

# 基于多孔聚氨酯-聚丙烯酸/丙烯酰胺智能材料的恒湿包装设计

万国顺<sup>1</sup>, 赵志江<sup>1</sup>, 武建斌<sup>1</sup>, 黄红军<sup>2</sup>

(1. 总装驻七四三厂军代室, 太原 030027; 2. 军械工程学院, 石家庄 050003)

**摘要:**以自制多孔聚氨酯-聚丙烯酸/丙烯酰胺(PU-PAA/AM)智能恒湿材料为基础,设计了一种具有防震缓冲和恒湿性能的包装材料,根据其吸湿量与吸湿时间、平衡含湿量与相对湿度的关系,提出了通过控制预吸湿时间来实现存储包装内环境湿度恒定的方法和公式。将防震缓冲和恒湿性能有机结合起来,在武器装备贮运包装领域具有很大的应用价值。

**关键词:**聚氨酯-聚丙烯酸/丙烯酰胺; 智能材料; 恒湿; 包装; 设计

**中图分类号:** TB482.2; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)09-0066-04

## Humidity-constant Packaging Design Based on Spongy Polyurethane-poly(acrylic acid-acrylamide) Intelligent Material

WAN Guo-shun<sup>1</sup>, ZHAO Zhi-jiang<sup>1</sup>, WU Jian-bin<sup>1</sup>, HUANG Hong-jun<sup>2</sup>

(1. Military Representative Office in No. 743 Plant, Taiyuan 030027, China; 2. Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China)

**Abstract:** A package material integrating humidity constant property and buffer function together was designed based on self-made spongy polyurethane-poly(acrylic acid-acrylamide) (PU-PAA/AM) humidity constant intelligent material. The method and formula to realize constant humidity in packaging internal environment through control of pre-absorption time was put forward according to the relation between moisture content and pre-absorption time, and equilibrium moisture content and relative humidity. The packaging material integrates buffer function and humidity constant property together, so it is can be widely used in weapons storage packaging and transportation.

**Key words:** polyurethane-poly(acrylic acid-acrylamide); intelligent material; humidity constant; packaging; design

环境湿度是影响我军武器装备使用寿命和稳定性的重要因素,各种武器装备在包装储存时对环境湿度都有较严格的要求<sup>[1]</sup>,在湿度过高或过低,特别是在高低湿交变的环境下,武器装备容易出现腐蚀和失效现象<sup>[2-5]</sup>。因此,将包装环境湿度恒定是一个热点课题。

目前控湿包装的研究主要集中在调湿材料上,从研究成果看很难达到恒湿的效果<sup>[6]</sup>。笔者研究发现聚丙烯酸/丙烯酰胺树脂材料可根据环境湿度变化自动吸湿或放湿,从而维持环境湿度基本恒定<sup>[7]</sup>。进一步制备了具有三维网状开孔结构的多孔 PU-PAA/AM 复合材料<sup>[8]</sup>,使其兼具防震缓冲和恒湿两大功

能,为实现恒湿包装提供了可能。

以该复合材料为主体,设计一种恒湿包装材料,通过控制其预吸湿量的方法,赋予包装内环境湿度一个理想的初始值。在一定的环境应力(如温度变化)下,初始湿度增大或者降低,恒湿材料通过自动吸湿或放湿,可使包装环境内的湿度维持恒定。

## 1 恒湿包装材料结构设计

防震缓冲恒湿外包装材料的结构设计见图 1,其空体内可以放置物品。包装材料外层为阻隔层,使得包装内环境与外界环境相分离,不产生空气与湿气的

收稿日期: 2011-02-03

作者简介: 万国顺(1985—),男,江西抚州人,硕士,总装驻七四三厂军代室助理工程师,主要研究方向为弹药制造与研究。

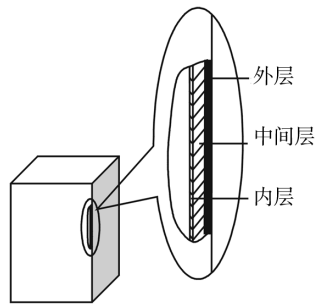


图 1 防震缓冲恒湿包装材料的结构

Fig. 1 Structure of the packaging material with buffer and humidity constant functions

渗透;中间层为多孔聚合物恒湿材料,主要起恒湿和缓冲的作用;内层为大开孔隔离材料,目的是为了防

2 恒湿设计原理与方法

大多数武器装备的最佳储存环境相对湿度都在 40%~60% 范围内<sup>[9]</sup>,要使包装内环境湿度值恒定在这个范围内的某一点,需要研究多孔 PU-PAA/AM 复合材料的平衡含湿量与环境湿度之间的关系,然后根据这个关系,确定该材料的预吸湿量。又由该材料的吸湿动力学方程,可得出需要的预吸湿时间,从而通过控制预吸湿时间来获得一个理想初始湿度。

