

**БЛОЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА МЕЖДУ  
ПАРАЛЛЕЛЬНЫМИ ПЛАСТИНАМИ**

**А. Р. ХАЧАТРЯН, А. О. ТОНОЯН и С. П. ДАВТЯН**

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Поступило 10 XII 1999

На примере блочной полимеризации ММА между параллельными пластинами экспериментально исследованы основные закономерности получения крупногабаритных полимерных изделий. Проведен анализ пространственно-временных распределений в двух тепловых режимах: при низких начальных температурах исходной смеси, приводящих к квазиadiaбатическому развитию реакции, и при высоких температурах – в условиях, близких к фронтальной полимеризации. Показано, что при протекании процесса без управления реакция развивается в неоднородных температурно-конверсионных полях, приводящих к нарушению монолитности и ухудшению физико-механических свойств получаемых изделий. Проведена экспериментальная проверка теоретически полученных оптимальных тепловых режимов и показано, что они обеспечивают монолитность получаемых крупногабаритных полимерных изделий.

Рис. 6, библиографических ссылок 6.

Одной из важных задач в химии полимеров является получение крупногабаритных полимерных изделий, которые имеют широкое применение в самых различных отраслях народного хозяйства, в том числе в приборостроении, военной и радиопромышленности и т. д.

Однако, как известно, получение толстостенных монолитных изделий с необходимыми физико-механическими свойствами путем радикальной полимеризации виниловых мономеров представляет чрезвычайно трудную экспериментальную задачу. Здесь основными усложняющими факторами являются сильное (в десятки раз) увеличение скорости тепловыделения на стадии гель-эффекта и низкие значения коэффициентов теплопроводности мономер-полимерной смеси. Подобное соотношение теплофизических характеристик полимеризационной среды в сочетании с реально наблюдаемыми на практике

скоростями реакции может приводить к неоднородному пространственно-временному распределению температуры и глубины превращения, что, в свою очередь, может явиться причиной возникновения принципиальных трудностей при управлении реакций с обеспечением требуемых свойств образующихся полимерных материалов [1]. Хороший теплоотвод (отсутствие перегревов в ходе полимеризации) представляет чрезвычайно трудную технологическую задачу и, как правило, связан с появлением целого ряда вспомогательных операций. В связи с этим необходимо сначала осуществить тепловую постановку задачи, определить оптимальные тепловые режимы проведения процесса полимеризации, а затем проверить их экспериментально. В работах [3-5] осуществлено управление такого рода процессами для систем с высокой степенью наполнения. В этом случае управление процессом получения крупногабаритных полимерных изделий особых трудностей не вызывает, поскольку большая часть тепла, выделяющаяся в процессе полимеризации, уходит на разогрев инертного наполнителя. При отсутствии наполнителя задача усложняется. Теоретические аспекты такого рода задач рассмотрены в работах [2-6].

Цель данной работы - на основании полученных теоретических результатов экспериментально исследовать возможности получения крупногабаритных полимерных материалов на примере блочной полимеризации метилметакрилата.

### **Экспериментальная часть**

С целью изучения блочной полимеризации метилметакрилата (ММА) между параллельными пластинами была сконструирована специальная установка для получения толстостенных листов оргстекла толщиной 40 мм и более (рис.1).

Она состояла из двух силикатных стеклянных пластин (1) толщиной 1 см и размерами 40х40 см, резиновой прокладки (2) толщиной 5,2 см (может быть использован также вакуумный шланг) и блока (7 штук) медь-константановых термопар (3). Между краями стеклянных пластинок помещалась резиновая прокладка, прочно укрепленная специальными зажимами. С целью предотвращения адгезии полиметилметакрилата внутренняя поверхность стеклянных пластинок предварительно обрабатывалась 10% суспензией политетрафторэтилена и в течение 2-3 ч выдерживалась при 270°C. На одном из торцов полученной конструкции оставляли специальное окно для ввода в полученную емкость ММА с необходимым количеством инициатора - дициклогексилпероксидикарбоната (ДЦПК). После ввода исходных реагентов окно герметически закрывалось и конструкция располагалась горизонтально.

