- (43) Дата публикации заявки 2022.06.06
- (22) Дата подачи заявки 2020.07.07

- (51) Int. Cl. C08F 2/00 (2006.01) C08F 2/34 (2006.01) C08F 255/02 (2006.01) C08J 9/00 (2006.01) C08L 95/00 (2006.01) C09J 7/35 (2018.01)
- (54) СОПОЛИМЕР ПОЛИ(ЭТИЛЕНВИНИЛАЦЕТАТА) НЕСПЕЦИФИЧЕСКОЙ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ КОНФИГУРАЦИИ, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

- (31) 112969
- (32) 2019.07.19
- (33) BG
- (86) PCT/BG2020/000026
- (87) WO 2021/012022 2021.01.28
- **(71)** Заявитель:

ХЕМИКАЛ ИННОВАТИОН ЛТД. (BG) (72) Изобретатель:

Арсов Камен Йорданов (BG)

(74) Представитель:

Явкина Е.В. (RU)

(57) Изобретение относится к новому сополимеру поли(этиленвинилацетата) неспецифической пространственной конфигурации винилацетатных звеньев по отношению к основной этиленовой цепочки, к способу его получения путем аддитивной полимеризации полиэтилена и винилацетата и к его применению. Новый сополимер поли(этиленвинилацетата) найдет применение в различных отраслях химической промышленности и в строительстве.

СОПОЛИМЕР ПОЛИ(ЭТИЛЕНВИНИЛАЦЕТАТА) НЕСПЕЦИФИЧЕСКОЙ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ КОНФИГУРАЦИИ, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Изобретение относится к новому сополимеру поли(этиленвинилацетата) неспецифической пространственной конфигурацией винилацетатных звеньев по отношению к основной этиленовой цепочки и к способу его получения, которое найдет применение в различных отраслях химической промышленности и в строительстве.

ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Эмульсионная сополимеризация этилена и винилацетата при высоком давлении от 1000 до 3000 атмосфер, температуре до 300°С и азосодержащих инициаторах, таких как 2,2-азобис-(2,4-диметилвалеронитрил), 2,2-азобис-(2,4,4-триметилвалеронитрил), 2,2-азобис-(4-метокси-2,4-диметилвалеронитрил) и др. считается классическим способом получения сополимера поли(этиленвинилацетата).

В патенте США. № 2703794 представлен способ получения EVA методом эмульсионной полимеризации с использованием системы каталитического восстановления кислорода, представляющей собой смесь органических и неорганических веществ, при низких температурах до 30°C и давлении 1000 бар с последующим падением давления до 120 бар.

В патенте США № 3325460 описан непрерывный процесс получения сополимеров EVA путем полимеризации этилена и винилацетата в последовательно соединенных сосудах в среде бутанола при температуре от 20°C до 120°C, в котором органические пероксиды, бензоилпероксид, лаурилпрооксид и азодиизобутиронитрил используются в качестве катализаторов.

В заявке на патент США № 4035329 описан способ непрерывного производства сополимеров EVA путем полимеризации этилена и винилацетата в водной среде, содержащей эмульгаторы и защитный коллоид. Реакцию проводят при температуре до 100°C

и давлении до 100 бар, используя в качестве катализаторов пероксиды, щелочные персульфаты и соли металлов с переходной валентностью.

В заявке на патент США № 4657994 описан метод получения EVA с молярным содержанием этилена от 20 до 50% путем эмульсионной полимеризации с использованием растворителя на основе алифатического спирта, в котором пары этилена, выделяющиеся из реакционной смеси в полимеризационном реакторе, вводятся в нижнюю часть многотрубного теплообменника, а в верхнюю часть многотрубного теплообменника вводится винилацетат, таким образом поглощая и растворяя этилен в винилацетате. Растворенный этилен и винилацетат переносятся в сосуд для полимеризации в присутствии азосоединений и проксидов, используемых в качестве катализаторов. Общая продолжительность описанного процесса составляет 6 часов.

Недостатком большинства известных способов получения сополимеров этиленвинилацетата (EVA) является то, что его осуществляют в эмульсионной среде и при ступенчатой подаче этилена и винилацетата.

Структура классических сополимеров этиленвинилацетата (EVA), также известных как поли(этиленвинилацетат) (PEVA), характеризуется определенным тактом, т.е. последовательностью звеньев винилацетата по отношению к этиленовой цепочке.