2.1 吸湿等温线

该材料在不同湿度环境下的吸湿动力学曲线见图 2,为了研究恒湿材料等温吸附过程,以空气的相

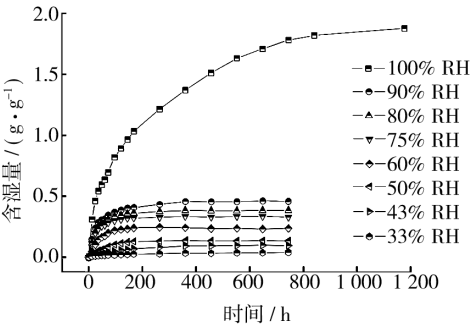


图 2 多孔 PU-PAA/AM 材料在 30 °C 下的等温吸湿曲线  
Fig. 2 Moisture absorption curves of the spongy material under different RH at 30 °C

对湿度(即空气中水蒸气的分压与相同条件下水蒸气的饱和压力之比  $p/p_0$ )作横坐标,以平衡含湿量作纵

坐标,绘制了恒湿材料在 30 °C 的吸湿等温线,见图 3。

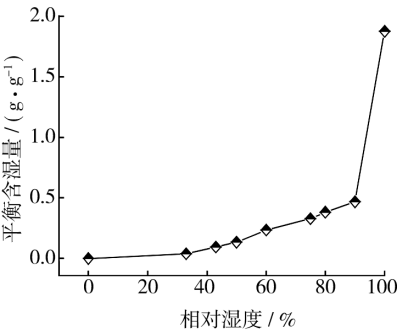


图 3 多孔 PU-PAA/AM 材料在 30 °C 下的吸湿等温线  
Fig. 3 Moisture absorption of the spongy PU-PAA/AM material at 30 °C

从图 3 可以看出,随着相对湿度的增大,曲线逐渐上翘,平衡含湿量逐渐增大。为了获得吸附量与时间、相对湿度之间的关系,一般途径是进行数据拟合,得到一个近似的经验公式。

从恒湿材料在 30 °C 的吸湿等温线的变化规律来看,曲线可以分为 3 部分。第 1 部分是 0%~33%,大多数武器装备的最佳储存环境湿度不在此区域,且材料的含湿量和湿容量均很小,故不对该湿度范围下材料的吸湿性能作研究;第 2 部分是 33%~90%,在该区域内平衡含湿量与相对湿度基本呈线性增长关系,绝大多数武器装备的最佳存储环境湿度均在此范围;第 3 部分是 90%~100%,该湿度范围内材料的平衡含湿量随湿度的增加急剧升高,这个区域的湿度一般也不是理想的存储环境湿度。

考虑武器装备的最佳存储环境湿度一般都在第 2 部分,因此只对第 2 部分曲线使用 Origin 软件进行线性拟合,结果见图 4。

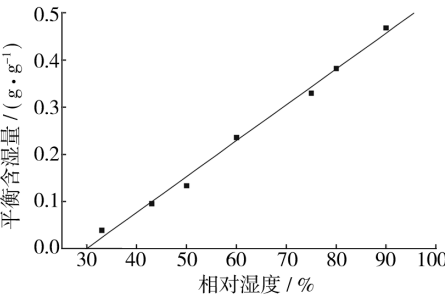


图 4 相对湿度 33%~90% 范围内的吸湿等温线性拟合  
Fig. 4 Linear fit of moisture absorption curve between 33%RH~90%RH

线性拟合方程为:

$$Q_{eq} = -0.227\ 63 + 0.007\ 61RH_{eq} \quad (1)$$

式中:  $RH_{eq}$  为平衡状态下的相对湿度。

拟合方程的相关系数  $R^2 = 0.998\ 63$ , 拟合关系式能与实验数据很好地吻合, 见图 4。因此, 采用等温吸湿方程(1)可以很好地表示平衡含湿量与平衡环境湿度的关系。

## 2.2 等温吸湿动力学方程的建立

吸湿达到湿平衡时吸湿量与时间的关系曲线见图 2, 其中 100% RH 下的平衡含湿量最大, 吸湿速率也最快。要获得各个湿度所对应的平衡含湿量, 只需要在 100% RH 下吸湿一定时间即可, 因此研究 30℃, 100% RH 下的吸湿动力学方程。该曲线变化类似于指数衰减函数, 采用 Origin 软件进行拟合得到, 见图 5。