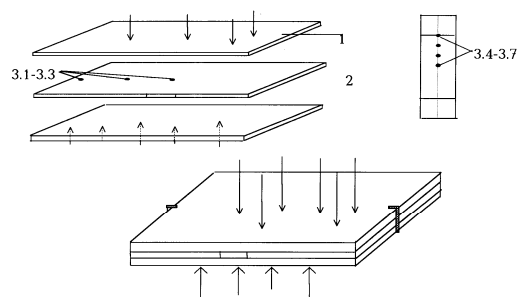


Рис. 1. Конструкция экспериментальной установки: 1 – стеклянные пластины; 2 – резиновая прокладка, 3,1-3,3 – горизонтально расположенные термопары; 3,4-3,7 – вертикально расположенные термопары.

По плоскости симметрии стеклянных пластин горизонтально помещались 3 термопары, а по толщине реакционного объема вертикально – 4 термопары. Спай первой термопары закреплялся на внешней поверхности одной из стеклянных пластин, а спай последней находился в центре реакционного объема. Наличие горизонтально и вертикально расположенных термопар позволяло измерять из-

менения температуры по ходу полимеризации по всему реакционному объему. Для прогрева или охлаждения стеклянных поверхностей использовали воздух с регулируемой температурой потока. На рис. 1 стрелками показаны направления потока воздуха.

Показания термопар записывались на многоканальных КСП. При проведении полимеризации в управляемом режиме сигналы центральной и поверхностной термопар передавались на компьютер “IBM PC Pentium-166”. Специальное устройство, также подключенное к компьютеру проводило сравнение температур на поверхности и в центре, и при перепаде температуры более, чем на 3 градуса, поверхность либо охлаждалась, либо нагревалась. Подобное управление процессом осуществлялось автоматически.

Проводилось 3 типа экспериментов: в первой серии экспериментов процессы полимеризации и охлаждения не управлялись; во второй – управлялся только процесс полимеризации; в третьей – управлялись процессы как полимеризации, так и охлаждения.

После завершения процесса полимеризации по прямым показаниям термопар строили пространственно-временные распределения температуры с учетом симметрии по толщине образца.

## Обсуждение результатов

### Особенности полимеризации метилметакрилата между параллельными пластинами при неуправляемом режиме

Поскольку горизонтальные размеры установки существенно превышают ее вертикальные размеры, то конвективные теплопотери с торцевых поверхностей в течение всего процесса полимеризации практически отсутствуют. Действительно, температура, полученная по показаниям трех термопар, распо-

ложенных горизонтально по плоскости симметрии стеклянных пластин, в течение всего процесса полимеризации меняется одинаково.

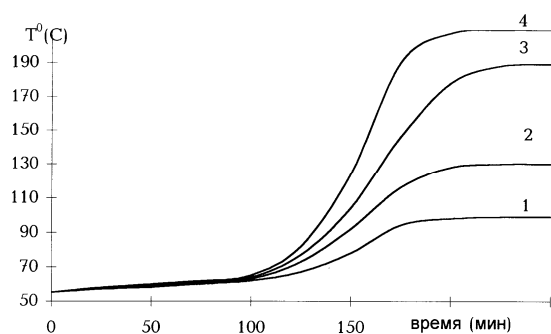


Рис. 2. Показания вертикально расположенных термопар:  $[ДЦПК]=0,001$  моль/л.,  $T_0=55$ °C, Расстояния от центра, см. 2(4), 1.4(3), 0.7(2), 0(1).

Иная картина наблюдается при изучении показаний вертикально расположенных термопар (рис. 2). Как видно из рисунка, центральная термопара практически показывает развитие процесса полимеризации в адиабатическом режиме (кр. 4). По мере удаления от центра из-за теплопотерь в окружающую среду интенсивность разогрева и максимальная

температура уменьшаются. С использованием данных рис.2 были построены пространственно-временные распределения температуры по толщине реакционного объема, приведенные на рис. 3. Из данных рисунка видно, что полимеризация в центре и на периферии реакционного объема протекает с разными перепадами температуры  $\Delta T$ . Очевидно, что величина  $\Delta T$  зависит от начальных условий проведения процесса полимеризации, т. е. от начальной температуры, концентрации инициатора, а также толщины реакционного объема.

