

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «МОСКОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГИЙ И УПРАВЛЕНИЯ
ИМЕНИ К.Г. РАЗУМОВСКОГО (ПЕРВЫЙ КАЗАЧИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»

На правах рукописи

Скрипунов Денис Александрович

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ
ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИСУЛЬФИДОВ И СЕРЫ
ДЛЯ ДОРОЖНЫХ И СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Специальность 05.17.06

Технология и переработка полимеров и композитов

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель
Неделькин Владимир Иванович
Доктор химических наук, профессор

Москва - 2016

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	10
1.1 Теоретические предпосылки получения композиций на основе органических полисульфидов и серы.....	10
1.2 Обзор способов получения композиций на основе органических полисульфидов и серы	13
1.3 Стабилизация композиций на основе органических полисульфидов и серы.....	32
1.4 Применение композиций на основе органических полисульфидов и серы.....	33
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ: ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА.....	39
2.1 Описание процесса получения композиций на основе органических полисульфидов и серы	39
2.2 Методы исследования свойств композиций на основе серы	42
2.3 Исходные вещества	46
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	49
3.1 Исследование получения композиций серы и сополимеров серы с циклическими диеновыми углеводородами	53
3.2 Исследование взаимодействия серы с соединениями с реакционно-способными двойными связями	59
3.3 Исследование способов инициирования процесса взаимодействия серы с ненасыщенными углеводородами	67
3.4 Исследование процесса получения композиций на опытной установке...	72
3.5 Предварительные исследования стабильности композиций	73
3.6 Исследование некоторых свойств композиций серы и органических полисульфидов	80
ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИЙ НА ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКЕ. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПОЗИЦИЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СЕРОБЕТОНА И СЕРОАСФАЛЬТОБЕТОНА	95

4.1 Нарботка опытно-промышленных партий композиций на основе органических полисульфидов и серы.....	95
4.2 Использование композиций на основе органических полисульфидов и серы для получения серобетона	96
4.3 Использование композиций на основе органических полисульфидов и серы для получения сероасфальтобетона	102
ВЫВОДЫ.....	104
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	105
ПРИЛОЖЕНИЕ А Свидетельство об аттестации методики измерений массовой доли нерастворимой части в модифицированной сере экстракционно-гравиметрическим методом.....	116
ПРИЛОЖЕНИЕ Б ИК-спектры образцов композиций серы с органическими полисульфидами.....	118
ПРИЛОЖЕНИЕ В Протоколы испытаний опытных партий композиций серы и органических полисульфидов	121
ПРИЛОЖЕНИЕ Г Заключение по применению композиций серы в производстве дорожно-строительных материалов.....	123

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

В настоящей работе применяются следующие термины с соответствующими обозначениями и сокращениями:

- БМ - N,N'-(4,4'-дифенилметан) бисмалеинимид
- ВМС - высокомолекулярные соединения
- ДЭА - Диэтаноламин;
- ПП - Пиперазин;
- ASTM - американская международная добровольная организация, разрабатывающая и издающая стандарты для материалов, продуктов, систем и услуг;
- DCPD - дициклопентадиен;
- ENB - 5-этилиден-2-норборнен;

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие возрастает интерес к наполненным строительным материалам, в которых композиции на основе серы используются в качестве связующего. Это обусловлено техническими преимуществами получаемых композиционных материалов – быстрое затвердевание и набор прочности, устойчивость к воздействию агрессивных сред, гидрофобность.

В то же время элементная сера в чистом виде не используется в производстве строительных материалов из-за своей хрупкости. Необходимо проводить химическую модификацию серы, путем введения различных, главным образом полимерных, добавок с целью придания ей дополнительных свойств, таких как повышенная прочность, устойчивость к окислению, адгезионные и обволакивающие характеристики, устойчивая структура, упругость, биостойкость.

Получаемая таким образом модифицированная сера представляет собой композицию собственно серы и ее сополимера с органической добавкой.

Основным исходным компонентом для получения композиций служит элементная сера, которая, является попутной продукцией переработки серосодержащего углеводородного сырья (газ, нефть).

В 2014 году производство элементной серы в России составило 6,0 млн тонн, тогда как потребление всего 2,45 млн тонн. В России сера используется для производства минеральных удобрений (2,3 млн. тонн), в металлургии (0,06), целлюлозно-бумажной (0,05) и химической промышленности (0,14). Избыток в 3,5 млн тонн реализуется на экспорт. К 2020 году профицит производства серы может составить до 5 млн тонн в год.

Избыток производства серы ведет к росту складских запасов серы. Длительное хранение существенных объемов серы нежелательно, так как сопровождается снижением ее качественных характеристик, а также оказывает негативное влияние на окружающую среду. В таких условиях актуальной задачей является расширение областей широкомасштабного использования серы в наукоёмких технологиях.

Использование композиций серы и полимерных соединений серы с модификатором в производстве наполненных строительных материалов позволит улучшить их свойства и предоставит возможность реализовывать дополнительные объемы элементной серы на внутреннем рынке, так как производство строительных материалов является весьма емкой и интенсивно развивающейся отраслью промышленности (таблица 1).

Таблица 1 – Объемы производства строительных материалов в России

Продукция	2010	2011	2012	2013	2014
Цемент, млн тонн	50,4	56,1	61,7	66,3	68,5
Асфальтобетонные смеси, млн тонн	32,3	39,3	41,3	42,92	38,47
Бетон, млн м ³	39,2	47,5	51,7	55,2	56,6

Имеющиеся литературные сведения о получении композиций серы и сополимеров серы с модификатором разрознены, носят преимущественно патентный характер, не раскрывают процесс модификации, его закономерности, влияние условий и типа модификатора на состав и структуру композиций, а также способы анализа их качественных характеристик. Информация сводится к описанию условий технологического режима в широком диапазоне и физико-механических свойств конечных композиционных материалов. Отсутствует единый критерий оценки качества композиций для сравнения различных их видов между собой.

Поэтому изучение процесса получения композиций органических полисульфидов и серы в результате взаимодействия серы с модификаторами и выявление закономерностей, отражающих зависимость выхода полимерной составляющей от различных условий, является актуальной задачей для формирования научной базы развития новой отечественной подотрасли строительных материалов на основе серы.

Цель работы заключалась в изучении особенностей получения композиций на основе органических полисульфидов и серы, перспективных в качестве связующих для наполненных строительных материалов.

Для достижения поставленной цели были выполнены следующие действия:

- проведено систематизированное сравнительное исследование влияния условий и природы модификаторов в количестве до 5 мас.% на образование органических полисульфидов в расплаве серы в процессе ее модификации;
- исследованы способы ускорения реакции серы с модификатором и увеличения выхода органических полисульфидов в композициях;
- исследована стабильность композиций органических полисульфидов и серы во времени;
- получены композиции на основе органических полисульфидов и серы жидкофазной сополимеризацией серы с модификатором в расплаве и использованы в качестве связующего в строительных и дорожных материалах.

Научная новизна

- Впервые на основании системного изучения процесса получения композиций на основе органических полисульфидов и серы выявлены закономерности, отражающие зависимость выхода полимерной составляющей от природы и количества модификаторов, продолжительности процесса и порядка введения компонентов. Обнаружено, что при использовании модификатора в количестве 2-3 мас.%, при продолжительности процесса 15-30 минут, содержание органических полисульфидов в композиции составляет 15-25 мас.%.

- Впервые предложено использовать бисмалеинимиды в качестве модификаторов серы и найдены температурные условия сополимеризации серы с бисмалеинимидом. Модифицированная бисмалеинимидом сера обладает повышенной стабильностью свойств при хранении по сравнению с образцами на основе известных модификаторов.

- Найдено, что УФ-облучение и азобисизобутиронитрил ускоряют взаимодействие серы с модификатором, способствуют увеличению выхода органических полисульфидов, а нуклеофильные агенты, наоборот, снижают выход полисульфидов

- Предложен способ стабилизации композиций серы и органических полисульфидов введением в материал технического углерода и стабилизаторов вулканизатов, например, тиурама-Д.

Практическая значимость

Разработанные композиции на основе органических полисульфидов и серы, перспективны в качестве связующих при производстве строительных и дорожно-строительных материалов. Использование композиций позволит улучшить свойства материалов и предоставит возможность реализовывать дополнительные объемы элементной серы на внутреннем рынке, что послужит снижению последствий избыточного производства и экологической нагрузки от долгосрочного хранения серы в больших объемах.

Результаты проведенных исследований использованы при разработке ГОСТ Р 56249-2014 «Сера газовая техническая. Технические условия» в части требований к новым видам продукции на основе серы – модифицированной сере для строительства и модифицированной сере для дорожного строительства.

Получены опытные партии связующих на основе серы и органических полисульфидов и испытаны в строительных и дорожно-строительных материалах, обладающих более высокими прочностными характеристиками по сравнению с традиционными.

Апробация результатов работы

Материалы диссертации были представлены на научных и научно-практических конференциях: «Перспективы и проблемы внедрения в гражданское, промышленное и дорожное строительство серосодержащих композитов» (г. Москва, 2013), «Молодежь+Наука=Развитие нефтегазовой отрасли» (г. Астрахань, 2015), «Нефть и газ – 2015» (г. Москва, 2015),

«Актуальные направления развития газовой отрасли России» (г. Волгоград, 2015), «Новые технологии в газовой отрасли: опыт и преемственность. Перспективы и проблемы импортозамещения» (г. Москва, 2015).

Публикации

Основные результаты диссертации изложены в 8 печатных работах, из них 2 статьи в журналах, включенных в перечень ВАК, 1 монография, 5 тезисов докладов на научно-практических конференциях.

Личный вклад автора

Личный вклад соискателя состоял в поиске и анализе литературных сведений по теме диссертации, постановке целей и задач, выборе методов и объектов исследования, проведении экспериментальных исследований, обсуждении результатов, подготовке публикаций и написании диссертации.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 4-х глав, выводов, списка использованных источников из 108 ссылок и 4-х приложений. Работа изложена на 130 страницах машинописного текста, содержит 40 рисунков и 9 таблиц.

Автор выражает благодарность Ткачеву В.П. (ООО «Газпром ВНИИГАЗ») за помощь в проведении испытаний серобетона и сероасфальтобетона, Валушису-Амболту И.В. (ООО «Газпром ВНИИГАЗ») за техническую помощь при подготовке оборудования к исследованиям, к.х.н. Филатовой О.Е. (ООО «Газпром ВНИИГАЗ») за методическую поддержку при подготовке диссертации.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.

1.1 Теоретические предпосылки получения композиций на основе органических полисульфидов и серы

Состояние отраслей производства и использования серы подробно исследовано автором и опубликовано в ряде доступных работ [1-3]. В публикациях также формулируются проблемы отрасли и возможные пути их решения, поэтому в данной работе общие вопросы, связанные с производством серы не затрагиваются. В качестве одного из путей решения проблемы избытка производства и накопления запасов серы рассматривается производство композиций на основе серы, как направление реализации дополнительных объемов газовой серы.

Композиции на основе органических полисульфидов и серы используются для производства сероасфальтобетонных и серобетонных смесей в качестве связующего. Применение серы в качестве компонента строительных материалов обусловлено ее свойствами, такими как быстрое затвердевание, гидрофобность, устойчивость к воздействию агрессивных сред, низкая теплопроводность. [4-8]

Серобетон может быть использован для производства коррозионно-стойких, радиационно-стойких, конструкционных материалов и изделий. Основная область применения изделий из серобетона – промышленное, энергетическое и транспортное строительство.

Серобетонные и сероасфальтобетонные смеси производятся на оборудовании стандартного асфальтобетонного завода (АБЗ), которое несколько модернизировано в соответствии с особенностями технологического процесса производства смесей на основе модифицированной серы.

Серобетонные смеси производятся по горячей технологии при температуре, обеспечивающей поддержание связующего компонента (модифицированной серы) в жидком состоянии. Обычно температура находится в диапазоне 130-150 °С. Технология производства заключается в

смешении модифицированной серы и минеральной части, нагретой до рабочей температуры. Содержание модифицированной серы в смеси может достигать 25 мас.%. [9,10]

Технология производства сероасфальтобетонных смесей заключается в замене части битума (до 40%) на модифицированную серу. В общем случае битум и сера смешиваются с остальными компонентами смеси, либо модифицированная сера непосредственно подается в смеситель. В Северной Америке данная продукция известна под названием SEA (sulphur-extended asphalts) [11].

Недостатком технологий является возможность выделения вредных веществ (H_2S , SO_2), наличие паров серы при производстве и использовании материалов, что делает процесс пожаровзрывоопасным. В случае использования элементной серы, материал теряет свои свойства (прочность, гидрофобность) с течением времени. Благодаря химической модификации серы эти недостатки удается устранить, однако технологические процессы являются объектом защиты авторских прав и не опубликованы в печати. Исследования в области совершенствования технологии производства и использования серосодержащих материалов ведутся отраслевыми институтами, производителями серы, производителями строительных материалов, о чем свидетельствует большое количество патентной литературы.

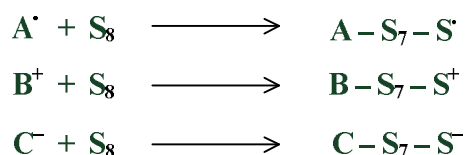
Строительные материалы на основе серы отличаются более высокими эксплуатационными характеристиками, такими как механическая прочность, водонепроницаемость, морозостойкость, стойкость к воздействию агрессивных сред, срок службы.

Использование серы в качестве связующего в композитных материалах требует придания ей ряда дополнительных свойств за счет химической модификации. Это позволяет получить продукт с улучшенными физико-механическими характеристиками, повышенной стойкостью к воздействию внешних факторов и др.

Химическая модификация проводится путем взаимодействия серы в расплаве с различными модификаторами органической природы. Наибольшее распространение в качестве модификаторов получили непредельные соединения, например, циклические диеновые углеводороды и их олигомеры [12].

Для ускорения процесса взаимодействия элементной серы с модификатором необходимо использовать иницирующие добавки. Так как сера реагирует с диеновыми углеводородами в довольно жестких условиях (140-150 °С) [4,5], то необходимо применение физических и химических способов иницирования.

Механизм образования и строение полимерных соединений в модифицированной сере точно не установлены [12,13,14]. Разрыв связи S-S при термическом или УФ иницировании может происходить с образованием свободных радикалов, а также под действием нуклеофильных и электрофильных агентов [4]. Предполагается, что реакция сополимеризации серы может протекать по радикальному или нуклеофильному механизму:



В случае если процесс сополимеризации серы является радикальным, инициатором процесса может служить физическое воздействие (УФ излучение, микроволновое излучение, термическое воздействие) или химическое (применение высокотемпературных инициаторов радикальных процессов – азобисизобутиронитрил и др.).

Ускорение процесса сополимеризации серы (иницирование), может проходить при введении оснований (производные аминов, гетероциклы азота). Данный факт говорит в пользу нуклеофильного механизма реакции сополимеризации. Однако такие реакции, как правило, протекают в растворах. Кроме того, в [13] говорится, что применение в качестве катализатора

производных аминов способствует образованию низкомолекулярных и ингибирует образование высокомолекулярных соединений.

С течением времени происходит деполимеризация сополимерных структур модифицированной серы и кристаллизация циклооктасеры. Для ингибирования этого процесса необходимо использовать стабилизаторы – добавки, препятствующие разрушению полимерных связей под действием различных факторов. В качестве стабилизаторов модифицированной серы используются вещества, обладающие пространственно-затрудненной структурой или генерирующие малоактивные радикалы, ингибирующие цепные процессы деполимеризации, например третбутилфенол, гексахлорпаракилол.

Для разработки оптимальной технологии производства модифицированной серы необходимо проведение процесса в три стадии:

- инициирование;
- сополимеризация;
- стабилизация образовавшихся полисульфидов.

1.2 Обзор способов получения композиций на основе органических полисульфидов и серы

Изучение возможности использования серы в качестве компонента строительных смесей длится достаточно долго. Уже в 20-ых годах XX века публиковались статьи об использовании серы в производстве строительных материалов. Лидирующие позиции в данных исследованиях занимали США.

В то же время изучалась возможность производства композитных материалов на основе серы, устойчивых к воздействию агрессивных сред. В 1931 году были запатентованы защитные покрытия, состоящие преимущественно из серы и портландцемента, которые предохраняли материалы от воздействия кислотной среды. [15,16].

Ранние исследования по взаимодействию серы с высшими углеводородами и использованию серы при производстве асфальта, относятся ко второй половине XIX века [17,18]. В 1938 году в сборнике технических документов ASTM была опубликована работа авторов I. Bencowitz и E.S. Voe "Effect of

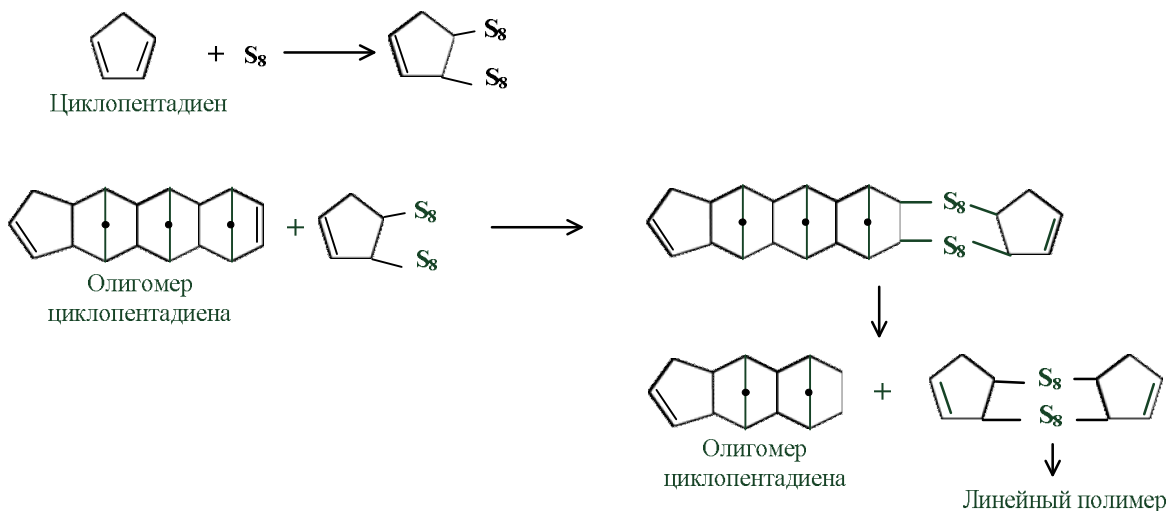
sulphur upon some of the properties of asphalts" [19], которая, как считается, положила начало исследованиям по использованию серы в производстве асфальтов.

Активно строительные материалы на основе серы стали изучаться с конца 1960-х годов. С тех пор опубликовано множество патентов и научных работ, посвященных возможности применения серы при изготовлении различных композитов, преимущественно серобетонных и сероасфальтобетонных смесей. Одной из первых изучением возможности производства серного бетона в 1975 году занялась немецкая компания BASF. [20]

В 1970-1980 х годах авторы McBee W. C. и Sullivan T.A. публикуют ряд работ, посвященных изучению возможности использования серы при производстве строительных и дорожных материалов. В финальной работе [12], суммирующей предыдущие исследования, отмечается, что материалы (серобетон), приготовленные с использованием элементной серы в качестве связующего, быстро разрушались под воздействием естественных условий и при погружении в воду. Данный факт объясняется постепенным переходом (в течение 24 часов) серы из моноклинной формы (S_{β} , S_{γ}) в более устойчивую орторомбическую (S_{α}), что сопровождается уменьшением в объеме и способствует появлению внутренних напряжений и деструкции материала. Таким образом, был поставлен вопрос о необходимости модификации серы, для получения прочного, устойчивого материала без существенных внутренних напряжений.

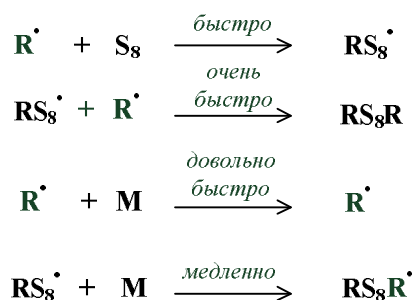
В качестве перспективы была отмечена возможность использования органических полисульфидов, как добавки к сере, что позволяло получить устойчивый продукт. На основании обзора ряда опубликованных работ и собственных исследований авторов в работе [12] обсуждается возможность использования дициклопентадиена (DCPD) в качестве модификатора. Предполагается, что взаимодействие серы с непредельным DCPD приводит к образованию полисульфидов с длинной цепью. Отмечается, что при температурах выше 140 °C продукт неустойчив, что в процессе приготовления

смеси может привести к получению материала низкого качества. Для решения данной проблемы предлагалось использовать в качестве модификатора смесь цикlopentадиена (CPD), дициклопентадиена (DCPD) и олигомеров CPD. Предполагается, что реакция протекает по схеме:



В описанном исследовании реакцию серы с модификатором проводили в расплаве при температуре 140 °С в течение 4-6 часов. Рекомендованное количество модификатора составляло 5% масс. Оценка качества продукции проводилась методами ДСК, вискозиметрии, элементного анализа. В Работе наиболее полно описан накопленный к тому времени опыт и проведены полноценные экспериментальные исследования. Однако в работе не описан процесс и свойства продукта при малых концентрациях модификатора (менее 5%), не исследована стабильность продукта. Кроме того, реалии настоящего времени требуют делать акцент в большей мере на экологических и экономических аспектах процесса (DCPD отличается высокой токсичностью и стоимостью).

Схема образования соединений серы с непредельными углеводородами и их структура так же обсуждалась в статье [14]. В исследовании выдвигалось предположение, что реакция протекает по радикальному механизму, по аналогии с известным процессом образования полимерной серы. Однако, в отличие от роста цепи при полимеризации серы, при сополимеризации скорость гомополимеризации модификатора выше, что не позволяет получить сополимеры с количеством атомов серы в элементарном звене более 8.



Где М - мономер

Отмечается, что радикал \mathbf{RS}_8^\cdot не может участвовать в росте цепи, так как радикал \mathbf{RS}^\cdot более активно реагирует с модификатором. Однако, реакция проводилась при соизмеримых количествах серы. В случае существенного избытка серы более вероятным будет рост цепи по атомам серы. В исследовании предлагается проводить анионную сополимеризацию серы с циклическими сульфидами пропилена или изобутилена в растворе.

Данный способ позволяет получить сополимеры с содержанием серы до 85% масс. Предложенный способ представляет научный интерес, однако не имеет практической значимости, ввиду трудностей для промышленной реализации.

Таким образом, модификаторы на основе DCPD и способы улучшения свойств продукта (модифицированной серы), стали основной темой для последующих исследований в сообществе, работающем над проблематикой использования серы в строительной отрасли. В последующие десятилетия новые достижения в данной сфере публиковались преимущественно в виде патентов.

Множество исследований и изобретений относительно технологий получения модифицированной серы и ее использования происходят из США и Канады. Об этом свидетельствует преобладающее количество публикаций и патентов.

В патенте [21] 1980 года предлагается способ пластификации серы олефинами при температуре 150 - 160 °С с целью получения гибкого эластомерного продукта. В качестве модификатора предлагается использовать смесь (DCPD) с норборнадиеном в количестве 20 - 40 % по массе. Отмечается,

что использование комплексного модификатора улучшает качество продукта и позволяет получить требуемые эластомерные свойства. В случае использования исключительно DCPD получается темный, твердый, стекловидный продукт. При использовании диенов или триенов (циклические углеводороды с двойными связями, циклические или алициклические терпены) отмечается их низкая реакционная способность и нестабильность модифицированной серы. Предположения о физической и химической структуре продукта отсутствуют.

Позже в патенте [22] 1981 года предлагалось получать модифицированную серу при использовании промышленных стабилизаторов олефинового ряда RP220, RP020, Escorol, с образованием серосодержащих полимеров. В работе приводится сравнение продуктов, полученных в различных условиях. Отмечено, что стабилизаторы вводят как правило в количествах 1-5% от массы серы. Однако предлагается получение концентратов с большим количеством стабилизатора в составе. Концентраты удобнее хранить и транспортировать, далее они могут быть растворены в сере или добавлены к смеси в процессе приготовления материала.

Модифицированный серный цемент в соответствии с патентом [23] может быть получен взаимодействием серы с модификатором, представляющим собой смесь DCPD и олигомера CPD, при содержании олигомера в смеси до 37% по массе. Работа является частью исследований, описанных в [12]. В патенте [23] подробно описаны физические свойства получаемых материалов, выдвинуто предположение о составе и строении продукта. Однако исследования проведены для количества модификатора, составляющего не менее 5%.

Предложен способ получения не воспламеняющейся композиции путем совместного плавления серы и трех соединений, таких как акрилового эфира дитиофосфорной кислоты, винилакрилового углеводорода и полиэтилена [24]. Каждое вещество вводится отдельно, и для взаимодействия вещества с серой необходимо определенное время от 30 минут до 2 часов при температуре 120 – 180 °С.

Широкое практическое применение в последующие 20 лет в качестве модифицирующих добавок для серы нашли различные ненасыщенные олефиновые соединения с йодным числом не менее 70, которые предотвращают усадку серы при охлаждении, что способствует увеличению прочности композиционных материалов и снижению их хрупкости.

В конце 90-х – начале 2000-х годов, с новым витком в развитии производства серы, связанным с резким увеличением количества восстановленной серы, интерес к поискам альтернативных направлений использования серы распространился по всему миру. Доступные публикации также носят преимущественно патентный характер.

Патент [25] описывает способ получения модифицированной серы на основе дициклопентадиена при температуре 140 °С. Однако акцент в изобретении делается на способе охлаждения продукта, который позволяет избежать кристаллизации и перехода полученной цепной структуры в циклическую.

Работы по использованию серы в производстве строительных материалов проводятся в Польше. Результаты исследований отражены в ряде статей [26-28] и патентов. Польские технологии получения модифицированной серы отличаются сложностью и многостадийностью. Так в публикации [29] предложен способ получения стабильной полимерной серы из элементной серы и ненасыщенных углеводородов, которые в количестве 1-20% по массе реагирующих веществ, вводят в расплав при постоянном перемешивании при температуре 125-130 °С. Затем температуру смеси постепенно увеличивают, но не быстрее, чем на 5 градусов в течение 30 минут, до температуры 140-145 °С. Затем температуру поддерживают на этом уровне в течение 3 часов. Затем она снижается со скоростью, не превышающей 5 градусов по Цельсию в течение 30 минут до температуры 130-135 °С. Температуру поддерживают на этом уровне в течение 3 часов. В более поздних изобретениях [30-32], так же предлагаются различные способы модификации: с использованием растворителей, стирола и др. Научный интерес представляет патент 1999 года [33], в котором

высказывается предположение о физической структуре модифицированной серы. Согласно [33] модифицированная сера – эвтектическая смесь, твердый раствор серы и модификаторов. В качестве модификаторов используют смесь стирола и ненасыщенных углеводородов в виде димеров и тримеров циклических соединений (дициклопентадиен), в количестве 2-7% масс. при температуре 135 °С. Отмечается, что модификаторы не вступают в химическое взаимодействие с серой. Целью модификации является получение стабильных анизотропных кристаллов α -ромбической формы, которые не подвергаются полиморфным изменениям. Содержание β -моноклинной при этом не превышает 0,1%. Предположение о стабильности кристаллических форм серы противоречит известным литературным данным [12, 60, 66]. Кроме того, сера при температурах выше 130 °С вступает в реакцию с углеводородами [4], тем более имеющими ненасыщенную связь, что делает несостоятельным заявление об отсутствии химических процессов в указанном способе. Однако, определение модифицированной серы как твердого раствора (эвтектики) является вполне логичным и согласуется с практически наблюдаемой однородностью структуры модифицированной серы.

Изобретение голландских исследователей относится к способу получения модифицированной серы где в качестве модификатора предлагается использовать 5-этилиден-2-норборнен и/или 5-винил-2-норборнен [34]. Общее количество олефиновых модификаторов серы находится в широком диапазоне от 0,1 до 20% масс в расчете на массу серы, при температуре от 120 до 150 °С. При количестве модификатора более 20% получается темный, устойчивый стекловидный продукт не пригодный для дальнейшей переработки. В данном документе впервые предлагается использовать ENB в качестве модификатора серы. Использование ENB объясняется его устойчивостью и меньшей токсичностью по сравнению с DCPD. Следует так же отметить его (ENB) более высокую стоимость, ввиду того что DCPD является исходным для получения ENB. Информация о свойствах продукта отсутствует. Исследования в основе данного изобретения, как и основной массы других, проводились в

лабораторных условиях в пробирке. Информация об апробации процесса в условиях, приближенных к промышленным отсутствует. Отсутствие опытно-промышленных результатов является существенным недостатком подобных работ.

Продолжение работы голландского подразделения Shell отражено в публикации [35]. Отмечается, что в процессе модификации серы олефиновыми углеводородами или нафтенами образуются органические полисульфиды. Модифицированная сера представляет собой включение полисульфидов в элементную серу. Наличие органических полисульфидов стабилизирует аллотропные формы серы и препятствует кристаллизации. Изобретение [35] относится к способу стабилизации модифицированной серы путем добавления органосилана, содержащего полисульфидную группу в количестве 0,1-10% масс. относительно массы серы. Органосиланы используются в качестве адгезионной добавки, стабилизатора модифицированной серы, снижающего или устраняющего кристаллизацию на поверхности частиц. Однако органосиланы являются токсичными соединениями и имеют плохую совместимость с расплавом серы.

