG)为增容剂^[23,24],实现对以交联型聚丙烯酸钠共混为吸水组分、白炭黑增强的共混型氯丁橡胶(CR)体系的增容,体系的吸水性能和力学性能都有明显改善^[25]。而利用两亲性试剂来增强水油两相间的相互作用成为了最新研究的热点。

张国等^[18,26~28]以聚乙烯醇嵌段聚丙烯酸丁酯(PVA-*g*-PBA)两亲性接枝共聚物为增容剂,聚乙二醇(PEG)为吸水促进剂,利用多组分机械共混法,制备了以氯醇橡胶为连续相、轻度交联聚丙烯酸钠为分散相的WSR,并研究了自制的两亲性嵌段共聚物PVA-*g*-PBA以及CPA两个组分的添加量对橡胶吸水性能的影响,用SEM表征了吸水膨胀橡胶的局部微观结构。研究表明,加入5份PVA-*g*-PBA时,该材料的吸水速率、极限吸水率、重量损失率、二次吸水率等性能达到最佳,说明PVA-*g*-PBA能增强橡胶界面和吸水树脂界面间的相互作用,使得体系的吸水率增加,但是过高的添加量容易使该相容剂自身成相,阻碍吸水。此外,由于PVA-*g*-PBA的加入,阻止了交联聚丙烯酸盐从橡胶的交联网络中脱落并且析出,使得体系重量损失率有所减少;力学性能方面,当体系吸水平衡后,增容剂对WSR力学性能的影响与吸水前相比,拉伸强度、断裂能均大幅度下降,断裂伸长率增加几倍,从吸水平衡后各试样的数据分析看出,加入增容剂的试样与不加增容剂相比,拉伸强度升高,断裂伸长率增加,断裂能增加,增容作用比吸水前明显。此外,他们还用宽角X射线衍射(WXRD)表征了作为吸水促进剂的聚乙二醇(PEG)在体系中的分散性,研究了沉淀白炭黑PSA和PEG的添加对体系吸水性能的影响。研究表明,体系添加PEG后,WAXD图谱上并未发现PEG的衍射峰,这说明PEG加入后形成了一个均相体系,没有PEG的结晶相出现,可见PEG在体系中能很好的分散;同时,PEG的加入,在橡胶基体与吸水组分之间起到桥梁作用,增加了吸水通道,吸水速率也随之提高。作者指出当体系配方为CHR 100phr、CPA 70~100phr、PVA-*g*-PBA 5~10phr、PEG 40~50phr、PSA 40~60phr时,体系第一次最大吸水体积膨胀率可达11.95倍,第二次最大吸水体积膨胀率可达9.31倍。基于同一种思路,他们还自制了另一种两亲性共聚物:聚环氧乙烷嵌段聚丙烯酸丁酯(PEO-*g*-PBA),并将其混入天然橡胶(NR)中,得到NR、微米级交联聚丙烯酸钠(CSP)、PEO-*g*-PBA三者较为匹配的体系。研究发现,PEO-*b*-PBA对吸水膨胀橡胶吸水膨胀性能的贡献与其本身的吸水能力关系不大,少量引入不仅改善了CSP树脂与NR橡胶基体的相容性,同时也改善了吸水促进剂PEG与NR的相容性,有利于形成更便利的吸水通道,促进吸水膨胀。而当PEO-*b*-PBA含量增加时,过多的PEO-*b*-PBA附着在CSP树脂表面,形成PEO-*b*-PBA微相,对CSP树脂的吸水膨胀反而不利。而在力学性能方面,当CSP用量为40phr、PEO-*b*-PBA用量为10phr时,WSR的力学性能最好。这可能是由于在体系中的两亲性嵌段共聚物在一定程度上改善了CSP树脂与NR橡胶的相容性,使CSP、PEO-*b*-PBA、NR三者较为匹配,体系中的相容性最好。

另外,还有人^[20]采用甲基丙烯酸缩水甘油酯为增容剂,增加天然橡胶基体与聚甲基丙烯酸钠吸水树脂之间的界面作用,并用PEO来提高吸水速率。SEM和吸水率的研究肯定了增容剂在相容性方面的贡献。周爱军等^[29]也自制了含聚氧化乙烯(PEO₃₀₀)嵌段的亲水亲油型多嵌段共聚物为增容剂,研究了天然橡胶和聚丙烯酸钠共混体系的吸水性能及力学性能,含增容剂的体系吸水性能和力学性能都得到了明显的改善。

