

橡胶除氧封存技术

张元宁 陈金华

一、前言

航空橡胶目前使用量较大的是丁腈、丁苯、和天然橡胶等。这些橡胶分子链中具有不饱和双键，这些不饱和和活性基团的存在是橡胶老化的内在因素，而大气中氧、臭氧、温度、光、微生物等是橡胶老化的主要外在因素。氧、臭氧等活性物质使橡胶链的不饱和键打开，产生断裂、交联，出现表面龟裂、泛白等现象，物理机械性能下降，以致失去使用功能。因橡胶制品在加工、装配、贮存、使用过程中易受环境因素影响，氧化变质，所以一些比表面积大的橡胶制品、敏感元件，如橡胶薄膜、减震垫等，贮存寿命都较短。棉线胶管在仓库贮存中极易受大气中湿气侵入长霉变质，即使在年平均湿度为59%的北京地区，经过一个雨季也长霉，成都、南昌、海南岛等地区长霉情况就更严重。为了延长橡胶制品的贮存周期，进而延长其使用寿命，从外界防护入手，采用良好的包装方

法，是防止橡胶件变质的有效措施之一。

二、封存技术概况

二次世界大战以后，国外包装技术迅速发展起来，出现了充氮、干燥空气封存、真空封存、除氧封存等方法。

除氧封存是当前日本食品及其它工业中流行的一种包装技术^[1]。它是继真空包装、充氮包装之后的一种新型包装^[2]。六十年代，日本三菱瓦斯化学株式会社生产的一种铁基型“爱吉-列斯”除氧剂，在阻氧性好的复合薄膜（聚乙烯/聚偏二氯乙烯/流延聚丙烯）袋中封存食品（湿度较高的酱菜）可不必加入防腐剂。该封存方法既能防氧化、防介质、防微生物生长、防潮、防机械损伤，而又易充填、易封合、易启封，因此在商业市场具有一定的竞争力。

铁基型除氧剂能在1~2天内使密封系统中的氧浓度降至0.1%。

配合除氧剂封存的外包装材料直接关系到封存效果和封存持续时间，故要求阻氧性好，否则在贮存过程中外界空气（氧气）大量渗进包装袋，即使用了除氧剂，也是徒劳的。

的BT22都是这一类型钛合金的典型代表。因此，我们应该在继续扩大TC4钛合金在飞机结构中应用的同时，集中力量研究和掌握使用强度达到120公斤/毫米²的钛合金，用以直接代替国产飞机上常用的30CrMnSiA结构钢制造部分重要承力构件。

(3) 钛合金铸件在国外的航空发动机和飞机结构中已经获得广泛应用，并达到较高的技术水平。例如，装备波音757飞机的PW2037型发动机采用的精密铸造钛合金压气机机匣，其直径为1016毫米，高度为330毫米，重量为106公斤；CF6-80发动机用风扇框钛铸件，其直径达到1295毫米，重量达到136公斤。结合国内实际条件，在现有基础上继续扩大铸钛机匣在航空发动机上应用的同时，应该充分发挥从西德引进的钛合金精密铸造工艺的技术潜力，

大力发展和推广发动机和飞机用各种形状复杂的中小型钛合金精密铸件。

(4) 钛合金板材、管材在国外航空工业应用中占有相当大的比例，美国已经发展了板材专用的可冷成形的Ti-15-3-3-3钛合金和管材专用的Ti-3Al-2.5V钛合金。国内在这些方面还基本上处于空白状态，因此对板材和管材用钛合金材料及其成形工艺的发展，必须给以足够的重视。此外，钛合金紧固件和型材在国内的发展也非常缓慢，缺乏统一的规划和有效的组织措施。例如，每架波音757飞机采用约700公斤的钛合金紧固件，碳-碳复合材料在国产飞机上的应用，也急需钛合金型材和螺栓来配合，这些都是应该及时提到日程上来考虑的问题。

目前的包装材料多为聚乙烯、聚乙烯涂敷牛皮纸。聚乙烯透气性、透湿性大,但热稳定性好,低温不易脆裂。聚丙烯机械强度高,透明度高,耐油,印刷性能好,但低温易脆裂,

必须借助于多种薄膜复合以使功能日臻完美。各种复合薄膜性能见表1^[3]。

当前,日本生产的涂聚偏二氯乙烯复合薄膜(QSY、MSP)的气体透过度为 $5\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot 24$

