

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УФИМСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

На правах рукописи

АХМЕТХАНОВ РИНАТ МАСНАВИЧ

**ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ ВИНИЛХЛОРИДА ПОД
ДЕЙСТВИЕМ ТЕМПЕРАТУРНО-СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ**

Специальность 02.00.06 - высокомолекулярные соединения

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук**



Уфа 2005

Работа выполнена в Башкирском государственном университете.

Научный консультант: доктор химических наук,
профессор
Колесов С.В.

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Роговина С.З.
доктор химических наук
Сигаева Н.Н.
доктор химических наук,
профессор
Сангалов Ю.А.

Ведущая организация:
Казанский государственный технологический университет.

Защита состоится « 1 » « июль » 2005 г. в 14 часов
на заседании диссертационного совета Д 002.004.01 в Институте органической химии УНЦ РАН по адресу 450054, Уфа, проспект Октября, 71.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке УНЦ РАН.

Автореферат разослан « 31 » « май » 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор химических наук

 Ф.А.Валеев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Полимеры винилхлорида (ВХ) по объемам производства среди термопластов уверенно занимают второе место и ежегодные темпы их производства в мире неуклонно растут. Все современные тенденции в разработке и совершенствовании процессов получения полимеров и материалов на их основе в полной мере проявляются для полимеров винилхлорида. В настоящее время характерным направлением является использование методов интенсивного энергетического и механического воздействия на полимеры при производстве полимерных материалов, переработке полимерных отходов. К числу этих методов следует отнести разработанный в начале 80-х годов под руководством академика Н.С. Ениколопова эффективный метод физической и химической модификации полимеров, основанный на одновременном воздействии на полимеры высокого давления и сдвиговой деформации при повышенной температуре.

Наиболее характерным физическим явлением при одновременном воздействии высокого давления и сдвиговой деформации на полимеры является их множественное разрушение с образованием высокодисперсных полимерных продуктов, для которого в литературе предложен и широко используется термин «высокотемпературное сдвиговое измельчение (ВТСИ)». Химические явления при таких воздействиях связаны с процессами разрыва макромолекул и значительным увеличением скоростей твердофазных реакций, что явилось основой для разработки способов твердофазной химической модификации целого ряда полимеров, в частности, полиолефинов, природных полисахаридов, сшитых полидиенов.

Что касается полимеров ВХ, для которых сама возможность физической модификации этим способом, а именно перевод полимера в высокодисперсное состояние до последнего времени ставилась под сомнение, то силовые воздействия типа давления со сдвигом могут привести к процессам их интенсивной деструкции, что может в принципе свести на нет саму целесообразность переработки полимеров данным методом, хотя исследований в этом направлении не проводилось.

В то же время применение этого метода позволило бы решать для полимеров ВХ крайне актуальные и важные проблемы, а именно перевод больших объемов отходов производства ПВХ - смол и

отходов производства и потребления композиционных материалов на основе полимеров ВХ в качественные вторичные полимеры для широкого использования.

В этой связи исследование закономерностей поведения полимеров на основе винилхлорида в условиях одновременного воздействия высокого давления и сдвиговой деформации, является научно значимой и актуальной задачей.

Научная и практическая актуальность работ в данной области подтверждена их включением в программы научных исследований, координируемые Министерством образования и научной политики РФ. Настоящая работа выполнялась в соответствии с фундаментальными НИР Министерства образования и научной политики РФ, финансируемых из федерального бюджета по единому заказ-наряду по темам: «Исследование химических превращений полимеров, полимерных смесей и синтез полифункциональных химических продуктов на основе низко- и высокомолекулярных соединений. Разработать практические способы модификации полимеров» 1991-1995 гг. (№ ГР - 91.9.30009617); «Исследование химического поведения галоидсодержащих полимеров в сложно-напряженных состояниях и перспективы использования для них технологии упруго-деформационной переработки» 1996-2000 гг. (№ ГР - 01.980007903); «Исследование фундаментальных закономерностей синтеза многофункциональных стабилизаторов для галоидсодержащих полимеров. Поиск эффективных способов модификации и стабилизации полимеров» 2001-2005гг. (№ ГР - 01.200109878), а также в соответствии с МНТП «Перспективные материалы» Министерства образования и научной политики РФ на 1998-1999 гг. (№ ГР - 01990003106) и программой «Научные исследования высшей школы в области новых материалов» (раздел «Перспективные полимерные материалы со специальными свойствами») Министерства образования и научной политики РФ на 2000-2001 гг.

Цель исследования.

Целью диссертационной работы являлось выявление закономерностей превращения (диспергирования, деструкции, стабилизации и модификации) полимеров ВХ и полимерных материалов на их основе в условиях совместного воздействия высокого давления и сдвиговой деформации.

Научная новизна.

Впервые в систематических исследованиях установлена возможность получения высокодисперсных продуктов на основе ряда полимеров винилхлорида в условиях одновременного воздействия высокого давления и сдвиговой деформации в определенном температурном режиме. Выявлены факторы химического строения полимеров, определяющие их способность подвергаться высокотемпературному сдвиговому измельчению.

В исследованиях процесса термической деструкции индивидуальных полимеров винилхлорида и полимерных смесей на их основе установлено, что причиной повышенной скорости термодеструкции винилхлоридных полимеров, полученных в условиях воздействия сдвиговой деформаций, является не изменение первичной химической структуры макромолекул, а механохимическая активация распада нормальных последовательностей ВХ звеньев в локально напряженных участках цепей, приводящая к формированию новых активных центров деструкции полимеров.

Выявлены особенности стабилизации полимеров ВХ в условиях одновременного воздействия высокого давления и сдвиговой деформации. Установлено, что при стабилизации и модификации полимеров ВХ в условиях воздействия сдвиговых деформаций возрастает стабилизирующая и модифицирующая эффективность соединений, работающих по механизму замещения подвижных атомов галогена на более термоустойчивые группировки.

Впервые показана возможность эффективной стабилизации жестких и пластифицированных полимеров ВХ элементной серой в условиях воздействия сдвиговой деформаций и в статических условиях.

Практическая ценность.

На основе выявленных закономерностей поведения полимеров ВХ в условиях одновременного воздействия высокого давления и сдвиговой деформации предложен эффективный способ переработки твердых отходов производства суспензионного поливинилхлорида (крупная, некондиционная смола ПВХ С-0) с получением высокодисперсного ПВХ - порошка, который можно использовать при производстве ПВХ - материалов.

Показана возможность использования дисперсных порошковых материалов, полученных высокотемпературным сдвиговым измельчением отходов ПВХ-материалов и отходов древесно-целлюлозных материалов, при получении материалов на основе ПВХ.

Предложено использование процесса высокотемпературного сдвигового измельчения при получении ряда новых полимерных материалов:

- полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), модифицированного элементной серой; полимерных концентратов элементной серы на основе ПЭНП и сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА, сэвилен) для использования их в качестве стабилизаторов и модификаторов полимерных материалов;
- гидроизоляционного рулонного полимерного материала на основе резинового диспергата, полученного методом ВТСИ.
- смесевых термоэластопластов на основе СКЭПТ и полиолефинов, в т.ч. ПЭНП, модифицированного элементной серой.

Показана возможность одностадийного непрерывного твердофазного синтеза карбоксилатов металлов - термостабилизаторов полимеров ВХ в условиях сдвиговых деформаций.

Разработана усовершенствованная конструкция роторного диспергатора для проведения процесса высокотемпературного сдвигового измельчения полимерных продуктов с повышенной производительностью.

Практические разработки защищены 4 авторскими свидетельствами и патентами Российской Федерации.

Апробация работы.

Представленные в диссертации результаты докладывались и обсуждались на научной конференции "Химия и технология" (Уфа, 1981); научной конференции «Поливинилхлорид - 86» (Дзержинск, 1986); VIII Всесоюзной конференции по старению и стабилизации полимеров (Душанбе, 1988); научно-технической конференции «Новое в химии и технологии искусственных кож и полимерных пленочных материалов» (Иваново, 1990); Всесоюзной конференции «Поливинилхлорид - 91» (Дзержинск, 1991); I Всесоюзной конференции "Полимерные материалы и технологические процессы изготовления изделий из них" (Москва, 1992); Международной конференции «Композиционные материалы в промышленности. Славполиком-99» (Киев, 1999); Международной научно-практической конференции «Сервис большого города» (Уфа, 1999); V Международной конференции «Нефтехимия-99» (Нижнекамск, 1999); Международной научно-технической конференции «Композиционные строительные материалы. Теория и практика» (Пенза, 2000); II Всероссийской научно-практической конференции

«Отходы-2000» (Уфа, 2000); IX Конференции «Деструкция и стабилизация полимеров» (Москва, 2001); Second International Conference on Polymer Modification, Degradation and Stabilization (MoDeSt-2002) (Budapest, 2002); VI Международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов "Нефтехимия-2002". (Нижнекамск, 2002); Научно-практической конференции "Химия и химическая технология" (Уфа, 2002); XXIII Международной конференции «Композиционные материалы в промышленности». Славполик -2003 (Киев, 2003); III Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2004» (Москва, 2004); XXIV Международной конференции «Композиционные материалы в промышленности». Славполик -2004 (Ялта, 2004); Всероссийской научной конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и экологической безопасности» (Стерлитамак, 2004); Международной научной конференции «Тонкие пленки и наноструктуры» (Москва, 2004); Международной научной конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения». Интерматик-2004 (Москва, 2004).

Публикации.

Основные результаты исследований опубликованы в 38 статьях в отечественных и зарубежных журналах и тематических сборниках, тезисах 25 докладов и 4 патентах РФ.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, пяти экспериментальных глав, заключения, выводов и списка литературы (279 ссылок). Работа изложена на 270 страницах машинописного текста, содержит 56 рисунков и 53 таблицы.

Автор хранит в душе светлую память о Заслуженном деятеле науки РФ, профессоре Минскере Карле Самоповиче, который был вдохновителем данной работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Литературный обзор

В литературном обзоре обобщены и систематизированы литературные данные по превращению полимеров при механических воздействиях в т.ч. в условиях одновременного воздействия на полимерные продукты высокого давления и сдвиговой деформации. Литературный обзор охватывает работы по научным и прикладным исследованиям в данном направлении до 2004 года включительно.

