

定向有机玻璃的热松弛

六二一所定向有机玻璃性能组

飞机窗玻璃材料自1936年选用有机玻璃以来,有机玻璃在使用过程中暴露出的主要弊病是:银纹现象、低温脆性破坏、缺口敏感和耐冲击性能差。五十年代初定向有机玻璃的研制成功,从根本上解决了上述问题。定向有机玻璃于1954~1955年首次装配在F-102战斗机上作为座舱盖材料,后来日益广泛地用于航空工业作飞机窗玻璃材料。二十多年的外场使用经验证明,定向有机玻璃除了边缘固定螺栓孔出现分层故障外〔1'2〕,几乎杜绝了座舱盖窗玻璃材料空中爆破一类事故的发生。

定向有机玻璃是一种分子平面取向的热塑性玻璃态高分子材料。它是把本体聚合的聚甲基丙烯酸甲酯加热到高弹态,经双轴平面拉伸,冷却制造而成。平面拉伸过程中分子沿拉伸方向平面取向,冷却时取向的分子冻结在拉伸状态。定向有机玻璃的性能主要取决于分子平面取向的程度,通常用定向度 $D = \left(\frac{\sqrt{\frac{T_0}{T_1}} - 1}{1} \right) \times 100\%$ 表示。式中 T_0 是拉伸前板材厚度, T_1 是拉伸后板材厚度。这种表示方法适用于控制材料拉伸工艺过程的取向程度,但作为定向有

机玻璃分子取向程度的质量检验却不适用。因为检验部门无法获得拉伸前板材的厚度。定向有机玻璃的热松弛可以弥补这一缺点。

定向有机玻璃的热松弛是指定向有机玻璃受热后表面尺寸收缩的相对百分数,用 $S = \frac{l_0 - l_1}{l_0} \times 100\%$ 表示,式中 l_0 为加热前长度, l_1 为加热后长度。试样为 $50 \times 50 \times$ 原厚(毫米),用弹簧分规按图1在试样上划线。中心线与定向有机玻璃的拉伸方向相一致。并在试样上注上X、Y、 45° 。用读数显微镜测量X、Y、 45° 三个方向上的直径,准确至0.01毫米。试样放在平板硅玻璃上,送入鼓风的烘箱,升温速度保证试样不发生弯曲,然后在要求的温度-时间条件下恒温。在烘箱中缓慢冷却至 60°C 以下,用读数显微镜测量加热后X、Y、 45° 三个方向的直径,准确至0.01毫米,按公式就可以计算出定向有机玻璃的热松弛。

国外定向有机玻璃标准中热松弛一般用两种方法表示〔3'4〕:1.规定热松弛温度-时间条件,制订出热松弛的允许下限。如波音飞机用拉伸丙烯酸塑料 $93^\circ\text{C} \times 24$ 小时热松弛不超过0.55%;2.规定热松弛温度-时间条件,制订出热松弛的允许下限及上限。如美国军用标准改性丙烯酸抗裂纹扩展定向塑料板规定在 $110^\circ\text{C} \times 24$ 小时热松弛不大于10.0%, $145^\circ\text{C} \times 24$ 小时热松弛大于37.5%。我们推荐第二种表示方法。第一级温度的热松弛用来控制定向有机玻璃的耐温性能。第二级温度的热松弛用来表示定向有机玻璃的分子取向程度。第一级热松弛温度选择,以试样不产生挠曲的最高温度为宜,因为在温度-热松弛关系曲线上斜率

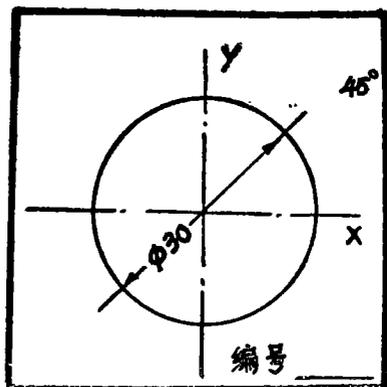


图1 热松弛试样

大的温度范围热松弛试样往往伴随挠曲，实验结果分散性很大。第二级热松弛温度选择略高于定向有机玻璃的拉伸温度，使取向的分子完全消向。热松弛过程中延长试验时间，热松弛相应增加〔5〕。过短的热松弛时间同样会使试验结果分散性较大。为方便工厂试验室工作，推荐热松弛时间为6小时。根据图2结果试制DYB-2、DYB-3、DYB-4和DYB-5定向

