

超高分子量聚乙烯低温容器的制备与性能研究

吴进喜 王庆昭 卢晓东
(山东科技大学化学与环境工程学院, 青岛 266510)

摘要 针对目前低温容器的现状,提出用超高分子量聚乙烯(UHMWPE)作为低温容器结构材料的构想,并设计和制造出该低温容器。对 UHMWPE 低温容器进行了低温力学性能检测和绝热性能校核,结果表明该低温容器满足设计要求。

关键词 超高分子量聚乙烯 低温容器 力学性能 绝热性能

低温容器可用来储存、运输液氧、液氮、液氢等低温液体。随着科学技术的发展,低温技术的应用领域不断拓宽^[1]。超高分子量聚乙烯(UHMWPE)是一种综合性能优异的热塑性工程塑料,其作为低温容器材料有如下优点^[2-3]:①优异的低温力学性能,特别是在液氮中也能保持优异的冲击强度;②密度低,仅为钢的 1/8;③优良的耐化学药品性,一定温度和浓度范围内能耐各种腐蚀性介质(酸、碱、盐)及有机介质(苯溶剂除外);④优良的耐候性能,在自然条件下使用寿命可达 30 年;⑤较低的价格。

压制成型是 UHMWPE 主要的加工方法。目前压制成型包括 3 种类型,即压制-烧结法、自由烧结法和高速混合压制法^[5]。笔者采用压制-烧结法制备了 UHMWPE 低温容器,并对其性能进行了初步研究。

1 UHMWPE 低温容器的制备

1.1 原材料

UHMWPE: QFPE-1, 齐鲁石化公司;
有机硅油脱模剂: 9501[®], 湖北枣阳市四海化工公司。

1.2 设备及仪器

模压机: 自制;
模具温度控制器: SMA-9Y 型, 张家港市三泰机械有限公司;
泵站: 德尔牌, 温州德尔器材厂;
上油缸: YGB80 ×400—f 型, 济南槐荫长城液压附件厂;
下油缸: YGB40 ×250—f 型, 济南槐荫长城液压附件厂;
模具: 自制;
电子万能试验机: WD-10 型, 长春第二材料试验机厂;
摆锤式冲击试验机: XJJ-50 型, 中实检测设备

有限公司;
电子天平: AR1140 型, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;
电热真空干燥箱: DZF 型, 龙口市电炉制造厂;
AGS 计价电子秤: 天河牌, 上海浦东计量仪器厂二厂。

1.3 UHMWPE 低温容器的结构设计

本研究拟制作民用、医用或军用 UHMWPE 液氧容器,要求具有较强的冲击性能,对容器的体积和质量有严格的要求,同时容器内液氧的压力比较高,其主要设计指标见表 1。

表 1 UHMWPE 低温容器的设计要求

设计压力/MPa	有效容积/mL	充满系数/%	日蒸发率/%
0.5	500	90	50

在实验阶段以液氮替代液氧,设计压力下液氮的主要参数^[6]如下: 密度 897 kg/m³, 标准大气压下沸点 -196 ℃, 汽化潜热 197.6 kJ/kg。

(1) 绝热方式设计

低温容器绝热的目的是减少因对流、传导、辐射等途径传入设备的热量。低温绝热可分为堆积绝热(容积绝热)、高真空绝热、真空-粉末(或纤维)绝热、高真空多层绝热(包含多屏绝热)4 种类型。选择绝热结构的形式应从绝热效果、经济性,容器坚固性、容积、质量及加工方便性等多方面综合考虑,目前还没有一种绝热形式在所有情况下都是十全十美的。根据有关文献^[6]和本 UHMWPE 低温容器对质量、体积尤其是绝热效率的要求,确定选用高真空绝热方式。高真空绝热要求将绝热空间抽至 1 ×10⁻³ Pa 以下的真空度,以消除绝热空间的气体对流换热和大部分气体热传导。其残余气体导热系数与真空度的关系如图 1 所示^[7]。高真空绝热具有结构简