Кроме того, известные сополимеры EVA являются изотактическими, что означает, что заместители винилацетата расположены на одной стороне этиленовой цепочки, как показано на фиг. 1 (общая структурная формула классического сополимера EVA).

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Задачей настоящего изобретения является получение путем аддитивной полимеризации сополимера поли(этиленвинилацетата) непосредственно из полиэтилена и винилацетата при максимально ограниченном участии дополнительных реагентов.

Задача изобретения решается пятиступенчатым способом получения сополимера поли(этиленвинилацетата) неспецифической пространственной конфигурации винилацетатных звеньев по отношению к основной этиленовой цепочке в течение 2-4 часов.

Согласно способу настоящего изобретения, в ходе процесса, проводимого в

химическом реакторе с рециклом, происходит аддитивная полимеризация в расплаве первичного или вторичного полиэтилена (LDPE или HDPE) и винилацетата (VAM) в присутствии персульфата натрия в качестве инициатора процесса сополимеризации.

Согласно изобретению, способ включает одновременное введение исходных реагентов в количественном соотношении винилацетата к полиэтилену в массовых процентах от 5 до 45. Количество используемого инициатора полимеризации находится в количественном отношении к полимеру (LDPE or HDPE) в массовых процентах от 0,5 до 1,5.

Аддитивную полимеризацию по способу, описанному в изобретении, проводят в процессе рециркуляции через систему смешения парогазовых выбросов веществ, участвующих в процессе полимеризации, до полного исчерпания исходных реагентов и, следовательно, самопрекращения процесса полимеризации.

Первоначально полученную жидкую реакционную смесь после загрузки исходных реагентов постепенно нагревают при непрерывном перемешивании до температуры 180-250°C, при этом в реакционную смесь выделяются простые молекулярные выбросы паров, образуя многокомпонентную парогазовую смесь над жидкой реакционной средой. По мере увеличения концентрации парогазовой смеси давление в образовавшейся реакционной зоне увеличивается в пределах от 2 до 5 атмосфер. После достижения определенного значения давления нагретые газы из парогазовой смеси направляются в абсорбционно-диффузионную зону и проходят через нее за счет высокоскоростной диффузии, дополнительно повышая давление при своем разгоне в пределах от 150 до 250 атмосфер. Далее нагретая парогазовая смесь направляется в зону адсорбции-конденсации низкого давления с интенсивным теплообменом. В этой зоне скорость нагретой парогазовой смеси замедляется, и она остывает, резко уменьшая свой объем, при этом входящие в ее состав вещества конденсируются раздельно по принципу ректификации, локализуясь в разных местах в абсорбционно-конденсационной зоне. Однако за счет непрерывного поступления нагретых газов из зоны высокого давления образующиеся винилацетатные конденсаты постепенно вновь нагреваются, поглощая температуру конденсата полимера, испаряются и постепенно повышают давление в абсорбционной зоне конденсации до значений выше 5 атмосфер. Кроме того, возникающая разность давлений между зоной адсорбции-конденсации и зоной реакции позволяет вернуть смесь полимерных конденсатов и непрореагировавшего

винилацетата обратно в зону реакции, где концентрация продукта реакции аддитивной полимеризации полиэтилена и винилацетата постепенно увеличивается, и часть непрореагировавшего исходного сырья, присоединяясь к парогазовой смеси в зоне реакции, циркулирует в новом цикле через зоны абсорбции-диффузии и абсорбции-конденсации в зону реакции.

Эта рециркуляция продолжается до полного исчерпания первоначально введенных в реакционную зону исходных реагентов в течение 2-4 часов, после чего аддитивная сополимеризация прекращается самопроизвольно, реакционная зона охлаждается и давление внутри зоны падает до 2 атмосфер.

Полученный продукт реакции, т.е. сополимер поли(этиленвинилацетата), удаляется из химического реактора.

