

УДК 691.175:678.6

## СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

*Паламарчук А.А., Шишакина О.А., Кочуров Д.В., Аракелян А.Г.*

*Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых (600000, г. Владимир, ул. Горького, 87)*

**Аннотация:** Данная статья посвящена вопросам получения полиметилметакрилата и его роли в современных полимерных материалах. Приведены различные методы получения и описаны особенности разнообразных методов переработки полиметилметакрилата. Полиметилметакрилат, синтетическая смола, полученная при полимеризации метилметакрилата. Прозрачный и жесткий пластик, полиметилметакрилат часто используется в качестве заменителя стекла в таких изделиях, как безосколочные окна, световые люки, подсвеченные знаки и навесы самолетов. Он продается под торговыми марками Plexiglas, Lucite и Perspex. Полиметилметакрилат, сложный эфир метакриловой кислоты, принадлежит к важному акриловому семейству смол. В современном производстве его получают главным образом из пропилена, соединения, очищенного от более легких фракций сырой нефти. Пропилен и бензол взаимодействуют вместе с образованием кумола или изопропилбензола; кумол окисляется до гидропероксида кумола, который обрабатывают кислотой с образованием ацетона; ацетон, в свою очередь, превращается в метилметакрилат. Метилметакрилат в жидкой форме или суспендированный в виде мелких капелек в воде полимеризуется под действием свободнорадикальных инициаторов с образованием твердого полиметилметакрилата. Присутствие метильных групп препятствует плотной упаковке полимерных цепей кристаллическим способом. В результате полиметилметакрилат является жестким и аморфным пластиком. Кроме того, он имеет почти идеальную передачу видимого света и, поскольку он сохраняет эти свойства в течение многих лет воздействия ультрафиолетового излучения и погоды, это идеальная замена стекла. Наиболее успешным использованием является внутренне освещенные знаки для рекламы и указателей. Полиметилметакрилат также используется в купольных потолочных окнах, корпусах для бассейнов, приборных панелях и светящихся потолках.

**Ключевые слова:** полимер, полиметилметакрилат, органическое стекло, литьё под давлением, экструзия

## MODERN TECHNOLOGIES FOR OBTAINING POLYMETHYLMETACRYLATE

*Palamarchuk A.A., Shishakina O.A., Kochurov D.V., Arakelyan A.G.*

*Vladimir State University. A.G. and N.G. Stoletovs (600000, Vladimir, Gorky St., 87)*

**Annotation:** This article is devoted to the issues of obtaining polymethyl methacrylate and its role in modern polymeric materials. Various methods of preparation are described and features of various methods for processing polymethyl methacrylate are described. Polymethyl methacrylate, synthetic resin obtained by the polymerization of methyl methacrylate. Transparent and hard plastic, polymethyl methacrylate is often used as a substitute for glass in such products as safety glass windows, skylights, and illuminated signs and aircraft canopies. It is sold under the trademarks Plexiglas, Lucite and Perspex. Polymethyl methacrylate, an ester of methacrylic acid, belongs to an important acrylic resin family. In modern production it is produced mainly from propylene, a compound purified from lighter fractions of crude oil. Propylene and benzene interact with the formation of cumene or isopropyl benzene; cumene is oxidized to cumene hydroperoxide, which is treated with an acid to form acetone; acetone, in turn, is converted to methyl methacrylate. Methyl methacrylate in liquid form or suspended in the form of small droplets in water is polymerized by free radical initiators to form solid polymethyl methacrylate. The presence of methyl groups prevents dense packing of polymer chains in a crystalline way. As a result, polymethyl methacrylate is a hard and amorphous plastic. In addition, it has almost perfect transmission of visible light and, since it retains these properties for many years of exposure to ultraviolet radiation and weather, it is an ideal replacement for glass. The most successful use is internally illuminated signs for advertising and signposts. Polymethylmethacrylate is also used in domed ceiling windows, swimming pool enclosures, dashboards and luminous ceilings.