单、紧凑、热容量小、制作方便等优点,是一种效率较高的绝热形式,适用于小型低温容器。在高空真空绝热结构中,漏入低温区的热量主要是辐射热,其次是少量的剩余气体导热及固体构件的导热。

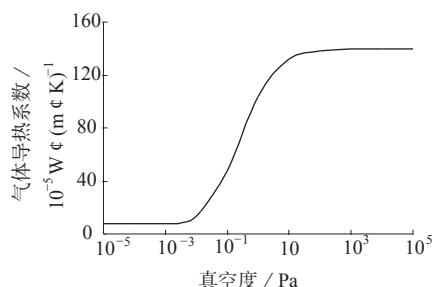


图1 残余气体导热系数与真空度的关系

本设计的 UHMWPE 低温容器的结构如图 2 所示。按照设计要求,液氮日蒸发量要小于等于 250 g,经计算得出每秒蒸发的液氮所需的热量(Q_v)小于等于 0.5719 W。

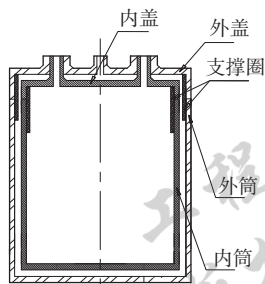


图2 UHMWPE 低温容器的结构示意图

(2) 容积与形状确定

低温容器的有效容积是指工作状态下,该容器所允许的最大贮液量。为了贮存与运输安全,几何容积应大于有效容积,以保留 5% ~10% 的气体空间。考虑到该低温容器的应用场合,要求容器必须具备体积小、质量轻、绝热效率高等特点,同时要考察内筒的形式。本设计考虑到模具设计和制造安装过程的实现及容器内筒的支撑结构,决定采用圆柱形筒体,内筒内径(D_1)为 88 mm(厚度 3 mm),则根据内筒容积为 500 mL 求得圆柱形内筒高 L 为 102 mm,考虑焊缝位置,本设计 L 取 112 mm。

(3) 内筒壁厚确定

①内筒壁厚计算

低温容器的结构材料选择首先要考虑低温条件下材料的力学性能,主要是要求材料有足够的韧性。绝大多数材料在低温下发生晶向变化,产生“冷脆”现象,因此要选用在整个工作温区都有足够延展性的材料。为防止受冲击载荷的影响,要求材料在低温下有一定的冲击强度。UHMWPE 在液氮中能保

持优异的冲击强度,如粘均相对分子质量为 170 万的 UHMWPE 在 -269°C 时的冲击强度达 106 kJ/m^2 ^[8],这是其它任何塑料所不具备的特性。

材料的许用应力取下列二者的最小值:

$$[\sigma] = \frac{\sigma_b}{n_b} \quad (1)$$

$$[\sigma] = \frac{\sigma_s}{n_s} \quad (2)$$

式中: $[\sigma]$ ——材料的许用应力,MPa;

σ_b ——材料在常温下的最低拉伸强度,MPa;

σ_s ——材料在设计温度下的屈服极限,MPa;

n_b 、 n_s ——材料的安全系数。

参照金属安全系数表^[6],分别取 $n_b = 2.7$, $n_s = 1.5$ 。低温容器内筒的工作温度虽然很低,但因在常温下制造,按照有关规定,仍取 20°C 时的许用应力。对于 UHMWPE 来说,液氮温度下的屈服极限 σ_s 未知,因此以常温下的最低拉伸强度 σ_b (21.57 MPa) 来计算材料的许用应力,计算得 $[\sigma] = 7.989 \text{ MPa}$ 。

内筒壁厚(C)由式(3)确定:

$$C = C_1 + C_2 + C_3 \quad (3)$$

式中: C_1 ——计算厚度,mm;

C_2 ——材料厚度负偏差,对于 UHMWPE 可取 $C_2 = 0$;