Физико-химические параметры привитых сополимеров поли(этиленвинилацетата), полученных описанным здесь способом, зависят от соотношения полиэтилена и винилацетата, изменяются в пределах 5 и 45% по массе винилацетата по отношению к полиэтилену и варьируются следующим образом: $\sigma_{\text{tensile.strength}}$ согласно EN ISO 725-2 от 14 МПа до 30 МПа; испытание на удар по Шарпи с надрезом от 28 кДж/м² до 50 кДж/м²; удельное удлинение ε_{rel} от 130% до 380%; плотность от 0,90 г/см³ до 0,93 г/см³; твердость по Шору от 98 до 67 по Шору А; температура плавления от 137°C до 158°C; температура размягчения по Вика от 50°C до 59°C.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

На первом этапе описанного здесь процесса первичный или вторичный полиэтилен (LDPE или HDPE) постепенно нагревают до расплавления и подают в виде расплава в реакционную зону в химическом реакторе с рециклом, куда одновременно вводят винилацетат. с расплавленным полимером (VAM) и персульфатом натрия в качестве инициатора процесса аддитивной сополимеризации между полиэтиленом и винилацетатом.

Жидкая среда в реакционной зоне нагревается при непрерывном перемешивании мешалкой, встроенной в химический реактор.

По мере постепенного повышения температуры в реакционной зоне пропорционально увеличивается и давление. Из-за низкой температуры кипения винилацетата давление в зоне

реакции быстро возрастает, и при температуре до 150°C давление достигает величины 2-3 атмосфер.

На втором этапе процесса согласно данному изобретению температуру в химическом реакторе с рециклом (автоклавного типа, со встроенным нагревательным змеевиком) постепенно повышают до достижения температуры от 180°С до 250°С и давления от 4 до 5 атмосфер до достижения максимальной концентрации многокомпонентной парогазовой смеси над жидкой реакционной средой в реакторе, образованной простыми молекулярными выбросами паров исходных материалов.

При повышении температуры и давления в газообразных и жидких средах в реакционной зоне скорость диффузии вещества в целом возрастает как за счет молекулярной диффузии, так и за счет общей конвекции среды. Непрерывное перемешивание жидкой смеси в реакционной зоне значительно ускоряет эти процессы.

После достижения удельного давления в реакционной зоне нагретая многокомпонентная парогазовая смесь направляется и диффундирует с большой скоростью через абсорбционно-диффузионную зону (реализованную в канальном диффузоре, снабженном обратным клапаном для противодавления), в которой ускорение газов дополнительно повышает давление в пределах от 150 до 250 атмосфер, в зону абсорбции-конденсации, реализуемой в теплообменнике-охладителе с расширяющимся диаметром, что приводит к падению скорости газов и усилению теплообмена.

При образовании, нагреве и диффузии парогазовой смеси через абсорбционнодиффузионную зону при указанных выше условиях процесса (температура и давление) персульфат натрия активируется как инициатор полимеризации, который после химического разложения способствует образованию двойных связей С-С вдоль макроцепи полиолефина, к которой привит винилацетат.

На третьем этапе способа, описанного в данном изобретении, нагретая многокомпонентная парогазовая смесь попадает в зону адсорбции-конденсации, где она замедляется (проходя через ректификатор), охлаждается и резко уменьшает свой объем, при этом входящие в ее состав вещества конденсируются раздельно по принципу ректификации, располагаясь в разных местах в абсорбционно-конденсационной зоне. В нижней части горизонтального теплообменника конденсируются пары полимера, имеющие более высокую

температуру кипения, и часть паров винилацетата, а оставшиеся неконденсирующиеся пары винилацетата, имеющие более низкую температуру кипения, проходят в верхний часть теплообменника, где они охлаждаются и конденсируются.

На четвертом этапе способа, описанного в данном изобретении, вследствие непрерывного потока нагретых газов из зоны высокого давления, образующиеся винилацетатные конденсаты постепенно повторно нагреваются, поглощая тепло из полимерного конденсата, и испаряются, т.е. в некоторой степени выступают в роли хладагента среды в абсорбционно-конденсационной зоне, где непрерывно параллельно протекают процессы конденсации и испарения.

Новое испарение винилацетатных конденсатов в теплообменнике, которое, как эндотермический, теплообменно-абсорбционный процесс, способствует снижению температуры в теплообменнике, при этом приводя к постепенному повышению давления в зоне абсорбции-конденсации до значений выше 5 атмосфер.

При значениях давления в теплообменнике выше 5 атмосфер смесь парогазовых конденсатов полимера и непрореагировавшего винилацетата поступает через обратный клапан в верхнюю часть химического реактора, далее поступает в реакционную зону, где снова нагревается. Кроме того, концентрация сополимера поли(этиленвинилацетата), т.е. продукта реакции сополимеризации полиэтилена и винилацетата, в жидкой реакционной среде постепенно увеличивается, и часть еще не прореагировавших исходных материалов рециркулирует в новом цикле в реакционной зоне через абсорбционно-диффузионную и абсорбционно-конденсационную зоны после поступления парогазовой смеси в реакционную зону, т.е. циклически повторяются второй, третий и четвертый вышеописанные этапы заявленного процесса.