**Keywords:** polymer, polymethyl methacrylate, organic glass, injection molding, extrusion

Полиметилметакрилат (органическое стекло) был создан в 1928 году, и запатентован в 1933 году Отто Рёмом. С 1933 года началось его промышленное производство. Первые

продажи готовых изделий относятся 1936 году. В СССР первые образцы оргстекла были синтезированы в 1936 году в НИИ пластмасс.

Появившись в период бурного развития авиационной промышленности органическое стекло сразу же стало невероятно востребованным. Появление самолётов закрытой кабиной и увеличение скоростей полёта требовало использования прозрачных, но при этом безопасных для лётчиков материалов. Обладая такими ценными качествами как прозрачность, отсутствие острых осколков при повреждении, водо-, масло- и бензостойкость органическое стекло стало обязательным элементом различных авиационных конструкций [1].

Во время второй мировой войны органическое стекло активно применялось в конструкциях фонаря кабины пилота, турелей тяжёлых самолётов, перископов и других прозрачных элементах подводных лодок. Однако, ввиду очень легкой возгораемости, при первой же возможности в авиации перешли к другим прозрачным материалам.

К сожалению, полимерные материалы лишь отчасти могут заменить закалённые стёкла повышенной прочности — в современной авиации их чаще применяют в составе композиционных материалов. Развитие современной авиации позволило совершать полёты в верхних слоях атмосферы и развивать гиперзвуковые скорости, однако возникающие при этом высокие температуры и давление делают органическое стекло вообще неприменимым [5].

Существуют органические альтернативы акриловому стеклу — прозрачные поликарбонат, поливинилхлорид и полистирол [2].

Полиметилметакрилат - ударопрочный, жесткий и легкий материал. Он имеет плотность 1,17-1,20 г/см<sup>3</sup>. Он также имеет хорошую ударную вязкость, превосходящую как стекло, так и полистирол; однако ударная вязкость полиметилметакрилата по-прежнему значительно ниже, чем поликарбонат и некоторые модифицированные полимеры. Полиметилметакрилат воспламеняется при 460°C образуя углекислый газ, воду, монооксид углерода и низкомолекулярные соединения, включая формальдегид.

Полиметилметакрилат пропускает до 92% видимого света и дает отражение около 4% от каждой из его поверхностей из-за его показателя преломления (1,4905 при длине волны 589,3 нм) [3]. Он не пропускает ультрафиолетовый свет на длинах волн ниже около 300 нм (аналогично обычным оконным стеклам). Некоторые производители добавляют покрытия или добавки к органическому стеклу для улучшения поглощения в диапазоне 300-400 нм. Полиметилметакрилат пропускает инфракрасный свет до 2800 нм и блокирует инфракрасный свет более длинных волн до 25000 нм. Цветные разновидности органического стекла позволяют пропускать определенные длины инфракрасных волн при

блокировке видимого света (например, для устройств с дистанционным управлением или датчиков тепла).

Полиметилметакрилат набухает и растворяется во многих органических растворителях; он также плохо сопротивляется многим другим химическим веществам из-за его легкогидролизуемых сложноэфирных групп. Тем не менее, его химическая стабильность превосходит большинство других пластмасс, таких как полистирол и поликарбонат, поэтому полиметилметакрилат часто является более предпочтительным материалом для наружного применения. Полиметилметакрилат имеет коэффициент водопоглощения 0,3-0,4 масс.%. Прочность на растяжение уменьшается с увеличением влажности.

Органическое стекло имеет следующие особенности. Устойчивость к воздействию атмосферных осадков и температуры позволяет применять его в неблагоприятных погодных условиях. Низкая твёрдость с одной стороны способствует простоте механической обработки, но при этом оргстекло уязвимо к царапинам, что решается нанесением специальных покрытий. Лёгкость обработки и гравировки лазером. Прозрачно в оптическом, рентгеновском и ультрафиолетовом диапазоне, но не прозрачно для инфракрасных лучей. Меньшее светопропускание по сравнению с силикатным стеклом. Отсутствие осколков повышает безопасность использования. Легко формуется при нагревании. При обычной температуре характеризуется химической стойкостью. Не устойчив к воздействию спиртов, ацетона, бензола, однако устойчив к горюче смазочным материалам [17, 4].

