

定向有机玻璃

Б. Б. 别洛夫、М. М. 古吉莫夫著



国防工业出版社

定向有机玻璃

Б. В. 别洛夫、М. М. 古吉莫夫著

林德宽译

国防工业出版社

1963

內 容 簡 介

本书介紹先进的、在加热状态平面拉伸板材来强化透明塑料的方法——拉伸定向法。书中列举了制造塑料的工艺数据。介紹了它們的性质和用它們制造零件的方法，同时还討論了工业上应用定向透明材料的問題。

本书供航空、化工、汽車及其他工业中使用有机玻璃的工程技术人员閱讀。也可作为大学或中专学生的参考书。

ОРИЕНТИРОВАННОЕ ОРГАНИЧЕСКОЕ СТЕКЛО
Б. В. ПЕРОВ, М. М. ГУДИМОВ
ОБОРОНГИЗ, 1961

定向有机玻璃

Б. В. 別洛夫, М. М. 古吉莫夫著
林德寬譯

国防工业出版社 出版

北京市书刊出版业营业登记证出字第 074 号

国防工业出版社印刷厂印刷 内部发行

787×1092 $1/32$ 印張 $1\frac{1}{2}$ 33 千字

1963年5月第一版 1963年5月第一次印刷 印数: 0,001—0,800册

統一书号: n15034·653 定价: 0.40 元

目 录

緒言	4
I. 平面定向有机玻璃制造法	7
II. 有机玻璃定向溫度范围的确定	15
III. 定向有机玻璃的主要性能	20
§1 物理-机械性能	20
§2 热-物理性能	34
§3 光学特性	37
IV. 定向有机玻璃座艙零件的制造	37
V. 定向有机玻璃零件的試驗	40
VI. 定向耐热有机玻璃	43
結束語	48

緒 言

飞机气密座舱罩用的透明塑料是典型的结构材料。现代飞机的飞行速度、高度和航程不断的加大,使这类材料的使用条件复杂化,因而需要制造出具有耐热性更高、使用寿命更长的新型塑料。

实验证明,采用定向的方法制造有机玻璃,能使它的塑性高,使表面抗裂纹性大为提高并能经受局部过载而不破坏。定向有机玻璃制品的静力强度高,当受冲击时能保证只是材料的局部被破坏,这对于用作气密座舱罩是特别重要的。

目前飞机制造业中广泛采用铸造有机玻璃座舱罩。这是由于有机玻璃光学性能优越,导热性低,比重小和有足够的强度,以及机械加工、成型容易的缘故。不过,除上述优点外,有机玻璃还有许多的不足之处:表面易发生裂缝或“银痕”,对应力集中的敏感性大,不能经受冲击等。

研究有机玻璃飞机座舱罩的改进工作按下列三方面进行:

1. 发明新型的并具有高使用指标的耐热、透明材料;
2. 研究座舱罩零件的新结构及其制造工艺,以保证最大限度的降低原始应力和使用应力。
3. 在定向状态下制成定向有机玻璃制品。

后者是一种新的而有前途的方向,因为这可以不改变玻璃的化学成分和制备工艺,而得到强度高、塑性好和寿命长的新型透明材料。

使分子定向来强化线型聚合物的方法,早已为人们所知并广泛的用于制造人造纤维、聚酰胺薄膜和聚苯乙烯薄膜等技术中。

П. П. 科別科● 根据关于单轴定向对聚合物强度影响的大量实验资料确定, 定向时的强化作用与三个因素有关。这三个因素是: 分子間力的破坏轉变为主价力的破坏; 在預先拉伸过程中均化和消除不均匀性; 发生彈性的各向异性。

拉伸过程中发生的强度各向异性使应力重新分配, 并大大的减小与拉伸方向垂直的面上产生裂紋的速度●。

Ю. С. 拉祖尔金● 及其同事曾闡明有助于分析定向强化过程的现象的。聚合材料受强力后的彈性理論基本原理。

在苏联国内外許多科学技术文献中刊载了一系列分子定向对有机玻璃物理-机械性能影响的研究著作, 不过这些文章大都是研究单轴定向影响的, 并没有定向玻璃在工业中应用的● 具体建議。