На пятом этапе предлагаемого процесса в течение 2-4 часов от его начала удаляются исходные реагенты, поступившие в реакционную зону, давление в ней снижается до 2 атмосфер, а температура понижается. В этих условиях рециркуляционная диффузия парогазовой смеси из реакционной зоны в зону абсорбции-диффузии прекращается, процесс сополимеризации завершается, а образующийся в качестве продукта реакции сополимер поли(этиленвинилацетата) удаляется из системы.

Структура сополимеров, полученных согласно способу данного изобретения,

исследовалась с помощью инфракрасной спектроскопии с использованием преобразования Фурье, и полученный результат представлен на фиг. 2 (инфракрасный спектр полученного сополимера поли(этиленвинилацетата)).

Анализ инфракрасного спектра сополимеров, полученных согласно способу настоящего изобретения, показывает, что полосы 2915 и 2849 см⁻¹ соответствуют симметричным и асимметричным колебаниям метиленовых групп основной цепочки полиэтилена; полоса 1740 см⁻¹ относится к сложноэфирной группе винилацетата; полоса 1463 см⁻¹ относится к метиленовой группе; полосы в диапазоне 1304-1021 см⁻¹ относятся к деформационным колебаниям карбонильной группы винилацетата; полоса 964 см⁻¹ относится к двойной связи С-С винилацетата.

В результате можно сделать вывод, что сополимеры поли(этиленвинилацетата), полученные с использованием способа, описанного в данном изобретении, имеют неспецифическую пространственную конфигурацию звеньев винилацетата по отношению к основной этиленовой цепочке, в частности, вероятно случайную конфигурацию распределения звеньев винилацетата по длине основной цепочки полиэтилена, как схематично показано на фиг. 3 (случайная конфигурация привитого сополимера полиэтилена и винилацетата, полученного с использованием способа в соответствии с настоящим изобретением), что означает, что в отличие от известных сополимеров EVA, звенья винилацетата неравномерно и/или не периодически распределены по полиэтиленовой цепочке в привитых сополимерах между полиэтиленом и винилацетатом, полученных согласно способу настоящего изобретения.

ПРЕИМУЩЕСТВА СПОСОБА С УЧЕТОМ ИННОВАЦИИ:

Основные преимущества способа и поли(этиленвинилацетата) неспецифической пространственной конфигурации, полученного способом согласно данному изобретению, заключаются в следующем:

- многократное снижение энергозатрат по сравнению с известными способами получения сополимера поли(этиленвинилацетата);
- максимальное ограничение видов и количества дополнительных химических реагентов, используемых в данном способе, а значит, повышение его эффективности и экологичности;

- возможность использования в качестве сырья вторичного полиэтилена, т.е. возможность регенерации;
- практически полное исключение наличия каких-либо деструктивных структур в получаемом сополимере поли(этиленвинилацетата), даже при использовании вторичного полиэтилена в качестве сырья для его производства.

ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Приведенные ниже примеры иллюстрируют изобретение без каких-либо ограничений.

Данные, приведенные в примерах, относятся к сополимерам поли(этиленвинилацетата), полученным в химическом реакторе с рециклом объемом 1173 м³.

Пример 1.

Одновременно загружают 3 кг первичного полиэтилена (LDPE), предварительно нагретого до сжижения, 150 мл винилацетата (VAM) и 45 г персульфата натрия. Температуру в реакционной зоне постепенно повышают до 190°С при постоянном перемешивании жидкой среды, для того чтобы запустить рециркуляцию газа до завершения процесса сополимеризации в течение 2 часов.

Получают 3,1 кг высокомолекулярного сополимера поли(этиленвинилацетата) со следующими качественными и физико-химическими показателями: содержание 5% по массе винилацетата по отношению к полиэтилену; предел прочности при растяжении согласно EN ISO 725-2 $\sigma_{tensile.strength} = 30$ МПа; испытание на удар по Шарпи с надрезом $\sigma_{imp} = 28$ кДж/м²; удельное удлинение $\varepsilon_{rel} = 130\%$; плотность 0,93 г/см³; твердость по Шору = 98 по Шору А; температура плавления $t_{melt} = 158$ °C; температура размягчения по Вика 59°C.