#### **Методы переработки полиметилметакрилата**

Полиметилметакрилат обычно получают путем эмульсионной полимеризации, полимеризации в растворе и в массе. Обычно используют радикальное инициирование, но также можно проводить анионную полимеризацию метилметакрилата. Полиметилметакрилат, получаемый радикальной полимеризацией, является атактическим и полностью аморфным.

Температура стеклования атактического полиметилметакрилата составляет 105°C. Значения температуры стеклования коммерческих сортов ПММА варьируются от 85°C до 165°C; диапазон настолько широк из-за большого количества коммерческих композиций, которые являются сополимерами с мономерами, отличными от метилметакрилата.

Могут использоваться все обычные способы формования, включая литьё под давлением, прессование и экструзию. В промышленном варианте существует два способа производства органического стекла. По эффективности и себестоимости технологического процесса они являются примерно одинаковыми.

1. Экструзия. Технология подразумевает, что на начальном этапе обработки измельченные до гранулированного состояния частицы полиметилметакрилата нагреваются до температуры плавления, после чего выдавливаются через соответствующую форму и охлаждаются воздухом, чтобы ускорить их застывание. Затем заготовка нарезается на нужные части, упаковывается и отправляется на склад готовой продукции.

2. Литье. Этот способ характерен для получения листового органического стекла. Расплавленный мономер просто заливается между двумя плоскими формами, которые будут служить в качестве ограничителей его габаритов. Затем по мере охлаждения происходит полимеризация заготовки, которая завершается с затвердеванием. Листы органического стекла высокого качества производятся методом литья по ячейкам, но в этом случае стадии полимеризации и формования происходят одновременно. Прочность материала при литье по ячейкам выше, чем при применении других методов формования, благодаря чрезвычайно высокой молекулярной массе получаемого продукта [11].

Температура литья зависит от марки материала и колеблется в пределах 180-250°C. При превышении 250°C наблюдается термодеструкция материала, что приводит к браку изделий вследствие помутнения изделий. Из-за этой особенности переработки в случае акриловых полимеров температура должна контролироваться максимально точно.

Полиметилметакрилат как и другие поликонденсационные полимеры перед переработкой должны подсушиваться до требуемого уровня влажности, обычно не превышающего 0,25%. Гранулы полимера сушат при температуре 65-90°C в течение 2-3 ч. В интервале между сушкой и переработкой полимер хранят в герметично закрывающейся таре.

При впрыске расплава в недостаточно горячую форму в массе полимера могут образоваться пузыри из-за резкого охлаждения. При впрыске материала в чрезмерно нагретую форму поверхность изделия получается шершавой, из-за чего готовые изделия становятся матовыми, непрозрачными.

Для снижения внутренних напряжений применяют термообработку изделий посредством нагрева в специальных ваннах или потоками горячего воздуха при температуре 75-85°C в течение 2 ч.

Полиметилметакрилат редко используется как конечный продукт, поскольку он не является оптимальным для большинства применений. Обычно модифицированные составы с различными количествами других полимеров, добавок и наполнителей создаются для использования там, где требуются конкретные свойства. Например, небольшое количество акрилатных сополимеров обычно используют в марках

полиметилметакрилата, предназначенных для термической обработки, так как это способствует стабильности полимера во время обработки. Для повышения ударной вязкости часто используют соединения метакриловой кислоты, такие как бутилакрилат, так как эти добавки увеличивают температуру стеклования полимера до больших значений. Пластификаторы могут добавляться для улучшения технологических свойств, снижения температуры стеклования или улучшения ударных свойств. Можно добавить красители, которые дают цвет для декоративных применений или для защиты от ультрафиолетового излучения. Частой добавкой является полиметилакрилат. Полимер метилакрилата, полиметилакрилат представляет собой мягкий белый каучуковый материал, значительно более мягкий, чем полиметилметакрилат, потому что его длинные полимерные цепи являются более тонкими и гладкими и могут легче скользить относительно друг друга.