C_3 ——壁厚腐蚀裕量,对于 UHMWPE 在 80°C 以下时 $C_3 = 0$ 。

C_1 可按(4)式计算:

$$C_1 = \frac{PD_1}{2[\sigma]\phi - P} \quad (4)$$

式中: P ——设计压力,MPa;

ϕ ——焊缝系数。

取 UHMWPE 的焊缝系数 $\phi = 1$, 计算得 $C_1 = 2.84 \text{ mm}$, 则 $C = 2.84 + 0 + 0 = 2.84 \text{ mm}$ 。

②内筒壁厚校核

低温容器绝大部分的壳体都可以认为是薄壳结构,故可以用薄壳理论进行强度设计。薄壳应具有如下条件^[7]:

$$\frac{C}{D_1} \leq 0.04 \quad (5)$$

$$\text{或} \quad \frac{D_0}{D_1} \leq 1.1 \quad (6)$$

式中: D_0 ——壳体外径,mm。

根据式(5),当 $D_1 = 88 \text{ mm}$ 时, $C \leq 3.5 \text{ mm}$, 上面的计算厚度小于 3.5 mm,符合要求。考虑其它因

素, 本设计取 $C=3\text{ mm}$ 。

(4) 外筒设计

外筒受一个标准大气压的外压, 工作于常温下, 依然选用 UHMWPE 制造。外筒的形状与内筒相同, 采用圆柱形筒体。内筒内径为 88 mm, 壁厚 3 mm, 真空绝热层厚 4 mm, 所以外筒内径设计为 102 mm。按照内筒强度计算方法, 确定外筒厚度为 3 mm。经过强度和稳定性核算, 该厚度完全可以满足设计要求。

1.4 UHMWPE 低温容器的制备工艺

UHMWP 的熔体粘度很高, 且对热剪切敏感, 在 UHMWPE 的几种加工方法中, 压制-烧结法是最适用也是最普及的方法。本实验采用的压制-烧结法成型工艺步骤见图 3。

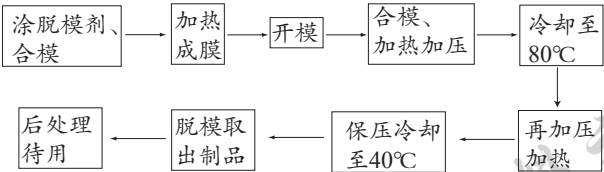


图3 压制-烧结法成型工艺步骤

其烧结成型工艺条件如下: 压力机工作液压缸的表压 P_0 为 10 ~13 MPa, 温度为 210℃, 第一次加热时间为 0.5 ~1.0 h, 然后进行冷却, 待模温降至 80℃ 以下后进行第二次加热加压(条件与第一次加热相同), 然后进行保压冷却(表压 P_0 为 10 ~13 MPa), 待模温降至 40℃ 时开模取出制品。

在压制-烧结成型工艺中, 关键是控制好压力、烧结温度和时间。压力小则制品质地不密实, 物理学性能差, 反之造成额外的功率消耗。烧结温度和时间要根据不同的制品来选择, 以制品变为透明状为佳。若时间短、温度低, 制品会烧结不透有白芯, 反之会发生变色降解^[9]。

2 UHMWPE 低温容器的性能

2.1 UHMWPE 的低温力学性能

力学性能测试试样采用模压法制备, 试样模具如图 4 所示。测试前将试样置于盛有液氮的低温容



图4 力学性能测试试样制备模具

器中, 保存 1 ~2 h 后取出马上进行实验。

(1) 拉伸性能

采用电子万能试验机按 GB/T 1040-2006 测试拉伸性能。随机取 5 组试样分别进行测试, 结果见表 2。

表 2 拉伸性能测试结果

试样编号	最大载荷 / N	屈服应力 / MPa	拉伸弹性模量 / MPa	断裂伸长率 / %	应力标准偏差
1 #	600	14.758	210.36	450	2.42
2 #	550	13.545	238.39	369	
3 #	500	12.313	178.45	496	
4 #	700	16.944	181.98	379	
5 #	740	18.216	224.24	300	