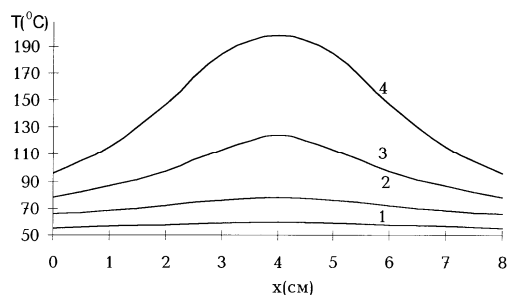


Рис. 3. Пространственно-временные распределения температуры по толщине слоя:  $[ДЦПК]=0,001$  моль/л.,  $T_0=55$ °C, Время, мин. 45(1), 120(2), 150(3), 190(4).

Полимеризацию метилметакрилата проводили при варьировании начальной концентрации инициатора и начальной температуры. Как и следовало ожидать, увеличение начальной температуры приводит к увеличению температурных перепадов. Однако при очень высоких начальных температурах происходит быстрое "выгорание" инициатора, что увеличивает скорость бимолекулярной гибели цепей, а

вследствие этого глубина превращения, а также температура адиабатического разогрева уменьшаются. Увеличение концентрации инициатора слабо действует на предельную конверсию, поэтому значения перепадов температуры в этом случае существенно меньше.

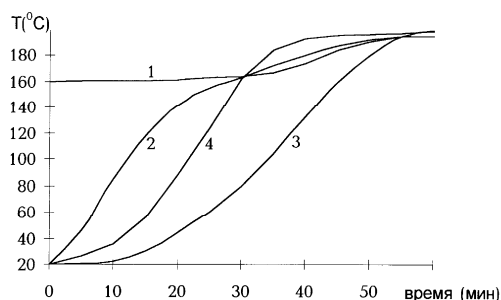


Рис. 4. Показания вертикально расположенных термопар:  $[ДЦПК]=0,001 \text{ моль/л}$ ,  $T_0=20^\circ\text{C}$ ,  $T_{с2}=160^\circ\text{C}$ ,  $P=0,2 \text{ г/см}^2$ ,  $l=2 \text{ мм}$ ; кр. 1, 2, 3, 4

с дальнейшим распространением в объем образца. Действительно, как видно из рис. 4, полимеризация начинается в поверхностных слоях (кр. 1), выделившееся в ходе полимеризации тепло по механизму теплопроводности переходит в соседние слои, в результате чего процесс полимеризации с некоторым запаздыванием распространяется до центральных слоев. По аналогии с рис. 3 и 4 были построены кривые распределения температуры по

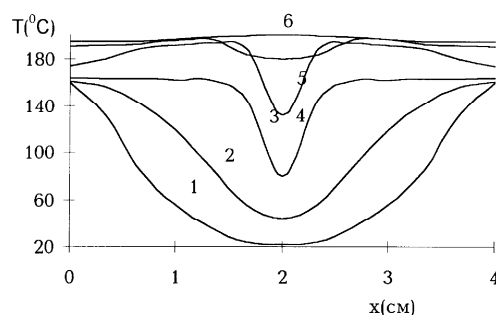


Рис. 5. Пространственно-временные распределения температуры по толщине слоя:  $[ДЦПК]=0,001 \text{ моль/л}$ ,  $T_0=20^\circ\text{C}$ ,  $T_{с2}=160^\circ\text{C}$ ,  $P=0,2 \text{ г/см}^2$ ,  $l=2 \text{ мм}$ ; кр. 1, 2, 3, 4, 5, 6

неоднородности в виде мелких пузырьков, а иногда образцы были мутными и в них визуально наблюдались макродефекты в виде различных трещин. Поэтому в дальнейшем подогревалась только верхняя поверхность реакционного объема. При этом визуально наблюдаемых неоднородностей было существенно меньше.

При увеличении температуры потока воздуха, подаваемого на поверхность реакционного объема, характер полимеризации меняется.

В отдельных экспериментах температура горячего потока воздуха поддерживалась равной  $160^\circ\text{C}$ , при исходной температуре реакционного объема -  $20^\circ\text{C}$ . Очевидно, что в данном случае происходит прогрев поверхностных слоев мономера, в результате реакция, в первую очередь, начинается в этих сло-

ях с дальнейшим распространением в объем образца. Действительно, как видно из рис. 4, полимеризация начинается в поверхностных слоях (кр. 1), выделившееся в ходе полимеризации тепло по механизму теплопроводности переходит в соседние слои, в результате чего процесс полимеризации с некоторым запаздыванием распространяется до центральных слоев. По аналогии с рис. 3 и 4 были построены кривые распределения температуры по

толщине образца, которые приведены на рис. 5. Из данных рис. 5 видно, что в центральных слоях максимальный разогрев выше, чем в поверхностных. По всей вероятности, подобные явления связаны с суммированием двух противоположно распространяющихся полимеризационных фронтов.