Использование сополимеров позволяет повысить вязкость полиметилметакрилата для уменьшения вероятности растрескивания в ответ на приложенные нагрузки. Соплимеры метилметакрила отличаются различными характеристиками и режимами переработки друг от друга. Общим является то, что сополимеры требуют качественной предварительной сушки и высокой культуры производства. Главной особенностью переработки акриловых полимеров является резкое ухудшение прозрачности при добавлении вторичного полимера к первичному, что создаёт сложности трудности утилизации отходов полиметилметакрилата [16].

### **Области применения полиметилметакрилата**

Будучи прозрачным и долговечным, полиметилметакрилат является универсальным материалом и используется в широком спектре областей и применений. Полиметилметакрилат в виде листов позволяет изготавливать стойкие панели окон, световых люков, пуленепробиваемых барьеров безопасности, знаков и дисплеев, сантехники (ванны), жидкокристаллических экранов, мебели и многих других применений. Он также используется для покрытия полимеров на основе метилметакрилата для повышения устойчивости к условиям окружающей среды с уменьшением выбросов вредных веществ. Метакрилатные полимеры широко используются в медицинских и стоматологических целях, где чистота и стабильность имеют решающее значение. Полиметилметакрилат часто используется для строительства жилых зданий и офисных центров. Дизайнеры начали проектировать крупные офисные центры, когда стало возможным использовать полиметилметакрилат. Полиметилметакрилат используется для смотровых окон и даже целикового корпуса подводных аппаратов. Полиметилметакрилат используется в объективах наружных огней

автомобилей. Защита зрителей на хоккейных катках производится из органического стекла. Исторически, полиметилметакрилат стал важным улучшением конструкции окон самолетов, что позволило создать такие конструкции, как прозрачный отсек для бомбардировщика в Boeing B-17.

Медицинские технологии и имплантаты полиметилметакрилата имеют хорошую степень совместимости с тканями человека и используется при изготовлении жестких внутриглазных линз, которые имплантируются в глаз, когда исходная линза удалена при лечении катаракты. В частности, контактные линзы акрилового типа полезны для хирургии катаракты у пациентов с рецидивирующим воспалением глаз, так как акриловый материал вызывает меньше воспаления. Изначально из этого материала часто изготавливались жесткие контактные линзы. В ортопедической хирургии костный цемент из полиметилметакрилата используется для прикрепления имплантатов и для реконструирования потерянной кости. Он поставляется в виде порошка с жидким метилметакрилатом. Хотя полиметилметакрилат биологически совместим, метилметакрилат считается раздражителем и возможным канцерогеном. Костный цемент действует как раствор и не похож на клей в артропластике. Хотя липкий, он не связывается ни с костью, ни с имплантатом, он в первую очередь заполняет промежутки между протезом и костью, что предотвращает движение. Недостатком этого костного цемента является то, что он нагревается до 82,5°C при установке, что может вызвать термический некроз соседних тканей. Для снижения скорости полимеризации и, следовательно, выделения тепла, требуется тщательный баланс инициаторов и мономеров. В косметической хирургии крошечные микросферы полиметилметакрилата, суспензированные в какой-либо биологической жидкости, вводят в качестве наполнителя мягкой ткани под кожу, чтобы надолго уменьшить морщины или рубцы. Полиметилметакрилат в качестве наполнителя мягких тканей широко использовался в начале века для восстановления объема у пациентов, страдающих от ВИЧ-инфекции. Полиметилметакрилат используется для формирования мышц у некоторых культуристов. [16].

### **Современные марки полиметилметакрилата**

**Plexiglas XT®** - экструзионное оргстекло, самый распространенный материал среди прозрачных и полупрозрачных пластиков. Выпускается размером 2030x3050 мм и толщиной от 1 до 25 мм. Имеет гладкую поверхность и однородную структуру. Наиболее популярны: прозрачное, белое, матовое оргстекло, но кроме этого имеется большой выбор различных цветов и оттенков.