Глава 2. Высокотемпературное сдвиговое измельчение полимеров винилхлорида

Согласно литературным данным сдвиговому измельчению хорошо подвергаются аморфно-кристаллические полимеры, являющиеся типичными гетерогенными системами, например, полиэтилен низкой плотности. С этой точки зрения фазовая структура ПВХ, а именно его аморфно-кристаллическое состояние со степенью кристалличности промышленных образцов ПВХ, составляющей по данным многочисленных исследований 10-13 %, является реальной предпосылкой для его множественного разрушения в этих условиях с образованием тонкодисперсных продуктов.

Множественное разрушение полимера с образованием высокодисперсного полимерного порошка осуществляется в достаточно узком интервале температур. Практически значимые результаты по измельчению достигаются при температуре пластикации и сжатия не выше 130°C , поскольку при более высоких температурах интенсифицируется деструкция ПВХ. В то же время это температуры достаточно для создания связнодисперсной полимерной системы. Температура, при которой на полимер, находящийся в состоянии пластического течения, накладывается сдвиговая деформация, должна поддерживаться в интервале $60 - 120^{\circ}\text{C}$. При более высоких температурах происходит прекращение процесса разрушения полимера и он после силовых воздействий остается в виде сплошной и сильно деструктированной полимерной массы (табл. 1).

Таблица 1

Дисперсные характеристики полимеров ВХ после ВТСИ

Полимер	Температура, °С		Средний размер частиц порошка, мкм	
	пластика- ции и сжа- тия	из- мель- чения	до измель- чения	после из- мельчения
ПВХ суспенз. $K_{\phi}=58^1$	120	70	210	17
ПВХ суспенз. $K_{\phi}=63$	120	70	195	19
ПВХ суспенз. $K_{\phi}=70$	120	60	165	26
Порошок ПВХ суспенз. ($K_{\phi}=70$) после одно- кратного ВТСИ	120	60	26	25
Порошок ПВХ суспенз. ($K_{\phi}=70$) после двукрат- ного ВТСИ	120	60	25	28
ПВХ суспенз. $K_{\phi}=70$	130	90	165	28
ПВХ суспенз. $K_{\phi}=70$	120	120	165	31
ПВХ суспенз. $K_{\phi}=70$	150	130	165	Агломерат
ПВХ суспенз. $K_{\phi}=70$	120	160	165	Агломерат
ПВХ эмульс. $K_{\phi}=66$	120	70	4	25
ВХПР-3,0 ²	120	70	190	33
ВХВА-3,7	120	70	180	37
ВХВА-11,1	120	70	205	65
ВХВА-25,0	120	70	175	Агломерат
ВХМА-9,3	120	70	220	58
ВХМА-15,4	110	60	205	Агломерат
ВХМА-28,3	110	70	170	Агломерат
ВХВДХ-10,0	110	70	205	70
ВХВДХ-29,9	110	70	190	Агломерат
ВХВА-5,6 (композици- онно - неоднородный)	120	60	185	Агломерат
ВХМА-9,7 (композици- онно - неоднородный)	110	60	195	Агломерат

¹ - K_{ϕ} - константа Фикентчера, ² - композиционно-однородные сополимеры винилхлорида с пропиленом (ВХПР), с винилацетатом (ВХВА), с метилакрилатом (ВХМА), с винилиденхлоридом (ВХВДХ), индекс - содержание второго мономера.

Решающим для множественного разрушения ПВХ с образованием тонкодисперсного порошка является эффективный отвод тепла от полимерной массы.

Из других полимеров ВХ процессу сдвигового измельчения подвергаются композиционно однородные сополимеры с содержанием второго мономера не более 12 мол. %. Композиционно неоднородные сополимеры перевести в высокодисперсное состояние не удалось.

Типичный дисперсный состав порошков исходного и подвергнутого воздействию сдвиговой деформации ПВХ представлен на рис. 1. Средний размер частиц полученных порошков суспензионного и эмульсионного ПВХ составил 25-26 мкм.

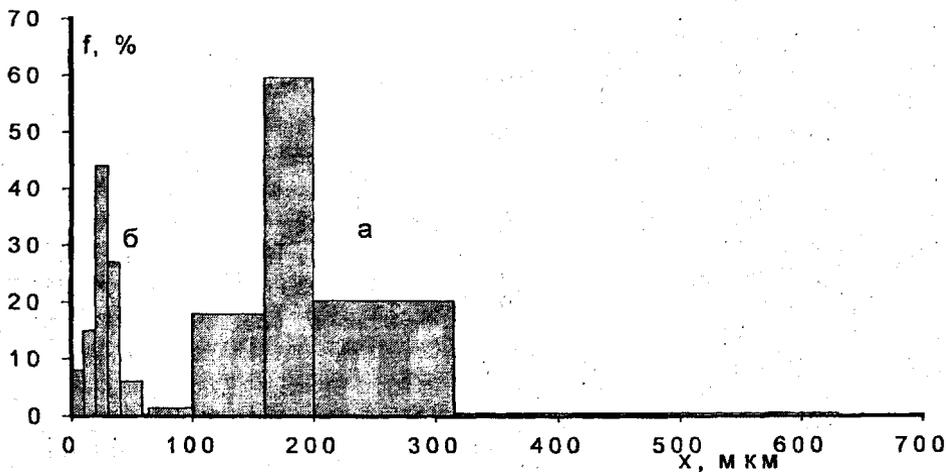


Рис. 1. Дисперсный состав исходного порошка суспензионного ПВХ (а) и подвергнутого ВТСИ (б)

Весьма показательны результаты ВТСИ эмульсионного ПВХ. Порошок эмульсионного ПВХ в силу особенностей процесса полимеризации характеризуется более высокой степенью дисперсности по сравнению с порошком суспензионного полимера. Средний размер частиц порошка ПВХ с $K_f=66$ составляет 4 мкм. Кроме того, гранулометрический состав эмульсионного полимера имеет более узкую кривую распределения частиц по размерам. Однако, в процессе ВТСИ частицы образующегося дисперсного продукта имеют средний размер

порошка 25 мкм и практически не отличается по гранулометрическому составу от измельченного суспензионного полимера. Это позволяет предположить, что формирование дисперсного продукта в обоих случаях проходит через общую стадию монолитизации полимерной массы (образование связнодисперсной системы) в камере пластикации и сжатия. Это предположение подтверждается тем, что образец полимера, прошедший камеры пластикации и сжатия и извлеченный до камеры измельчения, представляет собой монолитные образования с плотностью $1,19 \text{ г/см}^3$, что достаточно близко к плотности фазы ПВХ (экспериментальные значения плотности поливинилхлорида колеблются в пределах от 1,26 до $1,41 \text{ г/см}^3$ и значительно превышает его насыпную плотность $0,24-0,75 \text{ г/см}^3$).

Если принять в качестве механизма множественного разрушения полимерного тела при комбинированном воздействии давления и сдвиговой деформации феноменологическую модель накопления критической концентрации микродефектов (для линейных полимеров - разрывов узлов трехмерной сетки физических связей), обеспечивающих целостность образца, то можно полагать, что кинетика разрушения образцов полимеров ВХ различного происхождения будет сходной. Кинетика процесса разрушения трехмерной сетки связей зависит от объемной доли микродефектов и локально напряженных областей, напряжения в образце, вызванном внешним силовым воздействием, констант скоростей спонтанного и индуцированного возникновения и «залечивания» микродефектов, зависящих от температуры по Аррениусовому закону. Поскольку микродефекты — это дефекты в надмолекулярной структуре полимера, имеющие масштаб порядка нескольких звеньев полимерной цепи (сегмент Куна), то принципиальной разницы в механизмах разрушения между полимерами одного химического строения быть не должно. Таким образом, при фиксированной температуре, при которой происходит разрушение монолитизированной полимерной массы, устанавливаются примерно одинаковые средние размеры дисперсных частиц, что и наблюдается в эксперименте.

Из других физических характеристик получаемых продуктов следует отметить повышение их удельной поверхности. Как следствие, для образцов суспензионного и эмульсионного ПВХ, подвергнутых воздействию сдвиговой деформации, наблюдается повышение пластификатороемкости (табл. 2).

Таблица 2

Изменение пластификатороемкости и удельной поверхности
порошков ПВХ после ВТСИ

Полимер	Температура, °С		Масса поглощенного пластификатора (ДОФ), г/100 г ПВХ	$S_{уд}$, м ² /г (эксп.)	$S_{уд} \cdot 10^3$, м ² /г (расч.)
	пластикации и сжатия	измельчения			
ПВХ сусп. $K_{\phi}=58$	-	-	17,9	0,59	0,19
ПВХ сусп. $K_{\phi}=58$	120	80	20,5	1,03	2,51
ПВХ сусп. $K_{\phi}=63$	-	-	19,8	0,76	0,21
ПВХ сусп. $K_{\phi}=63$	120	70	24,1	1,29	2,24
ПВХ сусп. $K_{\phi}=70$	-	-	24,3	0,89	0,26
ПВХ сусп. $K_{\phi}=70$	120	70	28,7	1,41	1,64
ПВХ сусп. $K_{\phi}=70$	120	90	28,8	-	-
ПВХ эмул. $K_{\phi}=66$	-	-	26,8	-	-
ПВХ эмул. $K_{\phi}=66$	120	70	32,6	-	-

Основной причиной повышения удельной поверхности полученных ПВХ-порошков в условиях воздействия сдвиговых деформаций является разрушение первичных морфологических структур, а именно .поверхностной оболочки частиц полимеризационного порошка так называемой «перичеселлюлярной мембраны», что приводит к увеличению количества открытых пор и их вклад в увеличение удельной поверхности порошков.

