

定向有机玻璃的消向应力和消向温度

史伟琪 黄正云 张际星

定向有机玻璃在飞机上使用已有三十多年的历史。迄今为止它的耐热性能表征方法尚未取得统一。有机玻璃的耐热性能一般用热机械方法来研究,如玻璃化温度、软化温度和热变形温度等。但是这类压缩法不适合研究取向聚合物。因为取向的各向异性聚合物的特征热机械曲线很少变化,而取向聚合物的消向应力曲线和材料组分,定向度与取向历史有关。所以,消向应力测量还可以用来研究定向有机玻璃的超分子结构形态的变化。

取向聚合物的消向应力研究开始于热机械方法,如压缩法测量聚合物的玻璃化温度,是在温度程序控制下,试样受恒定应力,测试样的变形;而消向应力测量,是在温度程序控制下,恒定试样的应变,测应力的变化。

消向应力测定,在苏联称等容等速加热法(Диаграммы изометрического нагрева)简称ДИН法,在美国称定向松弛力(Orientation release force),按国际热分析联合会(ICTA)热机械方法的定义,消向应力测量亦属热机械方法的一种。

在消向应力曲线上,试样开始急剧收缩处作切线和温度坐标轴相交的温度,我们定义为消向温度。消向温度和热变形温度一样,可以用来衡量定向有机玻璃的耐热性能和作为选择定向有机玻璃成形工艺参数的依据。

一、实验材料和实验仪器

DYB-2是不增塑的聚甲基丙烯酸甲酯,在一二二厂进行定向拉伸。DYB-3是加有耐光

剂水杨酸苯酯的不增塑聚甲基丙烯酸甲酯,由上海珊瑚化工厂定向拉伸。DYB-4是不增塑的甲基丙烯酸甲酯共聚物,并加有少量耐光剂羟基苯基苯并三唑(UV-P),由锦西化工院进行定向拉伸。不同定向度的DYB-3由锦西化工院提供。

为进行定向有机玻璃消向应力和消向温度研究,我所设计了SI-1型自动记录消向应力测定仪,见图1。仪器的方框图见图2。仪器主机原理图见图3。定向有机玻璃消向应力 σ_s 和消向温度 T_s 试验方法见六二一所资料“定向有机玻璃消向应力和消向温度试验方法”。本仪器从设计开始就考虑到了美国双轴热拉伸丙烯酸酯消向应力实验结果的多分散性和苏联定向有机玻璃采用微型试样不适应工业上使用情况。SI-1型自动记录消向应力测定仪经过调试和校正满足了商品定向有机玻璃 σ_s 和 T_s 的测量要求。

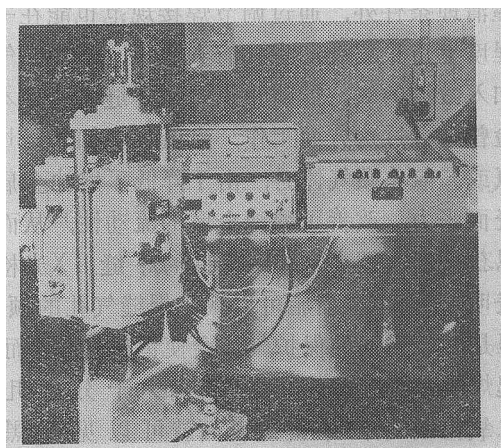


图1 SI-1型自动记录消向应力测定仪

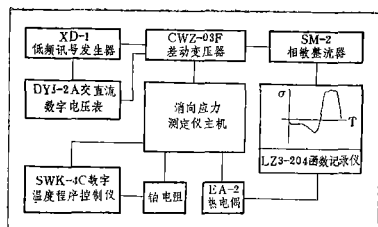


图 2 SI-1型消向应力测定仪方框图

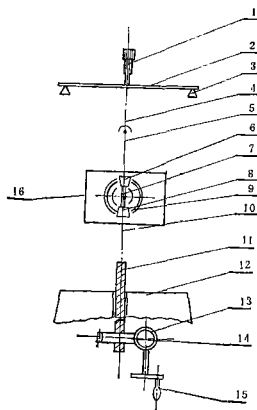


图 3 SI-1型消向应力测定仪主机原理图

1—差动变压器；2—弹性体；3—刀口；4—十字接头；5—上拉杆；6—上夹头；7—试样；8—下夹头；9—叶轮；10—下拉杆；11—丝杠；12—底座；13—蜗杆；14—蜗轮；15—手轮；16—炉子。