由计算可得出, 液氮温度下 UHMWPE 的屈服应力平均值为 15.155 MPa, 拉伸弹性模量平均值为 206.68 MPa, 断裂伸长率平均值为 398.8%。

(2) 冲击性能

采用摆锤式冲击试验机按 GB/T 1043-1993 测试冲击性能。随机取 5 组试样分别进行测试, 结果见表 3。

表 3 冲击性能测试结果

项目	1 #	2 #	3 #	4 #	5 #
冲击强度 / kJ · m ⁻²	155.65	169.82	150.15	173.67	163.51
标准偏差	9.73				

由计算可得出, 液氮温度下 UHMWPE 的冲击强度平均值为 162.56 kJ/m²。

上述低温力学性能测试结果表明, UHMWPE 在低温下仍然有很高的力学性能, 可作为低温容器的生产材料。

2.2 UHMWPE 低温容器的绝热性能

该 UHMWPE 低温容器采用高真空绝热结构, 其漏热主要包括真空空间的残余气体对流传热 (Q_1)、辐射传热 (Q_2) 和其它结构件的漏热 (Q_3)。

(1) 对流传热(剩余气体的传热)

残余气体传导的热量 Q_1 按式 (7) 计算:

$$Q_1 = \frac{\lambda \Delta T A_m}{d} = \frac{\lambda \Delta T \times 2 \pi L}{\ln(r_{\text{外}}/r_{\text{内}})} \tag{7}$$

式中: λ ——材料导热系数;

ΔT ——容器内外温度差, K;

A_m ——平均传热面积, m²;

d ——内外夹层厚度, m;

L ——内胆高度, m;

$r_{\text{外}}$ ——外筒壁温, K;

$r_{\text{内}}$ ——内筒壁温, K。

取内外夹层厚度 $d=4\text{ mm}$, $A_m=(A_{\text{外}}+A_{\text{内}})/2$,

$\Delta T = T_{\text{外}} - T_{\text{内}} = 223 \text{ K}$ 。另由图 1 可知,当真空度小于 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 时,其残余气体导热系数 λ 几乎不变,为 $8 \times 10^{-5} \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。计算得 $Q_1 = 0.1674 \text{ W}$ 。

(2) 辐射传热(真空空间壁面的辐射传热)

辐射传热按式(8)计算:

$$Q_2 = C_2 \phi S \left[\left(\frac{T_2}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_1}{100} \right)^4 \right]$$

$$= \frac{C_0 S_1}{\frac{1}{\varepsilon_{\text{F}}} + \frac{S_1}{S_2} \left(\frac{1}{\varepsilon_{\text{F}}} - 1 \right)} \left[\left(\frac{T_2}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_1}{100} \right)^4 \right] \quad (8)$$

式中: C_2 ——总辐射系数;

C_0 ——黑体辐射系数, $5.67 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$;

S ——辐射面积, m^2 ;

S_1 、 S_2 ——内、外辐射面积, m^2 ;

T_1 、 T_2 ——低温和高温表面温度, K ;

ε_{F} ——平均有效辐射系数。

本设计的低温容器真空空间壁面拟采用镀银并磨光方式来减少辐射传热,查有关资料^[10]可得银的 $\varepsilon = 0.008 \sim 0.03$ (77 K 时为 0.008, 300 K 时为 0.02 ~ 0.03),取 $\varepsilon_{\text{F}} = 0.019$, $T_2 \approx T_{\text{外}} = 300 \text{ K}$, $T_1 \approx T_{\text{内}} = 77 \text{ K}$, $S = S_1$,则计算得 $Q_2 = 0.2377 \text{ W}$ 。