При диспергировании полимеров ВХ процесс ВТСИ существенно облегчается, а стабильность качества дисперсных продуктов улучшается при использовании полимерных активаторов измельчения. Круг известных модификаторов расширен за счет использования некоторых сополимеров этилена с винилацетатом и химически модифицированного (высокоиндексного) полипропилена. Важным практическим следствием найденных возможностей получения высокодисперсных продуктов на основе полимеров ВХ, в т.ч. с использованием новых активаторов измельчения, является расширение круга полимерных материалов, получаемых по технологии высокотемпературного сдвигового

измельчения, с улучшением ряда их важнейших эксплуатационных показателей.

Глава 3. Деструкция и стабилизация полимеров винилхлорида в условиях одновременного воздействия высокого давления и сдвиговой деформации

Одновременно с процессом множественного разрушения полимеров ВХ, сопровождающимся образованием тонкодисперсного порошка, у полученных продуктов происходит изменение молекулярной массы, а также изменение химической устойчивости, что выражается в увеличении скорости их деструкции при последующих термических воздействиях.

Некоторое уменьшение молекулярной массы по данным вискозиметрии наблюдается уже при пластическом течении полимеров под высоким давлением на стадии пластикации и сжатия при сравнительно небольшой температуре — 90-120° С. Приложение сдвиговой деформации на стадии измельчения заметно интенсифицирует процесс разрыва макроцепей (табл. 3).

Повышение температуры на стадии сдвигового разрушения полимера увеличивает вероятность разрыва макроцепей (рис.2).

Таблица 3

Изменение характеристической вязкости образцов полимеров ВХ после ВСТИ

Полимер	[η], дл/г		
	Исходного полимера	После пластикации и сжатия	После измельчения
ПВХ суспен. К _Ф =58	0,99	0,91	0,84
ПВХ суспен. К _Ф =63	1,06	0,97	0,87
ПВХ суспен. К _Ф =70	1,18	1,09	0,98
ВХВА-3,7	1,23	1,15	1,08
ВХВА-11,1	0,89	0,84	0,75
ВХМА-3,4	1,15	1,08	1,01

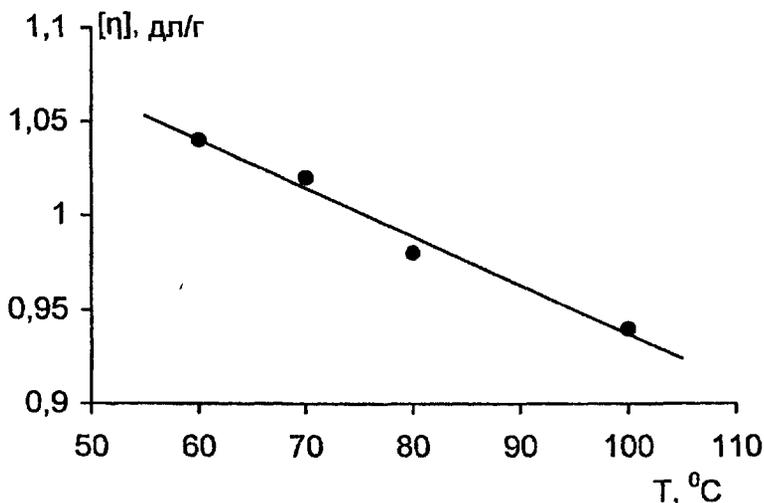


Рис. 2. Изменение характеристической вязкости ПВХ после ВТСИ в зависимости от температуры приложения сдвиговой деформации (температура пластикации и сжатия 120°C).

Образцы полимеров ВХ, подвергнутые сдвиговой деформации, характеризуются значительным повышением скорости термораспада (табл. 4).

Кинетика процесса дегидрохлорирования таких полимеров, как и в случае исходных полимеров, имеет вид линейных зависимостей выхода HCl от времени. После тепловой нормализации образцов ПВХ, подвергнутых совместному воздействию высокого давления и сдвиговой деформации, т.е. после прогрева при температуре несколько больше $T_{\text{ст}}$ наблюдается повышение стабильности полимеров почти до значений скоростей деструкции, характерных для исходных образцов.

В качестве возможных причин активации процессов деструкции полимеров ВХ, подвергнутых сдвиговой деформации следует принять в расчет следующие: 1. Образование высокоактивных частиц, например, свободных радикалов, при разрыве химических связей в основной цепи полимера. В присутствии кислорода воздуха возможен вклад радикальных окислительных процессов, ведущих к образованию в макромолекулах ПВХ лабильных кислородсодержащих группировок. Одна

ко, если учесть результаты восстановления стабильности полимера, подвергнутого силовым воздействиям, после тепловой нормализации, то вклад этих процессов в снижение стабильности ПВХ следует признать незначительным.

Таблица 4

Изменение термической стабильности полимеров ВХ после
ВТСИ

Полимер	$V_{НХ} \cdot 10^6$, моль НХ/моль полимера·с ($\Delta V_{НХ}/V_{НХ}^0$)				
	Исходного полимера	Температура сдвигового разрушения, °С			
		60	80	90	100
ПВХ сусп. $K_{\phi}=58$	0,97	1,39 (0,49)	1,55 (0,59)	-	1,69 (0,74)
ПВХ сусп. $K_{\phi}=70$	0,79	1,02 (0,29)	1,23 (0,55)	-	1,38 (0,74)
ВХПР-3,0	0,75	0,96 (0,28)	1,07 (0,42)	1,14 (0,52)	-
ВХМА-3,4	1,30	1,55 (0,19)	1,71 (0,32)	1,84 (0,41)	-
ВХВА-11,1	1,59	1,71 (0,07)	1,86 (0,16)	2,02 (0,27)	-

2. Наиболее вероятной причиной ускоренного распада полимеров может быть снижение активационного барьера химических превращений обрамляющих группировок в макромолекулах при воздействии механического напряжения. Кинетические закономерности механохимических реакций определяются влиянием как температуры, так и приложенного напряжения по известному закону:

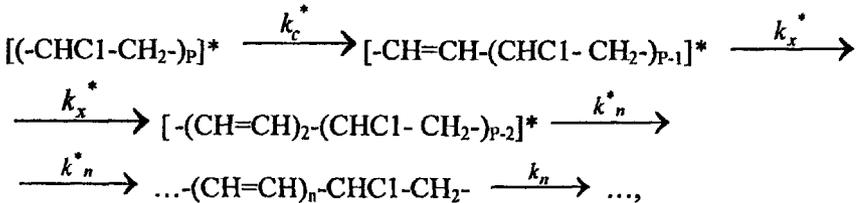
$$k=A_0 \exp\{- (E_0 - \gamma\sigma)/RT\}$$

где $(E_0 - \gamma\sigma)$ - энергия активации реакции в полимере, находящемся в напряженном состоянии; E_0 - величина, близкая к энергии активации в ненапряженном состоянии; γ - эмпирический коэффициент, зависящий от химической и надмолекулярной структуры полимера; σ - величина напряжения.

Эволюция части локально напряженных микрообластей, образующихся при интенсивных силовых воздействиях, состоит в разрыве физических и химических связей, тогда как другая часть остается в

виде активированных участков цепей с повышенной реакционной способностью, которая реализуется в ускорении распада полимеров ВХ.

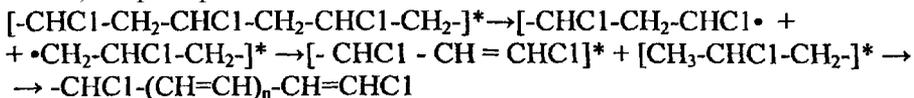
Повышенная скорость термического дегидрохлорирования образцов ПВХ, подвергнутых сдвиговым деформациям, при сохранении линейности кинетики процесса свидетельствует об образовании в полимере новых лабильных группировок, число которых в ходе процесса остается постоянным. Характерное окрашивание полимера в ходе термодеструкции свидетельствует, что новые лабильные группировки являются активными центрами зарождения полиеновых последовательностей. Наиболее вероятными структурами, ответственными за инициирование роста полиенов, могут быть короткие полиеновые последовательности, образующиеся при цепном дегидрохлорировании механически активированных участков макроцепей:



где p - степень полимеризации сегмента Куна в ПВХ; k_c^* , k_x^* , k_n^* - константы скоростей статистического дегидрохлорирования ПВХ, элиминирования **НС1** из хлораллильных группировок, скорости элиминирования **НС1** в ПВХ из полиеновых последовательностей в механически активированных ВХ-последовательностях; * - участок макроцепи, активированный локальным конформационным напряжением.

Следует лишь предположить, что скорости химических превращений в активированных участках цепей при температурах деструкции выше скорости тепловой релаксации локальных напряжений, т.е. физического «залечивания» микродефектов. Это вполне обоснованное предположение, поскольку известно, что скорости изотермических реакций в твердом теле, подвергнутом действию давления и сдвиговой деформации, могут увеличиваться на 3-8 порядков. Если в обычных условиях термической деструкции (175°C) $k_c \approx 10^{-8} \text{ c}^{-1}$, $k_x \approx 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ и $k_n \approx 10^{-2} \text{ c}^{-1}$, то значения k_c^* , k_x^* , $k_n^* \geq 10^2 - 10^1 \text{ c}^{-1}$ для механически активированных ВХ-последовательностей становится вполне реальными.

Сброс части запасенной механической энергии за счет разрыва макроцепей приводит к формированию новых концевых групп, в том числе ненасыщенных, по известным схемам превращения макрорадикалов, например:



* - участок макроцепи, активированный локальным конформационным напряжением.

Хотя концы цепей относительно более подвижны, чем сегменты внутри макромолекул, для них сброс избыточной энергии конформационного перенапряжения также видимо осуществляется за счет химических превращений с образованием сопряженных последовательностей С=С связей - активных центров дальнейшего дегидрохлорирования с образованием полиенов. На это, в частности, указывает линейная зависимость между скоростью деструкции ПВХ и числом концов цепей

$1/\bar{P}$, пропорциональным величине $1/[\eta]$, (рис. 3) для образцов, подвергнутых воздействию сдвиговых деформаций. Отметим, что такая зависимость отсутствует в случае термической деструкции обычных образцов ПВХ, на основании чего многими исследователями в свое время был сделан вывод о том, что ненасыщенные концевые группировки в промышленных образцах ПВХ не вносят вклад в собственную стабильность полимеров ВХ.