Изобретение [36] относится к способу приготовления серного цемента на основе серы и двух видов кремнийорганических производных. Первое кремнийорганическое соединение содержит одну или несколько функциональных групп из ряда: тиол, сульфиды, амины или алкенильные группы. Второе кремнийорганическое соединение не содержит данных групп.

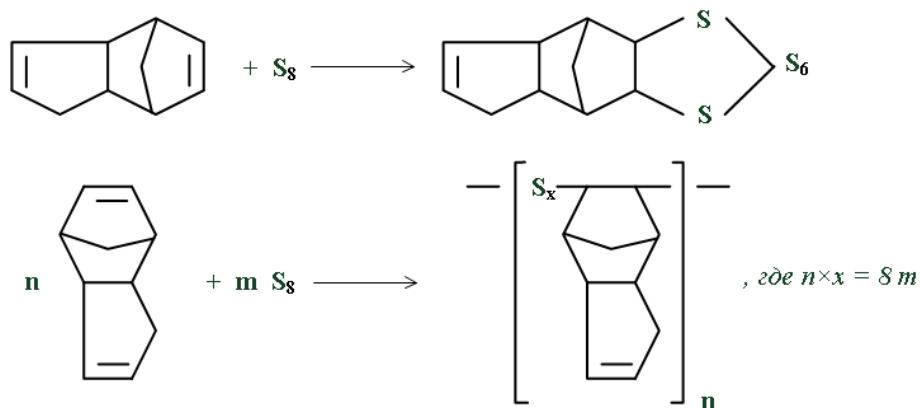
Далее в изобретении [37] теми же учеными было предложено использование комплексного модификатора на основе производных норборненов, дициклопентадиена и стирола. В публикации отмечается возможность химического и физического смешения серы с модификатором, приведены соответствующие методики. При химической модификации в расплав серы при 150 °С, вводится смесь, состоящая из выбранных модификаторов (в работе рассмотрены стирол и ENB) и последующем перемешивании в течение часа. Процесс проводят в атмосфере инертного газа.

В случае физического смешения отдельно приготавливают образцы модифицированной серы с использованием каждого модификатора отдельно по той же методике. Затем, в определенных пропорциях смешивают полученные образцы жидкой МС, смесь переливают в форму и дают остыть. Свойства полученных образцов были изучены методом ДСК. Сделан вывод о меньшей кристалличности и большем количестве аморфной фракции образцов, полученных путем физического смешения. Предположения о причинах изменений в свойствах образцов отсутствуют.

В 2000-х годах наблюдалось избыточное производство серы, что привело к накоплению запасов на складах в Канаде, Казахстане, Франции, Иране. В этой связи интерес к проблеме реализации дополнительных количеств серы, в том числе использование в строительной отрасли поддерживается до сих пор. Особенно подобные исследования актуальны для регионов - крупных производителей серы: Северная Америка, Ближний Восток, СНГ.

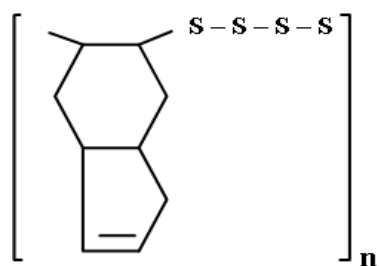
В России также уделяется внимание вопросу использования серы в производстве строительных материалов, однако промышленных производств не существует.

Исследование Рыловой М.В. [38,39] посвящено механизму взаимодействия дициклопентадиена с элементной серой. В работе сделано предположение, что образование линейных полисульфидов проходит через промежуточную стадию образования циклических полисульфидов:



Подобные результаты относительно взаимодействия серы и DCPD уже были получены и обсуждены в [13], где расчетное количество атомов серы в

элементарном звене полисульфида составляет 6,75. Так же данное предположение перекликается с выводами, сделанными в работе [14]. Данная работа проводилась в контексте последующего применения продукта в производстве строительных материалов [40,41]. В работе [41,42], которая является продолжением [39], говорится о получении линейных сополимеров серы с DCPD, с количеством атомов серы в элементарном звене 4:



Предполагается, что данное соединение выступает в качестве стабилизатора полимерной серы. Однако подобные выводы не согласуются с практическими наблюдениями. Авторами предлагается вести процесс при температурах до 180°C. В случае проведения технологического процесса при 130-140 °С, что может быть реализовано в промышленности, доля ВМС в продукте достигает 10-30% при количестве модификатора 1-3%. Образование полимерной серы в данных условиях исключено. Соответственно ВМС обладают существенно большей сульфидностью и могут иметь пространственно-разветвленную структуру ввиду наличия двух активных ненасыщенных связей в DCPD. Тем более при 180 °С, реакционная способность серы и модификатора существенно возрастают за счет активации второй двойной связи.

В диссертации [43] рассматривается процесс взаимодействия серы с DCPD в целях получения вулканизатов для шинной промышленности. Модификатор использовался в количестве не менее 15% относительно массы серы. В результате сополимерная сера представляет собой смесь линейных и частично-сшитых полимеров с различной длиной сульфидного звена, низкомолекулярных сульфидов и элементной серы. Количество сшитых сополимеров оказывает влияние на хрупкость материала. Высокая концентрация модификатора и продолжительность реакции обуславливают

высокую стоимость продукта и непригодность процесса в целях получения модифицированной серы для дорожной и строительной отрасли. Возникает необходимость изучить подобный процесс взаимодействия серы с модификатором в малых концентрациях, исследовать свойства конечного продукта.

В работе [44] рассмотрены аспекты образования неорганических и органических полисульфидов на основе элементарной серы. В отношении органических полисульфидов предлагается использование в качестве модификаторов соединений с ненасыщенными связями, что позволяет избежать выделения сероводорода в процессе взаимодействия. Изучение реакции образования полисульфидов проведено на примере взаимодействия серы с непредельными высшими жирными кислотами. Работа направлена на получение материалов для использования в производстве асфальтобетонных смесей. Все рассмотренные варианты образования полисульфидов характеризуются небольшим содержанием атомов серы в составе мономерного звена (до 8) и предполагают использование модификатора в большом количестве – более 20% по отношению к массе серы. Подобные полисульфидные материалы не применимы в качестве связующего при производстве серобетонных смесей (наиболее крупное направление реализации дополнительных количеств серы), следовательно, не позволяют решить проблему накопления избытка серы. В этой связи важно разработать универсальную, рентабельную технологию, позволяющую эффективно получать модифицированную серу с низким содержанием модификатора, применимую в производстве как сероасфальтобетонных так и серобетонных смесей.

Большая часть информации о получении связующих на основе серы в России представлена в виде патентной литературы.

В [45] в качестве модификатора серы предлагается использовать тяжелые остатки нефтепереработки (мазут) в количестве 2-10%. Процесс проводят в аппарате вихревого слоя (с вращающимся электромагнитным полем) после

предварительного смешения серы с модификатором в течение 1-2 мин. В процессе возможно выделение сероводорода, ввиду взаимодействия серы с насыщенными углеводородами, что является недостатком. Кроме того, мазут сложная многокомпонентная система и взаимодействие серы с модификатором может протекать различными путями, что не гарантирует постоянство свойств продукта.

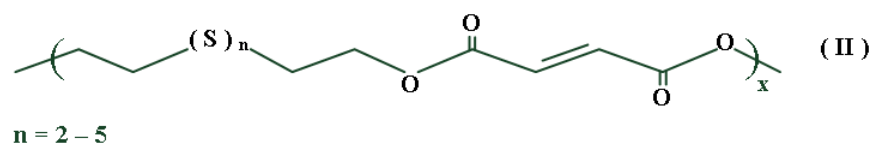
Использование в качестве модификатора серы DCPD описано [46]. Продукт предназначается для резинотехнической промышленности, количество модификатора 12-16%. Дополнительно предлагается использовать галогены в количестве 0,1% масс. Использование галогенов объясняется их стабилизирующей способностью. В изобретении описаны только начальные свойства продукта, данные о стабильности соединений не подтверждены. Процесс проводят в две стадии, в эмульгаторе и в аппарате с мешалкой. Способ сложен, получаемый продукт не пригоден для использования в дорожном строительстве ввиду ожидаемой высокой стоимости. Патент [47] практически повторяет [46], однако отличается в части увеличения стадийности процесса и усложняет технологию.

Близким к теме исследования является способ, описанный в [48]. Получаемый продукт предназначен для использования в строительстве. В качестве модификатора используется DCPD, в количестве 2-5%. Однако общая продолжительность процесса составляет около 5 часов. Способ оценки качества и свойства полученного продукта не приводятся.

В патенте [49] представлен следующий способ: взаимодействие серы с дициклопентадиеном в количестве 1,5-2,5 % осуществляют путем интенсивного перемешивания погружным насосом в течение 45-60 мин при 140 - 145 °С. Известно, что полисульфиды являются нестабильными соединениями. Интенсификация перемешивания реакционной массы может привести к разрушению полисульфидных связей и ухудшать свойства продукта.

Полимеры, представляющие собой полиорганополисульфиды (аналоги промышленных тиоколов) с ненасыщенными углерод-углеродными связями в

органическом радикале используются в качестве модификатора в [50]. Модификатор добавляется к инертному наполнителю и сере в процессе приготовления смеси в количестве 0,14-2,59 мас.%. Наличие полисульфидного звена в мономерном, вероятно, должно обеспечивать хорошую совместимость модификатора с элементарной серой. Изобретение предполагает предварительный процесс получения модификатора гетерополиконденсацией смеси цис- и транс-1,3-дихлорпропенов с полисульфидом натрия (Na_2S_n , $n=2\div 5$) в метаноле при 50-70°C (I) или гетерополиконденсацией эквимольной смеси бис(гидроксиэтил)-полисульфида - $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_n\text{S}_n$ ($n=2\div 5$) - и малеинового ангидрида в присутствии серной кислоты при 130-140°C (II).



Для промышленности подобные методы труднореализуемы, так как предполагают использование токсичного метанола, и сам процесс весьма сложен. Реализация технологии существенно отразится на себестоимости модификатора. Либо возможно использовать промышленные тиоколы, однако соответствующие исследования не представлены.

Крупным производителем серы является Казахстан. Известно [51], что к 2010 году в стране были накоплены крупные запасы серы и остро стоял вопрос о реализации накопленного избытка. Взгляд исследователей так же был направлен на изучение возможности использования серы в строительной отрасли. В ТОО «НИИСТРОМПРОЕКТ» было выполнено исследование по использованию серы при изготовлении отделочных материалов [52]. Автор претендует на приоритет в обнаружении способности серы взаимодействовать с DCPD, с образованием сополимера. Так же упоминается об использовании в качестве модификаторов полиэтилена, полипропилена, полистирола. На основании рентгенографического анализа сделан вывод о положительном влиянии полистирола, вследствие образования твердого раствора макромолекул

серы и полимера. Для кристаллических полимеров подобный эффект не наблюдался, ввиду отсутствия взаимодействия. Автор так же отмечает, что использование модификаторов необходимо для стабилизации серы в полимерном состоянии. В работе можно наблюдать абстрактные и несколько противоречивые суждения о структуре модифицированной серы. В работе установлено оптимальное количество модификатора (DCPD) в количестве 1% от массы серы на основе максимума показателя предела прочности на сжатие образца, что противоречит действительности. Единая методика анализа продукта (модифицированной серы), позволяющая адекватно сравнивать различные его виды между собой отсутствует. Исследование получения модифицированной серы носит бессистемный характер.

Интерес к разработке технологии использования серы в производстве строительных материалов начали проявлять в Восточной Азии. Интересна работа корейских исследователей [53], в которой производство серобетонных смесей рассматривается как возможность утилизации строительных отходов (пыль, обломки конструкций). Часть исследования посвящена технологии получения модифицированной серы. В качестве модификатора, на основе известных данных, приведенных в [12], используется DCPD или с олигомером, в количестве 5-40% массовых. Эффективность протекания реакции оценивалась по вязкости продукта. Авторы в качестве оптимального выбирают процесс получения модифицированной серы при температуре 140 °С с 5% модификатора (50% DCPD/50% олигомер), в течение 4 часов, и фактически подтверждают результаты, показанные [12]. Основным недостатком подобной технологии, как было отмечено выше – длительность смешения, большое количество дорогостоящего модификатора, что ведет к увеличению эксплуатационных затрат и повышает стоимость конечного продукта.

Изобретение [54] относится к технологии получения серополимерного цемента, позволяющей сократить времени его производства. Способ включает следующие шаги: плавление серы, перемешивание расплавленной серы с одним или более модификаторов, подачу смеси в реактор, и перемешивание смеси в

реакторе. Модификатор - по крайней мере, один из следующих материалов: полисульфиды, в том числе кремнийорганические, полициклические ароматические углеводороды, дициклопентадиен (DCPD), ENB (этилиденнорборнен), винилнорборнен (VNB), а ahydroindene (THI). Процесс проводят при 120-160 °С. Установка получения серного цемента включает плавитель серы, по крайней мере, одну емкость хранения модификатора, реактор и перемешивающее устройство.

Изобретения [55,56] так же направлены на получение композитных материалов на основе серы – различные виды серобетонов, покрытий и др. В [56] Рассматривают способ получения бетонной смеси сложного состава, куда так же входит полисульфид. Интерес представляет использование в смеси акриловой эмульсии. Акрилаты могут выступать в качестве модификаторов серы ин ситу в процессе приготовления смеси, за счет наличия ненасыщенных связей. Известно, что акрилаты используют как инициаторы и сополимеры, а также как пластификаторы.

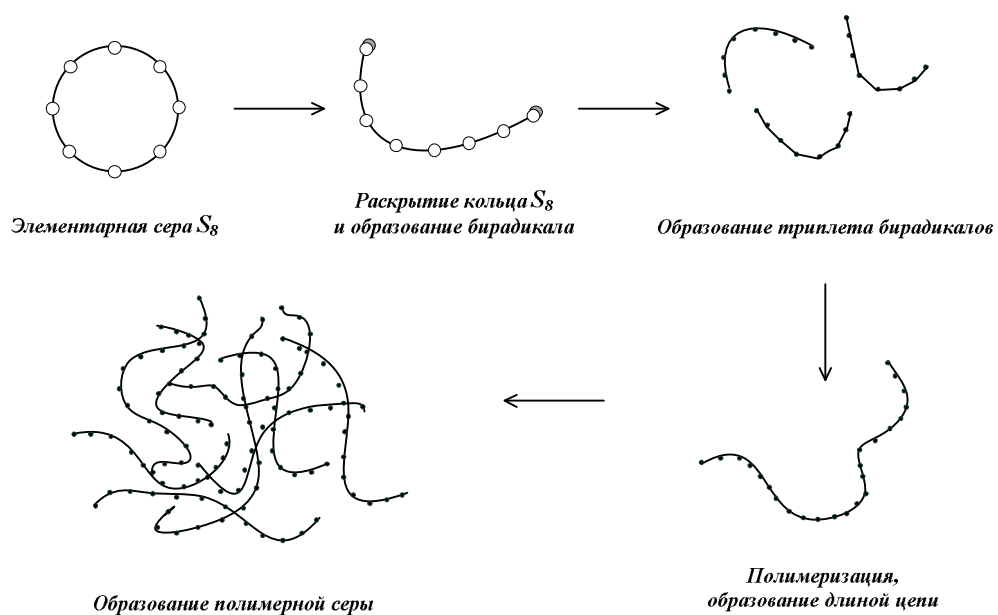
Патент [57] предлагает способ получения жидкой композиции на основе серополимерной эмульсии для полужесткого покрытия. Способ изготовления полимерной эмульсии серы, включает следующие стадии: полимеризация в жидкой фазе путем добавления к сере первого модификатора; добавление второго модификатора к сополимерной сере, полученной в первой фазе, а также добавление поверхностно-активного вещества для эмульсионной полимеризации. Первый модификатор, выбранный из группы циклопентадиена, второй модификатор выбран из ряда олефинов.

Крупным регионом-производителем серы является Ближний Восток. Постоянное увеличение добычи углеводородов провоцирует увеличение производства серы. В этой связи, региональные исследовательские центры обращают внимание на поиск новых направлений реализации серы, в особенности на использование в производстве строительных и дорожно-строительных материалов [58,59]

В 2011 году опубликована работа [60], в которой описана технология получения модифицированной серы и серного полимерного цемента. Авторы делают важное разграничение между данными материалами. Модифицированная сера – результат химического взаимодействия серы с модификатором, с образованием ВМС. Серный полимерный цемент получается при добавлении к модифицированной сере физических модификаторов (механические мелкодисперсные добавки), которые оказывают влияние на физико-механические свойства и стабильность продукта.

В качестве модификатора использовался битум в количестве 2,5 % масс. Реакция проводилась при температуре 135-140 °С в течение 45-60 мин. По-видимому битум был использован как наиболее доступный и дешевый вариант модификатора. Так же можно отметить сокращение времени реакции до 45 мин., по сравнению с более ранними данными. Строение продукта оценивалось методами ДСК, ИК Фурье спектроскопии, термогравиметрии, жидкостной хроматографии. Авторы также используют методику экстракции непрореагировавшей серы из образца, для выделения ВМС и определения их доли в составе продукта. Доля полисульфида составляет 45 %, доля моноклинной серы 55% масс. Согласно мнению авторов, в присутствии в материале полисульфидов, переход из β -формы в α -форму продолжается. Однако полимерная сера выступает в качестве «прослойки» между образующимися кристаллами и служит для снижения эффекта трансформации. В качестве экстрагента для выделения полисульфидов использовался токсичный и летучий сероуглерод. В работе отсутствуют предположения о химическом строении получаемых полисульфидных соединений.

Результаты исследований [60] более полно отражены в патентах [61] 2009 года и более поздних, например [62]. Изобретение заключается в использовании неионогенных поверхностно-активных веществ при получении линейных полисульфидов в модифицированной сере. В качестве модификатора предлагается использовать битум. Интерес представляет предположение о схеме протекания реакции через стадию образования бирадикала.



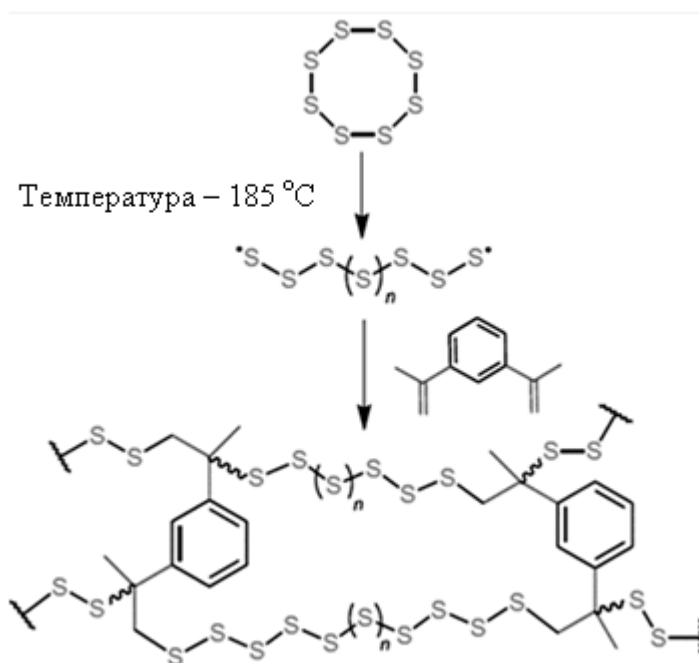
Авторы так же разделяют физический и химический способ модификации. В отличие от статьи [60] к модификаторам, которые физически меняют структуру серы и выступают в роли пластификаторов относят продукты Escorol, RP 220 и RP020. Данные вещества представляют собой олефиновые углеводороды с длинной цепью. В качестве ПАВ предлагается использовать алкиларилокси-, полиалкоксиспирты, содержащие до 12 атомов углерода. Модификаторы берутся в количестве 0,01-0,05 для ПАВ и 2-4% для углеводорода относительно массы серы. Время реакции 30 минут при температуре 130-140 °С. Молекулярную массу соединения устанавливали с помощью гель-хроматографии. Результаты анализа показывают наличие высоко и низкомолекулярных фракций с молекулярной массой 17417 и 344 г/моль.

В патенте [63] описывается способ получения сополимеров серы и высших непредельных α -спиртов. Интерес представляет возможность получения полисульфидов, имеющих пространственно разветвленную структуру, путем прямого взаимодействия элементарной серы с непредельным спиртом. В результате получается термостойкий полимер с высокими физико-механическими характеристиками.

В патенте [64] предлагается получать модифицированную серу путем взаимодействия элементарной серы с 2-этил-3-пропилакролеином в присутствии эмульгатора и пластификатора.

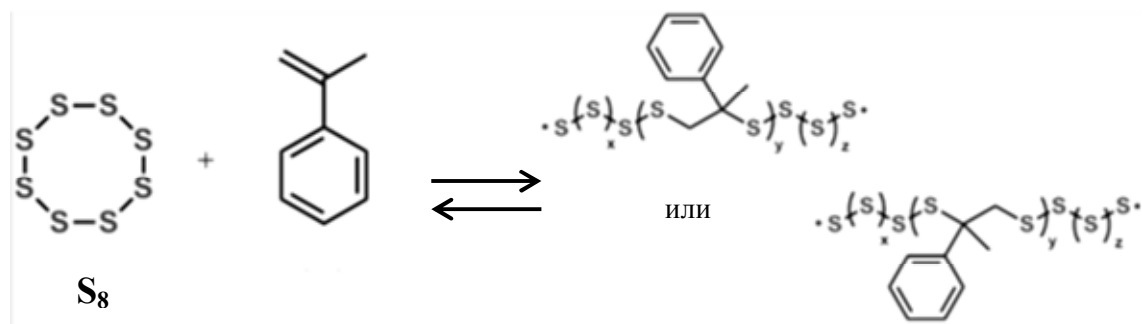
В работе [65] описывается способ стабилизации серы в β -форме, путем переосаждения из полисульфидов щелочных металлов в микроэмульсии «вода в масле», где в качестве органической составляющей используется циклогексан или олеиламин. Способ представляет интерес, однако в статье предлагается для получения препаративной (коллоидной) серы для медицины в качестве бактерицида.

Схема (рисунок) взаимодействия серы с непредельными тетрафункциональными углеводородами при условиях близких к теме настоящего исследования описана в [66]. Полученный в результате, пространственно сшитый по атомам серы олигосульфид, предназначен для использования в производстве оптических линз или в качестве компонента электрогенерирующих элементов. В качестве сомономера использовался 1,3-диизопропиленбензол.



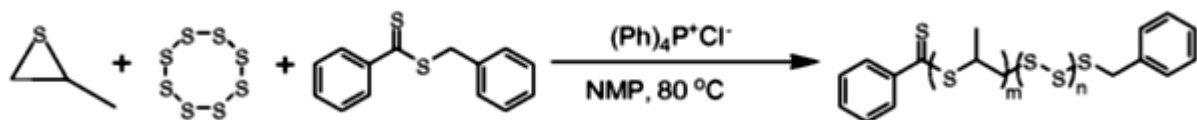
Согласно исследованию, сополимеризация проходит по свободно-радикальному механизму, при предварительной термической инициации молекул серы (185 °C). Длительность процесса 8-10 мин. Сульфидность

элементарного звена не оценивалась, ввиду сложности процесса определения молекулярной массы полимеров на основе серы. В расширенной публикации [67], приводится схема взаимодействия серы с α -метилстиролом. В результате процесса по данным авторов образуется линейный олигосульфид с заместителем в боковой цепи:



Отмечено, что линейный полисульфид не стабилен и подвергается деполимеризации. Использование сомономера с двумя двойными связями позволяет получить более стабильный продукт с высокой молекулярной массой, ввиду образования сульфидных мостиков между макромолекулами.

В патентной публикации [68] в качестве инициатора реакции полимеризации серы предлагается использовать трифенилфосфин. Данная методика разработана на основе наблюдаемой разработчиками реакции сополимеризации элементарной серы с тиранами в растворе NMP (n-метилпирролидон), которые, по-видимому, выступают в качестве стабилизаторов полимерной формы серы, замыкая концевые атомы серы в полисульфиде и препятствуя его деполимеризации:



В результате реакции с инициатором получается так называемая вязкостно модифицированная сера (активированная), которая затем вступает в реакцию с модификатором с образованием полисульфидов, имеющих строение, как показано на схеме.

Способы получения, структура и некоторые свойства ряда органических полисульфидов рассмотрены в отечественной обзорной публикации [69]. Среди

описанных соединений есть относящиеся к теме настоящего исследования. Согласно приведенным данным, полисульфиды в модифицированной сере имеют невысокую (700-800) молекулярную массу и имеют сшитую структуру.

1.3 Стабилизация композиций на основе органических полисульфидов и серы

Многие исследователи отмечают нестабильность получаемых ВМС при модификации серы. В этой связи актуальными также становятся работы по поиску стабилизаторов модифицированной серы и ВМС в ее основе.

По результатам исследований Карасевой [70] в качестве стабилизатора полимерных материалов (каучуки и вулканизаты) предложен бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил) полисульфид, представляющий собой пространственно-затрудненный фенол, в состав которого введена сера, что обеспечивает сродство добавки к сере и возможность распределения в объеме продукта. Так как добавка рекомендуется для резин, то она также проявляет стабилизирующие свойства по отношению к модифицированной сере.

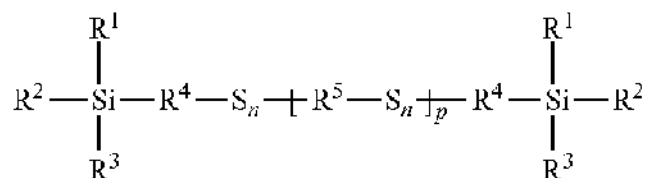
Стабилизаторы повышают неизменность свойств модифицированной серы во времени и её устойчивость к колебаниям условий окружающей среды: температуры, УФ и попеременному замораживанию и оттаиванию. К ним относятся соединения типа органосиланов – винилсиланы и силоксаны; галоидосодержащие ароматические соединения (гексахлорпаракилол, гексабромбензол, гексабромбутен); соединения содержащие фосфор (алкилфосфаты) [71,72].

Использовать кремнийорганические соединения в качестве стабилизаторов модифицированной серы было предложено в 1979 [73], в 1983 году [74]. Причем в первом случае стабилизатор добавляется в последней стадии получения модифицированной серы. Во втором органосилан добавляется на стадии приготовления смеси. Количество стабилизатора не превышает 1% от количества серы.

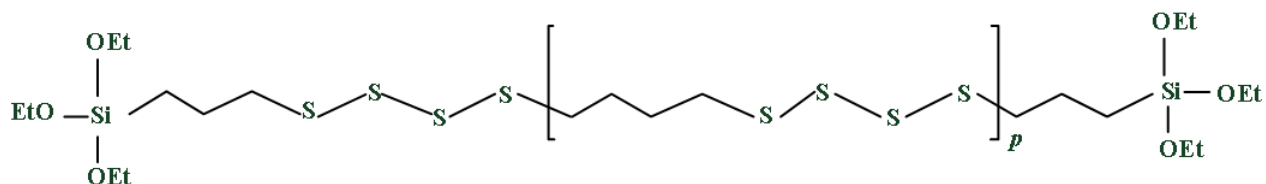
Также на получении стабильной модифицированной серы акцентирован ряд патентов 2012-2014 гг. [75-76].

Изобретение [75] относится к композиционной полимерной сере для производства бетона содержащей: полимер серы, который образуется в результате полимеризации 100 весовых частей серы с модификатором, в том числе от 1 до 10 частей по массе дициклопентадиена (DCPD) и неорганический материал. В качестве стабилизатора полимера предлагается использовать третбутилфенолы. Сообщается, что композиционная полимерная сера имеет превосходные показатели обрабатываемости и физических свойств, например, прочность на изгиб.

В патенте [76] для получения стабильного серного цемента предлагается использовать органосиланы, содержащие полисульфидную группу, общей формулы:



В частности:



Органосиланы предварительно синтезируют путем взаимодействия в растворе полисульфида натрия, силана, содержащего галоген, дигалогензамещенного алкана в присутствии тетрабутиламмония бромида в качестве катализатора. Полученный органосилан добавляют к жидкой сере или в процессе приготовления смеси.

1.4 Применение композиций на основе органических полисульфидов и серы

Наибольших успехов в коммерческом производстве модифицированной серы и композиционных материалов на ее основе достигли Shell, StarCrete (Канада), Marbet (Польша). Зарегистрирована торговая марка SEAM™ (гранулы модифицированной серы для асфальта), принадлежащая Shell Canada, запущено

коммерческое производство. Одной из последних появилась компания-стартап из Нью-Йорка Sulcrete. [77,78]

Компания Shell Oil Products US осуществляет реализацию продукции Shell Thiorave S1 и S2 – модифицированной серы для сероасфальтобетонных смесей. Судя по характеристикам продукта в качестве модификатора выступает технический углерод. Продукт сопровождается паспортом безопасности MSDS, в котором отражены состав, требования безопасности, способы хранения, физические и химические свойства материала.

Компания Marbet Wil осуществляет коммерческое производство и реализацию продуктов Sulcem и Sulstar – модифицированной серы для производства серобетона. Технология защищена патентами [30-32]. Способ предлагает многостадийную технологию с использованием в качестве модификаторов DCPD и стирола.