В образцах полимерных пластин в условиях достаточно высоких перепадов температур визуально наблюдались

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что процесс полимеризации ММА в больших объемах протекает в существенно неоднородных температурных полях, практически в режиме теплового взрыва. Наблюдаемые температурные неоднородности являются следствием высоких скоростей экзотермических реакций полимеризации и низких значений коэффициентов теплопроводности реакционной среды.

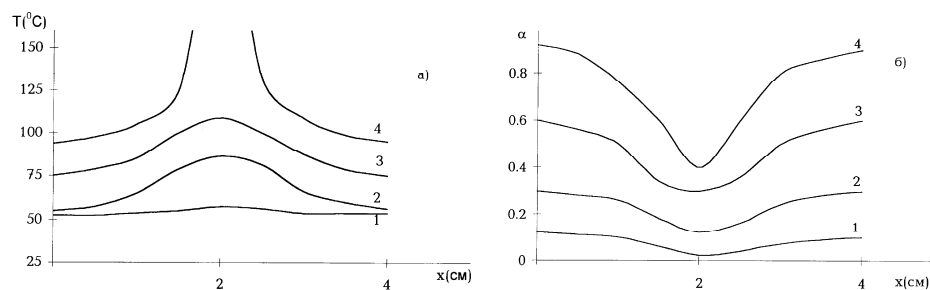


Рис. 6 Пространственно-временные распределения температуры (а) и глубины превращения (б) полимеризации ММА в плоском сосуде под действием  $[ДЦПК]=0,001$  моль/л,  $T_0=55^\circ\text{C}$ . Время, мин: 42(1), 120(2), 146(3), 180(4).

Теоретические подходы к определению оптимальных условий проведения процесса полимеризации ММА между параллельными пластинами рассмотрены в работах [3-6]. На их основании были определены пространственно-временные распределения температуры и глубины превращения (рис. 6). Как видно из рисунка, полимеризация развивается в существенно неоднородных температурно-конверсионных полях. При этом значения величин ( $T$  резко возрастают с наступлением гель-эффекта. Как и следовало ожидать, при самопроизвольном протекании процесса в центральной части реакционного объема происходит адиабатический разогрев смеси, приводящий к типичному явлению теплового взрыва.

Численный анализ показал, что существует пороговое значение температуры реакционной смеси, выше которого процесс неуправляем и, как правило, заканчивается тепловым взрывом. Оказалось, что пороговая температура чувствительна к типу инициатора. Так, например, для ДЦПК и АИБН она составляет  $37^\circ$ , а для ПБ –  $54^\circ\text{C}$ . Пороговая температура была определена также с использованием диаграмм Семенова, значение которой находится в согласии с приведенными.

Таким образом, анализ экспериментальных и теоретических данных показывает, что полимеризация ММА в больших объемах протекает в существенно неоднородных температурных и конверсионных полях и нуждается в управлении.

## Полимеризация ММА между параллельными пластинами в оптимальных тепловых режимах

Процесс полимеризации метилметакрилата в плоском сосуде под действием ДЦПК управлялся согласно теоретическим результатам, полученным в работах [3-6].

Важное значение для процессов оптимального управления имеет максимально допустимая температура реагирующей смеси, поскольку она должна обеспечить полную конверсию (при глубоких степенях превращения реакция роста цепей переходит в диффузионную область) и быть невысокой, чтобы не шли термоокислительные реакции или другие нежелательные процессы, ухудшающие качество получаемых изделий. Для полимеризации метилметакрилата в качестве максимально допустимой температуры выбрана  $T_{\max}=90^{\circ}\text{C}$ .

По показаниям вертикально расположенных термопар были построены пространственно-временные распределения температуры. Анализ полученных данных показывает, что в течение всего процесса полимеризация протекает в однородных температурно-конверсионных полях.

Сопоставление экспериментальных данных с теоретическими результатами свидетельствует об их качественном согласии. Некоторое количественное отличие связано с тем, что в условиях сильного перепада температуры (а следовательно, и конверсии) в образце достаточно интенсивно происходит тепло- и массоперенос, что не учтено в теоретических расчетах. Более сильное отличие экспериментальных данных с расчетными наблюдается при относительно низких глубинах превращения, что объясняется интенсивностью массопереноса из-за малой вязкости реакционной среды.