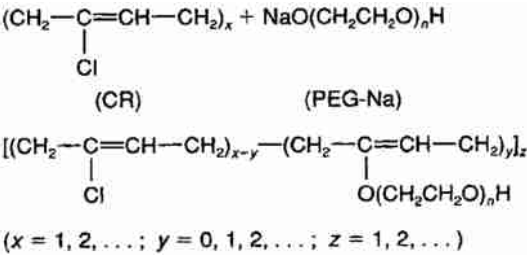
2.2 化学接枝法

采用物理共混法所制得的WSR最大的缺点是材料在吸水后其强度下降明显。而化学接枝法制备吸水膨胀橡胶主要利用化学改性的方法,直接将一些亲水性基团或链段(如羟基、羧基、醚基等)通过化学键合进入橡胶的大分子主链,合成亲水性橡胶。与物理共混法相比,具有微观相容性好,强度高的特点,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。但它的问题是接枝反应困难,工艺繁杂,而材料的吸水膨胀倍率取决于亲水分子链段的接枝率,橡胶分子链上的亲水基团越多,吸水膨胀率也越高,因此难以工业化生产。

早在 1982 年,Bridgestone Tire^[33] 公司就利用聚氯乙烯接枝到末端带羟基的二烯类橡胶上制成了吸水膨胀橡胶,然后再与异戊二烯橡胶共混加压成型,该产品具有良好的机械强度。电气化学工业株式会社将聚异氰酸酯和端羟基聚醚 EPDM 共混后聚合生成交联物,然后再与聚氯乙烯共混制得吸水膨胀橡胶。

Xie 等^[23,24] 利用化学反应,在 CR 上接枝 PEG(反应式见图 2)合成了 CR-*g*-PEG 亲水性弹性体,并研究了反应条件对接枝率的影响以及热性能和结晶性能。研究表明,在实验条件下最大接枝率可达 26.51%。通过 DSC 和 WXR D 测试发现,CR-*g*-PEG 中 PEG 的熔点较纯 PEG 有所降低;对 CR-*g*-PEG⁶⁰⁰ 和 CR-*g*-PEG²⁰⁰⁰ 体系,CR 的熔点则随着 PEG 含量的增加而增加;同时 CR-*g*-PEG 中 CR 的晶粒大小则较纯 CR 的有所增大,但随 PEG 含量的增加而降低。



在建筑缝的密封和堵漏上有良好的应用。经过合理的设计和加工后,以它为主要功能部分的复合结构材料可以阻止管道连接处以及诸如地铁和海底隧道等大型城市建筑的大块连结点的的水的泄漏。吸水膨胀橡胶最早是由日本旭电化工株式会社,作为建筑密封材料于 1976 年开发并试产,其后陆续有住友化工、三洋化成、朝日株式会社等 30 家公司开发生产聚氨酯遇水膨胀橡胶产品。经过二十多年的发展,以高性能吸水树脂为主的不同吸水材料相继被应用到吸水膨胀橡胶中。

吸水膨胀橡胶由于具有弹性止水、以水止水的功能,适用于建筑物变形缝、施工缝防水、水下仪器及兵工武器的密封防水,以及金属、混凝土、陶瓷、塑料、钢铁等管道和箱涵的接头防水密封。吸水橡胶最常用的是:硫化型吸水膨胀橡胶(亦称制品型吸水膨胀橡胶)和非硫化型吸水膨胀橡胶(亦称腻子型吸水膨胀橡胶)。硫化型吸水橡胶,经硫化处理,制品弹性大,力学性能好,应用于较大的结构缝、盾构隧道预制构件的接缝、管道接头预制密封件等;腻子型吸水膨胀橡胶由橡胶和亲水性物质共混挤出制得,此类腻子较软,易对接,应用于变形较大的结构缝、各类施工缝、建筑物接缝等^[30]。苏州大学化学化工学院研制成功一种新型吸水膨胀防水材料,该材料膨胀倍率很高,延伸性好,可用于建筑物变形缝、施工缝各类预制件接缝的防水^[34,35]。国外在这方面的报道较多。最典型的是用高吸水性树脂制得的水膨胀材料已成功地用于英法海底隧道^[36]。在封闭式施工中,可以通过采用吸水膨胀橡胶,借助橡胶的膨胀力而降低地基的透水性,使施工条件得以大幅度改进。但是,目前国内的产品无论质量和性能方面与国外均有一定差距,因此还需进一步地研究与完善。

3.2 水敏传感器、医用生物材料

吸水膨胀性橡胶对温度、pH 值、盐的浓度有较高的敏感性,可以按 pH 值或盐的浓度的不同而发生反应,造成收缩或膨胀,使化学能直接转换成机械能,堪称机械化学系统或机械化学调节器,因此在水敏传感器上,医用和生理等方面有广泛的应用前景。鉴于橡胶柔软而坚韧,且弹性和吸振性能好,兼之人体质量的四分之三是水,所以吸水性橡胶将会登上人工肌肉的舞台。此外,还可以在橡胶中加入发泡剂^[37],制成吸水海绵橡胶,应用于卫生领域,它吸水速度快,吸水量大,可以反复使用。

3.3 土壤改良剂与保水剂

在土壤中加入吸水膨胀橡胶,可使土壤松软,改善土壤的呼吸,尤其在干燥季节和干旱地区,吸水膨胀橡胶可作为土壤改良剂与保水剂,减少浇水,避免肥料的流失。吸水膨胀橡胶也可用于沙漠的绿化之中。