二、试验结果和讨论

典型的定向有机玻璃消向应力曲线见图4，它可以分为四个动力学区：

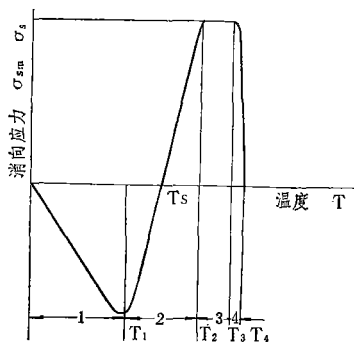


图 4 定向有机玻璃消向应力曲线

1区：室温— T_1 （低于 $T_{s10} \sim 20^\circ\text{C}$ ）试样热膨胀，原子间平均距离变化，超分子结构形态没有明显变化；

2区： $T_1—T_2$ （最大消向应力时的温度），试样收缩，消向应力逐渐增加，最后达到最大值 σ_{sm} 。虽然受恒定应变的约束，在玻璃化温度以上，链段可以运动，超分子结构形态开始产生变化；

3区： $T_2—T_3$ （开始急剧释放应力时的温度），高温试样产生应力松弛，消向应力缓慢下降；

4区： $T_3—T_4$ （ $\sigma_s=0$ ）时的温度，温度越高，链段热运动越剧烈，抵抗这种热运动所需的力就越大，接近该温度下材料强度极限，从薄弱处试样迅速断裂，消向应力降为零（ σ_{sm} 是定向有机玻璃的最大消向应力）。

1. 试验条件对 σ_{sm} 和 T_s 影响

试样工作部分尺寸对 σ_{sm} 和 T_s 的影响见表1。试样工作部分尺寸指试验工作状态，仪器上下夹头之间距离。随着试样工作部分尺寸的增加，消向温度降低，而消向应力增加。

取向聚合物的超分子结构已有许多学者讨论过，其中无定形聚合物的网络结点理论能很好地用来解释定向有机玻璃消向过程中分子运动机理。无定形聚合物经过平面拉伸，分子链束之间存在许多物理键，这些分子链束之间的力产生粘滞作用，将阻止大分子继续变形，等于聚甲基丙烯酸甲酯分子链束浸在弹性刚体介质中，链束周围的介质综合成材料冻结应力，应力方向正好和拉伸方向相反。室温下这种应力被冻结住，而在高温当试样变形受到约束，拉伸方向上这种匿藏的应力就都反映出来。试样工作部分的体积越大，其中包含分子链束之间的物理键越多，测得的最大消向应力也就越大。所以说 σ_{sm} 是和空间因子有关的物理量。当然，这种物理键的多少和强弱还受定向有机玻璃制备条件制约，这里不作讨论。

升温速度对 T_s 影响见表2。提高升温速度，定向有机玻璃的消向温度相应增加。四种升温

表 1 试样工作部分尺寸对 T_s 和 σ_{sm} 影响

材 料	定向度 %	升温速度 °C/分	取样方向	工作部分尺寸 毫 米	T_s °C	σ_{sm} 公斤/厘米 ²
DYB-3	70	1	垂直取样	20×8×4	111, 111	5.76, 5.40
				32×8×4	109, 109	6.80, 6.90
				40×8×4	106, 108	7.12, 7.40
DYB-4	53	1	垂直取样	20×8×4	118, 120	4.57, 4.47
				32×8×4	119, 120	5.46, 6.41
				40×8×4	116, 116	7.07, 7.31

速度下定向有机玻璃的消向应力曲线见图 5。高的升温速度,消向应力曲线向高温方向移动。按自由体积理论,定向有机玻璃在低于玻璃化温度所含自由体积达到一个临界值,低于此值,不足以使链段再运动;当温度升高,自由体积的增加及链段位置的调整多依赖于时间。若升温速度提高,分子位置来不及调准,自由体积来不及发生变化,则消向温度向高温方向偏离。消向温度和玻璃化温度一样是条件值,随测定条件的不同而不同。

表 2 升温速度对 T_s 影响

材 料	升 温 速 度 °C/分	T_s , °C
DYB-3	1.0	105, 106
	2.0	107, 108
DYB-4	0.5	112, 112
	1.0	116, 118
	2.0	118, 118
	5.0	118, 119

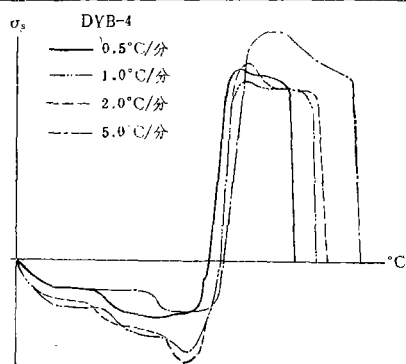


图 5 升温速度对DYB-4玻璃消向应力曲线影响

取样方向对定向有机玻璃 T_s 影响见表 3。取样方向见图 6。平行取样的消向温度比垂直取样的消向温度高。定向有机玻璃在制造过程中,平行板面的变形量小于垂直板面的变形量,在消向应力测定实验完成后,平行取样的试样增厚远远小于垂直取样的试样。高于玻璃化温度垂直取样分子结构比平行取样的分子结构易于松弛,出现了消向温度偏低。