Деструкция пластифицированных образцов ПВХ, подвергнутых сдвиговой деформации, имеет свои особенности. Скорость термической деструкции пластифицированного ПВХ, также увеличивается по сравнению со скоростью деструкции исходных образцов (табл. 5).

Однако, численные значения скоростей распада оказываются заметно меньше, чем в случае образцов непластифицированного ПВХ. Пониженная скорость термодеструкции ПВХ в присутствии сложноэфирных пластификаторов связана с известным «эффектом сольватационной стабилизации». Однако, если рассматривать не только численные значения скоростей, но и их относительное изменение после совместного воздействия давления и сдвига, то оказывается, что в присутствии пластификатора скорость деструкции ПВХ увеличивается в большей степени, чем в случае непластифицированного полимера. Такое изменение стабильности обусловлено изменением фазового состояния системы полимер-пластификатор под действием сдвиговых деформаций.

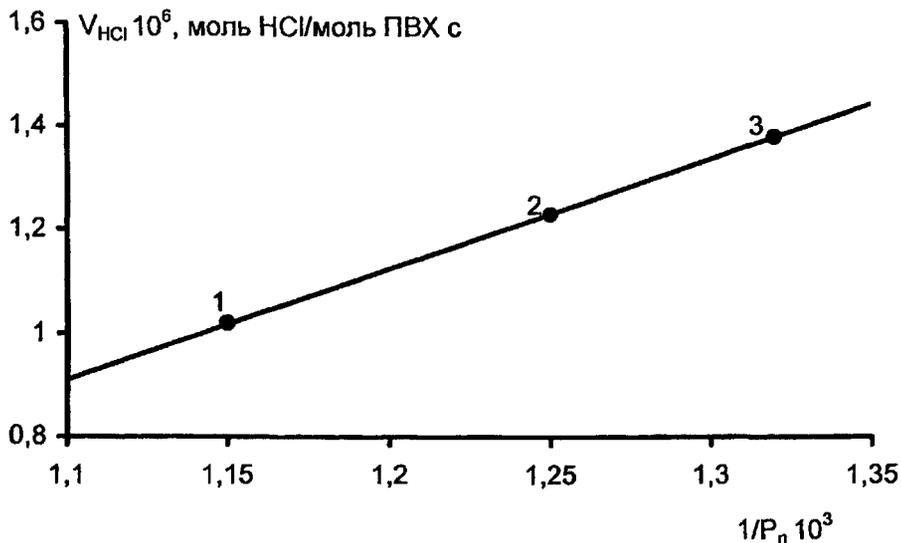


Рис. 3. Зависимость скорости термического дегидрохлорирования ПВХ от величины обратной степени полимеризации полимера, подвергнутого ВТСИ (температура сдвигового разрушения 1-60⁰С, 2-80⁰С, 3-100⁰С)

В статических условиях при содержании пластификатора 2-98 мае. % система полимер-пластификатор согласно фазовой диаграмме является двухфазной. Именно в таких системах проявляется «эффект сольватационной стабилизации». В однофазной системе, например, в разбавленном растворе ПВХ в диоктилфталате, не только пропадает эффект стабилизации, но напротив проявляется ускоряющее действие сложных эфиров, как высокоосновных растворителей на дегидрохлорирование полимера. При совместном воздействии давления и сдвиговой деформации на систему ПВХ-пластификатор, в результате значительного увеличения констант диффузии низкомолекулярных веществ в полимере, представляется весьма вероятным образование областей высокой совместимости полимера с пластификатором, т.е. значительного расширения областей существования однофазных систем. Соответственно, в них проявляется ускоряющее действие сложноэфирных пластификаторов, как высокоосновных растворителей на термораспад

ПВХ, что и вносит вклад в характер относительного изменения скорости распада для пластифицированных образцов ПВХ, полученных в условиях воздействия сдвиговых деформаций.

Таблица 5

Изменение стабильности пластифицированного ПВХ
после ВТСИ

Пластикат / содержание пластификатора в мас. ч/100 мас.ч ПВХ	$V_{HCl} \cdot 10^6$, моль HCl/моль ПВХ-с ($\Delta V_{HCl}/V_{HCl}^0$)			
	исходный полимер	полимер после ВТСИ при температуре сдвигового разрушения, °С		
		60	80	100
ПВХ - диоктилфталат / 40	175 °С, азот			
	0,42	0,57 (0,36)	0,63 (0,50)	0,79 (0,82)
ПВХ - диоктилсебацнат / 40	0,29	0,48 (0,65)	0,56 (0,93)	0,67 (1,31)
ПВХ – диоктилфталат / 40	175 °С, воздух			
	3,23	5,07 (0,37)	10,09 (0,63)	14,68 (0,78)
ПВХ - диоктилсебацнат / 40	4,50	7,03 (0,36)	11,53 (0,61)	22,5 (0,80)

Обязательными компонентами любых ПВХ-композиций являются металлосодержащие стабилизаторы, которые прежде всего выступают как акцепторы выделяющегося HCl. Кроме того, некоторые стабилизаторы (карбоксилаты свинца, кадмия, оловоорганические соединения) являются эффективными химическими стабилизаторами - ингибиторами процесса дегидрохлорирования. Совместное сдвиговое измельчение смесей ПВХ с карбоксилатами металлов приводит к улучшению технологичности процесса диспергирования. Одновременно, при сдвиговом разрушении ПВХ с карбоксилатами металлов наблюдается значительное повышение стабилизирующей эффективности добавок, как акцепторов HCl (по показателю «время термостабильности» — τ), в сравнении с обычным механическим смешением порошков полимера и стабилизаторов (табл. 6). Увеличение их стабилизирующей

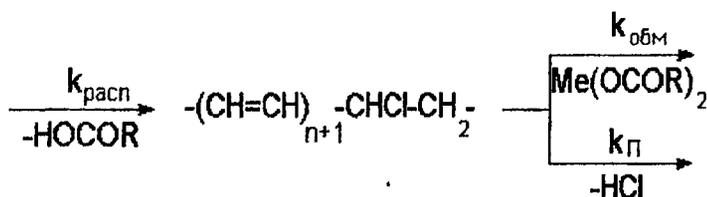
эффективности вероятнее всего объясняется улучшением распределения термостабилизатора в полимере за счет высокой скорости массопереноса в условиях воздействия сдвиговых деформаций. При использовании стабилизаторов-ингибиторов карбоксилатов **Cd** и **Pb**, дилаурата дибутилолова $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})_2$, которые кроме акцептирования **HCl** замедляют процесс дегидрохлорирования ПВХ за счет химической дезактивации лабильных группировок, стабилизирующая эффективность добавок увеличивается и по показателю «скорость дегидрохлорирования» (табл. 6).

Таблица 6

Изменение времени термостабильности и скорости термического дегидрохлорирования ПВХ в присутствии стабилизирующих добавок в процессе ВТСИ

Состав композиции, мас. ч.		1	2	3	4	5	6	7
Показатели								
Поливинилхлорид		100	100	100	100	100	100	100
$\text{Ba}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$		5	-	-	-	-	-	-
$\text{Ca}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$		-	5	-	-	-	-	-
$\text{Pb}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$		-	-	-	3	5	-	-
$\text{Na}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})$		-	-	5	-	-	-	-
$\text{Cd}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$		-	-	-	-	-	5	-
$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})_2$		-	-	-	-	-	-	4
τ , мин (175°С)	до ВТСИ	70	55	151	64	274	105	48
	после ВТСИ	79	74	170	73	282	118	73
$V_{\text{HCl}} \cdot 10^6$, моль HCl / моль ПВХ · с ⁻¹ (175°С)	до ВТСИ	0,78	0,78	0,78	0,32	0,30	0,32	0,45
	после ВТСИ	0,91	0,90	0,89	0,21	0,18	0,24	0,31
Относительное изменение термостабильности, $\Delta \tau / \tau$		0,11	0,32	0,12	0,14	0,03	0,12	0,42
Относительное изменение V_{HCl} , $(\Delta V_{\text{HCl}} / V_{\text{HCl}}^0)$		0,14	0,13	0,12	0,34	0,40	0,25	0,31

Карбоксилаты координационно-ненасыщенных металлов и оловоорганические соединения являются химическими стабилизаторами за счет замещения лабильных атомов хлора в полиенилхлоридных группировках по схеме:



где $k_{\text{обм}}$ и $k_{\text{расп}}$ — константы скоростей замещения лабильных атомов хлора и распада замещенных группировок.

Именно в их присутствии происходит значительное увеличение ингибирующего эффекта химического стабилизатора после совместного воздействия давления и сдвиговой деформации. Увеличение стабилизирующей эффективности может быть, как и в случае простых акцепторов HCl , связано с интенсификацией массопереноса.

Как химические стабилизаторы для полимерных продуктов в условиях воздействия сдвиговой деформации, карбоксилаты металлов имеют неоспоримые преимущества перед другими группами соединений. Как видно из схемы, их действие состоит в замедлении процесса роста полиенов независимо от того, что является первичной причиной их образования. Действие других групп химических стабилизаторов, например, сопряженных диенов, диенофилов, протондонорных соединений связано с блокированием α, β -еноновых лабильных группировок, исходно содержащихся в макромолекулах ПВХ. Однако, в образцах полимера, подвергнутых сдвиговым деформациям, они уже не играют определяющей роли в снижении термоустойчивости. Соответственно, их блокирование в реакциях с химическими стабилизаторами практически не дает сколько-нибудь заметного эффекта стабилизации полимера.

Как и в случае ПВХ, совместное воздействие высокого давления и сдвиговой деформации на некоторые сополимеры ВХ в смеси с карбоксилатами металлов приводит к увеличению их стабилизирующей эффективности, как акцепторов HCl и как химических стабилизаторов (табл. 7).