4 结束语

目前,吸水膨胀橡胶在研制和应用过程中尚存在许多问题和难点,如物理共混中的相容性问题,化学接枝法中的接枝率的提高等问题,以及实际工程中产品结构的设计问题都有待研究者们做大量的工作。随着科学家们对吸水膨胀橡胶机理研究的不断深入;不断探索新的方法改善橡胶基体与吸水组分分散相的界面结合;以及根据实际应用的需要进行产品结构设计,提高产品的使用价值,通过研究进一步提高和完善材料的性能,吸水膨胀橡胶将会得到更广泛的推广和使用。

参考文献:

- [1] Namba T. In *Advances in Superabsorbent Polymer*. Washington DC: American Chemical Society, 1994.
- [2] Bridgestone Tire Co. Ltd. JP 57151670, 1982.
- [3] Yasuhiro H, Tatsuo T. JP 0996019, 1997.
- [4] Masashi W. JP 05255656, 1993.
- [5] Takeshi K, Kenichi M. JP 07138413, 1995.
- [6] 许临,李芳,杨树昌,等. 防渗技术, 1999, 5(2): 4~9.
- [7] 张玉红,邹其超,何培新. 湖北化工, 1998, 6: 7~10.
- [8] Yamaji I. *Polymer Digest*, 1984, 36(10): 17~25.
- [9] 李海燕,赵淑琴,徐上,等. 中国铁道科学, 2001, 22(4): 69~73.
- [10] Vondracek P, Lopour P, Sulc J. USP 5384370, 1995.

[11] Jia M, Shen L, Qian B. J Polym Sci, 1993, 11; 227.

[12] 张书香,夏宇正,陈勇,等. 合成橡胶工业,1999, 22(5);294~296.

[13] 张书香,李效玉,夏宇正,等. 山东建材学院学报,1998,12(3);208~210.

[14] C I Kasei Co Ltd. 日本公开特许公报, 62—284847, 1987.

[15] 张书香,陈勇,焦书科. 高分子学报,1998,4;438~443.

[16] 张书香,李效玉,夏宇正,陈勇,焦书科. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(3);95~101.

[17] 日本触媒(株). 日本公开特许公报, 平 03—157455, 1991.

[18] Zhang Z H, Zhang G, Wang C Q, et al. J Appl Polym Sci, 2001, 79; 2509~2516.

[19] Zhang Z H, Zhang G, Li D F, et al. J Appl Polym Sci, 1999, 74; 3145~3152.

[20] Park J H, Kim D J. J Appl Polym Sci, 2001, 80; 115~121.

[21] 向洁. 硕士论文. 广州:华南理工大学,2004.

[22] 刘红天,王玮屏,王志成,于秦. 郑州纺织工学院学报,1998,9(3);14~17.

[23] Xie Z Y, Li M, Hu H Z, Li S H. J Appl Polym Sci, 1996, 61; 495~499 .

[24] Li M, Xie Z Y, Chen X F, Hu H Z. J Appl Polym Sci, 1997, 64 ; 2441~2447.

[25] Wang G J, Li M, Xie Z Y, Chen X F. J Appl Polym Sci, 1998, 68; 1219~1225.

[26] Zhang Z H, Zhang G, Zhang Y, et al. Polym Eng Sci, 2004, 44; 72~78.

[27] 王彩旗,董宇平,张国,等. 高分子材料科学与工程, 2003,19(4);200~203.

[28] Wang C Q, Zhang G, Dong Y P, et al. J Appl Polym Sci, 2002, 86; 3120~3125.

[29] 周爱军,刘长生. 化肥设计,2002,40(5);15~17.

[30] 许临,李芳,付红旗. 中国建筑防水, 2000,2;27~29.

[31] 冯东东,何培新. 特种橡胶制品, 2001, 22(2); 46~50.

[32] 谢洪泉,陈晓源,过俊石. 弹性体,2001,11(4);1~4.

[33] Bridgestone Tire Co Ltd. 日本公开特许公报, 昭 57—205433, 1982.

[34] 王丽华,陆敏. 中国建筑防水, 1997(5); 14~16.

[35] 王丽华,路建美. 中国建筑防水, 1997(4); 29.

[36] 蒋文伟. 化学世界, 1996(1); 3~6.

[37] Sun X H, Zhang G. J Appl Polym Sci, 2002, 86;3712~3717.

The Research Development of Water-Swellable Rubber

LIU Lan, XIANG Jie, LUO Yuan-fang, JIA De-min

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract:This review introduced the mechanism of water absorption in water-swellable rubber (WSR) and the preparation of it. The effect of water uptake and swelling properties and mechanical properties of WSR were analyzed. Development trends and applications of WSR were also described.

Key words: Water-swellable rubber; Water uptake and swelling properties; Mechanical properties; Compatibility