В соответствии ASTM C1159-98(2012) [79], установлены требования к качеству серного полимерного цемента (SPC) – аналога модифицированной серы для производства серобетона. В качестве характеристик продукции выделены содержание серы, углерода, водорода, плотность и вязкость материала (таблица 2). Следует отметить включение вязкости, как показательной характеристики для SPC. Параметр вязкости часто используется для оценки качества полимеров, так как она зависит от структуры и размера молекулы вещества. Кроме того, вязкость оказывает влияние на связывающие способности материала.

В документе также установлены методы испытаний серного полимерного цемента, способы упаковки, маркировки и хранения.

Таблица 2.1 – Требования к качеству серного полимерного цемента (SPC)

Свойство	Значение	
	Серный полимерный цемент	Модификатор серы
Содержание серы, % масс	95,0±1,0	80±2,0
Содержание углерода, % масс	5,0±0,5	18±1,0
Содержание водорода, % масс	0,5±0,05	2,0±0,1
Плотность при 25 °С	1,90±0,02	1,71±0,02
Вязкость, сПуаз при 135 °С	25-100	35-100

Согласно [80] материал, соответствующий требованиям ASTM C1159 выпускается в США и Канаде и широко используется в производстве серобетонных смесей (например STARcrete). Причем серный полимерный цемент является продуктом взаимодействия серы с модификатором на основе олигомера CPD и DCPD по способу [12]. Судя по составу продукта в таблице 2 количество модификатора составляет ~ 5%. Процесс известен под названием Chempruf Process.

Модификатор серы – концентрат, продукт взаимодействия серы с олефиновыми углеводородами (торговая марка Escopol) по способу [22]. В процессе приготовления смеси, концентрат смешивается с элементной серой в массовом соотношении 1 к 10. Таким образом, в конечном продукте (связующем) содержание модификатора не превышает 2%. Данный продукт используется в технологии STARcrete.

В документе ASTM C287 [81] установлены требования к химически стойкой строительной смеси на основе серы и наполнителя (углерод или песок). Для оценки качества приводятся требования к прочности на растяжение, сжатие, изгиб, усадке образца и другим физико-механическим характеристикам. Методы испытаний установлены в ряде других стандартов ASTM, приведенных в качестве ссылок. В ASTM C386 [82] приводятся рекомендации по использованию данного материала. Приведенные документы ASTM регулярно обновляются, что свидетельствует об актуальности тематики и объекта стандартизации.

В качестве области использования выделены напольные покрытия промышленных предприятий, конструкционные элементы промышленных установок (емкости, дренажные каналы, постаменты, ямы), утяжелители трубопроводов, конструкционные элементы сельскохозяйственных предприятий.

С точки зрения экологии, отмечается, что серобетон является материалом, который способен подвергаться повторной переработке, что снижает необходимость в использовании ресурсов и новых материалов. Кроме того,

модифицированная сера в материале полностью замещает цемент. Процесс производства цемента сопровождается выделением большого количества CO_2 . Таким образом, использование серы вместо цемента в качестве связующего позволяет снизить нагрузку на атмосферу.

Выводы по главе

На основании проведенного обзора накопленного опыта по проблематике исследования можно заключить, что интерес мировой научной общественности к технологии использования серы в производстве строительных материалов не ослабевает, что связано со специфичностью серы, как попутного продукта переработки нефти и газа. Об этом свидетельствует постоянное обновление публикаций, касающихся задачи расширения области использования серы и поиска дополнительных направлений ее реализации. Основная часть информации представлена в виде патентной литературы.

Несмотря на большое количество исследований, и имеющихся товарных продуктов полученных с использованием связующих на основе органических полисульфидов и серы, до сих пор не существует единых научно обоснованных методов и критериев оценки их качественных характеристик. Требования к качественным показателям композиций на основе органических полисульфидов и серы не регламентированы. Свойства и структура композиций не раскрыты.

Исследователями предлагается использование в качестве модификаторов серы широкий спектр соединений различной природы: ненасыщенные, ароматические углеводороды и их производные, органо-неорганические полимеры, фосфор- и галогенсодержащие производные и т.д. При этом, преимущества какого-либо из них достоверно не установлены. Способ, позволяющий провести сравнение продуктов не описан.

Единое мнение по поводу порядка и механизма взаимодействия серы с модификатором и структуры образующихся высокомолекулярных соединений отсутствует. Это, отчасти связано с разнообразием предлагаемых модификаторов. Задача исследования полимерных соединений серы осложнена спецификой ее физико-химических свойств: ограниченная растворимость,

аномальная вязкость расплава, морфология, большое количество аллотропных модификаций, что делает неприменимыми ряд традиционных методов анализа.

Общим для всех исследователей является предположение об образовании ВМС в процессе получения модифицированной серы. Таким образом, модифицированная сера, по-видимому, представляет собой композицию, состоящую из полисульфидов (высокомолекулярные соединения серы и модификатора) и элементной серы, стабилизированной в β -моноклинной форме. При этом вопросы стабильности получаемых композиций с научной точки зрения не рассмотрены, пролонгированные исследования свойств отсутствуют. В основном приведены результаты первичных механических испытаний конечных композитных материалов на основе серы. Высокие показатели призваны привлечь внимание к технологии. Однако известно, что одной из проблем данного направления является стабильность свойств композитных материалов во времени, а также поведение материала в условиях реальной эксплуатации.

В большинстве случаев, исследования ограничены лабораторными экспериментами, отсутствует промышленная апробация предложенных методов. Возможность их промышленной реализации не рассмотрена.

Многие исследователи часто руководствуются некорректной постановкой задачи при формировании актуальности исследований, называя серу избыточным отходом переработки нефти и газа. В основном, к сожалению, это касается отечественных работ. Вероятно, это связано с недостаточностью доступной и актуальной информации о состоянии производства и использования серы в стране, а также реальных проблем отрасли. Этот недостаток призвана устранить монография [2], отражающая современное состояние и проблемы отрасли в России и в Мире.

Наиболее обсуждаемыми являются модификаторы на основе циклических диеновых углеводородов, ряд других ненасыщенных органических соединений. В основном в исследованиях предлагаются к использованию в качестве модификаторов DCPD, смесь DCPD и олигомеров CPD, битум, стирол, ENB.

При этом, рекомендуемое количество модификатора составляет, как правило, более 5 мас.% по отношению к сере. Область 0-5 мас.% практически не исследована, что странно, так как подобные модификаторы, как правило, токсичны и дорогостоящи.

Кроме того, отсутствуют сведения о том, какими характеристиками должны обладать композиции, чтобы обеспечивать требуемые свойства наполненных композиционных материалов на их основе.

В тоже время систематизированные исследования влияния природы модификатора, его количества, условий получения композиций на их пролонгированные свойства не проводились, структура композиций не описана.

ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ: ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА.

Из обзора литературных источников по проблематике исследования следует, что для разработки оптимальной технологии получения композиций органических полисульфидов и серы необходимо исследовать три стадии процесса:

- инициирование;
- сополимеризация серы с модификатором;
- стабилизация полученных высокомолекулярных соединений в составе модифицированной серы.

Для изучения основных закономерностей протекания процесса модифицированной серы, работа должна включать следующие основные этапы:

- исследование влияния различных условий на образование ВМС в процессе получения модифицированной серы;
- исследование возможности повышения эффективности процесса, путем использования различных способов инициирования;
- изучение стабильности полученных продуктов;
- выбор оптимальных условий и модификаторов для получения модифицированной серы;
- наработка экспериментальной партии модифицированной серы по результатам исследований.

Реализовать поставленные задачи можно используя методы, описанные далее.

2.1 Описание процесса получения композиций на основе органических полисульфидов и серы

Процесс взаимодействия элементной серы с модификатором проводили в термостатированном периодическом реакторе ёмкостного типа с рубашкой с перемешивающим устройством (рисунок 2.1). В качестве перемешивающего устройства использовали планетарный миксер с лопастной мешалкой. В

качестве теплоносителя использовали высокотемпературный органический теплоноситель (минеральное масло).

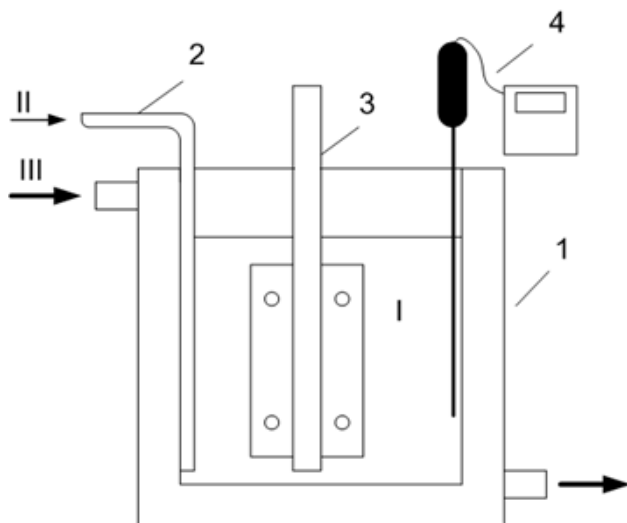


схема реактора

фото лабораторной установки

1 – реактор с рубашкой; 2 – патрубок ввода модификатора; 3 – перемешивающее устройство (планетарная схема вращения); 4 – датчик контроля температуры.

I – реакционная масса; II – ввод жидкого модификатора; III – теплоноситель (масло).

Рисунок 2.1 – Реактор для получения образцов композиций

В исследовании была использована гранулированная сера марки Р. По своим физико-химическим показателям товарная сера должна соответствовать требованиям ГОСТ 127.1-93, СТО Газпром 040-2008.

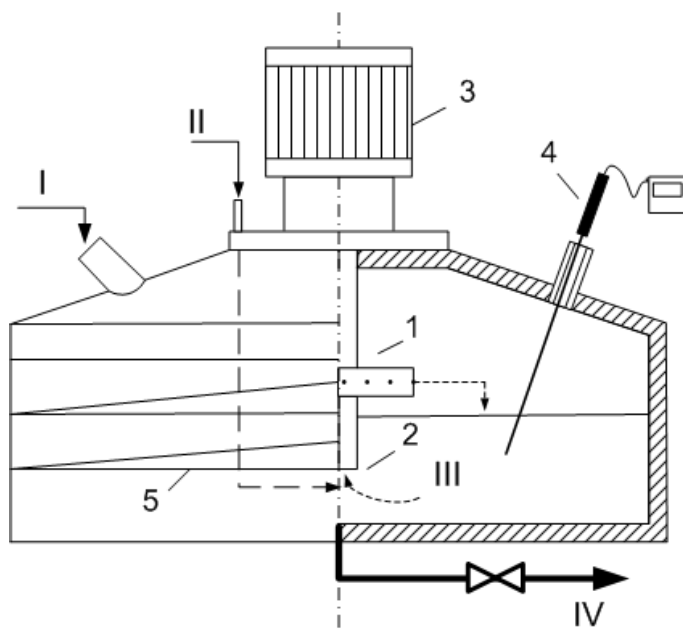
При обычных условиях сера сравнительно инертна. Модификацию проводили в жидкой фазе в расплаве серы. Температура плавления серы составляет 120 °С. В этой связи, модификатор должен быть термически стойким, не летучим, высококипящим (более 120 °С).

Получение композиций серы с органическими полисульфидами осуществляли следующим образом. В расплав серы вводили модификатор. Далее осуществляли механическое перемешивание жидкой реакционной массы в течение заданного времени с периодическим отбором проб.

Найденные на лабораторной установке (рис. 2.1) оптимальные условия модификации далее были использованы для наработки укрупненных экспериментальных партий модифицированной серы. Для этого использовали другую опытную установку - периодический реактор емкостного типа с

центробежным насосом и электрообогревом (рисунок 2.2). Подачу модификатора осуществляли на линию всасывания насоса, а перемешивание и распределение в жидкой сере проходило в зоне рабочего колеса центробежного насоса.

Минимальная загрузка серы в реактор составляет 50 кг, максимальная 100 кг. На установке были наработаны экспериментальные партии модифицированной серы массой 50-60 кг.



*I – рабочее колесо насоса, эмульгатор; 2 – линия всасывания; 3 – электродвигатель; 4 – датчик контроля температуры; 5 – электрическая обмотка емкости (электрообогрев).
I – жидкая сера; II – ввод жидкого модификатора; III – реакционная масса; IV – готовая продукция (композиции).*

Рисунок 2.2 - Схема установки получения экспериментальных партий композиций серы и органических полисульфидов

Нарботанные партии использовали для изготовления опытных образцов серобетона и сероасфальтобетона, которые подвергали испытаниям. На основании полученных результатов оценивали качество получаемых композиций и их пригодность для использования в качестве связующего для композитных материалов.

В качестве органических модификаторов серы, на основе литературных данных на первом этапе работы были выбраны циклические диеновые углеводороды - дициклопентадиен (DCPD), 5-этилиден-2-норборнен (ENB).

Применение подобных веществ обусловлено их высокой реакционной способностью, ввиду наличия активных по отношению к сере двойных связей.

2.2 Методы исследования свойств композиций на основе серы

Определение доли нерастворимой части

Известно [71, 83-85], что не все аллотропы серы растворяются в органических растворителях, таких как бензол, анилин, гептан, сероуглерод, толуол и др. Аллотроп серы S_{μ} , который представляет собой цепочечные полимерные структуры, не растворяется в выше приведенных растворителях. В модифицированной нами сере, часть серы находится в виде химических соединений с модификатором, в том числе в виде высокомолекулярных структур – сополимеров серы с модификатором. Этот сополимер аналогичен по растворимости μ -аллотропу серы и также не растворяется в вышеприведенных растворителях.

В качестве растворителя для экстракции серы использовали толуол, как наиболее приемлемый растворитель. Растворимость серы в толуоле при 20 °С составляет 1,8 % масс., при 60 °С – около 6,5 % масс. [86, 87].

Для определения содержания химически связанной в полисульфиды серы в композициях использовали методику определения массовой доли нерастворимой части. Сущность метода заключается в экстракции растворителем (толуолом) несвязанной элементной серы.

Описание методики экстракции

В качестве оборудования для анализа использовали: термостат, обеспечивающий поддержание температуры воды 60 °С, две конические колбы объемом 250 мл (для проведения двух параллельных испытаний) и специализированная ячейка для закрепления колб в термостате в полупогруженном состоянии. В колбу вносили по 100 мл толуола. Колбы погружали в воду так, чтобы уровень толуола был ниже уровня воды. Толуол нагревали до температуры 60 ± 1 °С. Температуру контролировали термометром, конец которого помещен в колбу с растворителем.

Предварительно измельченный образец модифицированной серы рассеивали на две фракции на сите с размером ячейки 0,16 мм. После нагрева растворителя в каждую колбу добавляли навески по $(1 \pm 0,1)$ г, отобранной пробы модифицированной серы и перемешивали. После растворения непрореагировавшей серы, образовавшийся нерастворимый осадок представляет собой соединения серы с модификатором.

Далее методом фильтрования остаток отделяли от раствора, просушивали. Массу исходной навески и полученного осадка определяли с погрешностью до четвертого знака. Массовую долю нерастворимой части X определяли по формуле:

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m_3}, \quad (2.1)$$

где m_1 – масса бумажного фильтра с осадком, г;

m_2 – масса бумажного фильтра, г;

m_3 – масса навески модифицированной серы, г.

За результат анализа принимали среднее арифметическое значение двух параллельных измерений.

Метод является аттестованным (приложение А) и может применяться при систематическом производственном контроле, а также в лабораторных исследованиях при разработке процесса получения композиций серы и органических полисульфидов и изучении влияния на него различных факторов (температура, продолжительность реакции, инициирование, количество реагентов, вид модифицирующих добавок и т.д.).

Экстракция с использованием аппарата Сокслета

Параллельно проводили апробацию альтернативной методики определения нерастворимой части модифицированной серы с использованием аппарата Сокслета. Аппарат Сокслета используется для проведения экстракции компонентов твердых смесей (рис. 2.3).

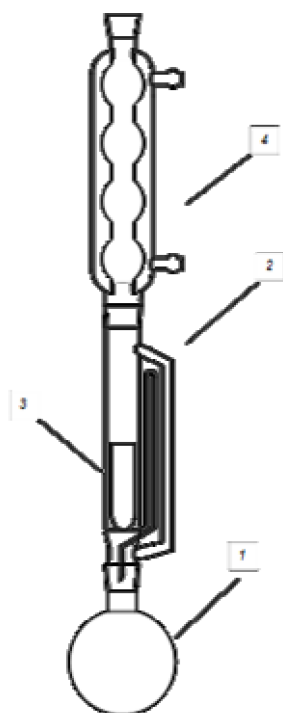
Описание установки

В колбу 1 помещали растворитель - толуол. Объем круглодонной колбы должен несколько превышать объем насадки Сокслета 2. В аналогичных методиках экстракции используется двукратное превышение объема насадки. В данном исследовании опытным путем было установлено, что количество толуола должно составлять примерно 1,5 объема насадки (300 мл, 2/3 объема колбы).

Колба помещается в колбонагреватель.

Насадку Сокслета 2 устанавливали на колбу и закрепляли на штативе.

Образец модифицированной серы в раздробленном (измельченном) виде в количестве $(1 \pm 0,1)$ г помещается в предварительно взвешенный фильтрующий элемент. Фильтрующий элемент может представлять собой стаканчик из фильтровальной бумаги, либо специализированную фильтровальную гильзу из целлюлозы. Фильтрующий элемент с образцом помещали в насадку 2. На верхний шлиф насадки устанавливали обратный холодильник, подключенный к системе подачи воды, необходимый для конденсации паров растворителя.



*1 – круглодонная колба; 2- насадка Сокслета;
3 – фильтрующая гильза с образцом; 4 – обратный холодильник*
Рисунок 2.3 – Аппарат Сокслета

Проведение анализа

Растворитель в колбе 1 доводили до равномерного кипения. Пары растворителя через патрубок насадки 2 поступают в рабочее пространство насадки, конденсируются в обратном холодильнике 4. Конденсат растворителя заполняет емкостное пространство насадки. Растворимая часть образца через фильтрующий слой переходит в раствор. В качестве материала для фильтрующего элемента использовали фильтровальную бумагу (белая лента). После заполнения насадки конденсатом до уровня перегиба сифонной трубки, толуол с растворенной в нем серой перебрасывается обратно в колбу. Цикл заполнения стакана повторяется.

Цикл заполнения емкости насадки продолжается до полного перехода всей растворимой части образца в раствор (полной экстракции). В данном исследовании было установлено, что полная экстракция всех растворимых компонентов осуществляется за 2 цикла. Общая продолжительность анализа для насадки объемом 200 мл – около 60 мин.

После завершения экстракции, фильтрующий элемент с нерастворимой частью образца извлекали из насадки и просушивали в сушильном шкафу при температуре 40⁰С до постоянной массы.

После высушивания, фильтрующий элемент с образцом взвешивали. Производили расчет доли нерастворимой части в образце (твердом растворе сополимерной серы) по формуле 2.1.

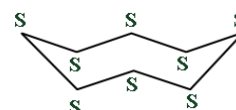
Оптическая микроскопия. Микроструктуру образцов модифицированной серы исследовали на микроскопе Levenhuk 50 L

Инфракрасная спектроскопия. Для качественной оценки протекания реакции серы с модификатором использовали анализ модифицированной серы на ИК - спектрометре Фурье ThermoFisher Nicolet. Исследование проводили для образцов жидкой серы в специализированной термостатированной ячейке, обеспечивающей поддержание образца при температуре 145-150 °С.

Физико-механические свойства модифицированной серы и образцов композитов оценивали на основании испытаний прочности на сжатие на испытательном прессе Controls 50-C36G2. Для испытаний изготавливали кубические образцы размером 70x70x70 мм.

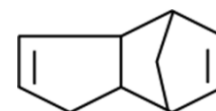
2.3 Исходные вещества

1 Сера S₈



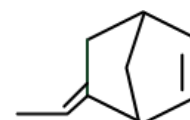
побочный продукт переработки нефти и газа. $M=256$ г/моль, $T_{плS_{\alpha}}=112,8$ °C, $T_{плS_{\beta}}=119,6$ °C, $\rho_{ж}=1,79$ г/см³, $\rho_{тв}=2,06$ г/см³. Для исследования использовалась сера техническая газовая гранулированная, марка Р, сорт 9998 СТО Газпром 040-2008, ГОСТ 127.1-93.

2 Дициклопентадиен (C₁₀H₁₂),
DCPD



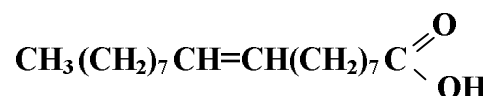
по ТУ 2416-024-05766801-2007 производства Нижнекамскнефтехим, очищенный вакуумной перегонкой. $M=132$ г/моль, $T_k=172,8$ °C (с разл.), $\rho=0,960-980$ г/см³. Является продуктом переработки пиролизной фракции C₅. Используется в промышленности в качестве сомономера в производстве синтетического каучука СКЭПТ

3 5-этилиден-2-норборнен (C₉H₁₂),
ENB



чистый, производства Асгос. $M=120$ г/моль, $T_k=146$ °C, $\rho=0,893$ г/см³. Является синтетической производной DCPD. Используется в промышленности в качестве сомономера в производстве синтетического каучука СКЭПТ.

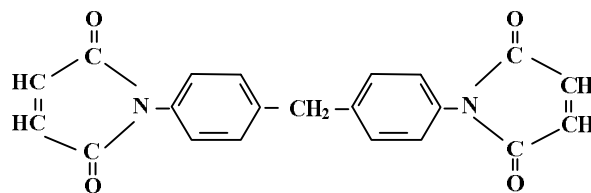
4 Кислота олеиновая техническая
(C₁₇H₃₃COOH)



маслянистая жидкость. $M=282$ г/моль, $T_k=360$ °C (с разл.), $\rho=0,895$ г/см³. Используется в промышленности в качестве пластификатора,

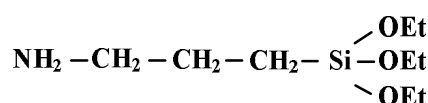
эмульгатора за счет наличия полярной и неполярной функциональных групп.

- 5 N,N'-(4,4'-дифенилметан) бисмалеинимид (C₂₁H₁₄N₂O₄)



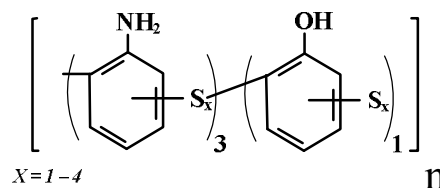
высокодисперсный порошок бледно-желтого цвета. M=358 г/моль, T_{пл}=158 °C, ρ=0,895 г/см³. Используется как термореактивное связующее при производстве композитных материалов.

- 6 γ – аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9, NH₂(CH₂)₃Si(OEt)₃)



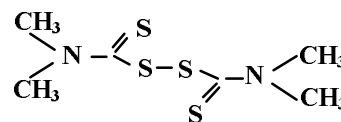
бесцветная жидкость M=221 г/моль, T_к=217 °C, ρ=0,946 г/см³, применяется в стекловолоконной и лакокрасочной промышленности. Улучшает адгезию различных полимеров и покрытий (акрилаты, алкиды, полиэферы, полиуретаны) к неорганическим субстратам (стекло, алюминий, сталь и др.). Повышают водостойкость и антикоррозионную устойчивость лакокрасочных материалов, используется в качестве сшивающей добавки при производстве полимеров.

- 7 Олиго(амино-окси)фениленсульфид 3:1



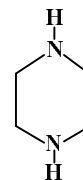
T_{разм} = 180-190 °C, твердое вещество темно-зеленого цвета - продукт поликонденсации смеси анилина и фенола с серой.

- 8 Тетраметилтиурамдисульфид (Тиурам – Д, (CH₃)₂CNS₂S₂CN(CH₃)₂),



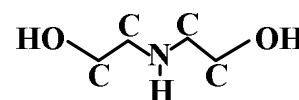
по ГОСТ 740-76 – мелкодисперсный порошок белого цвета. M=240 г/моль, T_{пл}=155 °C, ρ=1,29 г/см³. Применяется как ускоритель и стабилизатор в резиновой промышленности.

9 Пиперазин ($C_4H_{10}N_2$)



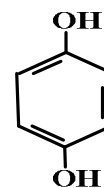
бесцветные твердые кристаллы. $M=86$ г/моль, $T_{пл}=112$ °С, $T_{к}=146$ °С, $\rho=1,1$ г/см³. Применяется как ингибитор коррозии, ускоритель полимеризации хлоропрена, сополимер для получения высокоплавких полиамидов, а также в качестве активатора в процессах очитки природного газа от кислых компонентов.

10 Диэтаноламин ($C_4H_{11}O_2$)



жидкость. $M=105$ г/моль, $T_{к}=280$ °С, $\rho=1,1$ г/мл. Применяется в качестве абсорбента кислых компонентов природного газа.

11 Гидрохинон ($C_6H_4(OH)_2$)



мелкодисперсный порошок. $M=110$ г/моль, $T_{пл}=172$ °С, $\rho=1,3$ г/см³. Используется в качестве ингибитора реакции свободно-радикальной полимеризации, антиоксидант

12 Углерод технический (С, П 234 по ГОСТ 7885) применяется в качестве усиливающего наполнителя в производстве резин и пластических масс. Находит применение в качестве чёрного пигмента; замедлителя «старения» пластмасс; компонента, придающего пластмассам специальные свойства: (способность поглощать ультрафиолетовое излучение).

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [71, 83-85], что полимерная форма серы нерастворима в толуоле, а содержание нерастворимой части в композиции характеризует полноту реакции образования высокомолекулярных соединений серы. Поэтому за протеканием процесса взаимодействия серы с модификатором следили по массовой доле нерастворимой части после экстракции толуолом непрореагировавшей элементной серы из образцов композиций.

Поскольку содержание нерастворимой части ранее практически не использовали в качестве критерия оценки полноты протекания процесса модификации серы и показателя качества получаемых композиций, то целесообразно исследовать зависимость выхода полимерных соединений от условий процесса для чистой серы и процесса взаимодействия серы с известными модификаторами. Это необходимо для возможности проведения дальнейших сравнительных исследований

Так как состав примесей в исходной сере зависит от способа её получения, то целесообразно исследовать её спектральные характеристики.

Качественный состав серы исследовали с помощью ИК-спектроскопии. ИК-спектр расплавленного образца исходной гранулированной серы представлен на рис. 3.1



Рисунок 3.1 – ИК-спектр образца исходной серы

Поглощение в области $3000-2800\text{ см}^{-1}$ характерно для алкильных -СН-связей, что свидетельствует о наличии в сере следовых количеств насыщенных углеводородов, неизбежно остающихся в процессе переработки углеводородного сырья и последующего получения серы. Для чистой серы характерно существенное поглощение в области $1800-400\text{ см}^{-1}$, что затрудняет более подробный анализ её соединений с повышенной сульфидностью и смесей серы с другими веществами с помощью ИК-спектроскопии.

В связи с наличием в сере органических примесей было изучено поведение серы в процессе, аналогичном получению модифицированной серы, исключая добавление модификатора. С этой целью расплав серы выдержали при 140°C в течение 15 мин, после чего серу оставили остывать до комнатной температуры. На поверхности образца наблюдали образование дисперсных включений чёрного цвета — карсул. Образование карсулов в расплаве газовой серы описано в литературе [88]. Эти частицы представляют собой продукт взаимодействия серы с примесными углеводородами (рис. 3.2).

Для оценки устойчивости полученного образца немодифицированной серы было исследовано наличие в образце нерастворимой полимерной фракции через 18 и 36 ч после плавления. Результаты представлены рис. 3.2.

Через 18 ч после окончания опыта визуально можно было наблюдать наличие в образце двух форм серы — ромбической и моноклинной, светлые и тёмные участки соответственно. Через 36 ч большая часть серы трансформировалась в устойчивую при обычных условиях ромбическую кристаллическую α -форму. При этом доля нерастворимой полимерной фракции в образце снижается с 3,9% сразу после остывания, до 3,1 и 1,5% через 18 и 36 ч соответственно после остывания из-за деполимеризации.



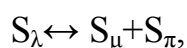
*через 18 часов после плавления
доля полисульфидов 3,1 %*

*через 36 часов
доля полисульфидов 1,5 %*

Рисунок 3.2 – Образец исходной серы после плавления и кристаллизации

Наличие нерастворимого остатка, который наблюдали в результате экстракции элементной серы из образцов, представленных на рис. 3.2, позволяет предположить, что при температуре 140 °С в массе расплава происходит частичное образование полимерной серы. Однако такие полисульфиды без стабилизатора неустойчивы и в течение двух суток происходит их деполимеризация, о чём свидетельствует наблюдаемое (рис. 3.2) снижение доли нерастворимой части. Следовательно, имеющиеся в данном образце в качестве примесей органические соединения не могут стабилизировать полимерную фракцию серы от деполимеризации.

Полученные экспериментальные результаты подтверждают литературные данные [71], согласно которым в расплаве серы наблюдается равновесие:



где S_{λ} — аморфная жидкая модификация серы, растворимая в сероуглероде и толуоле, состоящая из неплоских восьмичленных циклов; S_{μ} — полимерная модификация серы, аморфная, тёмно-красная, нерастворимая в сероуглероде и толуоле, состоит из нерегулярно расположенных зигзагообразных цепей; S_{π} — аллотропная модификация, присутствующая в малых количествах в жидкой сере. Ограничено растворима в сероуглероде, состоит из цепных восьмичленных молекул или из молекул циклогексасеры.