研究由于預先拉伸所引起的各向异性說明: 单轴定向在拉伸方向提高了强度, 而在垂直方向上, 則强度显著下降。

单轴定向玻璃的各向异性, 使它很难在飞机制造中应用。研究經過平面定向的、成批生产有机玻璃(聚甲基丙烯酸甲酯玻璃)的性质, 証明它远比未定向的玻璃优越。

近年来发表了許多应用定向透明材料作飞机座艙罩的文章, 表明定向材料强度高, 塑性好; 由它制成的座艙罩零件靜力强度高; 在有压差的条件下进行动力試驗时, 只产生沒有崩裂和輻射裂紋的局部破坏。所有这些能显著的节约座艙重量和得到一系列

- П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, 1952.
- А. В. Степанов, Сборник, посвященный 70-летию акад. А. Ф. Иоффе, Изд. АН СССР, 1952.
- Ю. С. Лазуркин, Р. Л. Фогельсон, ЖТФ, 1951, т. 21, №3, стр. 267; Ю. С. Лазуркин, Механические свойства полимеров в стеклообразном состоянии, Диссертация, ИФП, АН СССР, 1954.
- Н. Peurkert, Kunststoffe, №25, 1951; Н. Peurkert, VDIJ, №25, 1953.

的良好結果，証明了定向有机玻璃是有前途的新型結構材料[●]。

从 1951 年起作者进行定向透明塑料方面的研究，这就使得从 1955 年起将定向有机玻璃应用到飞机制造中。

进行研究时会提出如下任务：

1. 研究切合实用的、平面均匀拉伸（定向）有机玻璃的方法；
2. 研究薄板材及座艙罩零件中預先拉伸对有机玻璃性能的影响；
3. 設計和制造作不同尺寸定向玻璃的設備，同时还研究制造座艙罩零件的方法。

● W. F. Bartoe, *Modern Plastics*, v. 33, №1, 1956; *Aviation Week*, v. 64, №24, 1956, p. 74~75; S. J. Barker, A. W. Birley, *Plastics*, v. 19, №204, 1954, p. 344~347; Axilrod, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, №5, 1952; М. М. Гудимов, акад. В. А. Каргин, Б. В. Перов, М. В. Думнов, Ориентация массивных полимерных материалов, ДАН СССР, 128, 1959, №4.

I 平面定向有机玻璃制造法

用自由延伸法（充气或真空成型）制成的旋轉体形聚甲基丙烯酸甲酯有机玻璃座艙罩，在使用时发现，尽管制件頂部由于材料延伸而变薄，通常却没有破坏的迹象（裂縫、銀痕等）；与此同时，在制品的非定向区域却常常发现这些缺陷。

成型过程中由于拉伸使頂部材料变薄，伴随着聚甲基丙烯酸甲酯大分子的規整化（定向），而大大改善玻璃的机械性能。

根据自由延伸成型制品的基本原則，制定了制造輻射定向玻璃的两次降平球面罩的方法。这时可以得到拉伸程度达200%的玻璃。

拉伸程度 ε_{np} 是定向玻璃的主要特性指标，可根据下式决定（%）：

$$\varepsilon_{np} = \left(\sqrt{\frac{t_1}{t_2}} - 1 \right) 100, \quad (1)$$

式中 t_1 ——材料原始厚度，毫米；

t_2 ——材料最終厚度，毫米。

該公式根据拉伸时体积不变的条件得出。必須估計到，拉伸程度一般的說并不单值地与由双折射值变化所測得的定向程度相关。不过，在它們之間建立直接关系，可在今后把拉伸程度不仅看作是变形的尺度，也可看作是材料定向的尺度。在严格遵守有机玻璃在高彈性态拉伸的溫度-時間規范的情况下，这一概念是正确的。

图1表示用两次降平球面罩的方法制造定向有机玻璃。首先用充气法成型直徑750毫米的座艙罩（图1a）。然后在已成型的

座艙罩上，套上內徑 600 毫米的絕熱環，當用紅外線加熱座艙罩頂部時，使其余表面可以充分被遮住（圖 1 6）。

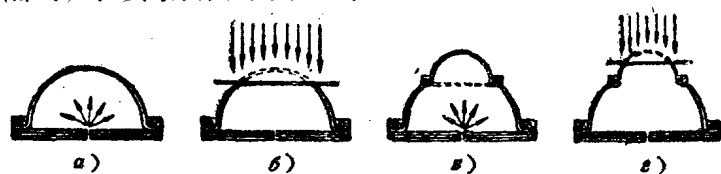


圖 1 用兩次降平球面罩法製造定向有機玻璃。

座艙罩頂部加熱，到玻璃軟化溫度以上時，材料即緩慢降平（松弛）。因而得到拉伸程度 30~35% 的定向材料平面。

然後在已經定向的玻璃面上放上成型環，與設備底座緊固一起，再一次成型直徑 400 毫米的罩子（圖 1 8）。用成型環沿周邊夾住定向有機玻璃罩，可避免材料第二次加熱時亂向。