Пример 2.

Одновременно загружают 3 кг первичного полиэтилена (LDPE), предварительно нагретого до сжижения, 1200 мл винилацетата (VAM) и 45 г персульфата натрия. Температуру в реакционной зоне постепенно повышают до 250°С при постоянном перемешивании жидкой среды, для того чтобы запустить рециркуляцию газа до завершения процесса сополимеризации в течение 4,5 часов.

Получают 4,1 кг высокомолекулярного полимера со следующими качественными и физико-химическими показателями: содержание 40% по массе винилацетата по отношению к

полиэтилену; предел прочности при растяжении согласно EN ISO 725-2 $\sigma_{tensile.strength} = 15$ МПа; испытание на удар по Шарпи с надрезом $\sigma_{imp} = 48$ кДж/м²; удельное удлинение $\varepsilon_{rel} = 370\%$; плотность 0,91 г/см³; твердость по Шору = 69 по Шору А; температура плавления $t_{melt} = 139$ °C; температура размягчения по Вика 48°C.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

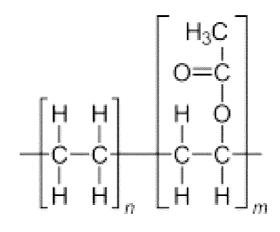
Способ 1. получения сополимера поли(этиленвинилацетата) неспецифической пространственной конфигурации звеньев винилацетата относительно основной цепочки этилена, характеризующийся тем, что первичный или вторичный полиэтилен и винилацетат одновременно загружают в химический реактор, предварительно нагретый до температуры плавления первичного или вторичного полиэтилена и винилацетата в соотношении 5-45% по массе, а также персульфат натрия в качестве инициатора аддитивной полимеризации в количественном соотношении к полимеру от 0,5 до 1,5% по массе, после чего полученную жидкую реакционную смесь постепенно нагревают при постоянном перемешивании до температуры 180-250°C, при этом выделяются пары веществ реакционной смеси, образуя многокомпонентную парогазовую смесь с возрастанием концентрации, давление в образованной таким образом реакционной зоне повышается от 2 до 5 атмосфер, после чего путем высокоскоростной диффузии нагретой парогазовой смеси, направляемой через зону абсорбции-диффузии с постоянным ускорением и повышением внутреннего давления от 150 до 250 атмосфер в зону абсорбции-конденсации низкого давления, нагретая парогазовая смесь снижает свою скорость, остывает и резко уменьшает свой объем, так как входящие в ее состав вещества конденсируются раздельно по принципу ректификации, локализуясь в разных местах в абсорбционно-конденсационной зоне с последующим постепенным повторным нагревом и испарением винилацетатных конденсатов за счет непрерывного поступления нагретых газов из зоны высокого давления и поглощением тепла из полимерного конденсата, что приводит к постепенному повышению давления в зоне абсорбции-конденсации до значений выше 5 атмосфер с последующим возвратом полимерных конденсатов и непрореагировавшей винилацетатной смеси обратно в рекционную зону, где концентрация продукта реакции аддитивной полимеризации полиэтилена и винилацетата в реакционной среде постепенно увеличивается, а часть непрореагировавших исходных материалов, присоединяющихся к парогазовой смеси в реакционной зоне, рециркулирует в новом цикле через зоны абсорбции-диффузии и абсорбции-конденсации до полного исчерпания первоначально поступивших реакционную зону реагентов и самопрекращения процесса аддитивной сополимеризации в течение 2-4 часов.