Вместе с тем, в химической стабилизации сополимеров ВХ проявляются свои особенности, а именно, наблюдается закономерное снижение стабилизирующего эффекта добавок в ряду сополимеров по мере увеличения содержания второго мономера. Это оказалось обусловленным общими особенностями химической стабилизации сополимеров ВХ.

Химическая стабилизация сополимеров ВХ осуществляется по тем же полимераналогичным реакциям, что и стабилизация ПВХ. При этом в статических условиях даже кинетические закономерности реакций совпадают. Например, обработка кинетических данных по ингибированию распада сополимеров металлосодержащими соединениями дает значения констант обмена лабильных атомов хлора ($k_{обм}$) и распада замещенных группировок ($k_{расп.}$) практически такие же, как и для поливинилхлорида.

Стабилизация сополимеров ВХ органическими стабилизаторами, в частности, сопряженными диенами и диенофилами протекает как и в случае ПВХ и приводит к уменьшению содержания лабильных α, β -еноновых группировок. Однако, особенностью стабилизации сополимеров ВХ является то, что относительное изменение скорости дегидрохлорирования, несмотря на протекание полимераналогичных реакций в макромолекулах, уменьшается с увеличением содержания в полимерах второго мономера и для сополимеров с содержанием сомономера более 12 мол. % эффект химической стабилизации отсутствует.

Наблюдаемое явление связано с фундаментальной особенностью термораспада винилхлоридных сополимеров - существенным вкладом реакций статистического элиминирования HCl из гетеротриад мономерных звеньев ZBXBX + VXBZX (A_1) и ZBXZ (A_2) в общую скорость процесса дегидрохлорирования, описываемую уравнением:

$$V_{HCl} = V_C + V_{II} = k_C A_0 + k_C' A_1 + k_C'' A_2 + k_{II} \overline{\gamma_0}.$$

В композиционно-однородных сополимерах с увеличением содержания второго мономера в составе макромолекул количество гетеротриад A_1 и A_2 растет, соответственно, растет относительный вклад

скорости статистического дегидрохлорирования и уменьшается относительный вклад скорости роста полиенов в общую скорость распада сополимеров. Что и является причиной снижения стабилизирующей эффективности химических стабилизаторов.

Таблица 7

Изменение скорости дегидрохлорирования и времени термостабильности сополимеров ВХ в присутствии стабилизирующих добавок в процессе ВТСИ

Состав, мас. ч. Показатели		1	2	3	4	5	6	7	8	9
ВХМА-3,4		100	-	-	100	-	-	100	-	-
ВХПР-7,6		-	100	-	-	100	-	-	100	-
ВХВА-11,1		-	-	100	-	-	100	-	-	100
Ba(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₂		5	5	5	-	-	-	-	-	-
Pb(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₂		-	-	-	5	5	5	-	-	-
Cd(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₂		-	-	-	-	-	-	5	5	5
τ, мин (175°С)	до ВТСИ	64	58	49	256	239	224	99	79	67
	после ВТСИ	73	65	54	269	247	229	107	85	70
V _{НХ} ·10 ⁶ , моль НХ/моль СПЛ с (175°С)	до ВТСИ	1,65	0,93	1,59	0,59	0,65	1,53	0,62	0,67	0,54
	после ВТСИ	1,91	1,06	1,79	0,42	0,54	1,32	0,45	0,56	1,33
Относительное изменение термо- стабильности, Δ τ / τ		0,12	0,11	0,09	0,05	0,03	0,02	0,07	0,06	0,04
Относительное изменение V _{НХ} , (Δ V _{НХ} / V _{НХ} ⁰)		0,14	0,12	0,11	0,30	0,17	0,13	0,27	0,16	0,13

Для повышения термической и термоокислительной устойчивости полимеров ВХ в качестве термостабилизаторов и антиоксидантов используют широкий круг соединений, в т.ч. некоторые серусодержащие соединения - диалкилсульфиды, серусодержащие производные диалкилолова. Перспективным стабилизатором-антиоксидантом полимеров ВХ как в условиях воздействия сдвиговых деформаций, так и в статических условиях неожиданно оказалась элементарная сера.

Элементарная сера, в отличие от своих соединений, как химикат-добавка к полимерам, кроме как в качестве вулканизирующего агента для каучуков, до сих пор применения не находила, хотя в научной литературе имеется информация о способности элементарной серы ингибировать термоокислительный распад полиэтилена за счет разрушения гидропероксидов.

Введение элементарной серы в жесткий и пластифицированный ПВХ в процессе ВТСИ приводит к значительному ингибированию термоокислительного дегидрохлорирования полимера (табл. 8). Эффективность серы в отношении уменьшения скорости термоокислительного дегидрохлорирования жесткого и пластифицированного ПВХ в условиях ВТСИ не уступает эффективности известного фенольного антиоксиданта - дифенилолпропана.

Таблица 8

Изменение скорости термоокислительного дегидрохлорирования ПВХ в присутствии добавок в условиях ВТСИ

Состав композиции: содержание пластификатора мас.ч./100 мас.ч. ПВХ; антиоксиданта, ммоль/моль ПВХ.	$V_{НС1} \cdot 10^6$ мольНС1/моль ПВХ · с	$\Delta V_{НС1} / V_{НС1}^0$
ПВХ	1,81	—
ПВХ; Сера/2,0	0,93	0,48
ПВХ; Сера/5,0	0,92	0,49
ПВХ; Диоктилфталат/40	5,07	—
ПВХ; Диоктилфталат/40; Сера/2,0	1,50	0,70
ПВХ; Диоктилфталат/40; Сера/5,0	1,49	0,71
ПВХ; Диоктилфталат/40; Дифенилолпропан/2,0	1,59	0,68
ПВХ; Диоктилфталат/40; Дифенилолпропан/5,0	1,63	0,67
ПВХ; Диоктилсебацинат/40	7,03	—
ПВХ; Диоктилсебацинат/40; Сера/2,0	2,30	0,67
ПВХ; Диоктилсебацинат/40; Сера/5,0	2,30	0,67
ПВХ; Диоктилсебацинат/40; Дифенилолпропан/2,0	2,39	0,66
ПВХ; Диоктилсебацинат/40; Дифенилолпропан/5,0	2,43	0,65

Глава 4. Прикладные аспекты использования метода высокотемпературного сдвигового измельчения

Выявленные закономерности поведения полимеров ВХ в условиях одновременного воздействия высокого давления и сдвиговой деформации позволяют научно - обоснованно подходить к проблеме переработки полимерных продуктов, в т.ч. полимерных отходов, с целью получения качественных полимерных материалов.

Осуществлен способ получения высокодисперсного полимерного порошка из твердых отходов производства суспензионного ПВХ (крупка, некондиционная смола марки ПВХ С-0) методом высокотемпературного сдвигового измельчения. Крупка и некондиционная смола марки ПВХ С-0 подвергались высокотемпературному сдвиговому измельчению в роторном диспергаторе при температурах в камерах пластикации, сжатия и измельчения соответственно $120-120-70^{\circ}$ С и степени загрузки рабочего объема диспергатора на 50-70 %.

Для осуществления процесса ВТСИ необходимо добавление в отходы 3-5 мас. ч./100 мас. ч. ПВХ термостабилизаторов - карбоксилатов металлов. В результате ВТСИ образуется высокодисперсный порошок ПВХ, по степени дисперсности превосходящий товарный полимер. Средний размер частиц измельченного порошка ПВХ составлял 45 мкм. При этом значительно возросла пластификатороемкость измельченного продукта. По основным показателям ПВХ-порошок, полученный высокотемпературным сдвиговым измельчением крупки и некондиционной смолы. марки ПВХ С-0, соответствует требованиям ГОСТ 14332-78Е. Порошок можно использовать при производстве ПВХ материалов. На его основе получена ПВХ-пленка общего назначения марки «ОН». Результаты испытаний свидетельствуют, что качество пленки удовлетворяют требованиям ГОСТ 16272-72, с изм. 1.2.

Метод высокотемпературного сдвигового измельчения является эффективным способом вторичной переработки отходов полимерных материалов на основе ПВХ с целью их утилизации. Отходы пластифицированных дублированных пленочных материалов на различных основах (искожа на х/б тканевой основе, линолеум на полиэфирной тканевой основе, пенопласт на бумажной основе) перерабатываются в условиях ВТСИ в дисперсный однородный вторичный материал,

представляющий собой смесь измельченного ПВХ-пластиката с измельченной основой с частицами среднего размера 320-615 мкм, имеющими преимущественно асимметричную форму, с высокой удельной поверхностью (2,8-4,1 м²/г).

Переработку отходов безосновных пластифицированных ПВХ-материалов (сельхозпленка, изоляционная пленка для защиты трубопроводов, ПВХ-шланги) высокотемпературным сдвиговым измельчением с получением качественного высокодисперсного вторичного материала можно проводить без технологических затруднений в широком интервале режимов диспергирования.

ВТСИ жестких ПВХ-материалов (ударопрочный материал для бутылок под минеральную воду, сантехнические ПВХ-трубы и др.) необходимо проводить при более высоких температурах, а именно 170-180-70⁰ С. При отклонении от заданных режимов ВТСИ наблюдаются технологические затруднения и ухудшение качества получаемого вторичного продукта по дисперсности.

В процессе переработки отходов ПВХ-материалов одновременно с процессом ВТСИ можно осуществлять модификацию полимерного материала путем введения в исходное сырье 1-3 мас. ч. металлсодержащих термостабилизаторов и 10-30 мас. ч. пластификаторов. Это приводит к повышению запаса термостабильности на 15-50 мин и улучшению показателя текучести расплава переработанного совместно со сложнэфирными пластификаторами материала на 20-35 %, а также улучшению технологичности процесса диспергирования. Образующееся вторичное сырье после переработки в диспергаторе целесообразно использовать для получения непрозрачных пленочных материалов неответственного назначения.