再一步進行第二次降平材料（圖 1 9）。結果可得到直徑 300 毫米，拉伸程度為 100~120% 的定向材料平面。最後拉伸程度決定於座艙罩成型高度和降平環內徑的大小。

上述方法勞動量大，不便施工，並且材料消耗量大（按重量計達 70%）不適用於生產。不過，在研究的最初階段，兩次降平球面罩法起着重要作用。因為靠它可以制得輻射定向的有機玻璃，還可以在很廣泛的拉伸程度範圍內得到所需要強度特性的材料。

值得注意，有許多研究者都用類似上述的方法製造輻射定向玻璃。例如，意大利賽阿頓公司建造了採用下述方法製造定向玻璃的設備。將加熱了的毛料預先夾於環中，在靠水冷卻的支持環上繃緊，並緩慢的頂伸到一定高度。為了降低玻璃與環間的摩擦，設備中裝有卡布隆袋子（套子），材料即沿其上滑動。

適當的設計設備的機構和加熱系統，作者制得了双向拉伸時極限拉伸程度的材料，在各中間階段得到各種拉伸程度的定向有

机玻璃平板。应该说明，上述设备是实验室用以确定热塑性材料成型和定向规范的。

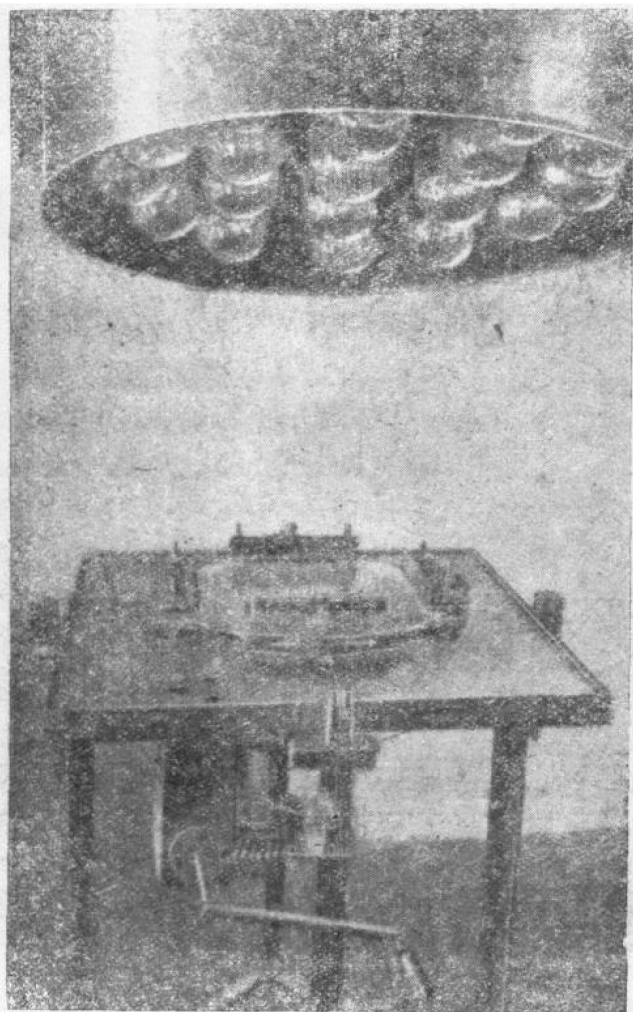


图2 制造双轴定向有机玻璃的实验室设备外貌图。

用压延的方法使有机玻璃在高弹性态定向，工艺上有很大困难，因为被延伸材料的定位很复杂。此外，制造定向有机玻璃时，由于材料与压延辊强烈接触和加热的缘故，光学性能有所降低。

还应提到，近年来在苏联科学院高分子化合物研究所（E. B. 庫夫申斯基教授的实验室），曾经试验用低温压延有机玻璃的方法，使材料分子定向。

在远低于软化温度的温度下进行压延。这时发现显著的定向效应，在并不高的延伸百分数时，可提高强度指标。不过，这种有机

玻璃定向的方法会使材料表面变坏，降低光学指标，并且需要的压力大，因而需要强力的设备。只有上述缺点能够避免，才有可能在这一方向上进一步的发展。

1954年我們曾設計和制造了实验室用的设备（图2）。用它在互相垂直的两个方向平面拉伸，来制造定向有机玻璃。在该设备上可以制得 300×300 毫米的定向有机玻璃，其拉伸程度不大于50%。