- 2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве первичного или вторичного полиэтилена используется LDPE или HDPE, либо их смесь.
- 3. поли(этиленвинилацетата) неспецифической пространственной Сополимер конфигурации звеньев винилацетата относительно основной этиленовой цепочки, полученный в соответствии со способом по п. 1 в течение от 2 до 4 часов путем аддитивной полимеризации в расплаве первичного или вторичного полиэтилена и винилацетата в соотношении 5-45% по массе, проводимой в химическом реакторе с рециклом при температуре от 180 до 250°C и давлении в реакционной зоне от 2 до 5 атмосфер, с повышением давления в абсорбционно-диффузионной зоне в пределах 150-250 атм, с процессом рециркуляции многокомпонентной парогазовой смеси из зоны реакции через сорбционно-диффузионную зону в абсорбционно-конденсационную зону и обратно в реакционную зону в присутствии персульфата натрия в качестве инициатора полимеризации в соотношении 0,5-1,5% по массе относительно введенному полиэтилену, где полученный сополимер поли(этиленвинилацетата) имеет следующие физикохимические характеристики: предел прочности при растяжении в соответствии с EN ISO 725-2 $\sigma_{\text{tensile.strength}}$ от 14 МПа до 30 МПа; испытание на удар по Шарпи с надрезом от 28 $\kappa Дж/м^2$ до 50 $\kappa Дж/м^2$; удельное удлинение $\varepsilon_{\text{specific}}$ от 130% до 380%; плотность от 0,90 г/см³ до 0,93 г/см³; твердость по Шору от 98 до 67 по Шору А; температура плавления от 137°C до 158°C; и температура размягчения по Вика от 50°C до 59°C.
- 4. Применение сополимера поли(этиленвинилацетата) неспецифической пространственной конфигурации согласно пункту 3, полученного по способу, указанному в пункте 1, в качестве модификатора битума.
- 5. Применение сополимера поли(этиленвинилацетата) неспецифической пространственной конфигурации согласно пункту 3, полученного по способу, указанному в пункте 1, в качестве порошкового полимерного модификатора бетона.
- 6. Применение сополимера поли(этиленвинилацетата) неспецифической пространственной конфигурации согласно пункту 3, полученного по способу, указанному в пункте 1, в качестве строительного элемента для полимерных строительных материалов и элементов

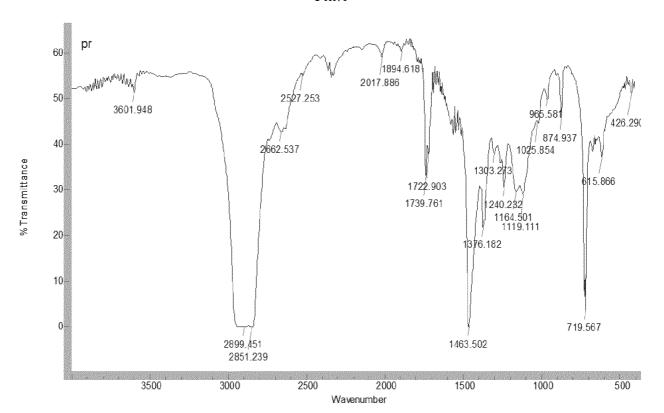
конструкций.

- 7. Применение сополимера поли(этиленвинилацетата) неспецифической пространственной конфигурации согласно пункту 3, полученного по способу, указанному в пункте 1, для изготовления пенопластовых профилей.
- 8. Применение сополимера поли(этиленвинилацетата) неспецифической пространственной конфигурации согласно пункту 3, полученного по способу, указанному в пункте 1, для производства сополимера поливинилового спирта.
- 9. Применение сополимера поли(этиленвинилацетата) неспецифической пространственной конфигурации согласно пункту 3, полученного по способу, указанному в пункте 1, для производства клеев-расплавов.
- 10. Применение сополимера поли(этиленвинилацетата) неспецифической пространственной конфигурации согласно пункту 3, полученного по способу, указанному в пункте 1, как совместимого с полиолефином.
- 11. Применение сополимера поли(этиленвинилацетата) неспецифической пространственной конфигурации согласно пункту 3, полученного по способу, указанному в пункте 1, в качестве полимера битумной изоляции и для гидроизоляции.

СОПОЛИМЕР ПОЛИ(ЭТИЛЕНВИНИЛАЦЕТАТА) НЕСПЕЦИФИЧЕСКОЙ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ КОНФИГУРАЦИИ, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ

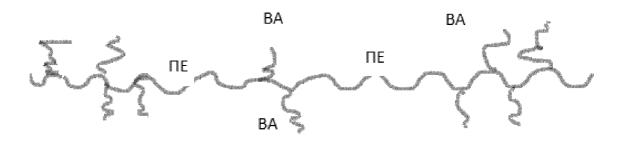


Фиг.1



Фиг. 2

СОПОЛИМЕР ПОЛИ(ЭТИЛЕНВИНИЛАЦЕТАТА) НЕСПЕЦИФИЧЕСКОЙ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ КОНФИГУРАЦИИ, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ



Фиг. 3.