表 3 取样方向对 T_s 影响

材 料	定向度 %	取 样 方 向	T_s , °C
DYB-4	53	平 行	124, 124
		垂 直	119, 120
DYB-4	57	平 行	122, 123
		垂 直	120, 120

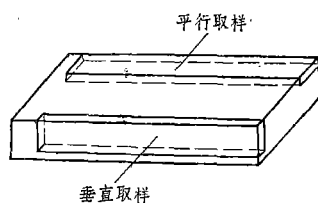


图 6 消向应力测定试样取样方向

由上列实验结果得知:定向有机玻璃冻结应力虽然和最大消向应力有对应关系,但不呈简单的依赖关系,精确决定它的冻结应力是困难的。因此,Б.В.Перов借助橡胶弹性热力学和统计力学利用定向有机玻璃的消向应力推算定向有机玻璃网络结点数和结点间小链分子量的方法,是值得商榷的。

2. 定向度对 σ_{sm} 和 T_s 影响

定向度用等体积推算公式计算。不同定向度DYB-3玻璃的 σ_s 和 T_s 见图7和图8。随着定向度提高,消向温度有下降趋势,而消向应力明显增加。在玻璃化温度以上,单轴取向聚合物的消向应力和定向度,定向度和双折射都成正比。国外有人用橡胶弹性动力学理论推论出 $\Delta n = K\sigma_{sm}$,式中 Δn 为双折射值,K为应力光学系数,建立起双折射和消向应力间关系。过去我们曾经介绍过:相同拉伸工艺条件,定向有机玻璃定向度和双折射成线性关系,双折射可以表征定向有机玻璃的分子定向效应。双折射和 σ_{sm} 关系曲线见图9。相关系数等于0.9974。一定试验条件下,定向有机玻璃拉伸工艺相同, σ_{sm} 直接由定向度决定,和单轴取向一样它们都是熵的效应引起的,由此可将这种推论推广到双轴取向的定向有机玻璃上。

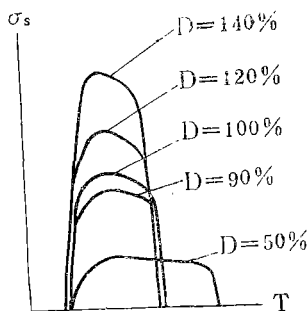


图7 不同定向度DYB-3玻璃消向应力曲线

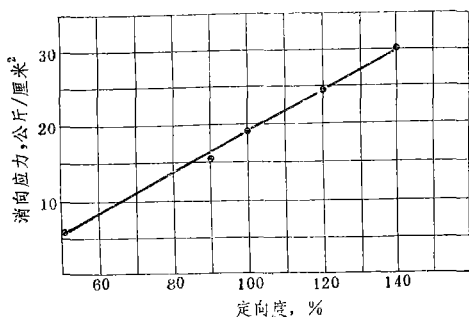


图8 DYB-3玻璃定向度和消向应力关系曲线

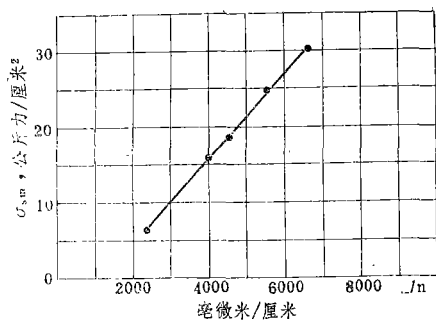


图9 DYB-3玻璃双折射和消向应力间关系曲线

消向应力曲线除可以用来研究平均定向度外,还可以研究超分子结构。超分子结构点之间的作用力有强有弱,作用力强的聚合物曲线上峰狭而高,作用力弱的聚合物峰宽而低。

3. 消向温度和热松弛间关系

热松弛定义和试验方法见六二一所资料“定向有机玻璃热松弛”。DYB-3, $D=64\%$, $T_s=111, 112^\circ\text{C}$; DYB-4, $D=57\%$, $T_s=119, 120^\circ\text{C}$ 。它们的热松弛曲线见图10。试样在每个温度下保持6小时,从90到 140°C 累计热松弛值。从实验结果看,定向有机玻璃的消向温度相当于热松弛曲线上热松弛开始急剧变化时的温度。