Пользуясь описанной методикой экстракции, было получено 3,9 мас.% нерастворимой части в образце после плавления при 140°С и остывания до комнатной температуры, что хорошо согласуется с

литературными данными и подтверждает достоверность метода анализа (в [71] содержание S_{μ} 4,1 мас.%).

Необходимо отметить, что по результатам такого анализа, было выявлено, что в исходной гранулированной сере полимерная фракция отсутствует и она полностью растворима в толуоле.

Таким образом, моноклинную β -форму и полисульфиды в модифицированной сере необходимо стабилизировать, чему способствует использование добавок-модификаторов – преимущественно непредельных соединений с реакционно-способными двойными связями.

С целью выявления закономерностей процесса модификации серы и определения его оптимальных условий, а также исходя из обзора литературных данных, на первом этапе исследования в качестве модификаторов были выбраны два циклических диеновых углеводорода – DCPD и ENB. Циклодиены DCPD и ENB – известные модификаторы серы, применяемые в ряде технологий за рубежом и в России. Однако информация о составе исходных композиций для получения модифицированной серы, параметрах проведения процесса модификации носит противоречивый характер и изложена в основном в патентной литературе. При этом сравнительная оценка эффективности стабилизаторов полимерных форм серы в литературе не описана. Дополнительной целью была оценка относительной реакционной способности и эффективности этих двух модификаторов в отношении образования ВМС серы.

В серии экспериментов с DCPD и ENB было изучено влияние на выход высокомолекулярных соединений в модифицированной сере продолжительности смешения, количества модификатора и способа его введения в реакционную массу, а также влияние температуры на процесс модификации. Процесс модификации серы осуществляли на лабораторной установке (рисунок 2.1).

Исследования проводили для модификаторов в количестве 0-5 мас.%, так как данный диапазон является не исследованным и практически неопианным в

литературе. Кроме того, применение модификаторов в малых количествах целесообразно по экономическим и экологическим соображениям.

3.1 Исследование получения композиций серы и сополимеров серы с циклическими диеновыми углеводородами

Исследование продолжительности смешения

Смешение необходимо для распределения модификатора по объему реакционной массы. Ввод жидкого модификатора осуществляли в слой жидкой серы при перемешивании в течение 1 минуты. Процесс модификации проводили при температуре 140 °С в течение часа, отбор проб производили каждые 15 минут. Все последующие серии, для возможности сравнения результатов также проводились при 140 °С. Полученные результаты относительно доли нерастворимой части приведены на рис. 3.3.

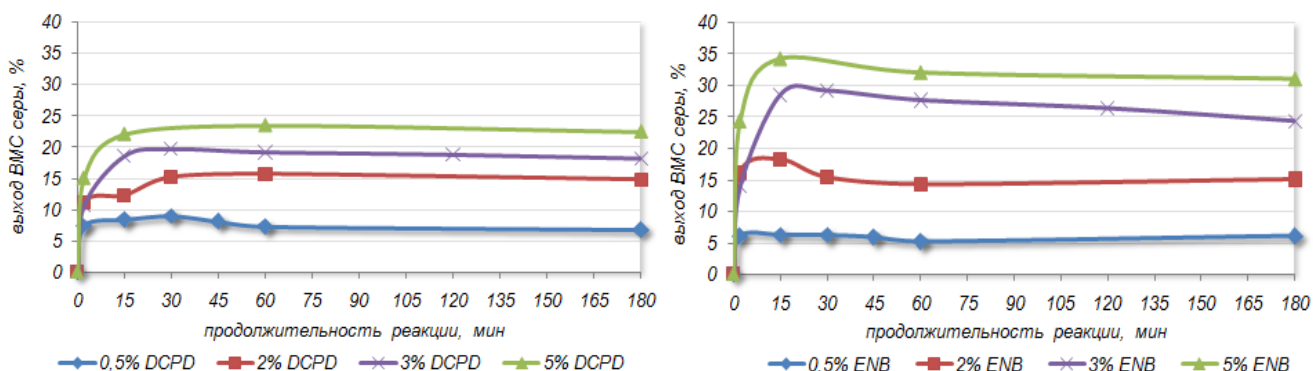


Рисунок 3.3 – Зависимость выхода высокомолекулярных соединений серы от продолжительности реакции при 140 °С

Согласно рис. 3.3 образование нерастворимых ВМС достигает максимальных значений уже в первые 15÷30 мин. процесса и при дальнейшем увеличении продолжительности процесса меняется незначительно.

Характер представленных кривых зависимости содержания ВМС в реакционной массе от продолжительности реакции позволяет предположить, что некоторое снижение массового содержания ВМС в смеси обусловлено, по-видимому, деструктивными процессами, ввиду обратимости реакции полимеризации.

Известно, что полисульфиды являются нестабильными соединениями. Например, в процессе дегазации жидкой серы, растворенные гидрополисульфиды разрушаются при осуществлении интенсивного массообмена, способствующего увеличению поверхности контакта с воздушной средой [85,86,89,90]. Известно [91] о подверженности полимеров деструктивным процессам под влиянием механических воздействий, чему способствует неустойчивость полисульфидных связей.

Также в литературе [89] имеются сведения, что количество гидрополисульфидов в жидкой сере увеличивается с ростом температуры. Можно предположить, что подобные равновесные процессы образования/разрушения ВМС серы имеют место в процессе получения модифицированной серы.

Исходя из полученных результатов, можно предположить, что повышению выхода ВМС серы могут способствовать повышение количества модификатора, рост температуры, снижение интенсивности массообмена с воздушной фазой для уменьшения уноса модификатора, снижение интенсивности механического воздействия.

Исследование влияния количества модификатора

С целью исследования зависимости выхода высокомолекулярных соединений серы от количества модификатора, DCPD и ENB вводили в количестве 0,2, 0,5, 1, 2, 5 мас.% по отношению к количеству серы соответственно, путем прямой подачи жидкого реагента в поверхностный слой реакционной массы при перемешивании. При подаче модификатора наблюдали выделение некоторого количества паров. Результаты процесса представлены на рис. 3.4.

Количественные зависимости выхода ВМС от количества модификатора, приведенные на рис. 3.4 имеют примерно одинаковый характер. Наблюдается ожидаемый рост содержания ВМС серы и, следовательно, степени конверсии элементной серы при увеличении количества модификатора.

По характеру полученной зависимости можно сделать предположение, что выход ВМС серы при количестве модификатора до 3 мас.% примерно пропорционален количеству исходного реагента.

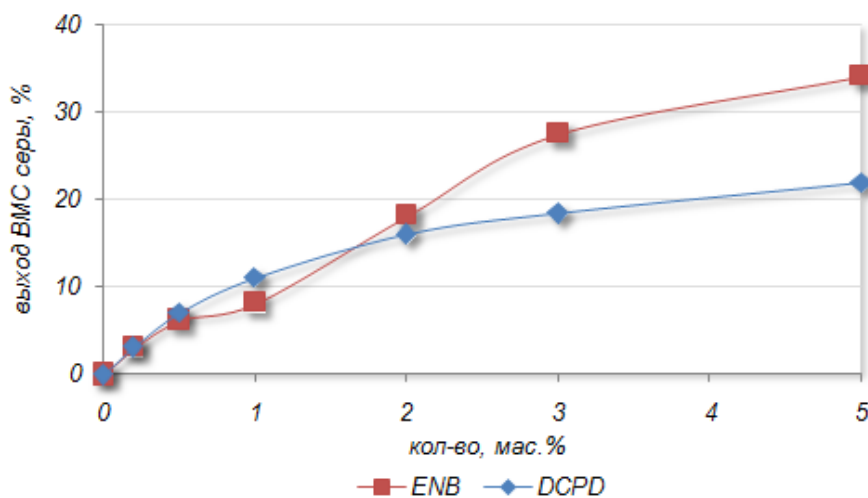


Рисунок 3.4 – Зависимость выхода высокомолекулярных соединений серы от количества модификатора при 140 °С

Влияние продолжительности реакции и количества модификатора, но на примере оценки прочности на сжатие образцов модифицированной серы, было изучено исследователями из Китая и описано в работе [92]. Работу проводили для изучения возможности повышения прочности и абразивной стойкости частиц удобрений на основе мочевины. В исследовании предложено заменить известное покрытие гранулы из элементной серы на покрытие из серы модифицированной DCPD. В контексте данного исследования ключевую роль играет прочность получаемого материала. Результаты исследований фактически подтверждают полученные в настоящем исследовании данные. Таким образом, можно предположить, что механическая прочность (на сжатие) образцов композиций зависит от количества модификатора, и, как показано на рис. 3.4, от доли высокомолекулярных соединений серы в композициях. Данное предположение будет проверено далее.

Предел прочности на сжатие образцов модифицированной серы для оценки результатов процесса ее получения использовали также и в работе [93].

Результаты исследований [92, 93] подтверждают независимость выхода ВМС в материале от продолжительности реакции. Авторы работы [92]

наблюдали колебания прочности образцов в зависимости от продолжительности реакции, что, по-видимому, связано с колебаниями содержания полисульфидов. Таким образом, на основании сопоставления собственных результатов и данных [92], можно сделать вывод о взаимосвязи физико-механических характеристик композиции и содержания в ней полимерной части.

Доля нерастворимой части в модифицированной сере может выступать, как показательная характеристика модифицированной серы, как связующего, предназначенного для использования в строительстве.

Наблюдаемое в процессе модификации, выделение паров связано с уносом некоторого количества модификатора из реакционной массы, что, вероятно может сказываться на выходе интересующих нас ВМС. В этой связи целесообразно изучить возможность снижения уноса модификатора за счет изменения способа введения его в реакционную массу и его влияние на результаты процесса.

Исследование влияния способа введения модификатора

Важным фактором, обуславливающим эффективность протекания реакции в объеме, является распределение реагентов, увеличение площади контакта. В этой связи интенсификация массообмена должна способствовать увеличению выхода продукта. С другой стороны, так же увеличивается контакт фаз (с воздушной средой) и интенсивность механического воздействия, что может привести к разрушению полисульфидных связей и уносу модификатора из зоны реакции. Решению данной проблемы могут способствовать:

- порядок ввода реагента в реакционную массу;
- снижение интенсивности массообмена;
- увеличение продолжительности смешения.

В данном исследовании изучено влияние различных способов введения и распределения реагента:

- прямая подача модификатора в полном объеме в расплав серы;

- распределение модификатора в объеме твердой (гранулированной серы) с последующим совместным нагревом и плавлением;

- распределенная во времени парциальная подача реагента в слой реакционной массы.

Полученные результаты представлены на рисунке 3.5.

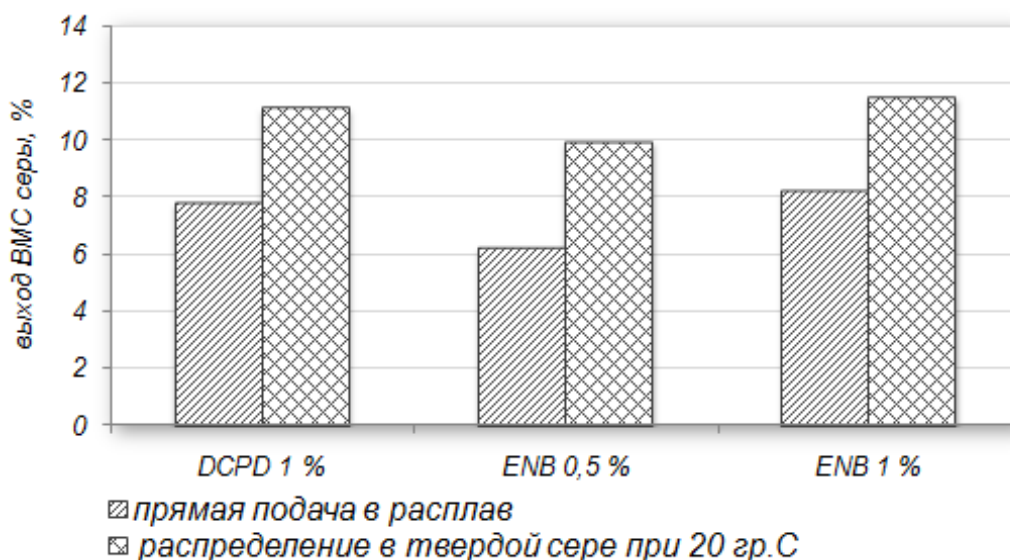


Рисунок 3.5 – Зависимость выхода высокомолекулярных соединений серы от способа внесения модификатора

Из рис. 3.5 следует, что предварительное смешение модификатора с твердой серой (в данном исследовании гранулированная марки Р) более эффективно, чем его введение в расплав при 140 °С.

Содержание нерастворимых ВМС серы в конечном продукте увеличивается на 30÷40 мас.%, что обусловлено, вероятно, снижением уноса реагента из зоны реакции вследствие испарения и хорошим предварительным распределением модификатора в твердой сере.

Существенных различий в выходе ВМС серы между распределенной по времени подачей и прямым единовременным вводом в слой реакционной массы не наблюдали, однако, при прямой подаче было отмечено существенное испарение модификатора.

Сравнение эффективности дициклопентадиена и 5-этилиден-2-норборнена

Как было сказано ранее, по литературным данным [12,34,94] были выбраны два циклических диеновых углеводорода – DCPD и ENB, с целью оценки и сравнения их реакционной способности и эффективности.

Сравнение проводили для образцов, полученных при одинаковых условиях с использованием одинакового массового количества модификаторов.

При введении модификатора в количестве до 1÷2 мас.% при 140°C лучшие результаты по содержанию ВМС серы в реакционной массе (до 11 мас.%) наблюдали для DCPD, что показано на рис. 3.4. В целом, действие модификаторов сопоставимо, различия в содержании ВМС в полученных композициях составляли не более 1÷2 мас.%

При введении модификаторов в количестве 2 мас.% и более, при одинаковых условиях процесса (рис. 3.4), использование ENB позволяет получить композиции с большим содержанием полимерной фракции (рис. 3.6). Кроме того, ENB более стабильный и менее токсичный реагент, чем DCPD. Однако ENB имеет более высокую стоимость, так как является продуктом переработки DCPD.

Одной из задач исследования является изучение возможности повышения выхода полимерных соединений путем ускорения (инициации) реакции химическими и физическими методами. С целью решения этой задачи для проведения сравнительных исследований в качестве модификатора серы был выбран ENB, как более стабильный и показавший лучшие результаты.

Также был поставлен другой немаловажный вопрос, могут ли другие модификаторы быть не менее эффективны чем DCPD и ENB в отношении образования высокомолекулярных соединений - органических полисульфидов в процессе модификации серы? С целью решения данной задачи было проведена серия экспериментов по взаимодействию элементной серы с рядом выбранных модификаторов.

3.2 Исследование взаимодействия серы с соединениями с реакционно-способными двойными связями

Важной задачей при разработке процесса получения композиций является расширение круга доступных модификаторов серы. Согласно литературным данным, в качестве модификаторов серы, с целью образования ВМС, следует использовать вещества, содержащие реакционно-способные двойные связи. Так как в данном исследовании процесс осуществляли с использованием жидкой серы, то модификатор должен отвечать ряду требований: термическая стойкость, высокая температура кипения (более 120 °С), низкая летучесть.

Для возможности сравнительной оценки эффективности, модификаторы добавляли в количестве 1-2 мас.% и анализировали долю образовавшихся в процессе полимерных соединений.

Исследование взаимодействия серы с олеиновой кислотой

Известно, что высшие непредельные кислоты используют в качестве пластификаторов и мономеров в производстве пластмасс. Так, например, реакцию серы с олеиновой кислотой ранее проводили в исследовании [95], с целью использования продукта в производстве сероасфальтобетонных смесей. Однако представленных данных не достаточно для оценки пригодности кислоты в качестве модификатора и перспективности получаемой композиции в качестве связующего. В работе [96] в качестве дополнительного модификатора к DCPD использовалась стеариновая кислота с оксидом цинка и катализатором N-циклогексил бензотиазол-2-сульфенамид (отвердители). Авторы предполагают взаимодействие серы с алильным водородом в цепи каучука, с образованием пространственно-сшитых полимеров.

Было принято решение провести модификацию серы олеиновой кислотой в количестве 1 и 2 мас.% при температуре 140 °С с последовательным отбором проб через определенные промежутки времени. Выбор условий и количества модификатора обусловлен необходимостью количественного сравнения выхода полимерных соединений с известными эффективными модификаторами DCPD и ENB. Результаты процесса представлены на рис. 3.6.

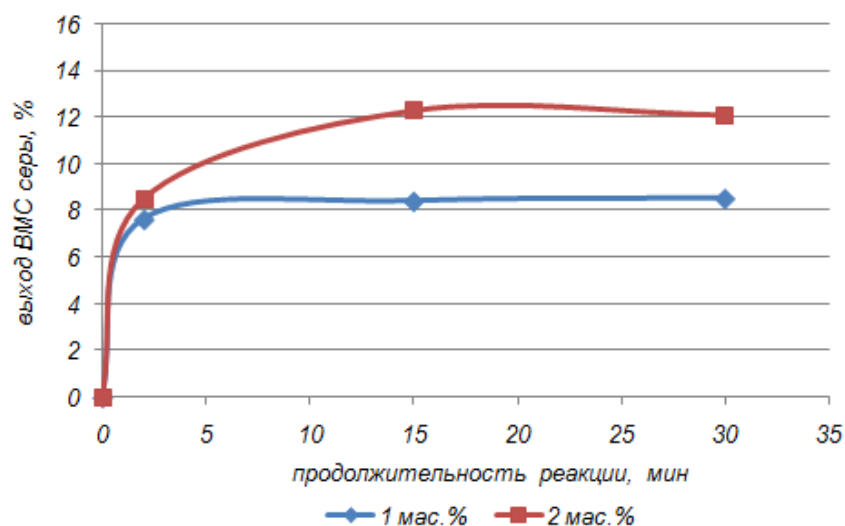


Рисунок 3.6 – Зависимость выхода высокомолекулярных соединений серы от продолжительности смешения и количества олеиновой кислоты при 140 °С

Отмечена плохая распределяемость кислоты в расплаве, так как на поверхности жидкой серы наблюдали наличие маслянистых пятен, по-видимому, остатков непрореагировавшего модификатора. После остывания и твердения образец так же был смочен вязкой жидкостью. Содержание ВМС в модифицированной сере составляло 8-12 мас.%, что говорит в пользу протекания реакции серы с непредельной кислотой. Сера может вступать в реакцию как с $-CH=CH-$, так и с $C=O$ связью, что также делает возможным образование пространственно-сшитых полимеров.

Также было обнаружено, что при повышении температуры процесса до 170 °С (эксперимент с 2 мас.% олеиновой кислоты), весь модификатор переходит в реакцию с образованием однородной композиции темно-оранжевого цвета (доля полимерных соединений серы 14 мас.%).

Судя по доле нерастворимой части (рис. 3.6), которая характеризует выход полимерных соединений в процессе модификации, олеиновая кислота проявляет схожую с циклическими диенами реакционную способность.

Исследование взаимодействия серы с N,N-(4,4'-дифенилметан)-бисмалеинимидом

В промышленности в качестве источника реакционно-способных двойных связей для получения композиций (полиэфирных смол), которые применяют

как связующее для композитных материалов, используется малеиновый ангидрид.

Мы сочли перспективным в качестве модификатора серы, не использовавшийся ранее N,N-(4,4'-дифенилметан)-бисмалеинимид (далее – БМ), который содержит две двойные реакционно-способные связи малеинового фрагмента. БМ отвечает требованиям, предъявляемым к модификаторам серы, так как является термостабильным и нетоксичным. Бисмалеинимид представляет собой мелкодисперсный порошок с температурой плавления 157-158 °С. Согласно [97], БМ может быть использован как терморезактивное тепло- и химически стойкое связующее или покрытие.

Проведена серия экспериментов по использованию БМ в качестве модификатора серы при различных условиях. Для сравнения результатов с другими модификаторами первоначально процесс проводили при температуре 140 °С. Порошок БМ вводили в расплав серы при перемешивании. В другом варианте порошок распределили в твердой сере, после чего провели совместный нагрев и плавление серы, с последующим перемешиванием и отбором проб в различные промежутки времени. Результаты процесса представлены

на рисунке 3.7.

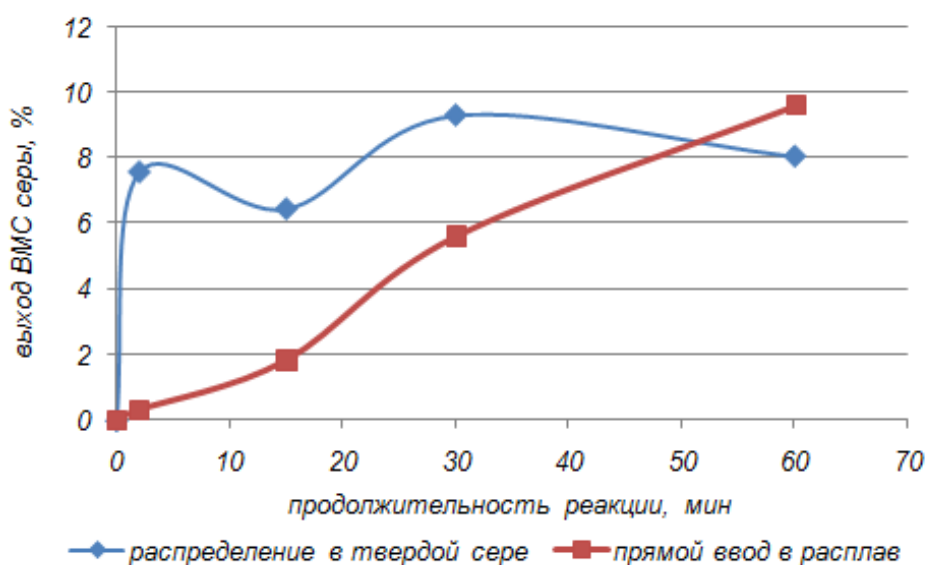


Рисунок 3.7 – Зависимость выхода высокомолекулярных соединений серы с 0,5 мас % БМ от продолжительности реакции при 140°C

Как показано на рис. 3.7, содержание ВМС в образцах модифицированной 0,5 мас.% БМ серы, после 30 минут ведения процесса, составляет 6-9,5 мас.%. Для процесса с распределенным БМ (кривая синего цвета, рис. 3.7) наличие ВМС наблюдается уже на начальных стадиях процесса. При этом в случае прямого ввода, доля ВМС со временем увеличивалась (рис. 3.7, прямой ввод модификатора), что связано с постепенным распределением стабильного и твердого высокодисперсного модификатора по объему реакционной массы.

В виду высокой температуры плавления модификатора (157 °С), при 140°С его реакционная способность может быть снижена, и определяется распределением в объеме реакционной массы. В этой связи процесс также было решено провести при увеличении температуры и количества модификатора. Результаты экспериментов представлены на рис. 3.8.

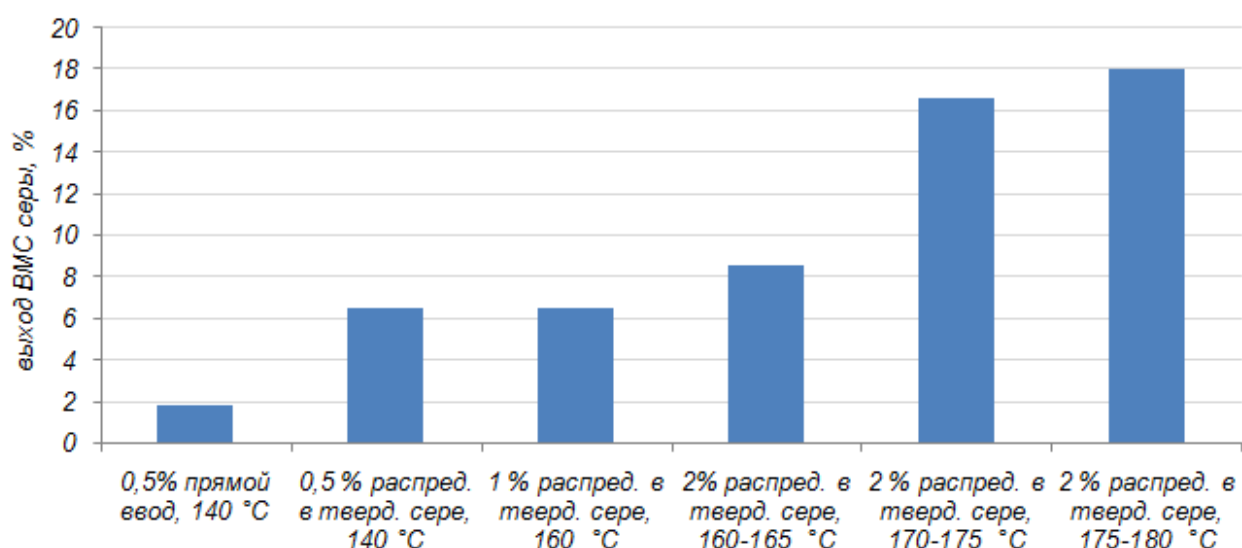


Рисунок 3.8 – Влияние различных условий на выход ВМС серы с БМ

Как видно из диаграммы (рис. 3.8) способ ввода модификатора процесса оказывает заметное влияние на образование ВМС. Для 1 мас.% БМ, максимальный наблюдаемый выход ВМС составил 6,5 мас.% при 160°С, что ниже показателей для DCPD и ENB. При увеличении количества модификатора до 2 мас.% выход ВМС увеличился до 8,5 мас.% при тех же условиях. Однако увеличение температуры процесса до 170-180 °С, позволило получить композиции с содержанием ВМС 16-18 мас.% (рис.3.8), что по эффективности сравнимо с ENB. При этом реакционная масса сохраняла подвижность,

модификатор полностью распределился. Таким образом, найдено, что эффективное взаимодействие элементной серы с БМ протекает при температурах не ниже 170 °С. Модификатор БМ обладает рядом преимуществ – он менее токсичен, стабилен при обычных условиях. Кроме того, для серы, модифицированной БМ, наблюдали другое важное положительное свойство – высокую стабильность образовавшихся ВМС, что будет показано далее.

Таким образом, олеиновая кислота и БМ являются эффективными модификаторами серы. Их использование способствует образованию полимерных соединений в количествах, сопоставимых с результатами применения DCPD и ENB. То есть при использовании модификаторов в количестве 1-2 мас.% получены композиции с содержанием полимерной фракции 8-16 мас.%.

Исследование взаимодействия серы со смесями модификаторов

Из обзора литературы, известно об использовании смесей модификаторов, которые позволяют получать композиции с заданными свойствами. Использование смесей модификаторов позволяет комбинировать положительные свойства различных продуктов, образующихся в реакционной массе.

В качестве комплексного модификатора мы использовали смесь ENB:DCPD=2:1 в количестве 1 мас.%. Результаты представлены на рис. 3.9. Процесс сополимеризации обратим, что отражается в некотором снижении содержания ВМС в пробе в разные моменты времени. Среднее содержание высокомолекулярных соединений серы в композиции составляет 8-9 мас.%, что соответствует значениям, полученным для чистых модификаторов ENB и DCPD в количестве 1 мас.%, которые были при исследовании влияния условий на процесс модификации (п. 3.1).

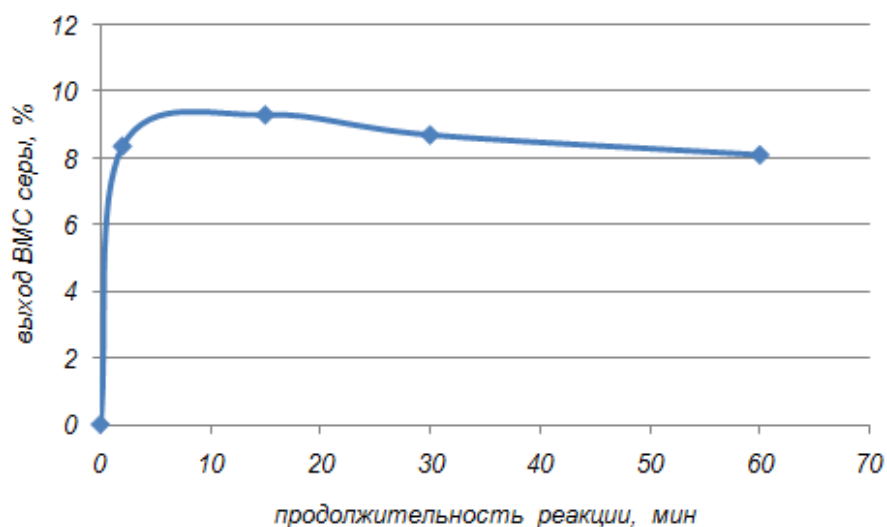


Рисунок 3.9 – Зависимость выхода ВМС серы с комплексным модификатором DCPD+ENB от продолжительности смешения при 140 °С

Результаты исследований, описанных ранее, показали возможность использования олеиновой кислоты и БМ в качестве модификаторов серы, т.к. это приводит к образованию полимерных соединений. Олеиновая кислота используется в промышленности как пластификатор. В этой связи, модифицированную серу, полученную в предыдущем исследовании, использовали в качестве исходного продукта и дополнительно обработали олеиновой кислотой. Олеиновую кислоту в количестве 0,5 мас.% дискретно вводили в расплав модифицированной серы при перемешивании. В ходе процесса было отмечено отсутствие непрореагировавшей кислоты на поверхности реакционной массы и на образце после твердения. Вероятно, этому способствовало наличие в исходном материале органических производных серы и способность кислоты выступать в качестве поверхностно-активного вещества. В результате кислота полностью перешла в реакционную массу. Результат изменений характеристик композиции в отношении доли ВМС представлен на диаграмме 3.10.