(3) 日蒸发率校核

由于本次设计为方案论证设计,低温液体进出口管、压力表、安全阀、液面计等接管的具体尺寸和布置方法没有确定,所以其漏热量也无法精确计算,为计算日蒸发率,设上述漏热量 $Q_3 = 0.15 \text{ W}$,则此低温容器的总漏热量 $Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 0.5551 \text{ W}$,

$Q < Q_s = 0.5719 \text{ W}$,满足日蒸发率 50% 的要求。

3 结论

(1) 通过低温力学实验可得, UHMWPE 在低温下(-196℃) 仍然有很高的力学性能,这说明 UHMWPE 可作为低温容器的生产材料。

(2) 通过对此低温容器进行绝热计算可知,当真空夹层的真空度为 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下且夹层采用镀银处理后,其对流、辐射传热和支撑系统等漏热之和低于设计要求的漏热,即设计满足要求。

参考文献

- [1] 毕龙生. 低温容器应用进展及发展前景(三) [J]. 真空与低温, 2000(1): 1-7.
- [2] 韩飞. 超高分子量聚乙烯的成型技术现状及研究进展(I) [J]. 甘肃化工, 2005, 1: 2-3.
- [3] 何继敏, 薛平, 何亚东. 超高分子量聚乙烯性能及应用 [J]. 工程塑料应用, 1996, 24(5): 55-56.
- [4] 袁俊霞. UHMWPE 的性能、改性及应用 [J]. 化工新型材料, 2003, 31(3): 19-21.
- [5] 徐凌秀, 刘英俊. UHMWPE 成型加工方法及最新进展 [J]. 塑料加工, 1995, 23(4): 17-24.
- [6] 徐烈, 方荣生, 马庆方, 等. 低温容器——设计、制造与使用 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1987: 6-27, 188-195.
- [7] 徐烈, 朱卫东, 汤晓英. 低温绝热与储运技术 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1999: 39-41.
- [8] 杨鸣波, 唐志玉. 中国工程材料大典, 第六卷, 高分子材料工程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 100.
- [9] 王金保. UHMWPE 的性能及成型加工 [J]. 塑料开发, 1991, 18(1): 7-14.
- [10] 达道安. 真空设计手册 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2004: 43.

PREPARATION AND PROPERTY STUDY OF UHMWPE CRYOGENIC CONTAINER

Wu Jinxi, Wang Qingzhao, Lu Xiaodong

(College of Chemical and Environmental Engineering, University of Science and Technology of Shandong, Qingdao 266510, China)

ABSTRACT Based on the present situation, cryogenic vessel was designed and manufactured with UHMWPE as the structural materials. The mechanical properties at low temperature and the thermal insulation were detected. According to the verification, the manufactured cryogenic vessel could satisfy the design requirements.

KEYWORDS UHMWPE, cryogenic container, mechanical property, thermal insulation property

英国电子商将建塑料电子新厂

英国塑料电子厂商 Plastic Logic 宣布, 公司募集到 1 亿美元, 准备兴建全球第一座塑料电子制造工厂。

Plastic Logic 在 2000 年由英国剑桥大学的卡文迪西实验室脱胎而来。这个实验室以开发出突破性的塑料电子元件技术而闻名。这让 Plastic Logic 可以用低廉、简单的方式在塑料基板上建构出一层层电路, 从而取代用硅生产半导体的传统方式。这样一来, 半导体的制造成本便可降低。塑

料半导体的生产方式有点像喷墨打印机的工作过程。

据悉, Plastic Logic 初期将生产大小如 A4 纸张的塑料基板。这种基板的材料是由聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 生产的。这些基板最初阶段可以用来生产可弯曲的控制电路板, 如软性显示器等。分析师们认为, 这种新技术的问世预示着塑料微芯片时代的来临, 这种芯片虽然不大可能完全取代硅, 但在未来 30 年内, 有望给半导体工业带来新的选择。

(工程塑料网)