设备作用原理是用

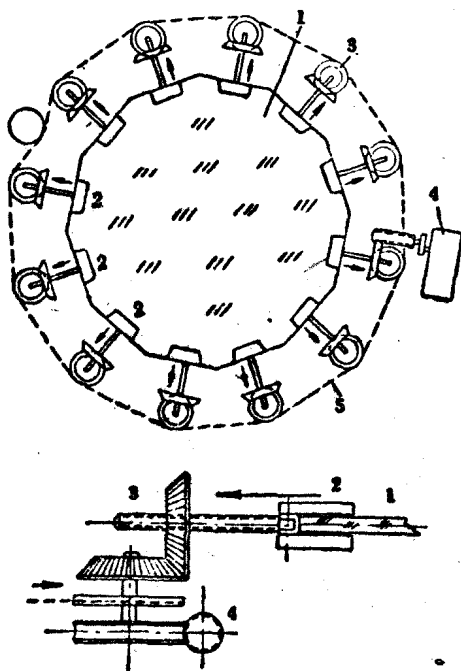


图3 制造定向圆形有机玻璃板的生产设备图：

1—玻璃；2—夹子；3—拉伸构件；4—减速器；5—键。互相垂直的夹子（靠柔

性拉索互相連接)均匀、平面的拉伸加热了的有机玻璃毛料。

該設備的缺点是: 邊緣效应影响大; 使玻璃质量变坏; 玻璃加热系統不合适; 不能保証沿玻璃厚度均匀加热; 同时, 所得有机玻璃板的尺寸和可能定向程度有限。

虽然这个設備有上述缺点, 但利用它的使用經驗曾經制造了許多工业上用来制造定向有机玻璃的設備。典型的工厂設備之一示于图 3。該設備用来制造大型定向有机玻璃制品。其方法是沿原材料平面 12 个徑向方向进行拉伸。設備外貌如图 4 ②。

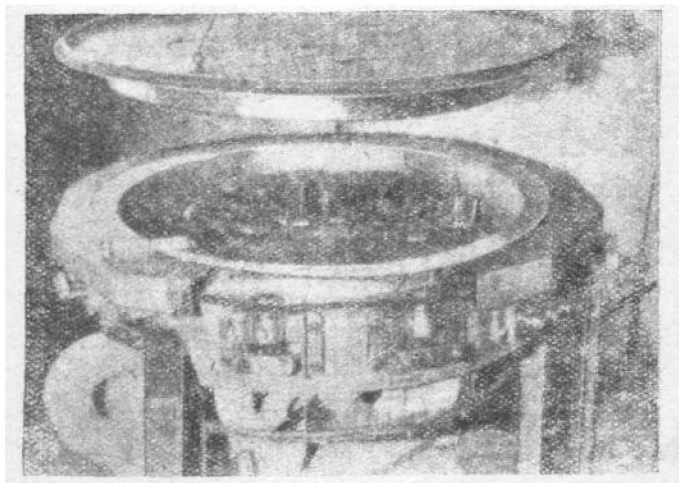


图 4 制造定向圆形有机玻璃板的設備外貌图。

設備的基本元件是拉伸构件 3 (參看图 3)。它包含一对錐形齒輪。其一起螺帽作用, 旋轉时带动螺杆和連于其上的夹子 2 向前运动。另一水平齒輪是主动輪, 它与鏈輪刚性連接在一起。設備沿周边分置 12 个这样的构件, 套上鏈条傳动。这样达到在 12

② 此設備由作者参加与Л. В. 拉宁和Н. Б. 克柳奇科夫共同設計的。

个方向上同时、均匀的拉伸板料。12个构件之一与整个设备的主动机构减速箱相连。拉伸构件则固定在环状金属框架上。板材用通至设备工作区的循环热气或红外线加热屏进行加热。拉伸速度为10~12毫米/分钟。

苏联某些工厂建造的类似设备可制造直径2米，拉伸程度100%的定向有机玻璃。曾于20℃下检验了上述设备制得的定向有机玻璃[●] ($\epsilon_{np} = 40\%$) 的各向异性，结果列于表1中。