表 1 各种复合薄膜性能

名称(结构)	指标	总厚度 μm	抗张强度 $\text{kg}/20\text{mm}$	延伸率 %	适应热封范围 $^{\circ}\text{C}$	透湿度 $\text{g}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}$ 大气压	氧气透过度 $\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot 24\text{h}$ 大 气压,湿度65%
DOP (尼龙/聚乙烯)		77	7~3	50~80	150~200	10	50
QSY (聚丙烯/聚偏二氯乙烯/聚乙烯)		76	5~8	40~180	120~150	5	15
FOP(E) (涂聚偏二氯乙烯/聚乙烯)		75	3~6	25~65	130~160	6	15
MSP (聚酯/聚偏二氯乙烯/聚乙烯)		60	4~6	60~100	140~200	4	15
NSP (尼龙/聚偏二氯乙烯/聚乙烯)		80	7~8	10~70	150~200	8	12
EG-E (埃瓦尔/聚乙烯)		77	4~6	100~300	120~150	8	9
EGN (尼龙/埃瓦尔/聚乙烯)		73	7~8	40~90	140~180	8	6
EG-Q (聚丙烯/埃瓦尔/聚乙烯)		80	6~10	40~250	130~170	6	4
EG-X (聚酯/埃瓦尔/聚乙烯)		71	5~8	60~100	140~200	7	4

h大气压,全面性能也较优(见图1),是较佳的外包装材料^[3,4],上海轻工业研究所正在研制中。聚酯/聚乙烯、聚酯/聚丙烯、尼龙/聚乙烯等复合薄膜,国内已能生产,展示了采用复合薄膜除氧封存的广阔前景。

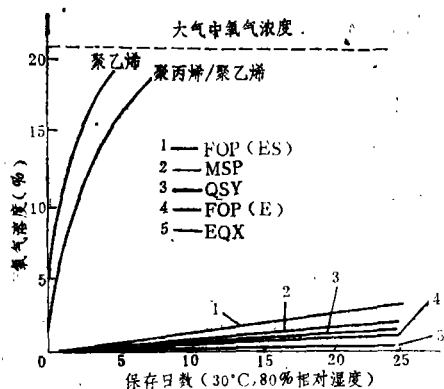


图 1 大气中的氧气向充氮包装容器内渗透情况

三、橡胶除氧封存试验

1. 人工加速老化试验

以天然胶(1145)、丁腈胶(5080、5870)、氯丁胶(4172)进行加速老化试验,对比裸露在空气中和在除氧封存中的老化程度差异。试验结果见图2。

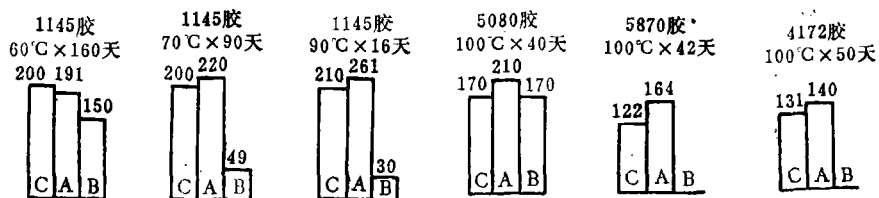
(1)1145、5080、5870和4172胶在除氧封存条件下老化后的硬度比在空气中增加得少。

(2)5870胶在 100°C 空气中老化,42天硬度已达93,试样脆裂,无法测数据;在除氧密封中老化伸长率下降仅14%,强度增加34%。

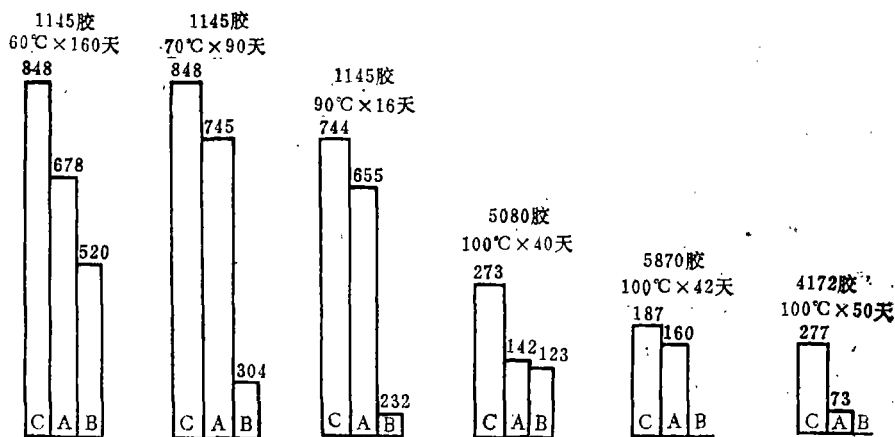
(3)5080胶在 100°C 老化,两种条件(空气中和除氧封存中)效果差异不大。

(4)4172胶在 100°C 空气中老化,50天硬度达93,已脆裂,无法测数据;在除氧封存中硬度达89,强度维持原来水平,伸长率下降一半。

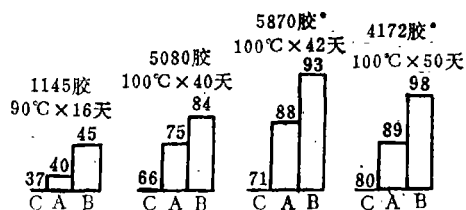
(5)1145、5870和4172胶在两种条件下(空气中和除氧封存中)加速老化试验反应速度常数之比见表2。