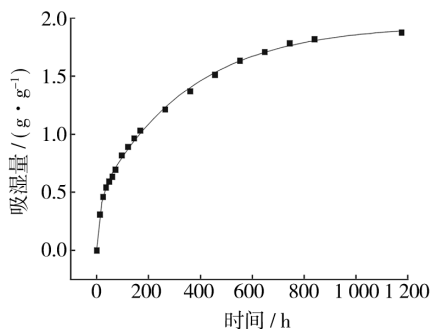


图 5 多孔 PU-PAA/AM 材料的等温吸湿动力学曲线拟合(30℃, 100%RH)

Fig. 5 Fit of moisture absorption curve of the spongy PU-PAA/AM material under 100%RH at 30℃

拟合方程为:

$$Q = -1.511\ 34 \exp(-t/350.707\ 5) - 0.428\ 8 \exp(-t/13.899\ 45) + 1.943\ 17 \quad (2)$$

拟合方程的相关系数  $R^2 = 0.998\ 91$ , 拟合关系式能与实验数据很好地吻合。因此, 采用等温吸湿动力学方程(2)可很好地表示材料吸湿量与吸湿时间的关系。

## 2.3 理想初始湿度的获得

在武器装备存储包装的过程中, 不仅需要考虑到恒湿材料的含湿量, 还要考虑包装前后环境内空气的含湿量。由于包装材料主体是多孔聚氨酯-聚丙烯酸/丙烯酰胺复合材料, 相对来说包装材料最内层和最外层的质量可忽略不计, 包装内部体积为  $V$  的包装材料在 30℃, 100% RH 环境下进行预吸湿并封装, 若理想的包装环境湿度为  $RH_{eq}$ , 根据等温吸湿方程(1)可知

恒湿材料对应平衡含湿量  $Q_{eq}$ ; 设材料预吸湿量为  $Q_0$  时包装环境内的最终平衡湿度为  $RH_{eq}$ , 选取封装时和达到湿平衡 2 个状态为研究对象, 则存在以下关系式:

$$Q_{eq} + Q_2 = Q_0 + Q_1 \quad (3)$$

式中:  $Q_1$  为封装时包装内空气的含湿量;  $Q_2$  为平衡时包装内空气的含湿量。  $Q_1$  和  $Q_2$  均可根据包装内环境相对湿度和空气体积计算得出, 从而可知预吸湿量为:

$$Q_0 = Q_{eq} + Q_2 - Q_1 \quad (4)$$

结合恒湿材料的等温吸湿动力学方程(2)可求出所需的预吸湿时间  $t_0$ , 即包装材料在 30℃, 100% RH 环境下预吸湿  $t_0$  时间后进行封装既可达到恒湿于  $RH_{eq}$  的目的。

上述分析是针对在 30℃, 100% RH 环境下获得理想初始湿度的过程, 对于不同温、湿度环境下的实现过程也是类似的, 但需要根据实际温度下的吸湿等温方程和实际预吸湿环境下的等温吸附动力学方程来计算  $Q_{eq}$  和  $t_0$ 。

## 3 结论

多孔 PU-PAA/AM 复合材料在低温交变条件下具有很好的恒湿性能, 文中以该材料为基础, 设计了一种具有防震缓冲和恒湿性能的包装材料, 并立足于吸湿量与吸湿时间、平衡含湿量与相对湿度的关系, 提出了通过控制预吸湿时间来实现存储包装内环境湿度恒定的方法和公式。将防震缓冲和恒湿性能有机结合起来, 在武器装备的存储包装领域具有很大的应用价值。

## 参考文献:

- [1] 宋继鑫. 国外兵器防腐包装的新动向[J]. 包装工程, 1994, 15(4): 145-148.  
SONG Ji-xin. New Trend of Foreign Weapons Anticorrosive Packaging[J]. Packaging Engineering, 1994, 15(4): 145-148.
- [2] 张晓东, 陈红, 陈愚. 高价值弹药防潮控湿包装设计[J]. 包装工程, 2008, 29(6): 104-105.  
ZHANG Xiao-dong, CHEN Hong, CHEN Yu. Moisture Proof and Control Humidity Packaging Design for High-value Ammunition[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(6): 104-105.