所得数据表明，在板的工作区域内，主要强度指标没有显明的各向异性。

表1 从定向玻璃板上不同位置裁切试样的物理-机械性能

性 质	夹子前面的玻璃			夹子之间的玻璃		
	沿毛料半徑方向	与毛料半徑垂直的方向	成45°角的方向	沿毛料半徑方向	与毛料半徑垂直的方向	成45°角的方向
抗拉强度 公斤/厘米 ²	759	749	804	744	744	742
相对伸长 (到断裂出现前)%	8.7	7.8	8.6	7.4	7.0	8.0
静弯强度 公斤/厘米 ²	1342	1337	1324	1353	1347	1319
静弯挠度 毫米	19.0	18.0	22.0	18.0	19.0	20.0
单位冲击韧性 公斤-厘米/厘米 ²	23.3	22.3	23.1	21.4	24.6	22.1

根据B. Л. 卡修卡的資料。

最近，作者和Л. В. 拉尼娜共同设计和制造了得到矩形定向玻璃的设备。其原理如图5所示。

设备的基座是刚性框架1。其每边上装有两个旋转螺杆2。螺杆旋转时带动横梁3。横梁3上铰连着拉杆4，其顶端装着拉伸时夹住玻璃的夹子5。所有螺杆通过减速器7、电动机8靠传动链连成一个运动系统，保证在互相垂直的两个方向均匀拉伸有

● 物理-机械性能由B. Л. 卡修卡测定。

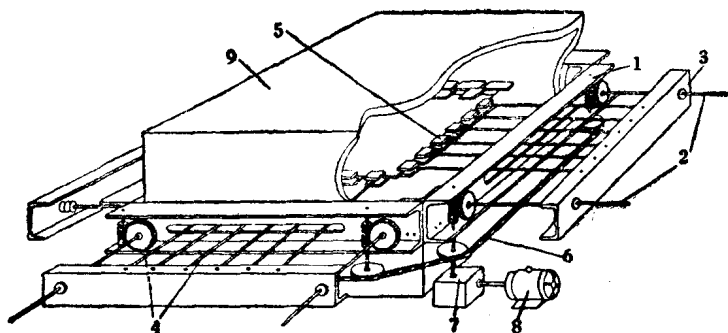


图5 制造矩形定向玻璃的设备图：

- 1—刚性框；2—螺杆；3—横梁；4—曳引或拉伸器；5—夹子；
6—传动链；7—减速器；8—电动机；9—绝热罩子。

机玻璃。

玻璃在拉伸之前加热到使材料处于高弹性态的温度。加热方法以及拉伸速度和径向拉伸圆形毛料的情况一样。

在这种类型设备上平面拉伸有机玻璃的优点有：

1. 可以制得直径达2米的大尺寸板料；
2. 所得定向玻璃的光学性能好；
3. 由于板的工作区域（除与夹子毗连区域之外）受到均匀拉伸，因而改善了强度指标。

为制得大厚度的定向有机玻璃，除拉伸法之外，还采用压缩法[●]。这时定向是靠压缩来实现的。

例如，用这种方法将厚50~80毫米的聚甲基丙烯酸甲酯块，加热到高弹性态温度，放于压机平板中，压至要求的压缩程度，然后在压力下冷却，而制成了厚25~30毫米的定向板材。

所需单位压力随原始毛料的尺寸增加而加大。为了使有机玻

● 用压缩法定向玻璃是在M. M. 世吉莫大的指导下由M. B. 杜姆洛夫等人制成的。

璃能很好的沿压板平板滑动，在其上塗有特殊的潤滑剂。

为了保持聚甲基丙烯酸甲酯的原始透明性，必須在高强度的硬化了的硅玻璃板間进行加压。

用压缩和拉伸法制成的聚甲基丙烯酸甲酯的物理-机械性能列于表 2 中。

由表 2 可以看出，用两种方法制成的定向玻璃，当压缩和拉伸程度相同时，其物理-机械性能实际上是一样的。

表 2 压缩和拉伸($\epsilon_{np} = 50\%$)法制成的定向有机玻璃
的物理-机械性能

制造定向 有机玻璃 的方法	抗拉强度 公斤/厘米 ²	延 伸 率 %	抗拉弹性 系 数 公斤/厘米 ²	抗压强度 公斤/厘米 ²	布氏硬度 公斤/毫米 ²	单位冲击 韧性公斤-厘 米/厘米 ³
压 缩	792	20.6	25450	1251	22.9	24.6
拉 伸	763	21.5	26100	1275	22.8	24.9