(一)



(二)



(三)

图 2 橡胶不同封存条件加速试验后性能变化

(一)扯断强度；(二)扯断伸长率；(三)硬度。

A ---除氧封存；B ---空气中；C ---原始值。

* 5870、4172胶分别在42和50天时已脆断，无数据。

表 2 在空气、除氧封存中加速老化反应速度常数

胶 种	老化温度 °C	反 应 速 度 常 数		置 信 度 %	K_1/K_2
		空气中 (K_1)	除氧封存 (K_2)		
1145	90	1.76×10^{-2}	1.147×10^{-3}	>95	15.3
	70	5.74×10^{-3}	6.137×10^{-4}	>95	9.3
	60	1.51×10^{-3}	2.079×10^{-4}	<95	7.3
	50	5.74×10^{-4}	4.737×10^{-4}	>95	1.2
5870	100	3.082×10^{-2}	7.992×10^{-3}	>95	3.8
4172	100	3.308×10^{-2}	1.062×10^{-2}	>95	3.1

2. 橡胶棉线胶管霉菌试验

确定棉线胶管经包装后在湿热环境中的长霉情况。

(1) 按HB6—71—76试验, 三组试样都接种黑曲霉等八种霉菌, 其中一组采用复合薄膜除氧剂封装, 一组用复合薄膜封装, 一组无包装, 均同时进入霉菌箱, 经28天发现, 用复合薄膜除氧剂封装的不长霉, 无包装的严重长霉, 长霉等级为四级。用复合薄膜封装的轻度长霉。

(2) 按MIL—STD—810试验, 三组试样的试验程序同上。经28天, 试验结果与上述相同。

3. 自然贮存试验

天然胶(1145)、丁腈胶(5080)、丁苯胶(3383)经两年自然贮存后的性能变化见表3。

四、结 论

天然胶(1145)、丁腈胶(5080、5870)、氯丁胶(4172)等橡胶材料(经70℃以上人工加速老化试验)采用除氧封装的贮存时间是空气中贮存时间的3~15倍。

天然胶(1145)、丁腈胶(5080)、丁苯胶(3383)等经海口、北京等地两年自然贮存后, 性能远优于技术指标, 而在空气中存放两年的已有部分性能不合格。

采用除氧封存能够有效抑制橡胶的氧化老

表 3 自然贮存性能对比(贮存两年后)

地 区	胶 种	性能	海 口			北 京		
			扯断强度 kg/cm ²	扯断伸 长率 %	邵氏 硬度	扯断强度 kg/cm ²	扯断伸 长率, %	邵氏 硬度
天然胶	指 标		>200	>700	38±5	—	—	—
	除氧剂		294	728	40	242	768	38
	空 气		240	598	42	259	688	41
丁腈胶	指 标		>150	>130	80±5	—	—	—
	除氧剂		213	265	79	203	205	79
	空 气		157	170	79	187	179	78
丁苯胶	指 标		>80	>170	75±5	—	—	—
	除氧剂		152	180	74	—	—	—
	空 气		162	140	75	—	—	—

注: 1kg/cm²=0.0980665MPa。

化。棉线胶管采用除氧封存后进行加速霉菌试验, 其结果证明除氧封存能够有效抑制霉菌生长。

由上可见, 除氧封存可提高橡胶制品的贮存质量, 延长寿命, 是值得推广应用的技术。

参考文献

- [1] 充氮的包装现状与发展趋势,《外贸包装动态》, 1980,5。
- [2] 包装薄膜的新发展,《出口商品包装》,1981,1。
- [3]《防腐包装》, 1981,1。
- [4]《国外包装动态》, 1980,2。

冷锻造用高强度铝合金

日本神户钢铁公司研制出二种锻造后不需要淬火处理的冷锻造用高强度铝合金: D20A(A1—Cu合金, 相当于过去的JISA2014—2017, 拉伸强度为392.2~490.3MPa)和D60A(A1—Mg—Si系合金, 相当于过去的JISA6061, 拉伸强度为323.8~376.2MPa)。

过去, 常用的高强度冷锻造用铝合金有JIS2014和2017以及A6061和6151。这些合金经淬火后放置在常

温下很快就会硬化(常温时效), 给冷锻造带来一定困难。只有退火后变成软质材进行冷锻造, 其后再经过淬火、回火处理。才能得到所需要的强度。

D20A 和 D60A 是在上述合金中加入特殊成分元素后制成的新合金, 这种合金淬火后在常温下放置几乎不硬化, 因此它能长时间保持淬火后的状态, 便于随时进行冷锻造加工。该合金现已在航空、航天、机械、电子工业中得到广泛应用。

(无锡市电子学会 陆振基)