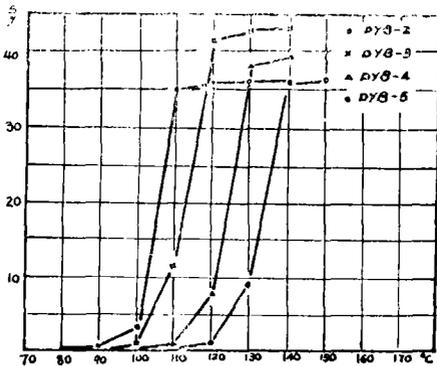


图2 试制DYB-2、DYB-3、DYB-4和DYB-5定向有机玻璃温度和热松弛关系曲线(热松弛是每种温度下恒温6小时累计数，DYB-2定向玻璃恒温24小时)

有机玻璃的热松弛试验条件见表1。热松弛达37.5~45%的定向有机玻璃，其综合性能较好。

超音速歼击机气动力产生的摩擦热会不会引起定向有机玻璃座舱盖外形失稳，这对人们来说是个疑虑。尤其在设计的飞机座舱盖玻璃外表温度超过定向有机玻璃开始急剧收缩的温度时，对于定向有机玻璃温差条件下的热松弛性能，人们更为关切。为此，曾在模拟飞行时间-温度特性曲线的模拟温差实验炉上进行试验。试制的DYB-2、DYB-3定向有机玻璃能满足M=2以下飞机的时间-温度特性曲线30个循环试验，但却满足不了M>2的飞机的时间-温度特性曲线试验。试制的DYB-4定向有机玻璃则能满足M=2.2的飞机的时间-温度特性曲线30个循环试验，但也满足不了更高马赫数飞机的时间-温度特性曲线试验。试验表明，按

表1 试制DYB-2、DYB-3、DYB-4和DYB-5定向有机玻璃热松弛试验条件

| 材 料 | 热松弛条件 | | |
|---------|--------|--------|--------|
| | 温度, °C | 温度, °C | 时间, 小时 |
| 试制DYB-2 | 90 | 130 | 6 |
| 试制DYB-3 | 100 | 130 | 6 |
| 试制DYB-4 | 110 | 140 | 6 |
| 试制DYB-5 | 120 | 150 | 6 |

注：材料10毫米厚。

规定型号飞机的时间-温度特性曲线试验，试制的DYB-3和DYB-4定向有机玻璃高温表面确实变软了。然而厚度方向上处在较低温度的材料阻止了表面材料的热松弛，结果经30个时间-温度特性曲线的循环试验，温差条件下的热松弛仍可忽略不计。

定向有机玻璃成型工艺资料中经常可以遇到“经成型后定向有机玻璃的零件，热松弛降低不超过3%”。定向有机玻璃热松弛降低3%时，定向有机玻璃的性能究竟有什么变化呢？假设定向有机玻璃热松弛过程和定向拉伸过程一样是等体积的，那么热松弛约3%相当于定向度减少约10%。从定向有机玻璃定向度和性能关系曲线上看〔6-11〕，定向有机玻璃定向度约60%时，定向度变化约10%，其主要性能并没有突变。试制的DYB-2、DYB-4定向有机玻璃热松弛3%前后的主要性能见表2。从表2可见，热松弛3%对定向有机玻璃分子取向特性的主要性能变化不大或略有提高，仅光学光程差明显下降。这说明只是定向有机玻璃分子链段的取向有消向，但不影响定向有机玻璃的主要性能。自由状态的定向有机玻璃，热松弛3%，材料边缘可以观察到厚度的微量变化；热松弛更大时，材料的外形就会失稳。不定向的有机玻璃亦有热松弛现象，高于材料的软化温度热松弛可达约2%。这是因为聚甲基丙烯酸甲酯本体聚合过程中模板和有机玻璃之间冻结了预应力，有机玻璃的表面实际上是局部定向的。