**Plexiglas® GS** - листы оргстекла, полученное методом литья между двумя листами силикатного стекла. Стороны гладкие, внутренняя структура однородна. Стандартный размер листа 3050x2030 мм, толщиной от 2 до 25 мм. Светопропускание 92% для прозрачного оргстекла является достаточным для большинства задач. Около 250 стандартных вариантов цвета.

**Plexiglas Satinice® DF** был специально разработан для освещения инженерных конструкций. Этот материал состоит из множества мельчайших диффузионных горошин, которые постоянно изменяют распространение света. Этим обеспечивается оптимальное светорассеивание. Имеет двустороннюю матовую поверхность [12].

**Plexiglas XT Mirror** - зеркальное экструзионное оргстекло. Благодаря своей легкости и ударопрочности может заменить обычные зеркала в местах, где их использование опасно. Возможно изготовление в золотом и серебряном цветах [7].

**Plexiglas Gallery® UV 100** – это чрезвычайно защищенный от воздействия неблагоприятных погодных условий и очень прозрачный экструдированный листовый материал из акрила. Plexiglas Gallery® не имеет собственного цвета (например, зеленоватого, желтоватого или сероватого оттенка) в отличие от других продуктов остекления. Это гарантирует абсолютно точную передачу цвета произведения искусства, находящегося за остеклением.

**Plexiglas Resist®** имеет повышенную по сравнению с обычным экструзионным оргстеклом ударную вязкость и прочность на разрыв. Используется для изготовления защитного остекления, противоударных кабинок/киосков, ветровых стекол для транспорта, вывесок и других видов внешней рекламы, которой требуется дополнительная защита.

**Plexiglas Multi®** представляет собой многослойный сотовый лист (2-4 слоя), обладающий высокими теплоизолирующими свойствами и погодостойчивостью. По сравнению с сотовым поликарбонатом имеет несколько больший коэффициент светопропускания, что позволяет использовать именно этот сорт органического стекла для остекления теплиц.

**Plexiglas® GS блочный.** Литьевое оргстекло больших толщин от 30 до 250 мм.

**Plexiglas MULTICOLOR®** - многослойные листы оргстекла, имеющие два или три слоя. Есть возможность подобрать необходимое сочетание цветов из всей гаммы Plexiglas® GS. По запросу листы могут производиться практически в любом цвете. Plexiglas MULTICOLOR® может иметь гладкую, матовую или текстурированную поверхность. Как любое другое оргстекло Plexiglas GS®, многослойные листы легко обрабатываются, позволяя осуществлять уникальные дизайнерские замыслы.

**PLEXIGLAS SUNACTIVE® GS** – это сорт листового полиакрилата, специально разработанный для соляриев, имеет высокую степень УФ-пропускания и высокое сопротивление к УФ-излучению. Имеет несколько оттенков и гладкую или матированную поверхность.

**Plexiglas RESIST® HP**, литьевое оргстекло с повышенной ударопрочностью, стойкостью к различным погодным условиям и дополнительной защитой от ультрафиолета. Сочетает в себе все свойства литьевого оргстекла с крепостью Plexiglas Resist®. Может быть произведено в любом цвете стандартного Plexiglas® GS [13].

### **Рынок полиметилметакрилата**

Без оргстекла трудно представить современную индустрию, наверное, нет отрасли, где оно бы не применялось. Объем мирового рынка органического стекла превышает \$6 млрд. Главный потребитель оргстекла — Азиатско-Тихоокеанский регион: на него приходится почти 60% потребления оргстекла (большая часть глобального потребления приходится всего на две страны — Индию и Китай). Даже российский рынок, из-за кризиса сократившийся с 2014 года почти на треть, ежегодно потребляет около 20 тыс. т листов органического стекла.

