Особенности термической релаксации ориентированных органических стекол частично сшитой и линейной структуры

Features of thermal relaxation of oriented organic glasses with a partially crosslinked and linear structure

И.В. МЕКАЛИНА, И.В. ОРЛОВА, Д.Д. КРИЧЕВСКИЙ, А.А. ПОПОВ

I.V. MEKALINA, I.V. ORLOVA, D.D. KRICHEVSKY, A.A. POPOV

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва

All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials, Moscow

admin@viam.ru

В работе проведены исследования влияния температурных воздействий на релаксационное поведение ориентированных оргстекел линейной структуры марки АО-120 и частично сшитой структуры марки АО-120С. Экспериментально определены температуры усадки ориентированных оргстекел при полном прогреве материала. Проведены исследования основных характеристик органических стекол частично сшитой и линейной структуры в неориентированном и ориентированном состояниях.

Ключевые слова: органические стекла, полиметилметакрилат, линейные оргстекла, частично сшитые оргстекла, тепловое воздействие, термическая релаксация, усадка

The effect of temperature impacts on the relaxation behavior of oriented plexiglass with a linear (AO-120 brand) and with partially cross-linked (AO-120C brand) structure has been studied. The shrinkage temperatures of oriented plexiglas at complete heating of the material have been determined experimentally. The basic characteristics of organic glasses of partially cross-linked and linear structure in undirected and oriented states are studied.

Keywords: organic glass, polymethylmethacrylate, linear plexiglass, partially cross-linked plexiglass, thermal effect, thermal relaxation, shrinkage

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-3-4-10-12

Введение

Развитие современного самолетостроения с каждым днем повышает уровень требований к материалам, применяемым в авиационных конструкциях [1–3]. Это положение относится как к металлическим материалам, так и к неметаллическим, в частности, к органическим стеклам, широко используемым в качестве конструкционных прозрачных материалов для остекления авиационной техники [4–5].

Органические стекла на основе полиметилметакрилата и его сополимеров обладают рядом ценных для авиационной практики свойств: малым весом, высокими оптическими свойствами, низкой теплопроводностью, легкой перерабатываемостью в изделия и др. [6].

Однако им свойственны и определенные недостатки: склонность к растрескиванию, чувствительность к концентраторам напряжений и др. [7–8]. Применение метода ориентации органического стекла позволяет улучшить их прочностные и эксплуатационные характеристики [9].

Ориентация органического стекла методом плоскостного растяжения заключается в равномерном плоскостном растяжении стекла, находящегося в высокоэластическом состоянии, с последующим охлаждением растянутого стекла под нагрузкой.

Ориентация значительно повышает характеристики пластичности органического стекла – в 2 раза возрастает ударная вязкость, стекло становится малочувствительным к локальным повреждениям – царапинам, трещинам и пробоям. Процессы ориентации, обусловленные гибкостью молекулярных цепей, приводят к более высокой упорядоченности структурных элементов и перераспределению связей, ответственных за сопротивление к разрушению. Исследования по установлению предельных температурных границ стабильности линейных размеров (температур усадки и длительной тепловой устойчивости) ориентированных органических стекол при условии неизменности степени ориентации являются

определяющими не только с позиций понимания структурных превращений, обусловленных ориентационными процессами, но и для установления температурных эксплуатационных возможностей и оптимизации режимов формообразования таких материалов [10–13].

Изучение кинетики развития релаксационных процессов имеет важное значение и при установлении возможности использования ориентированных оргстекел выше температуры их размягчения [14].

В настоящее время стекла СО-120А, АО-120, АО-120А линейного строения являются основными материалами остекления всех отечественных самолетов и вертолетов.

Разработано полиметилметакрилатное стекло частично сшитой (редкосшитой) структуры марки СО-120С. Разработка проведена ФГУП «ВИАМ» и АО «НИИ полимеров» [15].