表 2 试制 DYB-2、DYB-4 定向有机玻璃热松弛 3% 前后的主要性能

| 材 料 | 性 能 | 单 位 | 热 松 弛 前 | 热 松 弛 后 |
|-------|---------------|--------------------------|------------------------------|------------------------------|
| DYB-2 | 抗拉强度 | 公斤/厘米 ² | $\frac{813}{802\sim 824}$ | $\frac{826}{817\sim 835}$ |
| | 带孔抗拉强度 | 公斤/厘米 ² | $\frac{886}{876\sim 893}$ | $\frac{896}{893\sim 903}$ |
| | 冲击强度 | 公斤厘米/ 厘米 ² | $\frac{27.6}{25.8\sim 28.7}$ | $\frac{27.0}{22.7\sim 29.2}$ |
| | 应力-溶剂(乙醇)型抗银纹 | 公斤/厘米 ² | $\frac{203}{196\sim 211}$ | $\frac{258}{243\sim 281}$ |
| | 光学光程差 | 毫微米/厘米 | 2356 | 1500 |
| DYB-4 | 抗拉强度 | 公斤/厘米 ² | $\frac{936}{932\sim 939}$ | $\frac{1035}{1032\sim 1038}$ |
| | 带孔抗拉强度 | 公斤/厘米 ² | $\frac{997}{989\sim 1002}$ | $\frac{1021}{984\sim 1117}$ |
| | 冲击强度 | 公斤厘米/ 厘米 ² | $\frac{30.0}{27.9\sim 30.9}$ | $\frac{31.1}{30.9\sim 31.5}$ |
| | 抗剪强度 | 公斤/厘米 ² | $\frac{270}{250\sim 287}$ | $\frac{380}{371\sim 395}$ |
| | 应力-溶剂(乙醇)型抗银纹 | 公斤/厘米 ² | $\frac{183}{163\sim 206}$ | $\frac{233}{208\sim 249}$ |
| 光学光程差 | 毫微米/厘米 | 2980 | 2230 | |

注: 1. “抗拉强度、冲击强度、应力-溶剂(乙醇)型抗银纹试验方法见No.214—54; 带孔抗拉强度试验方法见“拉伸缺口敏感系数小结”, 621所; 光学光程差试验方法见“研究拉伸有机玻璃分子定向效应的偏光方法”, 621所; 抗剪强度试验方法尚不成熟。

2. 光学光程差又称双折射。它是测量光在定向有机玻璃各向异性两个方向上折射率之差。

定向有机玻璃的热松弛除了上述功用外, 还可用来判断定向有机玻璃的各向异性性能。理想的双轴取向定向有机玻璃X、Y、45°三个方向的热松弛是相近的, 我们的大部分试验结果属这种类型。但是亦出现过X、Y、45°三个方向上热松弛相差5.5%, 试验后试样上的圆变成椭圆。定向有机玻璃的组成、拉伸工艺确定后, 热松弛由定向度决定。因此, 热松弛可以作为控制与定向有机玻璃分子取向结构有关的性能的一种方法。影响定向有机玻璃热松弛的主要外部条件是鼓风烘箱的箱体温度分布。为此, 热松弛试验必须严格控制箱体的温度分布, 以求获得可靠的热松弛试验结果。

参 考 资 料

- [1] AD 759349 1972.9
- [2] AD 769344 1973, P.667
- [3] BMS 8-34D 1969.2
- [4] MIL-P-25690A 1968.11
- [5] NASA TR 1290 1956
- [6] Высо.соед., 1969, No.5
- [7] Мех.полимер., 1971, No.1, No.4
- [8] PB 131933
- [9] Kunststoff Ba 60, 1970.11
- [10] 定向有机玻璃定向工艺研究技术总结, 621所, 1964
- [11] 三号定向有机玻璃研究试制报告, 锦西化工研究院, 1975.4

(史伟琪 执笔)