Средние темпы роста рынка метилметакрилата в период с 2008 по 2011 гг. составляли 3% в год, в то время как с 2005 по 2008 гг. они были на уровне 3.6% в год. Это связано с тем, что более 80% всего потребляемого метилметакрилата используется в автомобильной и строительной промышленности, что обуславливает зависимость спроса на этот продукт от общих экономических условий, которые, естественно, не были благоприятны во время кризиса 2008-2009 г. . Производство полиметилметакрилата в мире будет во многом обусловлено ростом в Азиатском регионе, в особенности в Китае, где этот показатель будет составлять 8-10% на протяжении всего прогнозного периода. По миру в среднем темпы роста будут порядка 4% в течение 2012-2016 гг., затем ожидается их снижение до 3%. Самым перспективным направлением роста для полиметилметакрилата является использование его на рынке ТВ светодиодов, именно оно будет поддерживать рост производства этого продукта на уровне 4% в год в ближайшие годы [15].

### **Список литературы**

1. В.Н. Дебский. Полиметилметакрилат - Москва: Химия, 1972. 151 с.
2. Ю.П. Горелов, Т.Г. Чмыхова, И.А. Шалагинова Новые органические стекла для авиастроения // Пластические массы. 2009. №12. С. 20-22
3. М.М. Гудимов, Б.В. Перов. Органическое стекло - Москва: Химия, 1981. 121 с.

4. Е.Г. Сентюрин, И.В. Мекалина, Т.С. Тригуб. Все материалы. Энциклопедический справочник - Москва: Химия, 2012. 203 с.
5. В.А Кабанов, М.С. Акутин, Н.Ф. Бакеев. Энциклопедия полимеров. Т.2. - Москва: Советская Энциклопедия, 1974. 178 с.
6. А.А. Петров, С.Ф. Климова, И.В. Мекалина Новые органические стекла частично сшитой структуры. Т.26. // Успехи в химической технологии. 2012. №4. С. 70-72
7. И.В. Мекалина, Е.Г. Сентюрин, С.Ф. Климова Новые серебростойкие органические стекла // Авиационные материалы и технологии. 2012. №4. С. 45-48
8. А.А Петров, И.В. Мекалина, Е.Г. Сентюрин Исследование особенностей изготовления деталей остекления из частично сшитых органических стекол // Авиационные материалы и технологии. 2013. №2. С. 32-35
9. А.И. Ткачук, Т.А. Гребенева, Л.В. Чурсова Термопластические связующие // Труды ВИАМ. 2013. №11. С. 7-11
10. Пат. 731634 (Англия). Пластический материал и процесс его производства – URL: <http://www1.fips.ru> (дата обращения 28.09.2018)
11. Г.А. Воскобойник, Л.М. Мазанова, Ю.Д. Семчиков. Получение рентгенозащитного органического стекла на основе металлоорганических катализаторов - Москва: НГПУ, 2000. 59 с.
12. Экструзионное органическое стекло Plexiglas – URL: <http://www.orgsteklo.com/?url=product/acryl/extrude/index.html> (дата обращения 26.09.2018)
13. Литьевое органическое стекло Plexiglas – URL: <http://www.orgsteklo.com/?url=product/acryl/gs/index.html> (дата обращения 27.09.2018)
14. Полиметилметакрилат и другие полиакрилаты: производство и свойства – URL: <https://mplast.by/encyklopedia/polimetilmetakrilat/> (дата обращения 26.09.2018)
15. Органическое стекло – URL: <http://www.vvpnews.ru/referat2087.htm> (дата обращения 26.09.2018)
16. Е. Г. Сентюрин. Органические стекла и метакрилатные формовочные полимеры - Москва: Химия, 1987. 32 с.
17. Сокольская М.К., Колосова А.С., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Связующие для получения современных полимерных композиционных материалов // Фундаментальные исследования. 2017. №10-2. С. 290-295 - URL: <http://www.fundamental-research.ru/ru/article/view?id=41827> (дата обращения 26.09.2018)