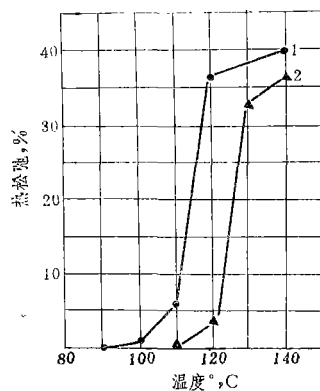


图10 定向有机玻璃热松弛曲线
1—DYB-3, $D=64\%$;
2—DYB-4, $D=57\%$ 。

热松弛作为材料质量检验项目是很必要和合适的,虽然它所需设备简单,操作简便,但因试验周期较长,不能获得消向过程的完整资料。因此消向应力测定仪在取向聚合物应用研

究中显示出它重要的意义。

4. 材料组分和水对DYB-4玻璃 T_s 、 σ_{sm} 影响

不同组分定向有机玻璃 T_s 、 σ_{sm} 实验结果见表4。实验结果表明, T_s 能客观地反映定向玻璃的耐热性能。YB-4和DYB-4吸水后表征耐热的性能普遍下降, 吸水后消向温度亦是下降的, 但消向应力没有明显变化, 见表5。因此, 凡是有利于定向有机玻璃分子链松弛的因素都能促成消向温度的降低。

表4 不同牌号定向有机玻璃的 T_s 和 σ_{sm}

材 料	定向度 %	T_s °C	σ_{sm} 公斤/厘米 ²
DYB-2	59	108, 108	7.59, 7.36
DYB-3	64	111, 112	6.65, 6.69
DYB-4	57	120, 120	5.30, 5.80
MIL-P -25690	71	117, 118	8.90, 9.05

表5 水对DYB-4玻璃 T_s 和 σ_{sm} 影响

定向度 %	水中浸泡 时间, 天	T_s °C	σ_{sm} 公斤/厘米 ²
58	0	112	6.32
	11	108	6.47
	18	108	6.36
	21	106	6.30

三、结 论

SI-1型自动记录消向应力测定仪可以满足商品定向有机玻璃消向应力和消向温度的测量。

定向有机玻璃消向应力测定是研究定向有机玻璃超分子结构的有力方法之一。定向有机玻璃消向过程有确定的动力学特征。

用实验验证了橡胶弹性动力学理论推论出的单轴取向聚合物双折射和消向应力关系, 可以推广到双轴取向的定向有机玻璃上。

消向温度可以用来衡量定向有机玻璃的耐热性能, 并可作为定向有机玻璃成形工艺参数选择的依据。

七项纤维增强塑料试验 方法的国家标准通过审定

全国纤维增强塑料标准化分技术委员会第二届扩大年会(一九八二年十月于泰安)审议通过了七项有关纤维增强塑料试验方法国家标准。这些标准是:

1. 碳纤维复丝力学性能试验方法;
2. 碳纤维复丝纤维根数试验方法;
3. 碳纤维直径及当量直径试验方法;
4. 碳纤维复合材料纤维体积含量试验方法;
5. 碳纤维复合材料孔隙含量试验方法;
6. 纤维增强塑料树脂含量试验方法;
7. 纤维增强塑料薄板压缩试验方法。

其中前五项由航空材料研究所起草; 第六项由哈尔滨玻璃钢研究所起草; 第七项由上述两个单位及北航共同起草。这七项国标以及今年四月审定通过的纤维增强塑料板材的拉、弯、层剪及纵横剪切试验方法四项国标, 一定会对纤维增强复合材料的研究与发展起积极的促进作用。

(姜作义)

☆ ☆ ☆ ☆

(上接第18页)

三、粗晶带形成原因的探讨

为澄清这个问题, 我们去齐齐哈尔钢厂。据钢厂的同志介绍, 过去发生过类似情况, 并认为不锈钢的粗晶带不是冶炼浇注过程中形成的, 也不是钢坯轧制前加热时过热造成的, 而是轧钢过程中, 终轧温度过低(再结晶温度以下), 通过轧辊时, 使钢棒截面某些部位处在临界变形范围(因为轧钢时钢棒截面变形并非完全一致)。钢棒冷拔前再加热时, 那部分处在临界变形的某些截面发生聚集再结晶, 以致局部晶粒异常粗大, 纵向形成粗晶带状。冷拔过程中, 钢棒截面继续变形(这时变形量很小), 故在粗晶区形成许多变形孪晶, 晶内出现滑移线。综上所述, 具有粗晶带的冷拔不锈钢棒, 经固溶处理后, 可根据实际情况确定用途。