最近文献中报导了美国西德劳塑料公司与劳姆和哈斯公司为了机械制造与飞机制造的需要，制造定向有机玻璃的消息。根据所报导的作者意見，定向玻璃比未定向玻璃有一系列优点，因为可以减少材料厚度而保持零件具有高的持久强度和静力强度指标，这就使设计师有可能大大降低零件的飞行重量。

康維尔公司●报导中提到制造定向有机玻璃采用两种方法：机械法——将原来的有机玻璃板毛料沿着所有方向用液压圓筒活塞均匀拉伸；吹制法——用有机玻璃吹成圓筒或球形，然后切开进行校正加工。

分析上述各种定向方法的优缺点，可以看出平面各向拉伸和压制方法最适于工业生产。

II 有机玻璃定向温度范围的确定

前面已經談到，制造定向玻璃的方法是根据平面拉伸或压缩的基本原理。

按物理-化学性质說，有机玻璃是高分子的有机化合物——聚合物。它的分子（大分子）中包含靠化学主价键結合的成千上万个原子。

根据物理-化学性质，有机玻璃是典型的綫型高聚物。而根据結構特征——它是无定形聚合物，能够經受定向处理。

有机玻璃随温度不同有三种物理状态：玻璃态、高彈性态和粘流态。每种状态各有其特殊的物理-机械性质。

在玻璃态时，有机玻璃具有固体的性质。这种状态下，特別在温度較低时，当受外力作用有机玻璃只产生不大的普通彈性变

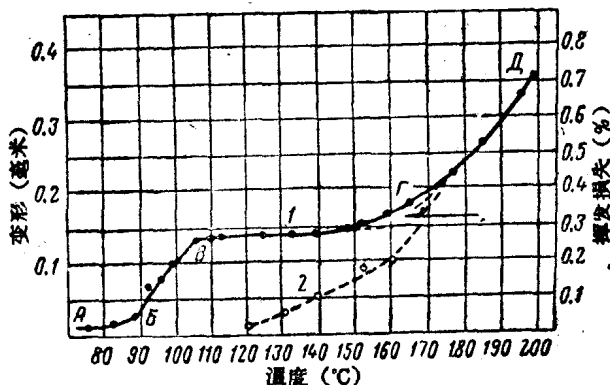


图6 有机玻璃COJ的压缩变形和挥发损失与温度的关系：

1—热机械曲线；2—挥发损失曲线。

形。这种变形与结构单体間平均距离的变化有关，而当去掉外力后，立即消失。

温度升高，有机玻璃随之变到高弹性态（橡胶状态）。处于这种状态的有机玻璃，当外力作用时，由于材料分子定向而产生大的变形。外力除去以后，由于分子鏈在高于软化温度下的热运动作用，使高弹性变形消失，因它有热的完全可逆性。

进一步升高温度，有机玻璃过渡到粘流态。它与高弹性态的区别是在較小的外力作用下，除了产生可逆的高弹性变形之外，同时还显现不可逆的塑性变形。这是由于聚合物分子鏈段可能彼此相对滑动的緣故。

在对聚合物的物态研究中所謂热机械曲綫的压缩法●得到了广泛推广。在这种情况下压缩时，变形系在 0.5 公斤/厘米^2 应力下不超过一分钟即可发生。所示的曲綫表示玻璃在寬广温度范围内的性质。

图 6 表示成批生产有机玻璃 СОЛ 的热机械曲綫。在 B 点 ($80 \sim 90^\circ\text{C}$) 之前，有机玻璃处于固体（玻璃状）状态。

B 点温度通常称为有机玻璃软化温度 (T_p)，或由玻璃态过渡到高弹性态的温度。软化温度是这样一個温度，在此温度下分子鏈重排的时间变成等于对有机玻璃作用的时间（試驗时间）。在温度范围 BB ($90 \sim 105^\circ\text{C}$) 内，变形增加。这說明材料软化和向高弹性态 ($110 \sim 160^\circ\text{C}$) 过渡。高弹性态中变形几乎保持不变 (BG 段)。

在相应于 Г 点的温度，变形再一次增加。这說明有机玻璃向

● 原文为 Метод снятия应譯为消除法，但文意不通，可能系 Метод сжатия 即压缩法之誤。——校者注