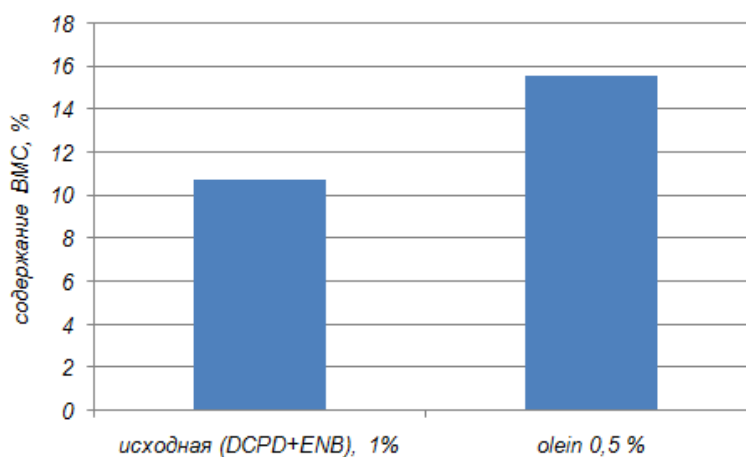


Рисунок 3.10 – Содержание ВМС серы с комплексным модификатором DCPD+ENB с добавлением олеиновой кислоты

На диаграмме заметно увеличение содержания полимерных соединений (доли нерастворимой в толуоле части). Рост содержания ВМС после плавления можно связать с продолжением сополимеризации в отсутствие перемешивания, вследствие чего не происходит разрыва слабых полисульфидных связей в результате механического воздействия.

Ввод олеиновой кислоты в количестве 0,5 мас.% способствовал увеличению доли ВМС до 15 мас.%.

Далее олеиновую кислоту в количестве 0,5 мас.% использовали в комплексе с чистым ENB в количестве 1 мас.%. Модификаторы вводили последовательно. Результаты отражены на рис. 3.11.

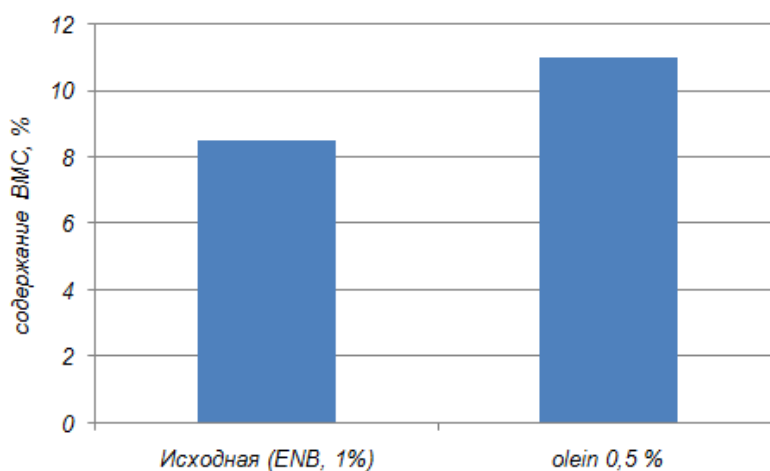


Рисунок 3.11 – Содержание ВМС серы с модификатором ENB с последующим добавлением олеиновой кислоты

Как видно из рис. 3.11 использование олеиновой кислоты способствует росту содержания ВМС до 11 мас.%. По-видимому, сера вступает в реакцию с двойной связью олеиновой кислоты с образованием полисульфидов, что отражается в увеличении доли нерастворимой части в образцах модифицированной серы.

Далее было исследовано поведение модификатора БМ в комплексе с ENB в отношении выхода полимерных соединений. Данное решение основывалось на положительных результатах модификации чистым БМ. Характеристика композиций серы с использованием бисмалеинимида и ENB, в сравнении с композициями на основе индивидуальных модификаторов, представлена на рис. 3.12. Процесс осуществляли путем последовательного введения модификаторов.

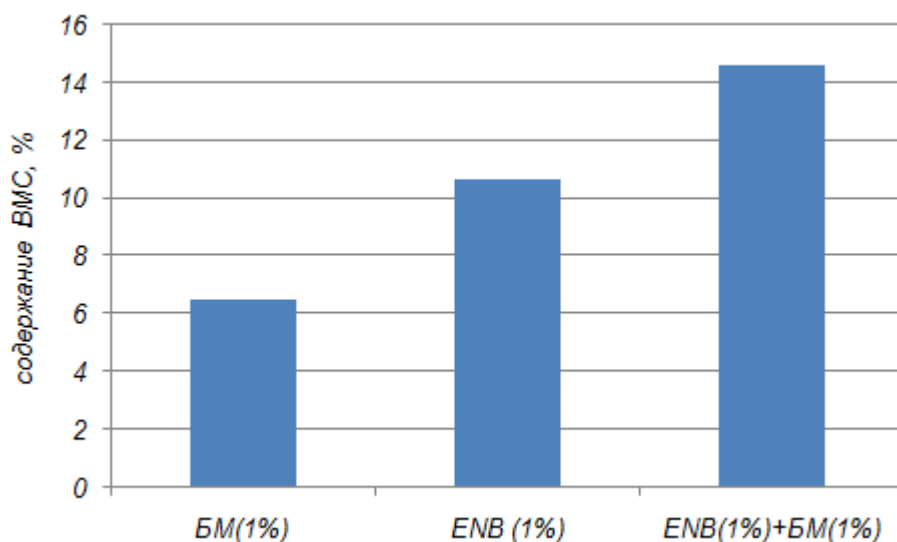


Рисунок 3.12 – Содержание ВМС серы с модификатором БМ с последующим добавлением ENB

Из диаграммы, представленной на рис. 3.12 видно, что и БМ и ENB в чистом виде вступают в реакцию с серой, с образованием полимерных соединений, что отражается в образовании нерастворимой в толуоле фракции. При комплексном воздействии модификаторов БМ и ENB, содержание ВМС в модифицированной сере составило 14,6 мас.%, что сопоставимо с суммой доли ВМС, характерной для чистых модификаторов.

В результате исследования наблюдали аддитивность свойств модификаторов в отношении выхода полисульфидов, что может быть использовано при дальнейшем изучении комплексных модификаторов, направленном на получение композитов (серобетона) с заданными характеристиками.

Таким образом, полученные с использованием комплексных модификаторов, композиции представляют интерес, как связующее для композитных материалов и требуют дальнейшего изучения в отношении их влияния на свойства композитных материалов.

В проведенных экспериментах была изучена реакционная способность некоторых модификаторов в отношении образования полимерных соединений с серой, нерастворимых в толуоле. Установлены зависимости между количеством модификатора, продолжительностью реакции и выходом полимерных соединений для температурного диапазона 140-150 °С и диапазона количества модификатора 0-5 мас. %.

Для продолжения исследования представляло интерес выявить способы ускорения реакции серы с модификатором и увеличения выхода полимерных соединений без изменения количества модификатора.

3.3 Исследование способов инициирования процесса взаимодействия серы с ненасыщенными углеводородами

В описании теоретических основ процесса модификации в п. 2.1 отмечено, что процесс может протекать по свободно-радикальному или нуклеофильному механизму. В этой связи была проведена серия экспериментов по изучению способов ускорения процесса модификации и увеличения выхода ВМС серы.

Ускорению свободно-радикальных процессов [98,99] способствуют повышение температуры, излучение, иницирующие агенты. Было проведено изучение влияния температуры, УФ излучения и азобисизобутиронитрила как иницирующего агента на содержание ВМС в модифицированной сере. В качестве модификатора выбран ЕНВ, как наиболее стабильный и реакционно-

способный, а также для возможности сравнения результатов процесса, проведенного в различных условиях, но с использованием единого модификатора.

С целью исследования влияния температуры на выход полимерных соединений, серу модифицировали 1 мас. % ENB при различной температуре в диапазоне 120-180 °С. Результаты процесса представлены на рис. 3.13.

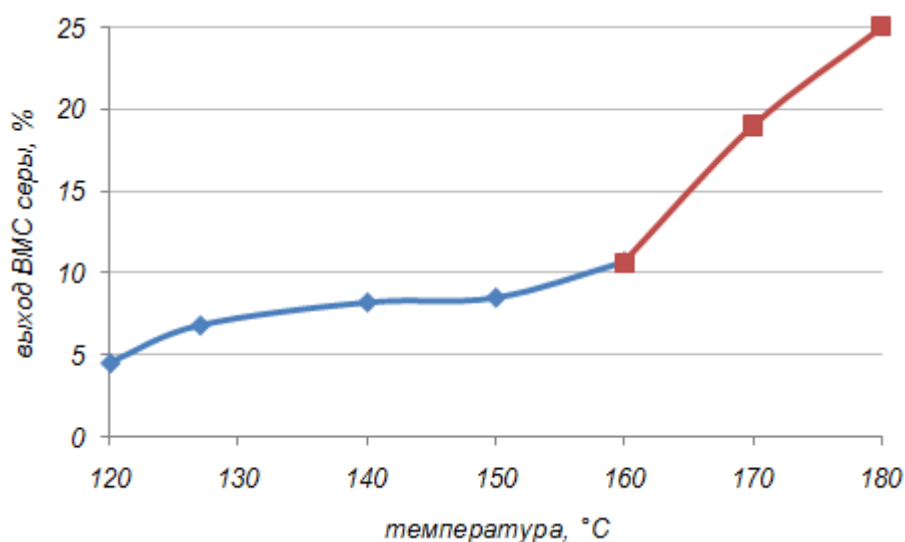


Рисунок 3.13 – Влияние температуры на выход ВМС серы с 1 мас.% ENB

Согласно графику 3.13, увеличение температуры способствует увеличению доли ВМС в модифицированной сере, что вероятнее всего связано с увеличением скорости образования радикалов серы и последующим взаимодействием с модификатором. Интенсивное увеличение выхода полимерных соединений наблюдали в диапазоне 150÷180°С. При температурах выше 160°С было отмечено увеличение вязкости реакционной массы. Известно [85,86], что при температуре выше 160°С в расплавленной элементной сере произвольно образуются бирадикалы $\cdot S_8 \cdot$, что приводит к образованию полимерных цепей серы по механизму радикально-цепной полимеризации, что отражается в аномальном росте вязкости. Однако в данном исследовании в диапазоне температур 160-180°С реакционная масса сохраняла некоторую подвижность. При этом выход полимерных соединений удалось увеличить до 25 мас.% при количестве модификатора 1 мас.%. По-видимому, процесс сополимеризации протекает через стадию образования радикалов серы.

Повышение температуры способствует увеличению скорости образования бирадикалов $\bullet S_8\bullet$. Это ведет к увеличению содержания полимерных соединений в композиции, однако возрастающая вязкость продукта усложняет технологию получения модифицированной серы в части транспортирования реакционной массы по технологическим линиям и отбора продукта.

По результатам эксперимента с повышением температуры было предположено, что образованию радикалов в более мягких условиях может способствовать УФ-излучение или добавление инициатора. Для проверки предположения была проведена модификация серы ENB (1 мас.%, 2 мас.%) при воздействии на реакционную массу прямого УФ-излучения (230÷290 Нм) мощностью 25 Вт. Также представляло интерес использование химических агентов. Большинство химических инициаторов радикальных процессов, как правило, являются неустойчивыми пероксидными соединениями, что ограничивает их применимость при высоких температурах. Однако известен промышленный инициатор и порофор, который обладает достаточно высокой стабильностью – азобисизобутиронитрил (АИБН). Дополнительно проводили модификацию серы 1 мас.% и 2 мас.% ENB при содействии АИБН в количестве 0,1 мас.% от массы серы. АИБН вводили в жидкий ENB, после чего полученный раствор вводили в расплав серы. Результаты экспериментов при продолжительности процесса 15 и 60 мин. представлены на рис. 3.14.

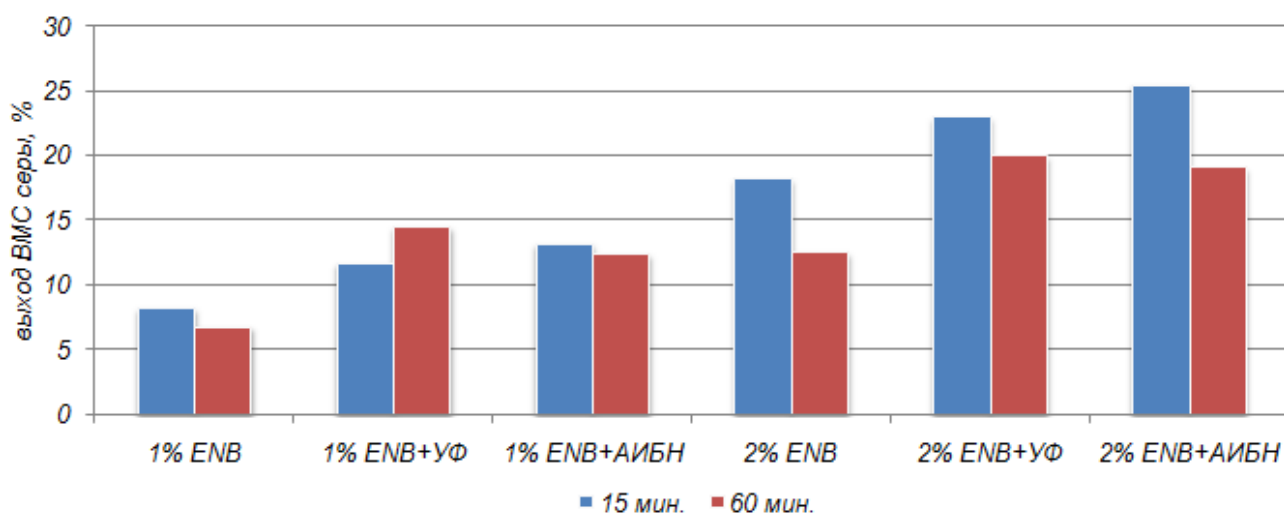


Рисунок 3.14 – Влияние инициаторов радикальной полимеризации на выход высокомолекулярных соединений серы с ENB при 140°C

В исследовании процесса модификации серы диеновыми углеводородами, описанном в п. 3.1 было выявлено, что при использовании ENB в количестве 1-2 мас.%, выход полимерных соединений составляет 8,5 и 18 мас.%.

Как видно из диаграммы 3.14 содействие инициаторов радикальной полимеризации способствует росту содержания ВМС в модифицированной сере на 25÷30 мас.%, что подтверждает свободно-радикальный характер процесса модификации. Таким образом, процесс получения модифицированной серы описанным способом является фоточувствительным и представляет собой радикальную сополимеризацию в массе.

По некоторым сведениям [4,71] полимеризация серы может проходить по нуклеофильному механизму. Также известно [90], что азотистые основания используются в процессе дегазации жидкой серы в качестве катализаторов процесса деструкции гидрополисульфидов.

Для проверки возможности ускорения процесса нуклеофильными агентами, в качестве последних были выбраны термостабильные азотистые основания органической природы, которые используются в промышленности в качестве абсорбентов кислых газов из природного газа (в том числе и сероводорода). Были проведены эксперименты по модификации серы ENB (1 мас.%) при содействии диэтанолamina, пиперазина и тетрабутиламмония бромидом, которые вводили в расплав серы перед началом реакции в количестве по 0,5 мас.%. Результаты эксперимента представлены на рис. 3.15.

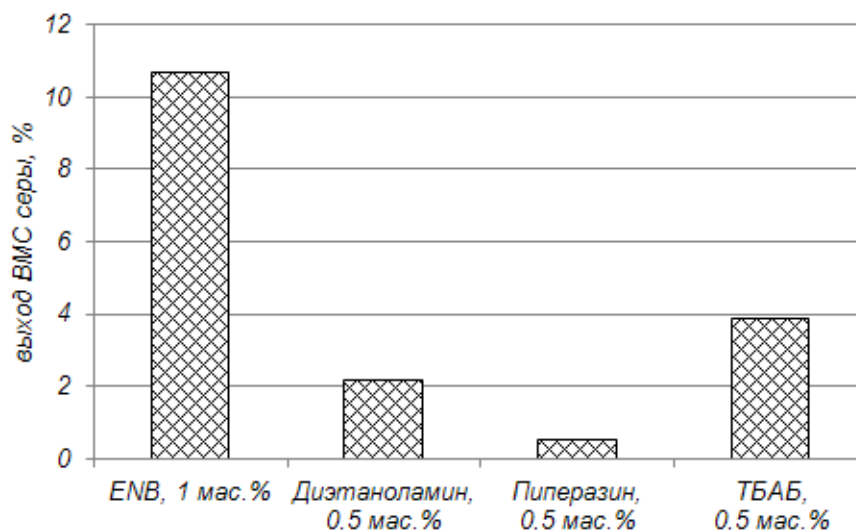


Рисунок 3.15 – Влияние нуклеофильных агентов на выход ВМС серы с ENB

Как видно из рис. 3.15 использование нуклеофильных агентов (аминов и аммониевых солей) способствует снижению выхода ВМС на 70÷90 мас. %.

Для инициирования процесса модификации основания не применимы, так как, вероятно, образуют достаточно устойчивые соединения с серой, и расходуются в процессе.

Так как было показано положительное влияние термического и УФ воздействия, что характерно для радикальных процессов, то возникает закономерное предположение о перспективности других методов инициирования радикальных процессов. Известен способ получения композиций серы, где в качестве ускорителя реакции серы с ENB, предлагается использовать персульфаты аммония или калия [100]. Персульфаты известны, как инициаторы радикальных процессов в суспензиях. Качество продукта оценивали путем испытаний предела прочности на сжатие и изгиб образцов-балочек из смеси модифицированной серы с минеральным наполнителем. Рекомендуемое количество модификатора не превышает 0,1 %. Количество модификатора крайне мало для образования полимерных соединений в заметных количествах, а аммоний может дополнительно способствовать их разрушению. В этой связи проблематично дать оценку эффективности данного способа.

В работе [101] исследуется взаимодействие элементной серы с непредельными органическими соединениями при воздействии микроволнового излучения. Однако способ применялся к реакциям в растворах, которые протекали по мнению автора по механизму нуклеофильного присоединения.

Таким образом, экспериментально показано, что процесс модификации серы протекает не по нуклеофильному, а, вероятнее всего, по гомолитическому механизму. Для повышения эффективности процесса и увеличения выхода полимерных соединений рекомендуется использование инициаторов свободно-радикальных процессов, отвечающих требованиям к модификаторам, а так же применение УФ-излучения.

В качестве следующего шага в исследовании была предпринята попытка воспроизвести полученные ранее результаты в реакторе увеличенного объема и получить опытные партии композиций.

3.4 Исследование процесса получения композиций на опытной установке

Для выпуска опытных партий композиций была проведена серия экспериментов по модификации серы на опытной установке с объемом реактора 50 литров (рисунок 2.2).

В качестве модификаторов были выбраны ENB и DCPD, так как они имелись в достаточном количестве и были подробно изучены в работе. Процесс проводили в оптимальных условиях, определенных в ходе лабораторных исследований: при температуре 140-150 °С, с количеством модификатора 0,5-1%, продолжительность процесса 15-30 мин. Модификатор подавали в слой реакционной массы. Полученные результаты представлены в таблице 3.1. Результаты процесса оценивали по доле нерастворимой части в образце.

Для смешения реагентов было использовано рабочее колесо центробежного насоса. В серии экспериментов для опытной установки было изучено влияние количества модификатора и продолжительности перемешивания. Условия и результаты экспериментов приведены в сводной таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Выход высокомолекулярных соединений серы при различных условиях процесса на опытной установке

Модификатор	Условия процесса		
	5 мин	10 мин	15 мин
<i>ENB (1%)</i>			
Выход ВМС, мас.%	6,58	8,73	7,81
<i>ENB (0,5 %)</i>	15 мин	30 мин	
Выход ВМС, мас.%	8,07	5,54	-
<i>ENB(0,5 %) + тиурам(0,2%)</i>	15 мин	30 мин	
Выход ВМС, мас.%	7,05	6,41	-
<i>DCPD (0,2, 0,5%)</i>	(0,2% DCPD) 15 мин	(0,5% DCPD) 15 мин	
Выход ВМС, мас.%	3,1	8,98	-

По представленным результатам можно сделать вывод, что закономерности, полученные на лабораторном реакторе, соблюдаются и при переносе процесса на уровень опытной установки, что выражается в воспроизведении результатов, полученных ранее (п. 3.1).

Выход ВМС для разных модификаторов в количестве $0,5 \div 1$ % при продолжительности процесса $15 \div 30$ мин. принимает значения аналогичные наблюдаемым на лабораторном реакторе, и составляет $7 \div 8$ мас.% (п. 3.1).

В ходе процесса наблюдали колебания в содержании ВМС в образце в зависимости от продолжительности перемешивания, что, вероятно, связано с обратимостью реакции или погрешностью измерений (таблица 3.1).

Отдельно было изучено влияние тиурама-Д, как инициатора и стабилизатора, на свойства продукта. Добавление тиурама не оказало заметного воздействия на выход ВМС.

Результаты экспериментов по изучению влияния различных условий и модификаторов на образование ВМС в композициях могут быть использованы при разработке промышленной технологии, и были в последствие воспроизведены на опытно-промышленной установке.

Далее целесообразно было изучить, зависят ли свойства композиций (содержание полимерных соединений) от продолжительности хранения.

3.5 Предварительные исследования стабильности композиций

Высокомолекулярные соединения в составе композиций, вероятно, способны подвергаться деструкции под воздействием условий окружающей среды. Известно [91, 102], что наиболее распространенным типом деструкции является окислительная. Окислительную деструкцию катализирует свет. Кроме того, ввиду неустойчивости полисульфидных связей, в модифицированной сере могут также протекать и физические типы деструкции – механическая и термическая. Однако эти процессы могут иметь место только в процессе получения материала.

Вероятно, деструкция ВМС в модифицированной сере, как и синтез, протекает по свободно-радикальному механизму. При этом разрушение

катализируется на свету. Это предположение подтверждается также и данными [71], согласно которым УФ облучение и радиация ускоряют переход S_{μ} в S_{α} благодаря разрыву длинных цепей.

С целью изучения стабильности свойств композиций органических полисульфидов и серы от продолжительности хранения, а также влиянию стабилизаторов на них (на примере содержания ВМС) была проведена серия экспериментов.

Для этого получили образцы композиций путем модификации серы 2 мас.% ENB. Содержание полимерных соединений в композиции составило 20 мас.%. Данный образец использовали как базовый для сравнения. Выбор модификатора и его количества обусловлен необходимостью получить композицию с высоким содержанием полимерной фракции, так как это позволяет более наглядно оценить количественные изменения в доле полимерных соединений в композиции с течением времени при хранении. Также были получены образцы композиций с добавлением стабилизаторов, которые были выбраны на основе анализа литературных данных.

Согласно [102] ингибированию радикально-цепного окисления способствуют замещенные фенолы, ароматические амины, органические серусодержащие соединения типа тиоэфиров, фотостабилизаторы. К образцам серы модифицированной ENB (2 мас.%) были добавлены различные по способу защиты от деструкции стабилизаторы в количестве 0,5 мас. %:

- технический углерод – ингибитор фотохимической деструкции, светостабилизатор
- гидрохинон – ингибитор свободно-радикальных окислительных процессов
- γ – аминопропилтриэтоксисилан – стабилизатор β формы серы (по литературным данным [73])
- олиго(амино-окси)фениленсульфид 3:1 – ингибитор окислительных радикальных процессов, имеющий сродство к сере за счет присутствия полисульфидной группы в молекуле.

Стабилизаторы вводили в жидкую композицию при перемешивании.

Образцы композиций выдерживали в течение 2,5 месяцев при обычных условиях и производили регулярный анализ содержания полимерной фракции в образцах с периодичностью 14 суток.

Сводные результаты представлены на рисунке 3.16.

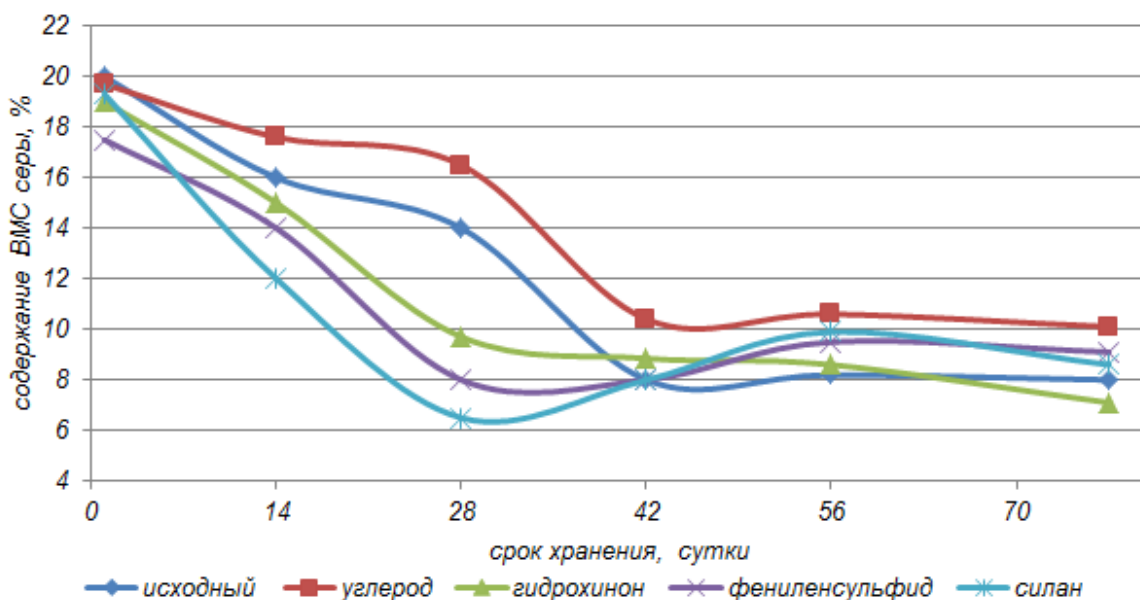


Рисунок 3.16 – Изменение содержания высокомолекулярных соединений серы с ENB с течением времени при использовании различных стабилизаторов

Из графика 3.16 видно, что содержание ВМС во всех образцах снижается. При этом максимальное снижение наблюдается для исходного образца. Стабилизаторы позволяют несколько компенсировать падение содержания ВМС. Углерод, относительно других исследованных стабилизаторов, показал лучшие результаты. Кроме того, является наиболее доступным стабилизатором, его используют в промышленности в качестве ингибитора фотоокислительного старения полимеров.

Дополнительно изучили изменение содержания полимерных соединений в образце серы, модифицированной 2 мас.% DCPD с добавлением стабилизатора и без него. Содержание полимерных соединений в исходном образце составляло 16 мас.%. В качестве стабилизатора использовали технический углерод, как показавший лучшие результаты в эксперименте с композицией на основе ENB. Для полученных образцов также анализировали

изменение содержания полимерной фракции в зависимости от продолжительности выдержки.

Результаты испытаний представлены на рис. 3.17 и рис. 3.18.

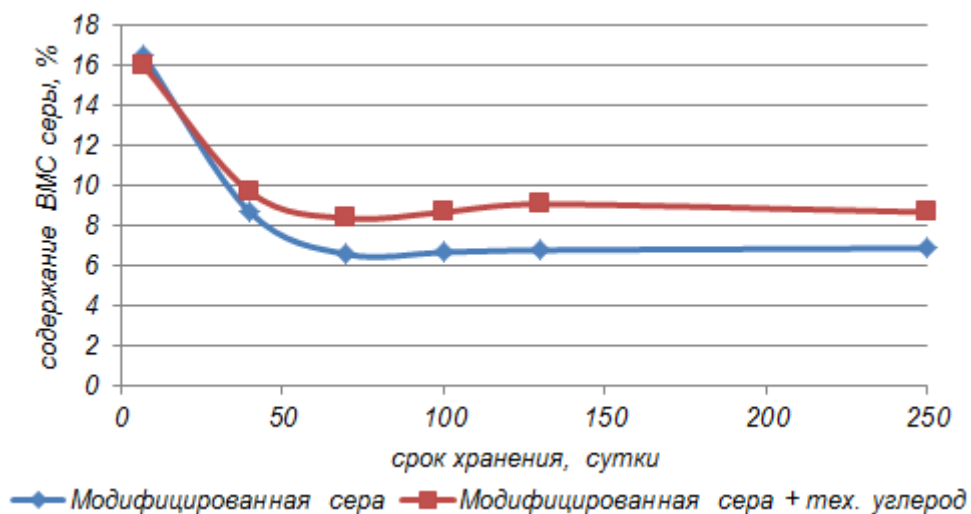


Рисунок 3.17 – Изменение содержания ВМС серы с DCPD с течением времени при использовании технического углерода

На графике видно снижение доли ВМС. При этом наиболее резкое снижение происходило в течение первого месяца хранения на открытой площадке при обычных условиях, после чего содержание ВМС стабилизировалось. Похожие результаты наблюдались и для образцов композиций, полученных при взаимодействии серы с ENB (рисунок 3.16). При этом для образцов без стабилизаторов снижение происходит примерно на 50-60 мас.%. Использование стабилизатора позволило снизить процент деструкции с 60 до 30-40 мас.%.