ФГУП «ВИАМ» разработал технологии ориентации и формования деталей остекления на основе оргстекла в ориентированном состоянии марки АО-120С и неориентированном состоянии марки СО-120С. Для оргстекла редкосшитой структуры, как и для линейных оргстекел, оптимальной областью для ориентации является область высокоэластического состояния. В высокоэластическом состоянии при тепловом воздействии в значительной мере повышается молекулярная подвижность, ослабляются силы межмолекулярного взаимодействия, тем самым создаются благоприятные условия для ориентационного деформирования. Введение сшивающего агента в состав полимера, практически не меняя температуру размягчения, приводит к существенному повышению температуры начала интенсивной термодеструкции. Но, несмотря на кажущееся расширение температурной области ориентационного деформирования, возможность ориентационных процессов существенно осложнена ограниченной деформируемостью таких стекол. Температурно-временные условия ориентации органических стекол частично сшитого строения отличаются от условий ориентации оргстекел линейного строения [16].

Новые оргстекла частично сшитой структуры обладают повышенной стойкостью к растрескиванию и образованию «трещин серебра» под действием растворителей и напряжений растяжения. Норма «серебростойкости» нового оргстекла под действием ацетона составляет 20 минут и превосходит нормы для линейных оргстекел СО-120 и АО-120 (3 минуты). Высокая стойкость к растрескиванию теплостойких оргстекел частично сшитой структуры, в отличие от оргстекел линейной структуры, позволяет формировать их даже в неориентированном состоянии способом «холодного» формирования – ниже температуры стеклования, что обеспечивает отсутствие отпечатков от форм и получение деталей с повышенными оптическими свойствами.

Также в ТУ на материал АО-120С введены новые показатели. Сопротивление к растрескиванию – характеристика хрупкого поведения органического стекла при ударных нагрузках (фактор интенсивности напряжений), обязательная характеристика в стандартах на ориентированное оргстекло (MIL-P-25690B, США). Термическая релаксация – важный показатель, характеризующий температуру, при которой наступает заметная деформация (усадка) ориентированного стекла или отформованной детали из него (от этого показателя зависит максимально возможная рабочая температура на поверхности фонаря).

За рубежом для деталей остекления вертолетов и самолетов применяются ориентированные оргстекла типа Plexiglas GS 249, в состав которых входит сшивающий агент (частично сшитой структуры). Применение оргстекел редкосшитой структуры обеспечит повышение атмосферостойкости и ресурса деталей органического остекления.

В данной работе проведены экспериментальные исследования термической релаксации ориентированного оргстекла марки АО-120С в сравнении с оргстеклом марки АО-120, а также исследованы физико-механические и оптические свойства оргстекел в ориентированном и неориентированном состоянии.

Материалы и методы

Объектами исследования в работе являлись оргстекла: частично сшитой структуры полиметилметакрилатные неориентированное СО-120С и ориентированное АО-120С, полиметилметакрилатные линейной структуры неориентированное СО-120А и ориентированное АО-120.

Для оценки свойств органических стекол использовались следующие величины:

- температура размягчения по ГОСТ 15088;
- удельная ударная вязкость по ГОСТ 4647;
- прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, модуль упругости по ГОСТ 11262;
- серебростойкость – стойкость к поверхностному растрескиванию по ацетону ГОСТ 10667;
- коэффициент пропускания по ГОСТ 15875-80;
- исследование материалов остекления в условиях одностороннего нагрева – ММ 1.2.030-2004;
- определение склонности к релаксации ориентационных напряжений (термической усадки) органических стекол – ММ 1.2.081-2008;
- определение термической релаксации ориентированных оргстекел – ТУ 2216-007-25558743-2011.

Результаты

Проведены исследования термической усадки ориентированного оргстекла марки АО-120С в сравнении с оргстеклом марки АО-120 при полном прогреве материала в диапазоне температур от 80°C до 120°C. Термическую усадку определяли по изменению степени ориентации образцов оргстекел. Результаты исследований релаксационных процессов ориентированных оргстекел представлены на рис. 1.

Начальная стадия нагрева характеризуется увеличением линейных размеров за счет термического расширения материала. Повышение температуры интенсифицирует релаксационные процессы вследствие увеличения тепловой подвижности звеньев ориентированной сетки макромолекул, возрастает роль усадочных явлений, скорость проявления которых последовательно сравнивается со скоростью термического расширения материала, а затем, превалируя над тепловым расширением при температуре усадки, происходит резкое сокращение линейных размеров материала.

Рис. 1. Термическая усадка ориентированных оргстекел.