Получающиеся вторичные ПВХ материалы, благодаря высокой дисперсности и развитой поверхности частиц, обладают повышенной поверхностной активностью. Это свойство образующихся порошков предопределяет их весьма хорошую совместимость с другими материалами, что позволяет использовать их для замены (до 45 мас. %) исходного сырья при получении тех же или новых полимерных материалов. Например, при производстве липкой ПВХ-пленки с добавлением в исходную рецептуру до 45 % высокодисперсного вторичного материала, полученного высокотемпературным сдвиговым измельчением отходов липкой ПВХ-пленки, получается продукт в целом соответствующий требованиям ТУ 6-01-02003314-122-91.

Способ высокотемпературного сдвигового измельчения использован для получения высокодисперсных порошковых красок на основе полимеров ВХ. Смешение компонентов композиции одновременно с процессом измельчения проводили в роторном диспергаторе при температурах в камерах пластикации, сжатия и измельчения соответственно 120-120-70° С. В результате получается однородная высокодисперсная порошковая композиция. Модификация некоторых эксплуатационных показателей покрытия, в частности, улучшение адгезионной прочности, а также улучшение параметров процесса ВТСИ и повышение степени дисперсности получаемого порошка достигался введением в композицию сэвилена в количестве до 10 мас. ч / 100 мас. ч ПВХ. Испытания по нанесению полимерных покрытий показали, что порошковые композиции, приготовленные методом высокотемпературного сдвигового измельчения, в сравнении с композициями, приготовленными механическим смешением, очевидно, благодаря высокой степени дисперсности и гомогенности, позволяют получать полимерные покрытия без дефектов - «шагрени» и «кратеров».

Высокодисперсные смесевые порошки, полученные совместным высокотемпературным сдвиговым измельчением древесных опилок с ПЭНП, изучены в качестве наполнителей в ПВХ-композициях. Получены экспериментальные данные по наиболее важным эксплуатационным характеристикам пластифицированных ПВХ-композиций в зависимости от содержания ПЭНП в составе порошков древесных опилок. Высокодисперсные смесевые порошки древесных опилок увеличивают прочностные показатели ПВХ-материала в 1,3-1,9 раза, а деформационные в 1,6-2,6 раза. Концентрационные зависимости показателей носят экстремальный характер, имея максимум при содержании ПЭНП в наполнителе в количестве 20 мас. %.

В условиях совместного воздействия давления со сдвиговой деформацией осуществлен твердофазный одностадийный синтез карбоксилатов металлов - термостабилизаторов полимеров винилхлорида. Твердофазный способ получения карбоксилатов металлов обладает существенными преимуществами по сравнению с промышленным способом синтеза аналогичных солей: непрерывностью, одностадийностью, повышенной экологической безопасностью, возможностью осуществления технологического цикла в одном аппарате.

Метод ВТСИ успешно использован при модификации ПЭНП и сэвилена элементной серой с получением материалов с повышенными прочностными, эластическими и адгезионными свойствами.

Глава 5. Разработка устройств для получения полимерных порошков методом высокотемпературного сдвигового измельчения

Разработано устройство для получения порошка из полимерных материалов методом высокотемпературного сдвигового измельчения, отличающееся от известных экструзионных устройств тем, что камера измельчения установлена перпендикулярно уплотняющему шнеку и, соответственно, имеет два выгрузных патрубка, расположенных по концам мелющего ротора, а также устройство отличающееся тем, что камера измельчения имеет два мелющих ротора, расположенных противоположно на одном валу. Между мелющими роторами расположены уплотняющие шнеки, причем шнеки каждого ротора имеют противоположное направление спиральных канавок.

Использование разработанных устройств для получения порошков из полимерных материалов, особенно термопластов, позволяет повысить производительность процесса по сравнению с известными устройствами в 1,69-1,88 раз без ухудшения качества получаемого порошка по показателю дисперсности.

Выводы

1. Показано, что превращения полимеров винилхлорида под влиянием интенсивных силовых воздействий типа давления со сдвигом при повышенных температурах состоят:
 - в образовании высокодисперсных порошков (высокотемпературном сдвиговом измельчении) в определенном температурном режиме — температуре на стадии пластикации и сжатия $\leq 120^{\circ}\text{C}$ и на стадии измельчения $70\text{--}80^{\circ}\text{C}$;
 - в образовании в полимерной матрице локально напряженных областей с неравновесными конформациями цепей, в которых происходит резкое снижение термической устойчивости макромолекул за счет механической активации процессов элиминирования низкомолекулярных соединений из мономерных звеньев;

- в статистическом разрыве макроцепей с соответствующим уменьшением средней степени полимеризации, в отличие от деструктивно-рекомбинационных процессов с сохранением средней степени полимеризации при высокотемпературном сдвиговом измельчении других полимеров (полиолефинов).
- 2. Гомополимеры винилхлорида, получаемые основными способами полимеризации (суспензионным, эмульсионным), диспергируются со сходными закономерностями с образованием идентичных дисперсных продуктов, несмотря на существенную разницу в дисперсном составе и морфологии исходных полимерных частиц. Процессу ВТСИ подвергаются только композиционно-однородные сополимеры винилхлорида с содержанием второго мономера ≤ 12 % мол. независимо от его химической природы. Композиционно-неоднородные сополимеры и композиционно-однородные сополимеры с большим содержанием сомономера в процессе высокотемпературного сдвигового измельчения высокодисперсных продуктов не образуют.
- 3. Дисперсные продукты, получаемые в условиях воздействия сдвиговых деформаций на полимеры винилхлорида, характеризуются существенным снижением устойчивости к процессам термической деструкции. При этом в отличие от термического распада в статических условиях скорость процесса определяется не столько наличием дефектов в первичном химическом строении макромолекул, сколько уровнем запасенных локальных напряжений, приводящих к быстрому дегидрохлорированию нормальных последовательностей винилхлоридных звеньев с образованием последовательностей сопряженных $C=C$ связей, активирующих дальнейшее дегидрохлорирование макромолекул. В результате тепловой релаксации напряжений при температурах $T_{дестр} \gg T > T_c$ эффект механической активации деструкции полимеров винилхлорида почти полностью снимается.
- 4. В стабилизации полимеров винилхлорида, подвергнутых одно-временному воздействию высокого давления и сдвиговой деформации, в сравнении со стабилизацией в статических условиях проявляются следующие особенности:

- увеличивается эффективность стабилизаторов-акцепторов (карбоксилатов металлов) за счет увеличения доли стабилизатора, реагирующего с HCl , при интенсификации массообмена в условиях воздействия сдвиговых деформаций;
 - в химической стабилизации полимеров винилхлорида, основанной на полимераналогичных превращениях аномальных фрагментов макромолекул, в случае полимеров, подвергнутых воздействию сдвиговых деформаций, эффективны только те соединения, которые взаимодействуют не с первичными лабильными (α, β -с-ноновыми) группировками, а блокируют рост полиенов, активированный локальными конформационными напряжениями макроцепей. Соответственно, эффективными химическими стабилизаторами в этом случае выступают карбоксилаты координационно-ненасыщенных металлов, участвующие в замещении лабильных атомов хлора в β -хлорполиенильных последовательностях.
5. При химической стабилизации композиционно-однородных сополимеров ВХ как в статических условиях, так и в условиях интенсивных силовых воздействий общей особенностью, является зависимость эффекта стабилизации от состава сополимерных продуктов, выражающаяся в закономерном снижении эффекта химической стабилизации с увеличением содержания в макромолекулах второго сомономера вследствие уменьшения относительного вклада скорости образования полиенов $V_{\text{П}}$ в общую скорость процесса дегидрохлорирования и возрастания роли реакции ограничения роста полиеновых последовательностей на сомономерных звеньях. Для сополимерных продуктов, содержащих свыше 10 мол. % второго мономер, эффект химической стабилизации пренебрежимо мал.
 6. Процесс множественного разрушения полимеров винилхлорида существенно облегчается, а стабильность качества дисперсных продуктов улучшается при использовании полимерных активаторов измельчения - сополимеров этилена с винилацетатом с содержанием последнего не более 15 мас. % и высокоиндексного полипропилена. Совмещение полимеров ВХ с другими полимерами в условиях воздействия сдвиговых

деформаций в общем случае приводит к уменьшению их термической стабильности даже в смесях с химически инертными полиолефинами, если их содержание в композиции превышает 20 мас. %. При меньших содержаниях активатора его влияние на термоустойчивость полимеров ВХ практически не сказывается.

7. В условиях одновременного воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций эффективно протекает твердофазный одностадийный синтез карбоксилатов металлов - термостабилизаторов полимеров винилхлорида. Твердофазный способ получения карбоксилатов металлов обладает существенными преимуществами по сравнению с промышленным способом синтеза аналогичных солей: непрерывностью, одностадийностью, возможностью ведения синтеза без нагревания, возможностью химической модификации стабилизаторов и получения синергических смесей на их основе в процессе синтеза, высокой скоростью процесса, повышенной экологической безопасностью, возможностью осуществления технологического цикла в одном аппарате.
8. Впервые показано, что эффективным стабилизатором-антиоксидантом процесса термоокислительного распада жестких и пластифицированных полимеров винилхлорида в условиях интенсивных силовых воздействий и в статических условиях является элементная сера. По своей ингибирующей эффективности она не уступает фенольным антиоксидантам. Ингибирующая активность элементной серы в процессах термоокисления полимеров винилхлорида обусловлена ее способностью разрушать образующиеся гидропероксиды. В качестве стабилизатора и модификатора полимерных композиций элементную серу можно использовать в виде дисперсных полимерных концентратов, получаемых ее совмещением с полиэтиленом низкой плотности или сополимерами этилена с винилацетатом в условиях воздействия сдвиговых деформаций.
9. Выявлено, что метод высокотемпературного сдвигового измельчения и совмещения компонентов эффективен для решения следующих прикладных задач:
 - переработки нерационально используемых твердых отходов производства суспензионных ПВХ-смол в продукты, удовлет-