Параллельно проводили исследование образца из опытной партии композиции, полученной при взаимодействии серы с DCPD с добавлением стабилизатора – технического углерода. Образец выдерживали в течение 250 дней (рис. 3.18).

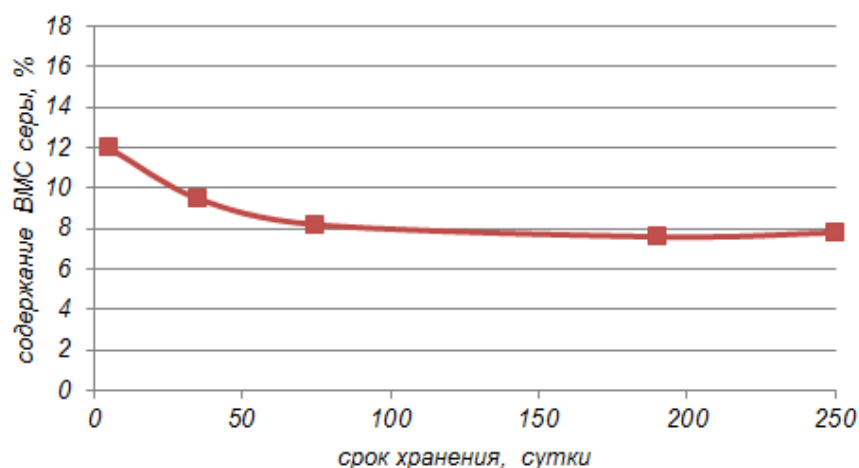


Рисунок 3.18 – Изменение содержания ВМС серы с DCPD с течением времени при использовании технического углерода

Как видно из рисунков 3.17 и 3.18, при использовании технического углерода в количестве до 0,2 мас.% процент деструкции снижается с 60 до 30÷40%, что позволяет сохранить более высокое содержание полисульфидов в модифицированной сере по сравнению с исходным образцом без стабилизатора. После 1,5 месяцев выдержки доля ВМС в композиции стабилизируется.

Интересное наблюдение было сделано для образца композиции, полученной с использованием тиурама-Д в качестве ускорителя. В качестве модификатора использовали ENB в количестве 0,5 мас.%. При хранении в течение 8 месяцев, сокращение доли полимерной фракции в образце составило не более 20 мас.% (рис. 3.19).

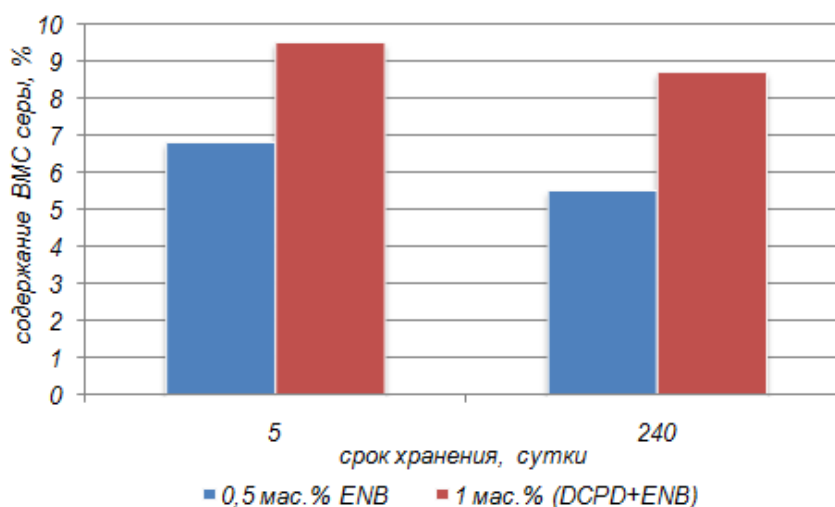


Рисунок 3.19 – Изменение содержания высокомолекулярных соединений серы с ENB с течением времени при использовании тиурама-Д

По-видимому, в данном случае наблюдали эффект дезактивации - стимулировании повторного образования поперечных связей, мостиков между макромолекулами схожий с описанным в работе [102]. Данный способ применяют для стабилизации вулканизатов, имеющих сходство с материалом в настоящем исследовании. В композицию предлагается вводить дезактиваторы – вещества по свойствам и химической структуре схожие с ускорителями вулканизации (например, цинковая соль меркаптобензимидазола). Действие дезактиватора заключается не в ингибировании процессов окисления, а в стимулировании повторного образования поперечных связей, мостиков между макромолекулами. Подтверждено, что дезактиваторы действуют и при комнатной температуре. При этом прочность вновь образованных связей (на примере серных мостиков) принимается несколько большей по сравнению со сшивками, образовавшимися в процессе вулканизации. В молекуле дезактиватора необходимо наличие C-SH группы связанной с двумя атомами азота или атомом азота и атомом кислорода.

Из данных рисунка 3.16 также можно предположить, что подобно дезактиваторам ведут себя силан и фениленсульфид, способствуя некоторому увеличению содержания ВМС в материале с течением времени.

Другое наблюдение было сделано для образцов модифицированной серы, где в качестве модификатора использовали БМ. В образцах определяли содержание полимерной фракции после продолжительного их хранения. Результаты представлены на рисунке 3.20

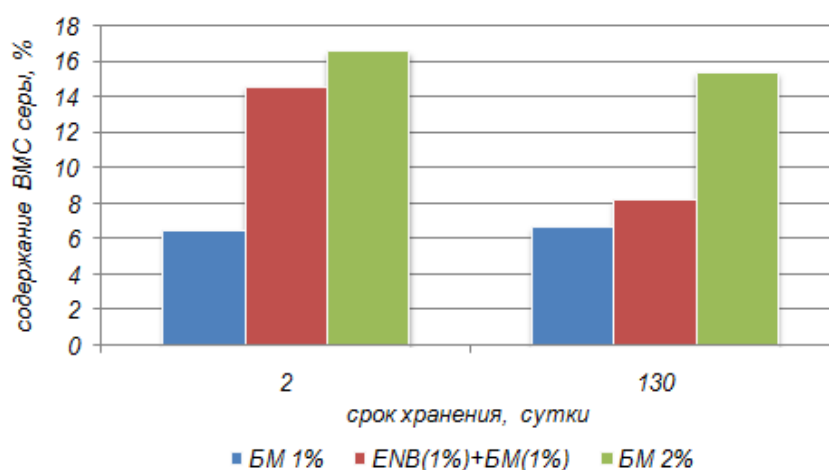


Рисунок 3.20 – Изменение содержания ВМС серы с БМ с течением времени

Как видно из рис. 3.20, после 4 месяцев хранения содержание ВМС в сере, модифицированной БМ в количестве 1 мас.% и 2 мас.% практически не изменилось. При использовании комплексного модификатора БМ+ЕНВ, снижение содержания ВМС составило 43%, что, вероятно, связано с преимущественным разрушением полимерных соединений серы с ЕНВ. Однако, в случае использования чистого ЕНВ при таком сроке хранения характерно снижение доли ВМС на 50÷60% уже после 1,5 месяцев (рис. 3.16). Показатель в 40% достигается при использовании стабилизаторов. Таким образом, использование БМ в качестве модификатора в чистом виде или в комплексе позволило повысить стабильность материала.

В [102] также указывается на то, что элементная сера сама является стабилизатором, ингибирующим процессы окисления, разрушая перекиси, а также радикальные реакции неокислительного типа. Отмечено действие серы как термостабилизатора.

В этой связи, можно предположить, что полимерные соединения серы без стабилизации, подвергались бы разрушению существенно быстрее, что проявляется в заметном охрупчивании нерастворимой полимерной фракции в течение нескольких дней.

В результате проведённых исследований на примере композиций на основе ЕНВ и DCPD, определено, что доля полимерной составляющей в композициях уменьшается на 50 мас.% в течение 30÷40 дней (рис. 3.16-3.18).

Обнаружено, что стабилизирующий эффект на композиции оказывают технический углерод и стабилизаторы вулканизатов — тиурам-Д и олиго(амино-окси)фениленсульфид. Стабилизаторы вулканизатов способствуют постепенному восстановлению сшивок и возрастанию доли полисульфидов в модифицированной сере.

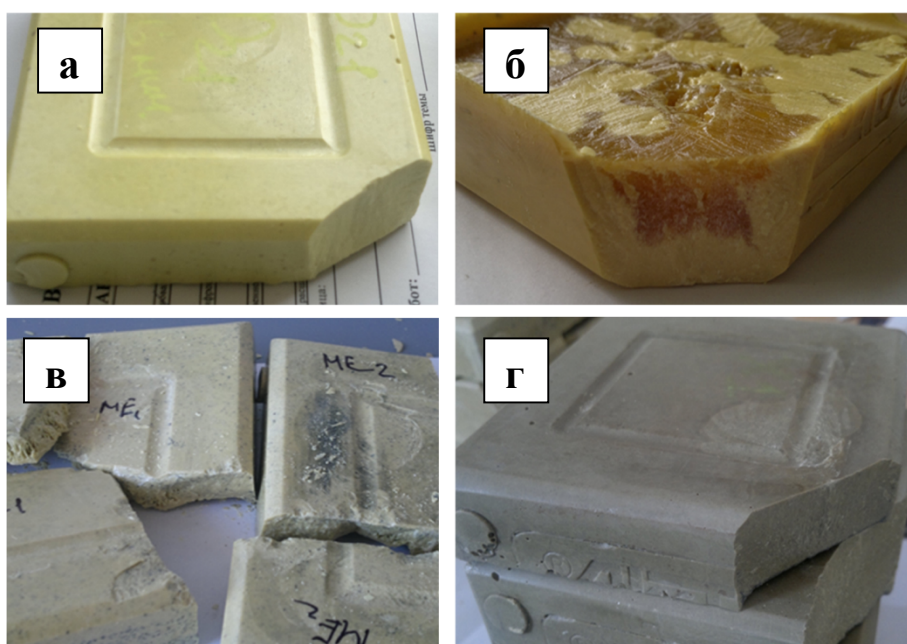
Получаемые композиции полимерных соединений и элементной серы (модифицированная сера) являются новым, малоизученным продуктом. Кроме того, необходимо было подтвердить, что сера вступает в химическое взаимодействие с модификатором, что приводит к образованию

высокомолекулярных соединений сополимерного характера. В этой связи представляло отдельный интерес исследование некоторых физических и химических свойств композиций, а также полимерных соединений в их основе.

3.6 Исследование некоторых свойств композиций серы и органических полисульфидов

Исследование физико-механических свойств

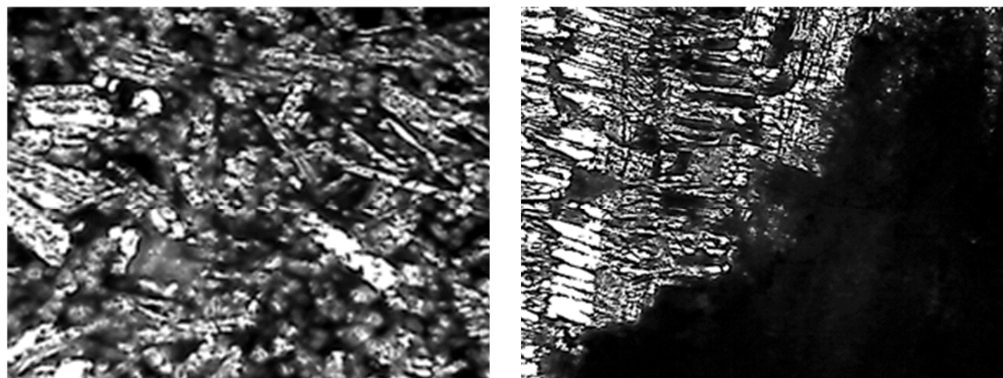
Получаемая модифицированная сера при обычных условиях представляет собой твердое, прочное вещество, имеющее однородную структуру (рис. 3.21). Предполагается, что модифицированная сера состоит из элементной серы, преимущественно в β -форме и полимерных соединений серы с модификатором. По своим характеристикам модифицированная сера в твердом виде существенно отличается от свойств элементной серы, обладая повышенными механическими характеристиками. При этом, при температуре выше $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ она находится в жидком виде. Таким образом, модифицированную серу можно определить как термопластичную композицию полимерных соединений и элементной серы, которая может быть использована как связующее для композитных материалов.



а) 0,5 мас.% DCPD б) 2 мас.% DCPD в) 1 мас.% ENB г) 0,5 мас.% ENB+тиурам-Д

Рисунок 3.21 – Образцы композиций серы и органических полисульфидов

На рис. 3.22 представлены микрофотографии при 64-кратном увеличении образцов элементарной серы и композиции серы с органическими полисульфидами. Композиция, в отличие от элементарной серы имеет упорядоченную, ориентированную мелкокристаллическую или аморфную структуру, характерную для метастабильной β -формы.



элементарная сера

модифицированная сера

Рисунок 3.22 – Микрофотографии образцов элементарной серы и композиции серы с органическими полисульфидами

Композиции серы с органическими полисульфидами, в сравнении с элементарной серой обладают более высокими показателями физико-механических характеристик, за счет наличия в составе полимерных соединений. На рис.3.23 показано сравнение показателей предела прочности на сжатие для кубических образцов из элементарной серы и композиций с различным содержанием высокомолекулярных соединений. Испытание прочности на сжатие проводили в течение 1 месяца с периодичностью 7 суток. Было обнаружено, что композиции серы и органических полисульфидов по прочности в 1,5-2 раза превосходит элементарную серу.

Следует отметить, что в период наблюдения композиции сохраняли свои механические характеристики, тогда как образцы из элементарной серы полностью утратили прочность и охрупчились в течение 2-х недель после формования (рис. 3.23).

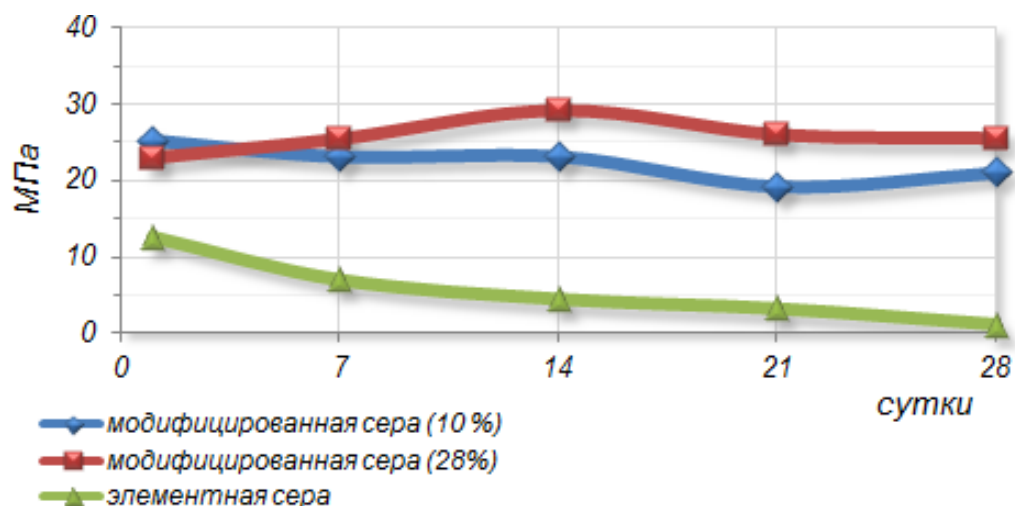


Рисунок 3.23 – Сравнение изменения во времени прочности на сжатие образцов модифицированной и исходной элементной серы

На основании собственных исследований и похожих зарубежных работ [92], предел прочности на сжатие можно рассматривать в качестве показательной характеристики композиций серы и органических полисульфидов, как связующего для композитных материалов.

Исследование физико-химических свойств композиций серы и органических полисульфидов

В работе использовали новый метод анализа композиций серы – ИК-спектроскопия Фурье образцов в жидком виде (расплав). Для проведения анализа необходимо наличие специально сконструированной термостатированной обогреваемой ячейки. Различные лабораторные образцы модифицированной серы готовили согласно методике, описанной в главе 2, и помещали в ячейку, после чего производили измерение. Полученные нами спектрограммы исходной элементной серы и образцов композиций представлены на рисунке 3.24 и в приложении Б.

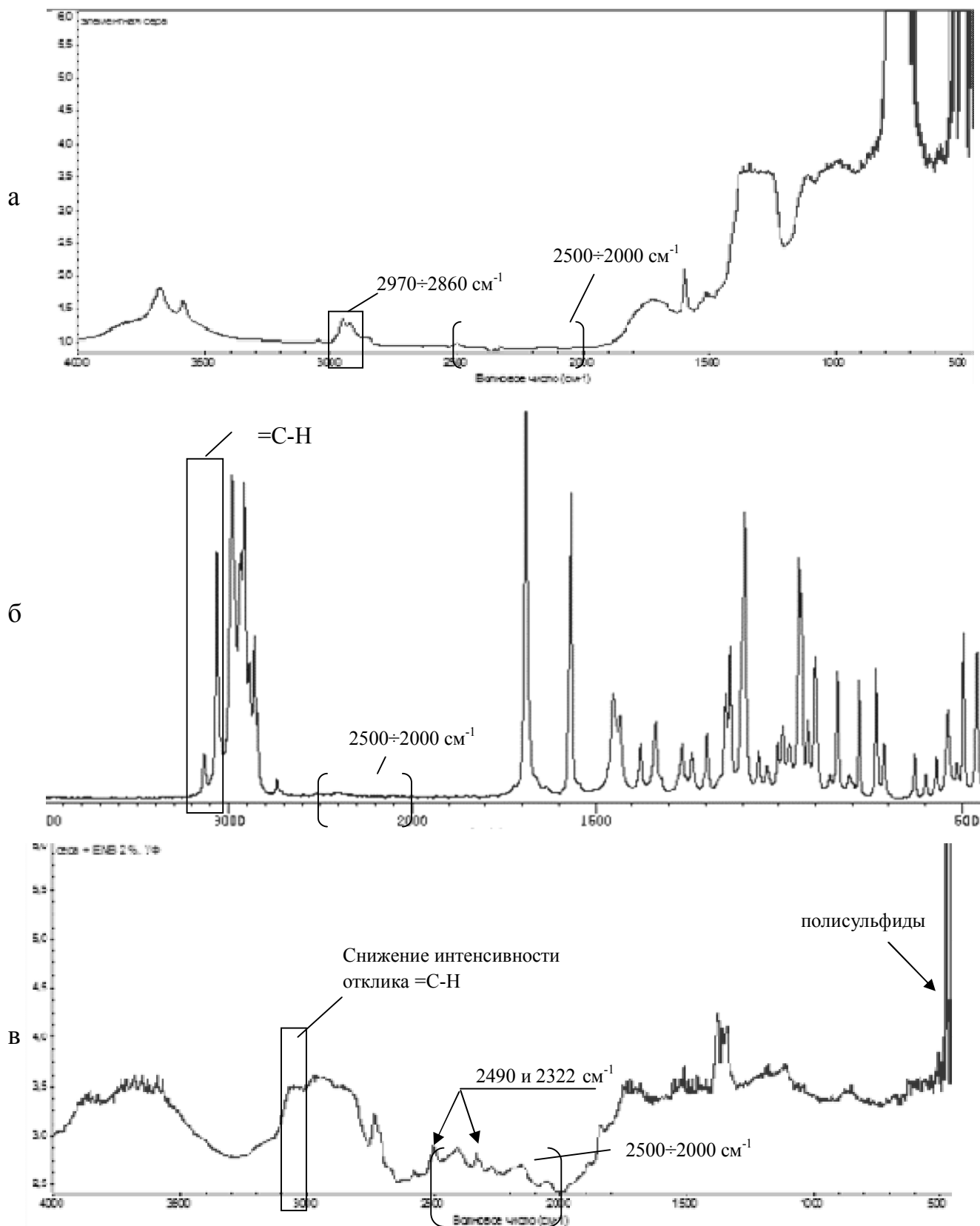


Рисунок 3.24 – ИК-спектры а) элементарной серы; б) ENB; в) композиции серы с 2 мас.% ENB

Образцы элементарной серы и композиции имеют интенсивные спектры (рис. 3.24, в). Согласно [103, 104] колебания, характерные для органических

производных серы, а также колебания, связанные с наличием двойных связей можно наблюдать в областях, представленных в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Области поглощения для различных серосодержащих групп

Группа	Область см ⁻¹
S-S	500-400
C-S	700-600
R-CH ₂ -(S-S)(характерны для -CH ₂ -)	1270-1220
-CH ₂ -S-	1440-1415
S-H	2600-2550
R-CH ₂ -SH	2948-2922
R-CH ₂ -(S-C)	2878-2846
Disulfides (C-S stretch)	705–570
Disulfides (S-S stretch)	620–600
Aryl disulfides (S-S stretch)	500–430
Polysulfides (S-S деформ.)	500–470
C=C (вал.)	1680-1620
=C-H (деформ.)	3095-3075

Как видно из рис. 3.24 а, на спектрограмме чистой элементной серы можно наблюдать наличие остаточных предельных углеводородов – поглощение в области 2970÷2860 см⁻¹. Это наблюдение подтверждается результатами работы [105], посвященной очистке серы. В работе высказывается мнение о том, что товарная сера содержит следы углеводородов, которые при нагревании способны вступать в реакцию с серой с образованием полисульфидов, что выражается в появлении черных дисперсных включений в сере, получивших название «карсул» (carsul).

Идентификация карсулов проводилась путем использования ИК спектроскопии твердых образцов серы. Чистоту серы косвенно определяли по содержанию H₂S, характеризующегося поглощением для SH групп в областях 2490 и 2322 (для HS_x-) см⁻¹. Для исследуемых образцов наблюдали поглощение в областях 2320 и 2500 см⁻¹, что характерно для SH групп [105], чем подтверждается образование C-S и S-S связей. Это может свидетельствовать о протекании реакции сополимеризации по аллильным или насыщенным фрагментам модификатора, что, повидимому, может приводить к образованию сетчатых или разветвленных структур, имеющих боковые полисульфидные ответвления.

Кроме того, в ИК-спектрах чистой серы и чистого ENB отсутствуют отклики в области $2500-2000\text{ см}^{-1}$ (рис. 3.24 а, б). На ИК-спектре композиции (рис. 3.24 в) в области $2500-2000\text{ см}^{-1}$ наблюдается множество откликов, что, по-видимому, свидетельствует об образовании новых связей при взаимодействии серы и ENB.

Наиболее интенсивные отклики для всех образцов наблюдаются в области $3100\div 2700\text{ см}^{-1}$, характерной для углеводов, а также для $-SH$ производных (табл. 3.2).

ИК-спектроскопия была использована также для анализа образцов модифицированной серы в работах [60, 93, 106]. Полученные спектрограммы и спектрограммы, представленные в работах, имеют схожий характер. Согласно мнению авторов ИК-спектры такого вида указывают на присутствие органических полисульфидных соединений.

Анализ ИК-спектров (рис. 3.24 и приложение Б) показывает, что для всех образцов характерно интенсивное поглощение в области $3100\div 2700\text{ см}^{-1}$, что указывает на наличие органической составляющей в композициях.

Также о протекании реакции модификатора с серой можно косвенно судить по изменению интенсивности поглощения в областях, характерных для $C=C$ и деформационных колебаний $=C-H$ связей в области $3100\div 3000\text{ см}^{-1}$, что позволяет сделать качественную оценку превращения двойных связей модификатора. Отсутствие выраженного поглощения в области $3010-3040\text{ см}^{-1}$ в спектре композиции (рис. 3.24 в), характерного для олефиновых $C-H$ групп ENB (рис. 3.24 б), подтверждает раскрытие двойных связей в процессе получения композиций.

Для образцов, где в качестве модификатора использовались ENB или DCPD, спектры в некоторых областях поглощения качественно схожи. Кроме того наблюдается характерная область поглощения в области $1400\div 1450\text{ см}^{-1}$ (рис. 3.24 и приложение Б), имеющая разную интенсивность в зависимости от типа и количества модификатора, что подчеркивает некоторую преемственность их химического строения.

Изменение количества модификатора, на примере образцов серы, модифицированной ENB, выражается в интенсивности и выраженности откликов в области $1600\div 500\text{ см}^{-1}$, характерной для полисульфидов и органических производных серы, в том числе и пик поглощения в области $1400\div 1450\text{ см}^{-1}$.

Интенсивность поглощения в области $500\text{-}450\text{ см}^{-1}$ также несколько меняется для различных образцов. Согласно [104] поглощение в области $500\text{-}430\text{ см}^{-1}$ характерно для группы S-S органических полисульфидов. Увеличение интенсивности поглощения в данной области может свидетельствовать об увеличении количества полисульфидов в образце и характеризовать полноту протекания реакции. Подобное заключение делается и в [68], на основе результатов обращенной Рамановской спектроскопии.

Наличие интенсивного поглощения в характеристических областях ИК-спектров исследуемых композиций позволяет предположить присутствие в них разнообразных сераорганических соединений, в том числе полисульфидов.

Предположения о химической структуре композиций серы и органических полисульфидов

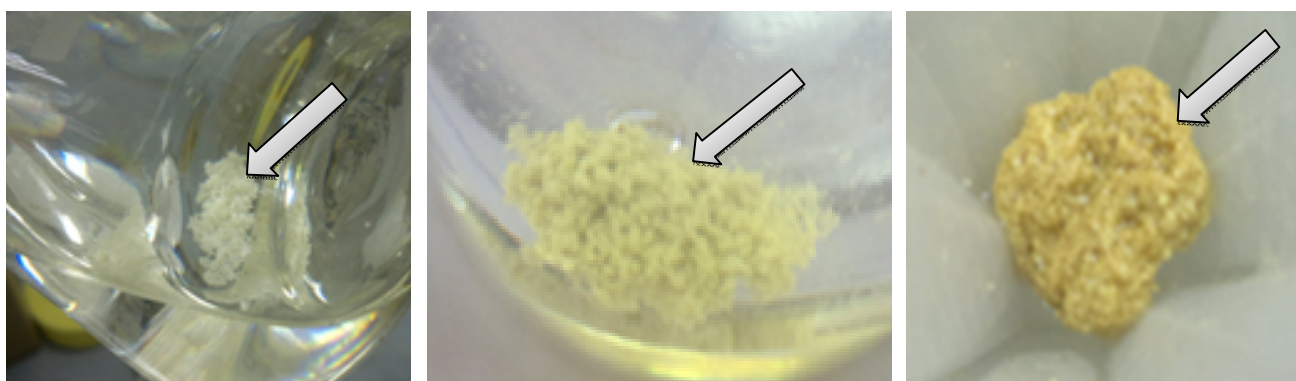
По данным [85] сера способна образовывать сшитые сетчатые полимерные соединения с различными органическими производными. В основном этот эффект используется в процессе вулканизации каучука [107].

При этом присутствие полимеров позволяет стабилизировать часть элементной серы в моноклинной форме, что в результате позволяет получить материал в аморфном, стекловидном состоянии. Данный эффект был показан Тобольским [85] на примере быстрого охлаждения серы до $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, предварительно нагретой до температуры $200\text{-}250\text{ }^{\circ}\text{C}$. В работе также отмечается, что сера S_8 , находящаяся в материале в метастабильном жидком состоянии не растворима в полимерной сере и с течением времени кристаллизуется в орторомбическую форму. По мнению автора, элементная сера в метастабильном состоянии выступает в качестве пластификатора для полимеров, полимеры – стабилизаторы серы в метастабильном состоянии.

В работе [108], напротив, использование различных добавок (модификаторов) рассматривается как способ пластификации именно серы. При этом автор, в своем обзоре выделяет структурную пластификацию, антипластификацию и пластификацию во времени. Мы считаем использование термина «пластификация» в сочетании с предположениями о коллоидной природе материала весьма спорным и противоречивым. Однако мы согласны с автором по многим позициям, связанным с системным подходом к объяснению положительных свойств модифицированной серы. Приведенные в работе выводы основаны на обзорных данных и не подкреплены результатами собственных экспериментальных исследований.

Присутствие в композициях высокомолекулярных структур подтверждается наличием нерастворимой в толуоле фракции, которая имеет различный внешний вид. В данном исследовании, после экстракции из композиции элементной серы толуолом, нерастворимая полимерная фракция представлена либо в форме пластичной резиноподобной массы, либо коагулированных в растворе частиц (рис. 3.25).

В нескольких случаях было отмечено образование нерастворимой полимерной фракции в виде мелкодисперсного порошка темного цвета (образцы композиций на основе ENB с добавлением тиурама-Д).



коагулированные частицы

коагулированные частицы

пластичный остаток

Рисунок 3.25 – Нерастворимая в толуоле полимерная фракция

Различия в структуре получаемых нерастворимых фракций могут быть следствием различий в конфигурации (взаимного расположения звеньев в макромолекуле) полимерных соединений. На рис. 3.26 представлены

микрофотографии полимерной фракции, на которых видна ее однородная структура, образованная, вероятнее всего, полимерными соединениями нерегулярного строения.