Необходимо отметить, что если образцы, полученные без процесса управления, были мутными и содержали много сферических пустот (мутность образцов связана с микродефектами в образцах, а наличие мелкосферических пустот (с кипением мономера), то образцы, полученные при управляемом процессе, были оптически прозрачными.

Таким образом, проведение процесса полимеризации в рассчитанных оптимальных тепловых режимах позволяет получить крупногабаритные полимерные образцы с требуемыми физико-механическими свойствами.

**ԶՈՒԳԱՀԵՌ ԹԻԹԵՂՆԵՐԻ ՄԻՉԵՎ ՄԵԹԻԼՄԵԹԱԿՐԻԼԱՏԻ ԾԱՎԱԼԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՓՈՐՁԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

**Հ. Ռ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ա. Օ. ՏՈՆՈՅԱՆ և Ս. Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ**

Զուգահեռ թիթեղների միջև մեթիլմեթակրիլատի (ՄՄԱ) ծավալային պոլիմերացման օրինակի հիման վրա փորձնականորեն հետազոտված են մեծածավալ պոլիմերային իրերի ստացման հիմնական

օրինաչափությունները: Կատարված է ջերմաստիճանի և փոխարկման խորության տարածական-ժամանակային բաշխումների վերլուծումը: Ցույց է տրված, որ հարուցչի առկայությամբ պրոցեսի ինքնական ընթացքի ժամանակ դիտվում են անհամասեռ ջերմաստիճանային և կոնվեկցիոն դաշտեր, որոնք բերում են ստացվող իրերի ֆիզիկա-մեխանիկական հատկությունների վատացմանը:

Հաշվարկված են ՄՄԱ-ի պոլիմերացման պրոցեսի օպտիմալ ջերմային ռեժիմները ինչպես մոտավոր-անալիտիկ, այնպես էլ թվային մեթոդներով: Կատարված է օպտիմալ ջերմային ռեժիմների հաշվարկների փորձնական ստուգում և ցույց է տրված, որ հաշվարկված ռեժիմները ապահովում են իրերի մոնոլիտությունը, այն դեպքում երբ անկառավելի ռեժիմում իրերն ունենում են տարբեր միկրոդեֆեկտների ձևով վնասվածներ:

## EXPERIMENTALLY INVESTIGATION OF BULK POLYMERIZATION OF METHILMETHACRYLATE AS BETWEEN THE PARALLEL SHEETS

H. R. KHACATRYAN, A. O. TONoyAN and S. P. DAVTYAN

Bulk polymerization of methylmetacrylate as between the parallel sheets serves as an example of disclosure the main peculiarities of the formation of large-size polymeric items experimentally.

In two thermal regimes the analysis of space-time distributions of temperature is performed: low temperatures of the initial mixture leading to quaziadiabatic reaction propagation and high temperatures, near to frontal polymerization conditions. Process propagates in inhomogeneous temperature-conversion fields, when reaction holds at controlled conditions, as it was showed. These processes lead to destruction of monolithic structure and deteriorate of physical mechanical properties of the samples obtained.

Theoretical calculations, performed earlier, are checked experimentally, showing that these calculations on optimum thermal regimes safeguards the formation of monolithic large-size polymeric items.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М., Наука, 1966, с. 150.
- [2] Самарский А.А. Теория разностных схем. М., Наука, Главная ред. физ-мат. литературы, 1980 с. 250.
- [3] Хачатрян А.Р., Давтян Д.С., Сурков Н.Ф., Тоноян А.О., Давтян С.П. // Хим. ж. Армении, 1996, т. 49, №1, с. 3.
- [4] Хачатрян А.Р., Давтян Д.С., Сурков Н.Ф., Тоноян А.О., Давтян С.П. // Хим. ж. Армении, 1996, т. 49, №1, с. 15.
- [5] Хачатрян А.Р., Давтян Д.С., Сурков Н.Ф., Тоноян А.О., Давтян С.П. // Хим. ж. Армении, 1996, т. 49, №1, с. 23.
- [6] Хачатрян А.Р., Тоноян А.О., Давтян Д.С., Вольперт В.И., Давтян С.П. // Хим. ж. Армении, 1996, т. 49, №4, с. 39.