- воряющие требованиям ГОСТ на суспензионные смолы по дисперсности, пластификатороемкости и термостабильности;
- переработки не утилизируемых отходов композиционных материалов с пленочными ПВХ-покрытиями на основах из натуральных и синтетических тканей во вторичное полимерное сырье;
 - переработки отходов древесно-целлюлозных материалов в т.ч. отходов технической бумаги, ламинированного картона, технических волокнистых материалов в высокодисперсные порошки, пригодные в качестве наполнителей композиционных полимерных материалов;
 - получения модифицированных элементной серой в условиях ВТСИ материалов на основе полиэтилена и его сополимеров, отличающихся повышенными прочностными, эластическими и адгезионными свойствами;
 - получения смесевых термоэластопластов путем твердофазного совмещения СКЭПТ с полиэтиленом и модифицированным элементной серой полиэтиленом.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Минскер К.С., Колесов С.В., Панчешникова Р.Б., Ахметханов Р.М. Особенности химической стабилизации сополимеров винилхлорида. // Доклады АН СССР. - 1982. - Т. 266.-№ 2. - С. 370-373.
2. Минскер К.С., Колесов С.В., Ахметханов Р.М., Заиков Г.В., Де Йонг К. Новые стабилизаторы для полимеров на основе ВХ. // Пластические массы. - 1983. - № 12. - С. 39-41.
3. Небойкова И.В., Владычина С.В., Колесов С.В., Ахметханов Р.М., Минскер К.С. Влияние полимерных добавок на распад ПВХ. // Пластические массы,- 1987. - № 1. - С 49-50.
4. Neboikova I.V., Vladychina C.V., Kolesov S.V., Akhmetkhanov R.M., Minsker K.S. Influence of polymeric additives on the decomposition of PVC. // International Polymer Science and Technology. - 1987. - Vol.-14.-N5,- P. 81-82.
5. Колесов С.В., Небойкова И.В., Ахметханов Р.М., Аблеев Р.И., Минскер К.С. Деструкция в смесях ПВХ с МБС- и АБС-пластиками. // Пластические массы. - 1988. - № 11. - С. 26-27.

6. Kolesov S. V., Neboikova I.V., Akhmetkhanov R.M., Ableev R.I., Minsker K.S. Degradation of Blends of PVC with ABS- and MBS-Plastics. *Internationale Polymer Science and Technology*. - 1989. - Vol. 16. -N 4. - P. 53-57.
7. Колесов С.В., Абалихина Т.М., Ахметханов Р.М., Кузаева Е.А., Крючков А.Н., Минскер К.С. Изменение стабильности поливинилхлорида при упруго-деформационных воздействиях. // Доклады АН СССР. - 1990. - Т. 314. - №3. - С. 654-656.
8. Minsker K.S., Neboikova I.V., Kolesov S.V., Akhmetkhanov R.M., Zaiakov G.E. Problems of Degradation and Stabilization of Polyvinylchloride in Blend with Other Polymers. // *International Journal Polymeric Materials*.-1990.- Vol. 13.-P. 161-171.
9. Кулиш Е.И., Колесов С.В., Ахметханов Р.М., Минскер К.С. Деструкция поливинилхлорида в смесях с поли-а-олефинами. Высокомолек. соед. - 1993. - Т.35Б.- № 4. - С 205-208. / Kulish E.I., Kolesov S.V., Akhmetkhanov R.M., Minsker K.S. Degradation of Poly (Vinyl Chloride) in Blends with Poly-a-olefins. // *Polymer Science*. - 1993. - Vol. 35B.- N 4. - P. 555-557.
10. Минскер К.С, Колесов С.В., Ахметханов Р.М., Абалихина Т.М. Упруго-деформационное измельчение поливинилхлорида. // Башкирский химический журнал. - 1994. - Т. 1. - № 2. - С 14-15.
11. Ахметханов Р.М., Кармилов А.Ю., Волков В.П., Колесов С.В., Минскер К.С. Твердофазный синтез карбоксилатов металлов. // Башкирский химический журнал. - 1998. - Т. 5. - № 2. - С 12-13.
12. Ахметханов Р.М., Колесов С.В., Полупанов В.И., Кулиш Е.И., Минскер К.С Порошковые полимерные композиции для покрытий, получаемых по аэродисперсным технологиям. // *Пластические массы*. -2000.-№ 4.-С. 41.
13. Ахметханов Р.М., Кадыров Р.Г., Минскер К.С Вторичная переработка отходов поливинилхлорида с использованием метода упруго-деформационного диспергирования. // *Пластические массы*. - 2002. - № 4. - С 45-46.
14. Минскер К.С, Хозин В.Г., Ахметханов Р.М., Нагуманова Э.И., Абалихина Т.М. Использование технологии упруго-деформационного диспергирования резиновых отходов для получения гидроизоляционного материала. // *Строительные материалы*. -2002.- № 12.-С. 50-51.

15. Ахметханов Р.М., Кадыров Р.Г., Минскер К.С. Модификация полиэтилена элементарной серой в условиях упруго-деформационного воздействия, как способ получения полимерного продукта с новыми свойствами. // Химическая промышленность. - 2002. - № 12. - С. 30-32.
16. Ахметханов Р.М., Кадыров Р.Г., Минскер К.С. Упруго-деформационное диспергирование древесно-целлюлозных материалов. // Пластические массы. - 2003. - № 3. - С. 45-47.
17. Ахметханов Р.М., Вольфсон С.И., Минскер К.С. Термоэластопласты на основе этиленпропиленового каучука в сочетании с некоторыми полимерами. // Пластические массы. - 2003. - № 4. - С. 16.
18. Ахметханов Р.М., Вольфсон С.И., Минскер К.С. Термоэластопласты с использованием элементарной серы. // Каучук и резина. - 2003. - № 3. - С. 45-46.
19. Ахметханов Р.М., Дмитриев Ю.К., Ахметханов Р.Р., Нагуманова Э.И., Минскер К.С. Стабилизация поливинилхлорида серой. // Вестник Башкирского университета. - 2003. - № 2. - С. 15-17.
20. Ахметханов Р.М., Кадыров Р.Г., Колесов С.В. Особенности стабилизации поливинилхлорида карбоксилатами металлов в условиях упруго-деформационного воздействия. // Башкирский химический журнал. - 2003. - Т.10. - № 4. - С. 70-72.
21. Minsker K.S., Akhmetkhanov R.M., Zaikov G.E. Some aspects of mechanism of elastic-straining grinding of polymeric products. // Journal of the Balcan Tribological Association. - 2003. - Vol. 9. - N 4. - P. 575-584.
22. Minsker K.S., Akhmetkhanov R.M., Kadirov R.G., Zaikov G.E. Elastic-straining grinding of polymers products and polymeric material. // Journal of the Balcan Tribological Association. - 2003. - Vol. 9. - N 4. - P. 602-613.
23. Ахметханов Р.М., Колесов С.В., Заиков Г.Е. Использование интенсивных силовых воздействий типа давления со сдвигом при стабилизации поливинилхлорида. // Пластические массы. - 2004. - № 1. - С. 9-10.
24. Ахметханов Р.М., Колесов С.В., Кадыров Р.Г., Кармилов А.Ю., Заиков Г.Е. Получение карбоксилатов металлов и их стабилизирующая эффективность при интенсивных воздействиях давления со сдвигом. // Журнал прикладной химии. - 2004. - Т. 77. - Вып. 5. - С. 847-850.

25. Ахметханов Р.М., Нагуманова Э.И., Ахметханов Р.Р., Колесов С.В. Изучение стабилизирующей способности элементной серы при термораспаде поливинилхлорида. // Химическая промышленность сегодня. - 2004. - № 8. - С. 19-21.
26. Ахметханов Р.М., Колесов С.В., Кадыров Р.Г., Нагуманова Э.И., Минскер К.С. Модификация поливинилхлорида сополимерами этилена с винилацетатом в условиях интенсивных силовых воздействий типа давления со сдвигом. // Башкирский химический журнал. - 2004. - Т. 11. - № 3. - С 26-28.
27. Ахметханов Р.М., Кадыров Р.Г., Колесов С.В. Особенности стабилизации поливинилхлорида в процессе упруго-деформационного измельчения. // Химическая промышленность сегодня. - 2004. - № 9. - С 41-43.
28. Кулиш Е.И., Колесов С.В., Чалых А.Е., Алиев А.Д., Ахметханов Р.М., Минскер К.С. Роль структурных факторов в процессе термодеструкции смесей ПВХ-ПЭ, полученных при упруго-деформационном диспергировании. // Сборник статей «Структура и динамика молекулярных систем». - Йошкар-Ола-Казань-Москва. - 1998. - С. 174-178.
29. Кулиш Е.И., Колесов С.В., Ахметханов Р.М., Минскер К.С. Влияние межфазного взаимодействия компонентов на термическую устойчивость компонентов ПВХ-ПЭ. // Сборник трудов «Полимерные композиты 98». - Гомель. - 1998. - С. 55-59.
30. Ахметханов Р.М., Колесов С.В., Минскер К.С. Использование технологии упруго-деформационного диспергирования при переработке полимеров и отходов полимерных материалов. // Сборник трудов «Химия и химические технологии. Настоящее и будущее». - Стерлитамак. - 2000. - С. 138-140.
31. Минскер К.С., Ахметханов Р.М. Физико-химическая модификация полимеров в условиях упруго-деформационного воздействия. // В книге "Панорама современной химии России. Синтез и модификация полимеров". - М.: Химия. - 2003. - С. 261-283.
32. Minsker K.S., Akhmetkhanov R.M., Zaikov G.E. Transformations of polymers in conditions of elastic-straining influence. // В книге "Chemical reactions: Quantitative level of liquid and solid phase" Nova Science Publishers. New York. - 2004. - P. 191-207.
33. Akhmetkhanov R.M., Kolesov S.V., Karmilov A.J., Zaikov G.E. Use of Intensive Power Influences for Obtaining Carboxilate of Metals and Increasing Their Stabilizing Efficiency in PVC Compositions. // В