Установлено, что начало термической усадки у оргстекла АО-120С происходит при температуре 110°C, у оргстекел АО-120 – при 100°C. Повышение температуры стабильности линейных размеров на 10°C у оргстекла АО-120С повышает формоустойчивость и температуру эксплуатации деталей остекления на основе оргстекла по сравнению с оргстеклом АО-120.

Проведено исследование термической релаксации оргстекла марки АО-120С в сравнении с оргстеклом марки АО-120. Термическую релаксацию ориентированных оргстекел определяли по изменению размеров образца, вызванному его усадкой при нагревании до температуры 110°C. Термическая релаксация – процент сокращения линейных размеров, отмеченных на образце, по сравнению с их первоначальной длиной. Из испытуемого материала вырезают образец размерами $(75 \pm 1) \times (75 \pm 1)$ мм. Перед испытаниями образцы высушивали в термощкафу при температуре $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение (96 ± 1) ч. Образцы выдерживали в течение 24 часов в термощкафу при температуре 110°C. Те же самые образцы аналогичным образом подвергали испытанию при 145°C. Результаты исследования представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты исследований релаксационных процессов ориентированных оргстекел при температуре 110°C.

Свойства/ марка стекла	АО-120С	АО-120
Термическая релаксация при 110°C, %	10	13
Термическая релаксация при 145°C, %	37,5	41,2

Термическая релаксация оргстекел частично сшитой структуры не должна превышать 10% при температуре 110°C. Проведенные исследования показали, что термическая релаксация оргстекла АО-120С соответствует установленной норме и составляет 10%, для оргстекла линейной структуры АО-120 термическая релаксация превышает установленные значения и составляет 13%. Образец из оргстекла АО-120 визуально уменьшился в размерах, прогнулся по сравнению с образцом из оргстекла АО-120С (рис. 2).

Рис. 2. Образцы оргстекел АО-120С и АО-120 после определения термической релаксации при 110°C.

Термическая релаксация оргстекел частично сшитой структуры при температуре испытания 145°C не должна быть больше 37,5%. Проведенные исследования показали, что термическая релаксация оргстекла АО-120С соответствует установленной норме и составляет 37,5%, для оргстекла линейной структуры АО-120 термическая релаксация превышает установленные значения и составляет 41,2%.

Основные показатели физико-механических, оптических и эксплуатационных свойств оргстекел СО-120С и АО-120С в сравнении с серийно применяемыми оргстеклами СО-120А и АО-120 приведены в таблице 2.

Неориентированное оргстекло частично сшитой структуры СО-120С обладает преимуществами по сравнению с оргстеклом линейной структуры СО-120А:

Таблица 2. Сравнительные характеристики новых оргстекел частично сшитой структуры СО-120С, АО-120С с серийными оргстеклами линейной структуры СО-120А и АО-120.

Свойства/ марка стекла		СО-120А неориентированное линейной структуры	АО-120 ориентированное линейной структуры	СО-120С неориентированное частично сшитой структуры	АО-120С ориентированное частично сшитой структуры
$T_{\text{размягчения}}, ^\circ\text{C}$		120	—	125	—
Коэффициент пропускания, %		93,0	93,0	93,0	93,0
Удельная ударная вязкость, кДж/м ²		17,0	35,0	22,0	39,0
Прочность при растяжении, МПа		77,5	83,0	79,0	82,0
Относительное удлинение при разрыве, %		3,5	12,0	6,5	15,3
Модуль упругости, МПа		3000	3100	2600	2900
«Серебростойкость» по ацетону не менее, мин		3	3	20	20
Рекомендуемые рабочие температуры, $^\circ\text{C}$	При перепаде температур по толщине оргстекла	120/30	130/60	130/60	160/60

- повышение «серебростойкости» по ацетону в 6,5 раз;
- повышение относительного удлинения в 1,8 раза.

Ориентированное оргстекло частично сшитой структуры АО-120С обладает преимуществами по сравнению с ориентированным оргстеклом линейной структуры АО-120А:

- повышение «серебростойкости» по ацетону в 6,5 раз;
- повышение рабочей температуры на 30 $^\circ\text{C}$ при перепаде температур по толщине материала.