- [3] 韩其文,杜仕国. 温湿度对黑药吸湿性与解潮性的影响[J]. 火炸药学报,1997(2):29-32.  
HAN Qi-wen, DU Shi-guo. Effect of Temperature and Humidity to Moisture-Absorption and Deliquescence of Black Powder[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants,1997(2): 29-32.
- [4] 曹营军,杜仕国,韩其文. 火药性能对膛压及初速的影响研究[J]. 火炸药学报,2002(1):7-11.  
CAO Ying-jun, DU Shi-guo, HAN Qi-wen. The Research on Propellant Preformance Effect to Chamber Press and Initial Velocity[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants,2002(1):7-11.
- [5] 李良春,葛强,齐艳平. 改进包装进一步提高军用光学仪器贮运的防护性能[J]. 包装工程,2003,24(3):86-90.  
LI Liang-chun, GE Qiang, QI Yan-ping. Packaging Improved to Improve Protective Properties of Military Optical Instruments Storage and Transportation[J]. Packaging Engineering,2003,24(3):86-90.
- [6] 侯国艳,冀志江,王静,等. 调湿材料的国内外研究概况[J]. 材料导报,2008,22(8):78-82.  
HOU Guo-yan, JI Zhi-jiang, WANG Jing, et al. Domestic and Abroad Research Status of Humidity-control Materials[J]. Materials Review,2008,22(8):78-82.
- [7] 万国顺,蒋磊,李志广,等. 聚丙烯酸/丙烯酰胺恒湿树脂的制备及其性能研究[C]//第七届中国功能材料及其应用学术会议论文集(第4分册). 2010年.(余不详)  
WAN Guo-shun, JIANG Lei, LI Zhi-guang, et al. Research on Synthesis and Property of Poly(acrylic acid-acrylamide) Humidity Constant Resin[C]//The 7th National Conference on Functional Materials and Applications Symposium, 2010.
- [8] 黄红军,蒋磊,万国顺,等. 多孔聚氨酯-聚丙烯酸/丙烯酰胺复合材料的恒湿性能研究[J]. 化工新型材料,2012(1):20-23.  
HUANG Hong-jun, JIANG Lei, WAN Guo-shun, et al. Study on Humidity Constant Property of Spongy Polyurethan-Poly(acrylic acid-co-acrylamide) Composite Material[J]. New Chemical Materials,2012(1):20-23.
- [9] ARUNDEL A V, STERLING E M, BIGGIN J H, et al. Indirect Health Effects of Relative Humidity in Indoor Environments[J]. Environment Health Perspectives, 1986,65:351.
- ~~~~~
- (上接第65页)
- [5] 魏燕彦. 乳液型紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯的涂膜性能及其影响因素[J]. 涂料工业,2007,37(5):30-33.  
WEI Yan-yan. The Coating Properties of Waterborne UV-Curable Polyurethane Acrylate and Influencing Factors[J]. Paint & Coatings Industry,2007,37(5):30-33.
- [6] 庄宏清,肖华. UV固化水性环氧树脂的合成研究[J]. 热固性树脂,2008,23(3):14-18.  
ZHUANG Hong-qing, Xiao Hua. Synthesis of UV Curing Waterborne Epoxy Resin[J]. Thermosetting Resin, 2008,23(3):14-18.
- [7] 赵地顺. 相转移催化原理与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2011.  
ZHAO Di-shun. Phase Transfer Catalysis Principles and Applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [8] 中国国家标准汇编[G]. 北京:中国标准出版社,2009.(余不详)  
China National Standards[G]. Beijing: China Standards Press,2009.(余不详)
- [9] 刘建学. 实用近红外光谱分析技术[M]. 上海:科学出版社,2007.  
LIU Jian-xue. The Utility of Near Infrared Spectral Analysis Technology[M]. Shanghai: Science Press,2007.
- [10] 王沛熹. 丙烯酰氯的应用及开发[J]. 精细化工原料及中间体,2005(11):34-35.  
Wang Pei-xi. Application and Development Of Acryloyl Chloride[J]. Fine Chemical Industrial Raw Materials & Intermediates,2005(11):34-35.
- [11] 程耀波. 一种含氟丙烯酸酯单体的合成与表征[J]. 精细化工,2009,26(4):395-398.  
CHENG Yao-bo. Synthesis and Characterization of a Fluorinated Acrylate Monomer[J]. Fine Chemicals, 2009,26(4):395-398.
- [12] 李刚. 采用相转移催化法制备苯二甲酰亚胺基甲基聚苯乙烯[J]. 高等学校化学学报,2007,28(4):783-788.  
LI Gang. Synthesis of Phthalimido Methyl Polystyrene Using Chloromethylated Polystyrene as Start Substance-via Phase-transfer Catalysis[J]. Chemical Journal of Chinese Universities,2007,28(4):783-788.
- [13] XIAO Liang-zhao. Phase Transfer Catalyst Supported, Room-temperature Biphasic Synthesis: a Facile Approach to the Synthesis of Coordination Polymers[J]. Dalton Trans,2012(41):4320-4323.
- [14] 问双双. 表面施胶剂对油墨附着力的影响探究[J]. 包装工程,2011,32(1):33-35.  
WEN Shuang-shuang. Influence of Surface Sizing Agent on Adhesion of Ink[J]. Packaging Engineering,2011,32(1):33-35.