- книге "Leading Edge Research on Polymers and Composites". Nova Science Publishers. New York. - 2004. - P. 125-130.
34. Минскер К.С., Ахметханов Р.М., Заиков Г.Е. Измельчение полимеров при одновременном воздействии давления, сдвига и температуры. В книге "Панорама современной химии России. Успехи в физико-химии полимеров". - М.: Химия. - 2004. - С. 676-690.
 35. Ениколопов Н.С, Минскер К.С., Колесов С.В., Ахметханов Р.М., Волков В.П., Кармилов А.Ю. Способ получения солей насыщенных карбоновых кислот или их смесей. Патент РФ № 2029754.
 36. Минскер К.С., Ахметханов Р.М., Кадыров Р.Г., Иванова С.Р., Нагуманова Э.И., Хисматуллин С.Г., Дмитриев Ю.К., Муратов М.М., Нафикова Р.Ф., Биктимиров Ф.В., Муллахметов И.Н., Виноградов А.В. Стабилизатор - антиоксидант. Патент РФ № 2220165 от 27.12 2003.
 37. Минскер К.С., Ахметханов Р.М., Кадыров Р.Г., Иванова С.Р., Нагуманова Э.И., Хисматуллин С.Г., Дмитриев Ю.К., Муратов М.М., Федотова И.Н., Биктимиров Ф.В., Муллахметов И.Н., Виноградов А.В. Полимерная композиция для кабельного пластиката. Патент РФ № 2223289 от 02.10 2004.
 38. Минскер К.С, Ахметханов Р.М., Кадыров Р.Г., Иванова С.Р., Нагуманова Э.И., Хисматуллин С.Г., Дмитриев Ю.К., Муратов М.М., Расулев З.Г., Биктимиров Ф.В., Муллахметов И.Н., Виноградов А.В. Полимерная композиция для пленочных материалов Патент РФ № 2223290 от 02.10 2004.
 39. Ахметханов Р.М. О стабилизации термораспада сополимеров на основе винилхлорида. Тез. докл. научной конференции "Химия и технология". Уфа. - 1981.- С 173.
 40. Колесов С.В., Ахметханов Р.М., Небойкова И.В., Минскер К.С Задачи повышения качества ПВХ-материалов, модифицированных полимерными добавками. Тез. докл. научной конференции «Поливинилхлорид- 86». Дзержинск. - 1986. - С 9.
 41. Минскер К.С, Ахметханов Р.М. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида в смеси с некоторыми полимерами. Тез. докл. VIII Всесоюзной конференции по старению и стабилизации полимеров. Душанбе.-1988.- С. 68.
 42. Колесов С.В., Абалихина Т.М., Балашова Е.А., Кузаева Е.А., Рогова Т.А., Ахметханов Р.М., Воскун М.Д., Крючков А.Н., Минскер К.С, Ениколопов Н.С Особенности поведения по-

- ливинилхлорида и его смесей с полимерами в условиях упруго-деформационного воздействия. Тез. докл. научно-технической конференции «Новое в химии и технологии искусственных кож и полимерных пленочных материалов». Иваново.-1990.-С. 31.
43. Колесов С.В., Ахметханов Р.М., Минскер К.С. ПВХ-композиты на основе полимерных смесей в аспекте их термостойкости. Тез. докл. Всесоюзной конференции «Поливинилхлорид 91». Дзержинск. - 1991.-С. 19-20.
 44. Абалихина Т.М., Балашова Е.А., Кузаева Е.А., Минскер К.С, Колесов С.В., Ахметханов Р.М., Ениколопов Н.С Утилизация отходов поливинилхлоридных материалов методом упруго-деформационного измельчения - перспективный путь решения экологических проблем. Тез. докл. Всесоюзной конференции «Поливинилхлорид 91». Дзержинск. - 1991. - С. 53-54.
 45. Ахметханов Р.М., Кулиш Е.И., Колесов С.В., Минскер К.С. Переработка отходов полимерных материалов на основе смесей ПВХ с другими полимерами. Тез. докл. I Всесоюзной конференции "Полимерные материалы и технологические процессы изготовления изделий из них".- Москва.- 1992.- С. 93.
 46. Минскер К.С, Колесов С.В., Ахметханов Р.М., Кулиш Е.И. Вторичная переработка композиционных материалов с пленочными покрытиями. Тез. докл. Международной конференции «Композиционные материалы в промышленности. Славполиком-99». Киев. - 1999.-С 113.
 47. Колесов С.В., Ахметханов Р.М., Сапункова Л.М., Широкова С.Я., Минскер К.С. Новая технология получения композиционных термопластов. Материалы XIX Международной конференции «Композиционные материалы в промышленности. Славполиком-99». Киев.-1999.-С. 83.
 48. Колесов С.В., Ахметханов Р.М., Минскер К.С. Утилизация городских полимерных отходов. Тез. докл. Межд. научно-практической конференции «Сервис большого города» Уфа. 1999. - С. 36-37.
 49. Кулиш Е.И., Колесов С.В., Ахметханов Р.М., Минскер К.С Влияние способа получения полимерных композиций на термическую стабильность ПВХ в смесях с поли-а-олефинами. Тез. докл. V Международной конференции «Нефтехимия-99». Нижнекамск. - 1999. -Т. 1. -С 172-174.

50. Минскер К.С., Ахметханов Р.М., Колесов С.В. Получение композиционного строительного материала с использованием технологии упруго-деформационного диспергирования. Сборник научных трудов Международной научно-технической конференции «Композиционные строительные материалы. Теория и практика». Пенза. - 2000. - Ч. 2. - С. 28-29.
51. Ахметханов Р.М., Колесов С.В., Минскер К.С. Переработка отходов синтетических и природных полимеров методом упруго-деформационного измельчения. Материалы II Всероссийской научно-практической конференции «Отходы-2000». Уфа. -2000. - Ч. 2. - С 177-178.
52. Ахметханов Р.М., Колесов С.В., Кадыров Р.Г., Минскер К.С. Влияние интенсивных силовых воздействий типа давления со сдвигом на термоустойчивость поливинилхлорида. IX конференция «Деструкция и стабилизация полимеров». Москва. - 2001. - С. 20.
53. Minsker K.S., Akhmetkhanov R.M., Zaikov G.E. Stabilization of poly(vinylchloride) by element sulphur. Second International Conference on Polymer Modification, Degradation and Stabilization (MoDeSt-2002). Budapest. - 2002. - Vol. 30. - P. 25.
54. Ахметханов Р.М., Кадыров Р.Г., Минскер К.С. Модификация полиолефинов в условиях упруго-деформационного воздействия. Материалы VI Международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов "Нефтехимия-2002". Нижнекамск. 2002. - С. 36-37.
55. Ахметханов Р.М., Кадыров Р.Г., Минскер К.С. Твердофазная модификация полиэтилена в условиях интенсивных силовых воздействий. Научно-практическая конференция "Химия и химическая технология". Уфа. - 2002. - С 65-67.
56. Ахметханов Р.М., Минскер К.С. Использование активаторов упруго-деформационного измельчения при получении порошковых полимерных материалов. Материалы XXIII Международной конференции «Композиционные материалы в промышленности» (Славполиком -2003). Киев. - 2003. -С 119-120.
57. Низамов Р.К., Абдрахманова Л.А., Нагуманова Э.И., Хозин В.Г., Ахметханов Р.М., Минскер К.С. Использование для наполнения поливинилхлоридных материалов тонкодиспергированных древесных отходов. Современные материалы и технологии в строительстве Юбилейный XXV Международный сборник научных трудов. Новосибирск. - 2003. - С. 203-205.

58. Ахметханов Р.М., Минскер К.С. Упруго-деформационное воздействие на полимеры - эффективный способ получения композиционных материалов с новыми свойствами. Материалы III Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2004». Москва. - 2004. - Т. 2. - С. 296.
59. Ахметханов Р.М., Кадыров Р.Г., Минскер К.С. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида в процессе упруго-деформационного воздействия. Материалы III Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2004». Москва. - 2004. - Т. 2. - С. 297.
60. Минскер К.С., Ахметханов Р.М. О механизме упруго-деформационного измельчения полимерных продуктов. Материалы III Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2004». Москва. - 2004. - Т. 2. - С. 301.
61. Ахметханов Р.М., Кадыров Р.Г., Колесов С.В. Модификация композиционных материалов на основе полимеров винилхлорида сэвиленом в процессе высокотемпературного сдвигового измельчения. Материалы XXIV Международной конференции «Композиционные материалы в промышленности» (Славполицом -2004). Ялта. - 2004. - С7-9.
62. Ахметханов Р.М., Кадыров Р.Г., Колесов С.В. Активаторы высокотемпературного сдвигового измельчения полимеров винилхлорида. Тез. докл. Всероссийской научной конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и экологической безопасности». Стерлитамак. - 2004. - С. 79-80.
63. Ахметханов Р.М., Кадыров Р.Г., Колесов С.В., Гайнуллин Д.В., Ягодкин В.М. Высокотемпературное сдвиговое измельчение поливинилхлорида и полимерных систем на его основе. Материалы Международной научной конференции «Тонкие пленки и наноструктуры». Москва. - 2004. - Ч. 2. - С. 116-121.
64. Ахметханов Р.М., Гайнуллин Д.В., Кадыров Р.Г. Колесов С.В., Лучников А.П., Ягодкин В.М. Изменение свойств полимеров винилхлорида и смесей на их основе при интенсивной обработке высокотемпературным сдвиговым измельчением. Материалы Международной научной конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения». Интерматик-2004 Москва. - 2004. - Ч. 1. - С. 109-114.

Ахметханов Ринат Маснавич

**ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ ВИНИЛХЛОРИДА ПОД
ДЕЙСТВИЕМ ТЕМПЕРАТУРНО-СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ**

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук**

*Лицензия на издательскую деятельность
ЛР № 021319 от 05.01.99 г.*

Подписано в печать 16.05.2005 г. Бумага офсетная. Формат 60x84/16.
Гарнитура Times. Отпечатано на ризографе.
Усл. печ. л. 2,30. Уч.-изд. л. 2,48. Тираж 100 экз. Заказ 328.

*Редакционно-издательский центр
Башкирского государственного университета
450074, РБ, г.Уфа, ул.Фрунзе, 32.*

*Отпечатано на множительном участке
Башкирского государственного университета
450074, РБ, г.Уфа, ул.Фрунзе, 32.*

11 ИЮЛ 2005



1140