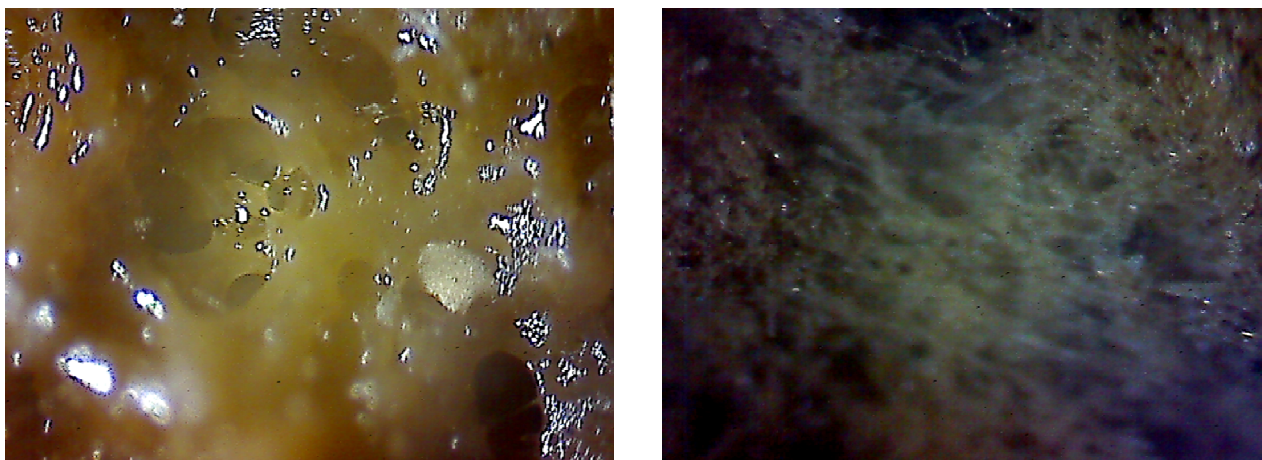


Рисунок 3.26 – Микрофотографии нерастворимого в толуоле остатка

Таблица 3.3 – форма полимерной фракции в зависимости от условий процесса

Условия реакции	Выход продукта	Форма остатка
ENB (0,5%)	6,2	Коагулированные частицы
ENB (0,5%) распредел.	9,8	Пористая пластичная масса
ENB (1%)	8,2	Пористая пластичная масса
ENB (2%)	18,2	Пористая пластичная масса
DCPD (1%)	11,1	Пористая пластичная масса
DCPD (2%)	16,1	Пористая пластичная масса
ENB+DCPD (1%)	13,6	Коагулированные частицы
БМ (2%)	18,4	Коагулированные частицы

По результатам, приведенным в таблице 3.3 можно предположить, что форма и структура полимерной фракции зависит от эффективности процесса взаимодействия серы с модификатором, от природы (структуры) модификатора.

Вероятно, форма полимерной фракции определяется количеством поперечных связей между макромолекулами. Сшивание макромолекул может происходить за счет образования полисульфидных мостиков наподобие процесса вулканизации каучуков. Вследствие неустойчивости S-S полисульфидной связи происходит постепенное разрушение мостиков, и увеличение доли редкосшитых и линейных полимеров, что проявляется в наблюдаемой форме остатка после экстракции – переход от резиноподобной эластичной массы к коагулированным частицам.

При этом, полисульфидные связи также легко образуются, в результате чего, при повышении температуры свыше 140 °С реакция продолжается, о чем свидетельствует увеличение содержания полимерных соединений после повторного плавления образцов. Данная особенность позволяет отнести высокомолекулярные соединения серы к термопластам.

В качестве основных модификаторов в исследовании закономерностей образования полимерных соединений использовались тетрафункциональные диеновые углеводороды с двумя реакционно-способными связями, при этом норборненовый фрагмент в молекулах является более реакционно-способным. Вероятно, взаимодействие серы с модификатором осуществляется по норборненовой связи с образованием линейных структур. Так как процесс проводили при небольших количествах модификатора, последний находился в недостатке. После расходования двойных норборненовых связей в условиях процесса вероятнее всего начинает протекать реакция избыточной серы с оставшимися двойными связями, что приводит к сшиванию макромолекул. Ввиду существенного избытка серы, а также обратимости реакции образования полисульфидов, количество атомов серы в полисульфидных фрагментах различно.

С целью установления состава получаемых полимерных соединений был проведен анализ элементного состава нерастворимой полимерной фракции-фракции образцов композиций, полученных с использованием в качестве модификатора ENB и комплексного модификатора (DCPD+ENB). Доля полимерной фракции в образцах составляла 8,5 мас.% и 10 мас.% соответственно. Результаты анализа представлены в таблице 3.4.

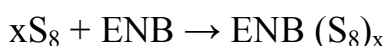
Таблица 3.4 - Элементный анализ нерастворимой в толуоле полимерной фракции

№	Модификатор	C, мас.%	H, мас.%	S, мас.%
1	ENB	7,78	0,79	90,18
2	DCPD+ENB	10,06	0,83	89,58

Согласно результатам элементного анализа, образцы нерастворимого остатка, на 90 мас.% состоят из серы и на 10 мас.% из углеводородного фрагмента, что говорит о сополимерном характере получаемых соединений. Так как количество модификатора составляло 1 мас.%, содержание полимерной фракции в композиции составляло 9÷10 мас.%, а соотношение углеводородного и серного фрагментов в полимерной фракции составляет 1:9, то это позволяет предположить, что конверсия модификатора в полисульфид близка к 100%.

Для ENB соотношение C:H в молекуле составляет 9:1, а для комплексного модификатора DCPD+ENB примерно 9,5:1. При этом по результатам элементного анализа соотношение C:H в первом образце составляет примерно 10:1 и 11:1 соответственно, что свидетельствует о недостатке атомов H. Вероятно, в процессе имеет место не только присоединение серы к молекуле модификатора по реакционно-способным двойным связям, но и замещение атомов водорода. Об этом также свидетельствуют ИК-спектры композиций, в которых наблюдается поглощение в областях 2390 и 2520 см⁻¹, характерное для H₂S и H₂S_x (рис. 3.24 в, приложение Б).

В случае если взаимодействие серы с модификатором ENB протекает по схеме:



то можно произвести оценочный расчет количества атомов серы, приходящееся на 1 углеводородный фрагмент модификатора.

$$v(ENB): v(S_8) = (10/120):(90/256) = 0,0083:0,0352 = 1:4,2 \approx 1:4;$$

$$x \approx 4$$

Таким образом, в получаемой нами полимерной фракции на один углеводородный фрагмент приходится в среднем около 32 атомов серы. Молекулярная масса условного элементарного звена составляет примерно 1144 г/моль. Некоторые возможные структуры получаемых органических полисульфидов представлены на рис. 3.27.

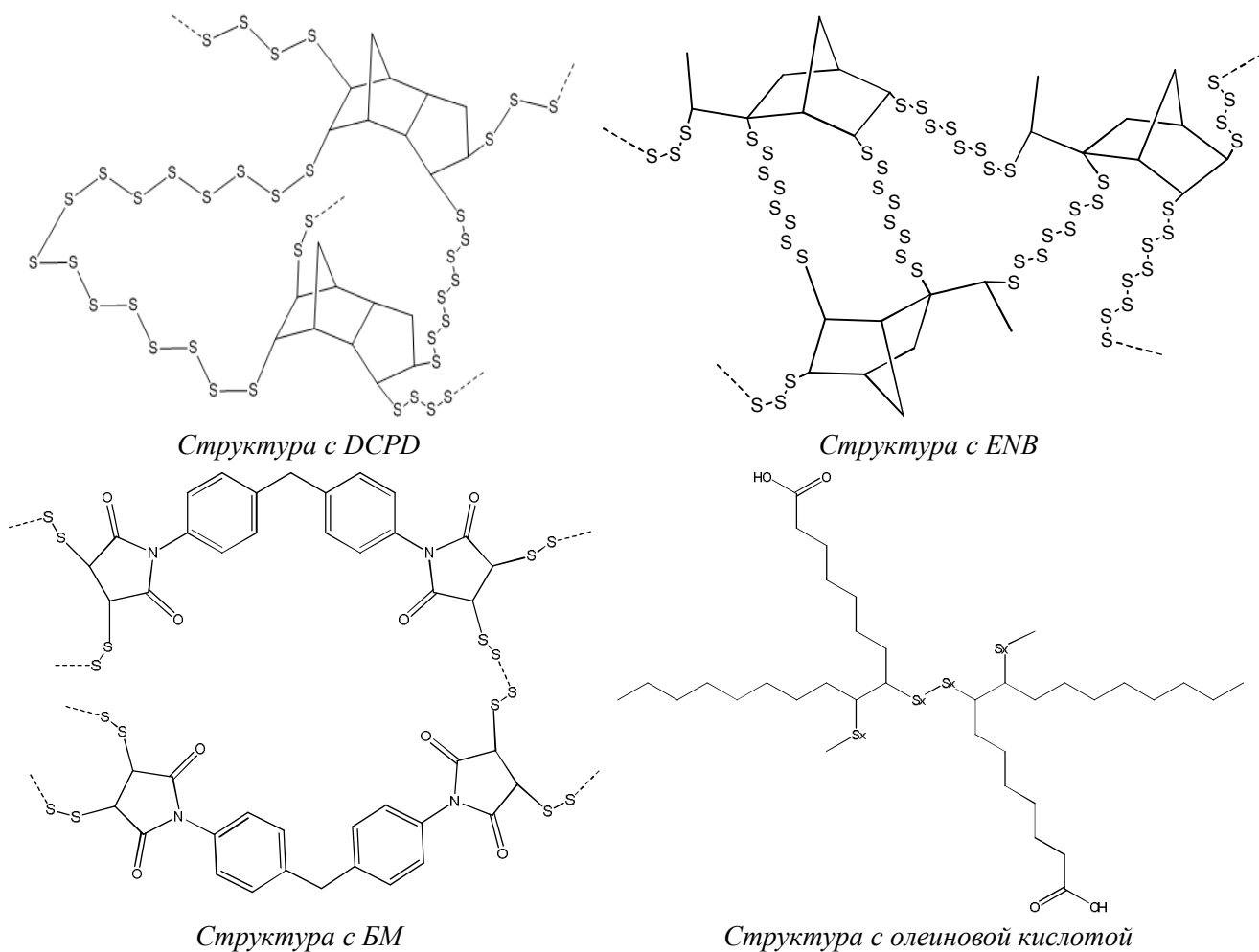


Рисунок 3.27 – Предполагаемая структура получаемых полисульфидов

В ходе экспериментальных работ отмечено, что композиции при обычных условиях представляют собой однородный твердый продукт, имеющий различия в цвете (рис. 3.21). Определено, что при взаимодействии серы с модификатором, образуются высокомолекулярные соединения – органические полисульфиды, имеющие сродство к сере. В этой связи, можно предположить, что органические полисульфиды распределены в элементной сере, так как ее количество существенно превалирует над количеством полимерной составляющей (4-8 раз).

Таким образом, можно предположить, что модифицированная сера – многокомпонентная система, композиция, представляющая собой при обычных условиях твердый раствор органических полисульфидов и других полимерных форм серы в элементной сере.

Образующиеся органические полисульфиды равномерно распределены в модифицированной сере, образуя своеобразный «каркас» в модифицированной сере после ее затвердевания. Это предположение было проверено экспериментально путем продолжительной экстракции по методу Сокслета элементарной серы из формованного образца композиции (рис. 3.28 а). Полученный в результате экстракции нерастворимый остаток имел форму аналогичную форме исходного образца (рис. 3.28 б). Деформация, вероятно, произошла в результате извлечения элементарной серы из полимерной структуры.



а) Исходная композиция на основе органических полисульфидов и серы

б) Образец после удаления серы

в) Микрофотография структуры (80X) исходного образца до экстракции

Рисунок 3.28 – Структура модифицированной серы

На микрофотографии поверхности скола образца (рисунок 3.28 в) наблюдается дискретная структура, сформированная, возможно, сетчатой полимерной матрицей.

Дополнительно было проведено травление толуолом поверхности твердого образца композиции серы и органических полисульфидов, с целью анализа изменения структуры поверхностного слоя. Травление образца проводили, погружая его в небольшой слой толуола, и выдерживали в течение 30 мин. при 60 °С. В результате произошла экстракция элементарной серы с поверхности образца. Результаты эксперимента представлены на рис. 3.29 и рис. 3.30

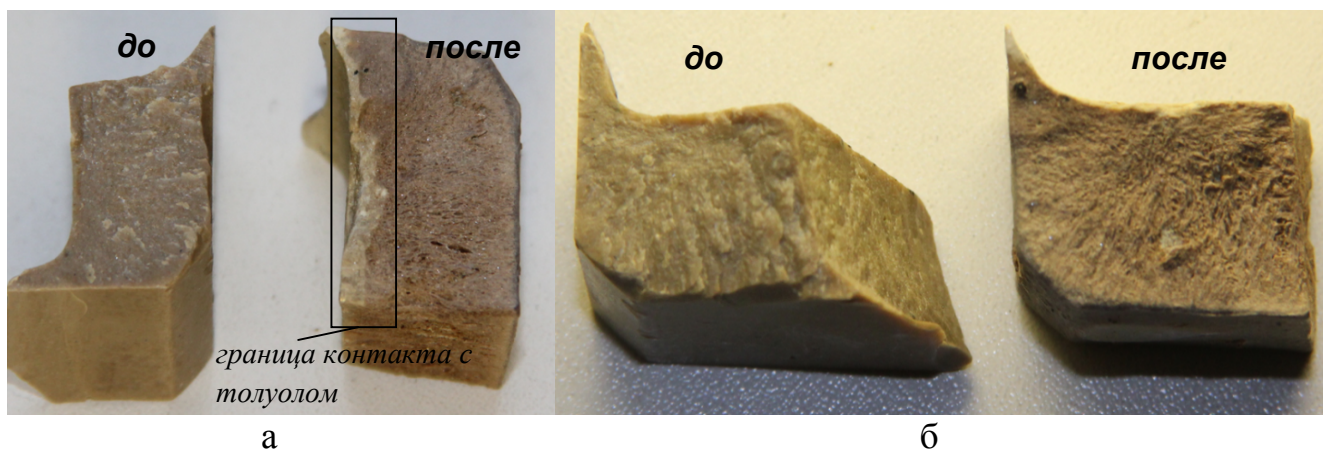


Рисунок 3.29 – Структура поверхности скола твердого образца композиции серы с органическими полисульфидами до и после травления толуолом

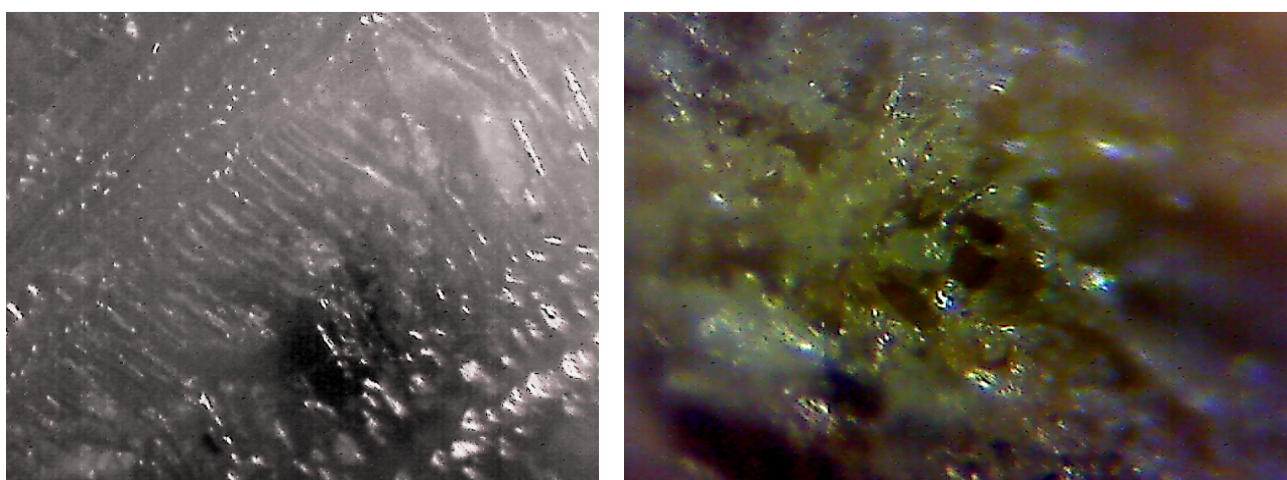


Рисунок 3.30 – Микрофотографии структуры поверхности скола твердого образца композиции до и после травления толуолом

Из рисунка 3.29 видно изменение структуры поверхности образца от твердой стеклообразной к пористой и аморфной после экстракции элементной серы. При этом поверхностный слой, образованный полимерной фракцией проявлял свойства эластичности. На рис. 3.29а видна граница контакта с толуолом и различия в структуре поверхности образца. На микрофотографиях (рис. 3.30) также видны различия в структуре поверхности. До травления поверхность имеет однородную упорядоченную кристаллическую структуру. После травления поверхность приобретает аморфную пористую структуру, образованную, вероятно, полимерными соединениями. По внешнему виду поверхность после травления схожа со структурой нерастворимого остатка

(рис. 3.26). Результаты эксперимента подтверждают, что полимерные соединения равномерно распределены в получаемых композициях.

Выводы по главе

Проведенными исследованиями показано, что в процессе модификации образуются полимерные соединения серы с модификатором. При использовании модификатора в количестве 2-3 мас.% и продолжительности реакции 15-30 минут содержание ВМС в композиции составляет 15-25 мас.%. Для получения композиций с содержанием ВМС 10 мас.% достаточно модификатора в количестве 0,5-1 мас.%. При этом выход полимерных соединений можно увеличить за счет использования некоторых технологических приемов – предварительное смешение серы с модификатором, использование инициаторов радикальных процессов (УФ-излучение, химические агенты). Стабильность получаемых в композициях полимерных соединений можно обеспечить за счет введения стабилизаторов – технический углерод, стабилизаторы вулканизатов. Образующиеся полимеры представляют собой разнообразные соединения серы с модификатором (полисульфиды), которые равномерно распределены в композиции, образуя пространственную сетчатую структуру, что обеспечивает прочностные преимущества материала.

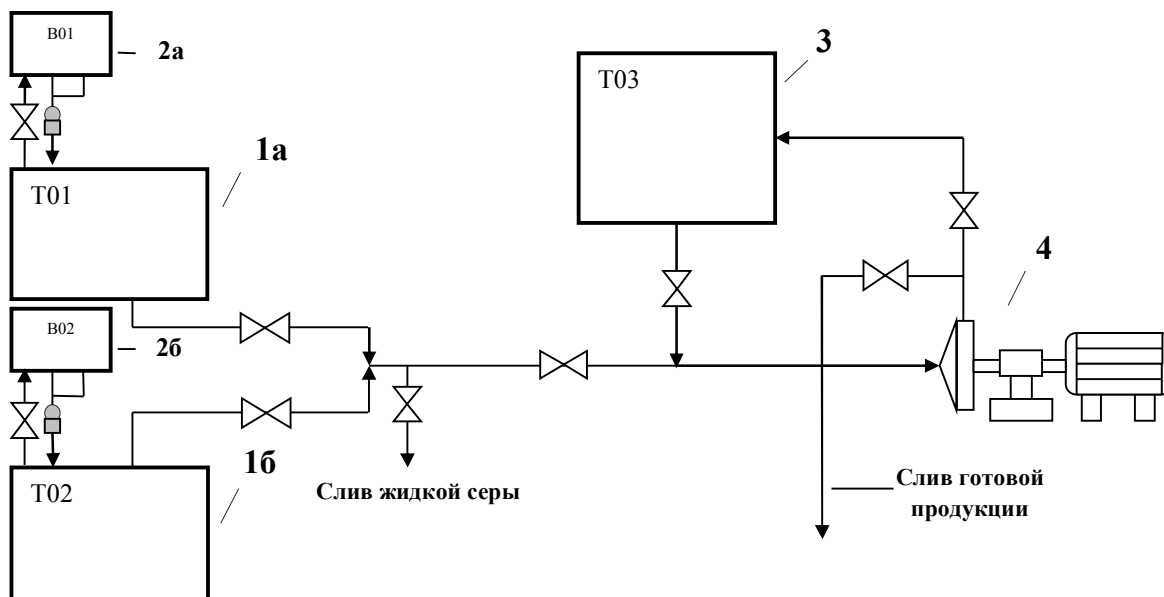
Однако возникает вопрос, какое содержание полимерных соединений в композиции достаточно для использования ее в качестве связующего при получении наполненных строительных материалов. Для решения этого вопроса целесообразно получить образцы композитов с использованием композиций с различным содержанием полимерных соединений.

ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИЙ НА ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКЕ. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПОЗИЦИЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СЕРОБЕТОНА И СЕРОАСФАЛЬТОБЕТОНА

4.1 Нарботка опытно-промышленных партий композиций на основе органических полисульфидов и серы

Для наработки укрупненных количеств модифицированной серы (0,5-1 т), на опытно-экспериментальной базе ООО «Газпром ВНИИГАЗ» используется пилотная установка производства серных композиций с объемом реактора 250 литров (рисунок 4.1). На установке реализован периодический процесс производства модифицированной серы.

Полученные на установке партии модифицированной серы использовали для изготовления опытных образцов крупногабаритных изделий из серобетона (утяжелители для трубопроводов, придорожные лотки, бортовые камни). Крупные партии модифицированной серы необходимы для наработки экспериментальных партий сероасфальтобетонных смесей для укладки опытных участков дорог.



1 а, б (T01, T02) – плавители серы; 2 а, б (B01, B02) – емкости для разогрева масла; 3 (T03) – реактор; 4 – эмульгатор.

Рисунок 4.1 – Установка производства серных композиций

На пилотной установке ООО «Газпром ВНИИГАЗ» была проведена серия процессов получения модифицированной серы. В качестве модификатора использовали DCPD в количестве 2 мас.%. Температура процесса 140-150 °С, продолжительность смешения 15-30 мин. Характеристика полученных композиций представлена в табл. 4.1. Соответствующие акты о наработке опытных партий представлены в приложении В.

Таблица 4.1 – Характеристика опытно-промышленных партий модифицированной серы

	№ протокола	Доля нерастворимой части	Объем партии
Партия №1	ЛС01-15	16,5	500 кг
Партия №2	ЛС03-15	13,2	500 кг

Данные таблицы 4.1 демонстрируют воспроизводимость результатов полученных ранее на лабораторном реакторе и опытной установке – при использовании модификатора в количестве 2 мас.%, содержание полимерных соединений в полученных композициях составило 16-17 мас.%

Полученные композиции были использованы в качестве связующего при производстве опытных партий серобетона и сероасфальтобетона для изготовления стандартных образцов для испытаний по ГОСТ, а также для изготовления экспериментальных изделий из серобетона.

4.2 Использование композиций на основе органических полисульфидов и серы для получения серобетона

С целью демонстрации возможности применения исследованных композиций в качестве связующего в композитных материалах провели эксперимент с изготовлением серобетонных образцов.

Полученные композиции на основе органических полисульфидов и серы использовали как связующее при получении образцов серобетона определенного состава (кубические образцы 70x70x70 мм) с целью исследования их физико-механических характеристик на примере прочности на сжатие в зависимости от свойств исходных композиций.

Свойства использованных композиций приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Свойства использованных композиций

№ композиции	Модификатор	Содержание полисульфидов в композиции, мас.%
1	ENB	18
2		25
3		35
4	DCPD	16
5	Olein	8,5
6	(ENB+БМ)	14,5
7	БМ	7,4
8	Элементарная сера	менее 1,5

Далее проводили испытание прочности образцов на сжатие с периодичностью 14 суток в течение 1,5 месяцев, при выдержке образцов на улице. Также оценивали внешний вид образцов после испытания. Результаты испытаний представлены на рис. 4.2 и рис.4.3-4.5.

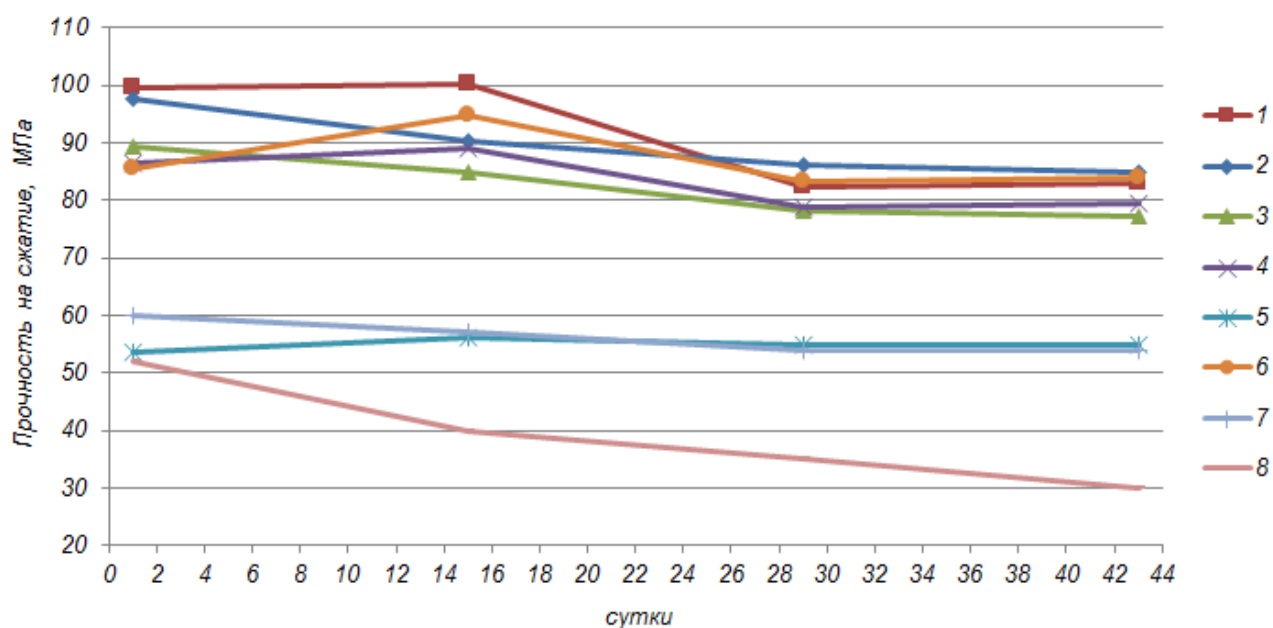


Рисунок 4.2 – Изменение прочности на сжатие образцов серобетона в зависимости от срока хранения

Как видно из рис. 4.2 полученные композиции с содержанием полимерных соединений более 14 мас.%, использованные в качестве связующего, обеспечивают первоначальную прочность материала в диапазоне 85-100 МПа, что не характерно для традиционно используемого бетона, чьи показатели, как правило, не превышают 50 МПа. При этом, в течение всего периода испытаний все образцы сохранили свою прочность на высоком уровне.

В течение месяца для образцов 1, 2, 3, 4 наблюдали небольшое падение первоначальной прочности на 10% до 78-85 МПа, что по-прежнему обеспечивает материалу существенные прочностные преимущества в сравнении с традиционными бетонами. Образцы 5, 6, 7 сохранили свои характеристики в период исследования. Образец 5 отличался пластичностью и сохранил ее на протяжении всего периода испытаний. Для сравнения также провели испытание прочности образцов 8, полученных с использованием элементарной серы в качестве связующего. При показателе начальной прочности 52 Мпа, за период испытания падение составило 40%, что, по-видимому связано с аллотропными переходами в сере.

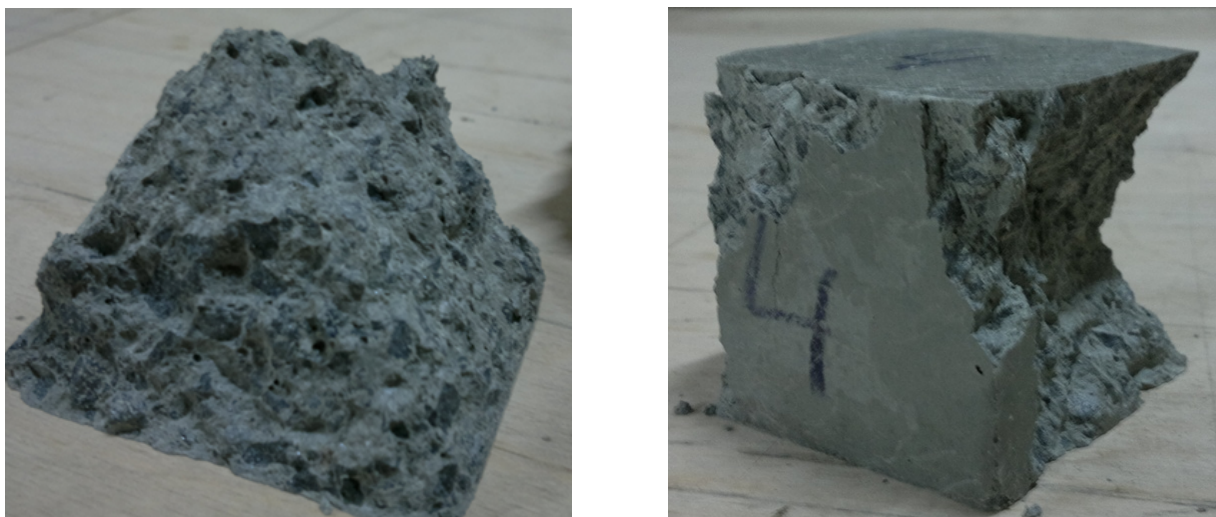


Рисунок 4.3 – Образцы серобетона после испытания на сжатие
(пирамидальный раскол)



Рисунок 4.4 – Образцы серобетона после испытания на сжатие
(сохранение формы)



Рисунок 4.5 – Поверхность скола образца после испытания

Отдельно необходимо отметить, что при выдержке образцов на улице в зимний период, изменения массы не наблюдали, что свидетельствует об отсутствии водопоглощения и низкой пористости в композите. Образцы серобетона отличаются высокими показателями водонепроницаемости и морозостойкости (W20 и F800 по ГОСТ 10060). Данное свойство является одним из ключевых преимуществ композитов на основе серы.