Обсуждение и заключение

Исследования термической усадки ориентированного оргстекла частично сшитой структуры в сравнении с ориентированным оргстеклом линейной структуры показали, что у оргстекла частично сшитой структуры АО-120С температура стабильности линейных размеров выше на 10 $^\circ\text{C}$, чем у оргстекла АО-120, при одинаковых значениях их температуры размягчения. По значению термической релаксации оргстекло частично сшитой структуры АО-120С устойчивее оргстекла линейной структуры АО-120: при 110 $^\circ\text{C}$ – на 3%, при 145 $^\circ\text{C}$ – на 3,7%. Повышенная температура начала термической релаксации оргстекла частично сшитой структуры дает возможность применения оргстекла АО-120С при перепаде температур по толщине до 160/60 $^\circ\text{C}$.

Применение деталей остекления на основе оргстекел частично сшитой структуры обеспечат:

- Высокую формоустойчивость, температуру эксплуатации и светопрозрачность;
- Повышенную стойкость к растрескиванию под действием растягивающих и напряжений растяжения («серебростойкость» по ацетону не менее 20 мин);
- Весовую экономию (2,5–3,0 раза по сравнению с деталями из силикатного стекла).

Литература

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г. // *Авиационные материалы и технологии*, 2012. №5. С. 7–17.
2. Павлюк Б.Ф. Основные направления в области разработки полимерных функциональных материалов // *Авиационные материалы и технологии*, 2017. №5. С. 392. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-388-392.
3. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // *Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. УрО РАН* 2016. С. 25–26.
4. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // *Вестник Российской академии наук*, 2012. Т.82. № 6. С.520–530.
5. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*, 2015. № 1(34). С. 3–33 DOI:10.18577/2071-9140-2015-01-3-33.
6. Мекалина И.В., Сентюрин Е.Г., Айзатулина М.К., Исаенкова Ю.А. История создания материалов самолётного остекления и полимерных материалов со специальными свойствами // *Авиационные материалы и технологии*, 2017. № 3(48). С. 81–86. DOI:10.18577/2071-9140-2017-0-3-81-86.
7. Мекалина И.В., Айзатулина М.К., Сентюрин Е.Г., Попов А.А. Особенности влияния атмосферных факторов на авиационные органические стекла // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.*, 2018. №11. С. 28–34. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 01.06.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-11-28-34.
8. Мекалина И.В., Яковлев Н.О., Харитонов Г.М., Хитрова О.И. Перспективы применения различных типов остекления при изготовлении фонарей авиационной техники (обзор) // *Стекло и керамика*, 2017. №10. С.29–35.
9. Гудимов М.М., Перов Б.В. Органическое стекло. – М.: Химия, 1981. – 216 с.
10. Трусова К.И., Лазарева Е.С., Гудимов М.М., Михеев С.А., Стойкость ориентированного органического стекла к воздействию перепада температур // *Свойства и переработка термопластов*. – М.: ОНТИ, 1970. – с. 121.
11. Луковкин Г.М., Аржаков М.С., Салько А.Е., Аржаков С.А. О природе обобщенного физико-механического поведения полимерных стекол. // *Деформация и разрушение материалов*, №6. 2006.
12. Аржаков М.С., Луковкин Г.М., Аржаков С.А. Общие закономерности термостимулируемого восстановления полимерных стекол. // *Доклады Академии наук*, 2000. Т. 371. №4. С. 484–487.
13. Каблов Е.Н., Яковлев Н.О., Харитонов Г.М., Мекалина И.В. Особенности релаксационного поведения полимерных стекол на основе полиметилметакрилата и их учет при прочностном расчете авиационного остекления // *Все материалы. Энциклопедический справочник*, 2016. №9. С. 2–9.
14. Нарисава Н. Прочность полимерных материалов. М.: Химия, 1987. С. 46–66.
15. Горелов Ю.П., Мекалина И.В., Тригуб Т.С., Шалагинова И.А., Сентюрин Е.Г., Богатов В.А., Айзатулина М.К. Химическое модифицирование прозрачных акрилатных полимеров для повышения эксплуатационных свойств деталей авиационного остекления // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV. №1. С.79–84.
16. Петров А.А., Мекалина И.В., Сентюрин Е.Г., Богатов В.А. Исследование особенностей изготовления деталей остекления из частично сшитых органических стекол // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №2. С. 32–34.