Для образцов 1, 4, 6, 7 наблюдали пирамидальный раскол (рис. 4.3). Раскол образцов происходит не по связующему, а по минеральным компонентам (щебню), что говорит о высокой адгезии связующего к наполнителю (рис. 4.5). Следовательно, прочность образцов в большей мере определяется свойствами минеральных компонентов. Образцы 2, 3, 5 сохраняли свою форму после окончания испытания (рис. 4.4). Сохранение формы свидетельствует о пластичных и упругих свойствах материала.

Наблюдаемое сохранение формы образцов 2, 3 после сжатия, по-видимому, связано с высоким содержанием полисульфидов в используемых композициях (25 и 35 мас.% соответственно). Полисульфидные соединения обеспечивают пластические и вязко-упругие свойства материала, которые играют важную роль для конструкций, испытывающих динамические нагрузки (мостовые сооружения, виброплощадки). При этом высокое содержание

полисульфидов в образце 3 не выражается в увеличении его прочностных характеристик или их стабильности, в сравнении с образцами 1, 2, 4, 6. Образец 2, напротив, сочетает высокую прочность (90 МПа) и пластичность, что говорит в пользу композиций с содержанием полимерных соединений 15-25 мас.%.

Образцы 1, 4, 6 изготовленные с использованием связующего, в котором доля полисульфидов составляла 14-18%, также демонстрируют высокие прочностные характеристики (более 80 МПа), при традиционном пирамидальном расколе после испытания, что является важной характеристикой для конструкций, подвергающихся постоянным нагрузкам (фундаменты сооружений).

Интересные свойства сохранения формы (пластичности) и прочностных характеристик наблюдали для образца 5 с невысоким содержанием полисульфидов в связующем (8,5 мас.%). По-видимому, таким образом проявляются пластифицирующие свойства олеиновой кислоты. Такой материал может создать конкуренцию традиционным бетонам, обладающими аналогичными прочностными характеристиками, но лишенным вязко-упругих свойств, что ограничивает их область применения.

Таким образом, при одинаковом составе и доле минеральной части, полученные образцы серобетона превосходят по прочности стандартные из цементобетона в 2-3 раза, и не уступают известным зарубежным аналогам (табл. 4.3).

Таблица 4.3 – Сравнение предела прочности на сжатие полученных в работе образцов серобетона с зарубежными аналогами

Наименование показателя	Экспериментальные образцы	Marbet, Польша	Канада, Cominco	Катар, Shell	США
Плотность средняя, кг/м ³	2600-2700	2200-2400	2400	-	2400-2500
Предел прочности при сжатии, МПа	55-100	73-86	40-65	40-60	48-62

Дополнительно на базе ООО «Газпром ВНИИГАЗ» были изготовлены опытные образцы крупногабаритных изделий из серобетона – утяжелители охватывающего типа и прикромочные лотки. Для изготовления изделий была

использована серобетонная смесь из песка, щебня и модифицированной серы с содержанием полимерных соединений 10 мас.% и с добавлением технического углерода. Серобетон обладал прочностью около 70 МПа (соответствует марке М700, класс В55). Образцы были помещены на открытую площадку, где подвергались воздействию естественных условий окружающей среды в течение 24 месяцев. Признаков разрушения образцов не обнаружено (рисунок 4.6).



Рисунок 4.6 – Крупногабаритные изделия из серобетона

Таким образом, экспериментально показано, что полученные композиции могут быть использованы в качестве связующего и позволяют получать строительные материалы с повышенными прочностными характеристиками, вне зависимости от типа модификатора. Такие характеристики, как высокая прочность, пластичность, гидрофобность важны для инженерного, гидротехнического, промышленного строительства.

Определяющую роль для свойств композитов играет содержание полисульфидных соединений в композиции. Продемонстрировано, что для получения высокопрочных материалов достаточно использование композиций с содержанием полимерных соединений 15-25 мас.%. Для получения материалов, аналогичных по прочности традиционным бетонам (50-60 МПа), но при этом обладающими важными характеристиками отсутствия водопоглощения, гидрофобности и морозостойкости достаточны композиции с содержанием полимерных соединений около 10 мас.%. Такие композиции могут быть получены при использовании модификатора в количестве 1-3 мас.%.

4.3 Использование композиций на основе органических полисульфидов и серы для получения сероасфальтобетона

В сероасфальтобетонных смесях различных видов сера используется для замены части связующего (битума). В зависимости от типа смеси по ГОСТ 9128 до 30% битума может быть заменено композициями серы.

На рисунке 4.7 приведен пример сравнения предела прочности на сжатие стандартных сероасфальтобетонных образцов из смеси типа Б на основе элементной серы и серы модифицированной со стандартными образцами из смеси типа Б по ГОСТ 9128. Испытания проводились в соответствии с требованиями ГОСТ 12801 для цилиндрических образцов $d \times h = 71,4 \times 71,4$ мм.

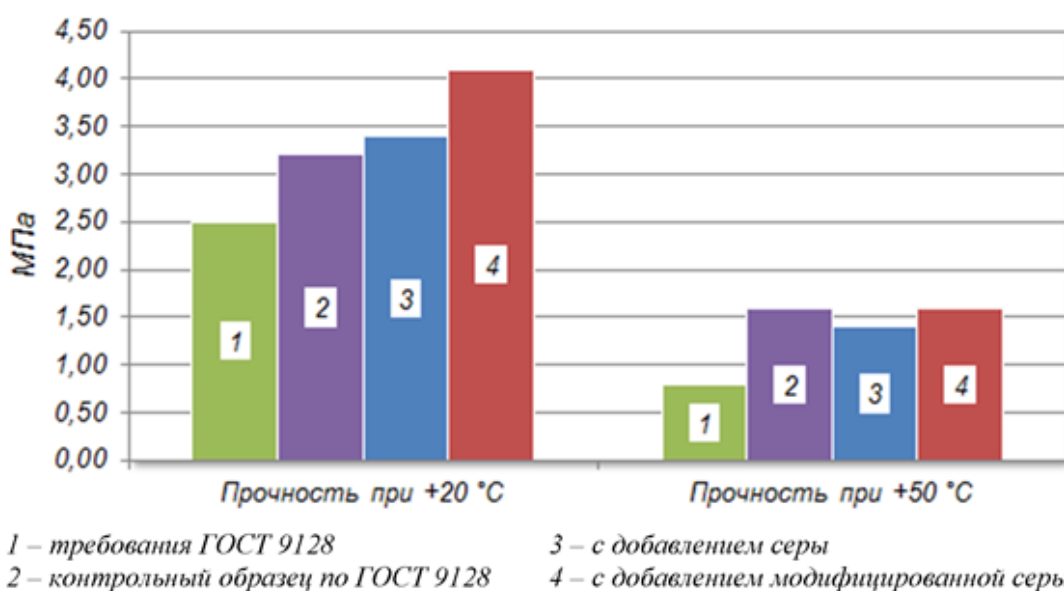


Рисунок 4.7 – Сравнение предела прочности на сжатие образцов сероасфальта со стандартными образцами асфальта из смеси типа Б по ГОСТ 9128.

Испытание прочности проводились в соответствии с требованиями ГОСТ 9128 при температурах 20 °C и 50 °C. Как следует из рис 4.6. прочность образцов из смеси, приготовленной с использованием модифицированной серы выше на 15-20 % чем у образцов, приготовленных с использованием элементной серы. Показатели образцов из сероасфальтобетона (3 и 4) удовлетворяют требованиям ГОСТ 9128 и по качеству не уступают контрольным асфальтобетонным образцам из стандартной смеси типа Б по ГОСТ 9128.

С целью оценки возможности использования композиций органических полисульфидов и серы при производстве дорожно-строительных материалов, образцы композиций с содержанием полимерной части 7, 10, 28 мас.% были также переданы в специализированную лабораторию для экспертизы. По результатам исследования получено заключение (приложение Г), подтверждающее перспективность композиций для транспортного и инженерного строительства.

ВЫВОДЫ

1. Впервые на основании системного изучения процесса получения композиций на основе органических полисульфидов и серы выявлены закономерности, отражающие зависимость выхода полимерной составляющей от природы и количества модификаторов, продолжительности процесса и порядка введения компонентов. Обнаружено, что при использовании модификатора в количестве 2-3 мас.%, при продолжительности процесса 15-30 минут, содержание органических полисульфидов в композиции составляет 15-25 мас.%, а предварительное смешение твердой серы и модификатора позволяет увеличить выход органических полисульфидов на 30-40%

2. Впервые предложено использование бисмалеинимидов в качестве модификаторов серы и найдены температурные условия сополимеризации с бисмалеинимидом. Выявлено, что полученные композиции более стабильны при хранении по сравнению с образцами на основе известных модификаторов.

3. Впервые показана эффективность УФ-инициирования и азобисизобутиронитрила при модификации серы для увеличения выхода органических полисульфидов.

4. Впервые показана возможность стабилизации композиций органических полисульфидов и серы введением технического углерода и тиурама-Д, которые позволяют существенно снизить деструкцию.

5. Результаты исследований апробированы на опытной и пилотной установках. Нарботанные партии связующих на основе органических полисульфидов и серы использованы для получения образцов серобетона и сероасфальтобетона. Показано, что по прочностным характеристикам материалы на основе разработанных связующих превосходят традиционные бетоны и асфальтобетоны и не уступают западным аналогам.

6. Продемонстрировано, что для достижения оптимальных прочностных характеристик наполненных композиционных материалов содержание нерастворимой полимерной фракции в композиции серы и органических полисульфидов должно составлять 10-25 мас.%.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Крашенников С.В. Газовая сера: монография/С.В. Крашенников, О.Е. Филатова, А.В. Мамаев, Д.А. Скрипунов, М.Н. Алехина. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2015. – 136 с.
2. Скрипунов, Д. А. Проблема избытка газовой серы, варианты решения./ Скрипунов, Д. А., Филатова О.Е.// Газохимия 2011, материалы II Международной конференции, М.: Газпром ВНИИГАЗ. – 2011.
3. Мотин, Н.В. Современные проблемы производства и применения технической серы в различных отраслях промышленности/ Н.В. Мотин, М.Н. Алехина, Д.А. Скрипунов // Сборник трудов научно-практической конференции «Перспективы и проблемы внедрения в гражданское, промышленное и дорожное строительство серосодержащих композитов», Москва, Россия. – 2013. – С. 27-36
4. Оаз, С. Химия органических соединений серы. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
5. Неделькин, В.И. Полимерная сера: научный и практический аспекты / В.И. Неделькин, Е.Д. Савин, Н.Г. Фролова // Химия в России. – 2000. – №10 – С. 18-19.
6. Dean, J. A. Lange's handbook of chemistry. – McGraw-Hill, inc., 1999. –15th ed. – 1000 p.,
7. Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементоорганических соединений. – С.-Пб.: АНО ННО «Мир и Семья», 2002. – 1280 с.,
8. Королев, Е.В. Строительные материал на основе серы./ А.П. Прошин, В.Т. Ерофеев и др. – Пенза: ПГУАС; Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2003. – 372 с.
9. Kirk, R.E. Encyclopedia of Chemical Technology / R.E. Kirk, D.F. Othmer – 4th ed. – Watcher. 2001. – Volume 23. – pp. 115-128
10. Performance properties of sulphur extended asphalt mixtures with SEAM / Shell sulphur solutions; D. Strickland – Manchester, 2007 – 16 p.
11. The Sulphur Issue. Presentation – Shell Sulphur. Gazprom VNIIGaz, 2007

12. McBee, W. C. Sulfur in construction materials/ W.C. McBee, T.A. Sullivan // Bulletin/Bureau of Mines. – 1985 – 678 – 31 p.
13. Blight, L. Preparation and properties of modified sulfur systems/ L. Blight, B.R. Currell, B.J. Nash, R.A.M. Scott, C. Stillo // New Uses of Sulfur-II: Advances in Chemistry, American Chemical Society, Washington, D. C. – 1978 – Series 165 – pp. 13–30.
14. Penczek, S. Anionic copolymerization of elemental sulfur / S. Penczek, A. Duda //Pure & Appl. Chem. – 1981 – vol. 53 – pp. 1679-1687.
15. Пат. 1808081 США (МПК) C04B28/04, Acid-proof coating composition. Sullivan Francis D, заявл. 23.05.1929, опубл. 02.06.1931
16. Пат. 2280301 США (МПК) C04B28/04, Sulphur composition. Ray Philip, заявл. 01.07.1941, опубл. 21.04.1942
17. Пат. 58615 США (СРС) C09D5/28, Improved artificial caoutchouc. Austin G. Day, заявл. 29.09.1866, опубл. 09.10.1866
18. Пат. 468867 США (СРС) C08K5/42, Manufacturing asphaltum. Jesse A. Dubbs, заявл. 11.10.1890, опубл. 16.02.1892
19. Bencowitz I. Effect of sulfur upon some of the properties of asphalts / I. Bencowitz, E.S. Boe // Proceedings of the American Society of Testing Materials – 1938 – vol. 38 – pp. 539-550
20. Пат. 4025352 США, (МПК): C04B28/36; C08G75/00/Leutner Bernd; Diehl L. (Ge), заявл. 16.12.1975, опубл. 24.05.1977
21. Пат. 4190460 США, (МПК): C01B17/12 C04B28/36/Sulfur plasticization with olefins/ Cassar R. (US), заявл. 03.04.1978, опубл. 26.02.1980
22. Пат. 4293463 США, (МПК): C04B28/36/ Sulphur cements, process for making same and sulphur concretes made therefrom/ Vroom A. (US), заявл. 12.09.1977, опубл. 06.10.1981
23. Пат. 4391969 США, (МПК): C04B28/36/ Modified sulfur cement/ Mcbee W.C., Sullivan T.A. (US), заявл. 22.05.1981, опубл. 05.07.1983
24. Пат. 3560451 США, (МПК): C04B28/36/ Plastic and nonflammable sulfur composition/ Signouret J.-B. (FR), заявл. 12.02.1968, опубл. 02.02.1971

25. Пат. 20090436 PC, (МПК): B29B9/00;C04B28/36. Procedure for obtaining modified sulphur by dicyclopentadiene from secondary sulphur obtained from oil refining process and its application/ Vidojkovic V., Dordevic N., Boljanac T., Martinovic S., Vlahovic M., Brankovic A., [RS], заявл. 13.10.2009, опубл. 31.12.2010
26. Książek, M. The influence of penetrating special polymer sulfur binder – Polymerized sulfur applied as the industrial waste material on concrete watertightness. Composites Part B: Engineering, 2014 – vol. 62, Issue null, pp. 137-142
27. Książek, M. The experimental investigations of propriety and applies in the building special coating – Sulfur polymer composite as the industrial waste material // Composites Part B: Engineering, 2014. – vol. 58, Issue null – pp. 378-385
28. Książek, M. The experimental and innovative research on usability of sulphur polymer composite for corrosion protection of reinforcing steel and concrete. //Composites Part B: Engineering, 2011. – vol. 42, Issue 5 – pp. 1084-1096
29. Пат. 190343 Польск., (МПК): C01B17/02;C04B28/36. Method of receiving stable polymer sulphur for manufacture of sulphur concrete and method of securing wastes/ Bobrowska-Krajewska K., Dojka M., Dufaj-Zemla H., Matyka J., Slezak M. [PL], заявл. 06.08.2002, опубл. 09.02.2004
30. Пат. 196856 Польск., (МПК): C09B3/00;C01B17/00. Sulphur polymer mix / Myslowski W. [PL], заявл. 31.05.2004, опубл. 29.02.2008
31. Пат. 197734 Польск., (МПК): C04B41/45; C04B41/50. Method of impregnating materials with a sulphur polymer / Myslowski W. [PL], заявл. 11.08.2000, опубл. 30.04.2008
32. Пат. 211111 Польск., (МПК): C01B17/02; C01B17/033. Sulphur polymer obtained from the sulphur solvent modification and method for production thereof/ Janiczek A., Myslowski W. [PL], заявл. 25.11.2009, опубл. 30.04.2012

33. Пат. 2220095 РФ, (МПК): C01B17/00; C04B28/36. Method to produce sulfuric binding agents and sulfuric binding agent/ Faranski R. [PL], заявл. 24.05.1999, опубл. 27.12.2003
34. Пат. 2006134130 Мир, (МПК): C04B24/00; C04B28/36. modified sulphur and product comprising modified sulphur as binder/ Reynhout Marinus J., Van Trier R. A. M., Verbist Guy L. M. M. [NL], заявл. 14.06.2006, опубл. 21.12.2006
35. Пат. 2008148814 Мир, (МПК): C01B17/02; C04B28/36/ Modified sulphur and product comprising modified sulphur as binder/ Antens J. B. M., Hristova D. G., Hamelink C., Verbist G. [NL], заявл. 04.06.2008, опубл. 11.12.2008
36. Пат. 2010086391 Мир, (МПК): C04B24/42; C04B28/36/ Sulphur cement pre-composition and sulphur cement product/ De Boer P., Lankshear M. D., Verbist G. [NL], заявл. 28.01.2010, опубл. 05.08.2010
37. Пат. 2011015647 Мир, (МПК): C04B28/36/ Modified sulphur composition and product comprising modified sulphur composition as binder/ Hamelink Cornelis P., Hristova D. G., Verbist G. [NL], заявл. 06.08.2010, опубл. 10.02.2011
38. Рылова М.В. Взаимодействие дициклопентадиена с элементной серой. Начальные стадии реакции / М.В. Рылова, А.Я. Самуилов // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения, 2002. – Т.2 – №9 – с. 29-32.
39. Рылова, М.В. Сополимеры ДЦПД и элементной серы с пониженной сульфидностью: механизм образования, строение и возможные области применения: автореф. дис...канд. хим. наук: 02.00.06 – Казань, 2004. – 18 с.
40. Фомин, А.Ю. Новое эффективное вяжущее на основе полимерной серы /А.Ю. Фомин, Р.Т. Порфирьева, В.Г. Хозин, Я.Д. Самуилов, М.В. Рылова // Вестник Казан, технол. ун-та. Казань, 2001. – №2. – С.49-52.
41. Хозин, В. Г. Эффективное вяжущее на основе органического полисульфида / В. Г. Хозин, Р. Т. Порфирьева, А. Ю. Фомин, Я. Д. Самуилов, М. В. Рылова // Известия Казан, гос. Архитектурно-строительной академии. Казань, 2003. – №1. – С. 62-64.

42. Фомин, А.Ю. Использование серы в производстве строительных материалов / А.Ю. Фомин, В.Г. Хозин, Р.Т. Порфирьева //Дороги и транспорт республики татарстан. – 2005. – №12. – С. 28-30
43. Мохнаткин, А.М. Сополимеры серы и ненасыщенных соединений - заменители полимерной серы в рецептурах шинных резин: Автореф. дис...канд. техн. наук: 05.17.06 – Казань, 2003. – 18 с.
44. Порфирьева, Р.Т. Разработка научных основ малоотходных технологий переработки серы и ее соединений в сульфиды и полисульфиды. дисс...д-ра техн. наук: 05.17.01 – Казань, 2006. – 259 с.
45. Пат. 2154602 РФ, (МПК): C01B17/00, C04B28/36/ Способ получения серного цемента / Журавлев А.П., Щугорев В.Д., Гераськин В.И., Коломоец В.Н., Страхова Н.А [РФ], заявл. 05.01.1999, опубл. 20.08.2000
46. Пат. 2173690 РФ, (МПК): C08G75/14/ Способ получения сополимерной серы / Танаянц В.А. (RU); Тукай Е.А., (UA); Зозуля И. И. (UA); Махошвили Ю.А. (RU); Базилевич С. И. (UA); Еремин О.Г. (RU) [РФ], заявл. 08.12.1998, опубл. 20.09.2001
47. Пат. 2298019 РФ, (МПК): C08G75/14/ Способ получения сополимерной серы / Танаянц В.А. [РФ], заявл. 10.02.2005, опубл. 27.04.2007
48. Пат. 2196787 РФ, (МПК): C08G75/14/ Способ получения полимерной серы/ Кириллов В.Н., Пронин Б.Ф., Камалов А.Д., Арсланова Н.И., Волик Н.И., Черномырдин А.В., Бутенко И.П., Качалов В.В. [РФ], заявл. 19.01.2001, опубл. 20.01.2003
49. Пат. 2163610 РФ, (МПК): C08L95/00, C08K13/02/ Способ получения сероасфальтобетона/ Танаянц В.А. (RU); Тукай Е.А., (UA); Зозуля И. И. (UA); Махошвили Ю.А. (RU); Базилевич С. И. (UA); Еремин О.Г. (RU) [РФ], заявл. 09.12.1998, опубл. 27.02.2001
50. Пат. 2374204 РФ, (МПК): C04B28/36/ Композиция для получения серного бетона / Лакеев С. Н., Сангалов Ю. А., Карчевский С. Г., Яковлев В. В., Яковлева Л. А., Ларионов С. Л. [РФ], заявл. 14.04.2008, опубл. 27.11.2009

51. Оценка эмиссий вредных веществ с серных карт Тенгизского нефтяного месторождения. Отчет о НИР / Институт химических наук им. А.Б. Бектурова; Е.Е. Ергожин – Алматы, 2007. – 142 с.
52. Даленова, Н.А. Отделочные серные композиции с использованием сополимерной серы: Автореф. дис...канд. техн. наук: 05.23.05 – Алматы, 2010. – 25 с.
53. Kim, G. Development of recycling technology from waste aggregate and dust from waste concrete/ G. Kim, T. Kim // Journal of ceramic processing research. – 2007. – vol. 8 – №1 – pp. 82-86
54. Пат. 20120037730 КР, (МПК): C04B24/36, C04B28/36/ Method and apparatus for manufacturing sulfur polymer cement (SPC)/ Jang H. G. [KR], заявл. 12.10.2010, опубл. 20.04.2012
55. Пат. 20140143551 КР, (МПК): C04B26/14, C08G59/18/ Polysulfide epoxy mixture for thin layer polymer concrete/ Kim H. G., Lee B. G., Park S. G., Yoon S. W., Juung B. H. [KR], заявл. 07.06.2013, опубл. 17.12.2014
56. Пат. 101194554 КР, (МПК): C04B16/04, C04B26/06/ Modified early strength concrete composite with acrylic emulsion and sulfur polymer, manufacturing method of the composite, and repairing method of concrete structure using the composite / Park Y. J., Rhim Y. W., Cho B. J. [KR], заявл. 12.06.2012, опубл. 25.10.2012
57. Пат. 101194554 КР, (МПК): C04B16/04, C04B16/06/ Filling composition for semi-rigid pavement comprising sulfur polymer emulsion/ Kim Y. Y., Lee B. J., Hyun J. H., Bang J. W., Heo H. S., заявл. 11.06.2012, опубл. 11.09.2013
58. Al-Ansary, M. Innovative solutions for sulphur in Qatar. Qatar Shell research and technology centre/ Sulphur World Symposium, 2010 – p. 19
59. Al-Mehthel, M. Sulfur extended asphalt as a major outlet for sulfur that outperformed other asphalt mixes in the Gulf. Sulphur World symposium. – Qatar, 2010. – p. 16
60. Mohamed, A.M.O. A sustainable process for the preparation of sulfur cement for use in public works/ A.M.O. Mohamed, M.M. El Gamal // Advances in

Sustainable Manufacturing – Jawahir Springer Science & Business Media, 2011 – pp. 127-131.

61. Пат. 2459508 ВБ, (МПК): C04B28/04, C08K3/06. Surfactant for use in the production of modified sulphur/ A.M.O. Mohamed, M.M. El Gamal (AE), заявл. 25.04.2008, опубл. 28.10.2009
62. Пат. 2011263755 США, (МПК): C04B24/28, C08G75/14. Use of surfactant in the preparation of modified sulfur and sulfur cement/ A.M.O. Mohamed, M.M. El Gamal (AE), заявл. 21.04.2009, опубл. 27.10.2011
63. Пат. 2014213680 США, (МПК): C07C319/22, C07C323/12. Polysulfide polyols, their production and use/Balbo B. M. (DE), Rhudy K.(US), Fleckenstein C.(DE), заявл. 28.01.2014, опубл. 31.07.2014
64. Пат. 399030 Польша, (МПК): C01B17/02, C01B17/033. Method for preparing a polymer by modification of sulfur liquid waste sulfur modifier 2-ethyl-3-propyloakroleina in the presence of an emulsifier and a plasticizer/Janiczek A. Myslowski W. (PL), заявл. 30.04.2012, опубл. 12.11.2013
65. Choudhury, S. R. et al. Evaluation of physicochemical properties, and antimicrobial efficacy of monoclinic sulfur-nanocolloid // Journal of nanoparticle research. – 2013 – vol. 15 – №4 – pp.1-11
66. Chung, W. et al. The use of elemental sulfur as an alternative feedstock for polymeric materials // Nature chemistry. – 2013. – pp.518-523
67. Chung, W. The use of elemental sulfur as an alternative feedstock for polymeric materials // Nature chemistry. – 2013. – 27 p.
68. Пат. 2014199592 США, (МПК): H01M4/04; H01M4/60/ High sulfur content copolymers and composite materials and electrochemical cells and optical elements using them /Pyun D. C. Griebel J. J., Chung W. J., Glass R., Norwood R. A., Himmelhuber R., Simmonos A. G.(US), заявл. 13.08.2012, опубл. 17.07.2014
69. Карчевский С.Г. Полиорганополисульфиды – новый класс высокосернистых полимеров / С.Г. Карчевский, Ю.А. Сангалов, В.И. Ионов // Башкирский химический журнал, 2010. – Т. 17 – №4 – С. 68-77

70. Карасева, Ю.С. Исследование влияния двухкомпонентной добавки на основе олигомерных серосодержащих циклоалкенов и бис (3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил) полисульфида на стабильность ски-3 и свойства вулканизатов / Ю.С. Карасева, Е.Н. Черезова, А.Д. Хусаинов // *Фундаментальные исследования*. – 2012. – №3 – С. 633-637.
71. Воронков, М.Г. Реакции серы с органическими соединениями / М.Г. Воронков, Н.С. Вязанкин, Э.Н. Дерягина, А.С. Нахманович., В.А. Усов. – Н.: Наука, 1979 – 368 с.
72. Волгушев, А.Н. Производство и применение серных бетонов / А.Н. Волгушев, Н.Ф. Шестеркина // *Обзорная информация*. – М.: ЦНИИТЭИМС. – вып. 3, 1991. – 51 с.
73. Пат. 4164428 США, (МПК): C01B17/02, C04B28/36. Plasticized sulfur composition/Simic M. (US), заявл. 02.03.1978, опубл. 14.08.1979
74. Пат. 4376830 США, (МПК): C04B28/36. Sulfur cement-aggregate-organosilane compositions and methods for preparing/Nimer E. L, Campbell R. W. (US), заявл. 10.08.1981, опубл. 15.03.1983
75. Пат. 20120053227 КР, (МПК): C08G75/00 C08K7/24. Composite sulfur polymer/ Kim J. H., Kang M. G. Kim H. R.(KR), заявл. 17.11.2010, опубл. 25.05.2012
76. Пат. 2014083334 США, (МПК): C04B24/16. Sulphur cement pre-composition and sulphur cement product/Verbist G. L. M. M., Posthumus W., Smura C. F. (NL), заявл. 14.03.2012, опубл. 27.03.2014
77. Review of Shell Thiopave™ sulphur extended asphalt modifier / Transport Research Laboratory; J. C. Nicholls – 2014. – p. 224
78. Green Sulcrete LLC [Электронный ресурс]: офиц. сайт. URL: <http://www.sulcrete.com/>
79. ASTM C1159-98 Standard specification for sulfur polymer cement and sulfur modifier for use in chemical-resistant, rigid sulfur concrete, 2012
80. Abraha D. G. Sulfur concrete haul roads at SUNCOR oil sands mines: Thesis. – University of Alberta, 2005. – 148 p.

81. ASTM C287-98 Standard Specification for Chemical-Resistant Sulfur Mortar, 2012
82. ASTM C386-93 Standard Practice for Use of Chemical-Resistant Sulfur Mortar, 2012
83. Меньковский, М.А. Технология серы / М.А. Меньковский, В.Т. Яворский — М.: Химия, 1985. — 286 с.
84. Meyer, B. Elemental sulfur// Chemical Reviews, 1976. — vol. 76 — № 3 — pp. 367-388
85. Tobolsky, A.V. Polymeric sulfur and related polymers // Journal of polymer science: part C. — 1966 — №12 — pp. 71-78
86. Грунвальд, В.Р. Технология газовой серы. — М.: Химия, 1992
87. Малин, К.М. Справочник сернокислотчика. — М.: Химия, 1971
88. Susman, S. The purification of elemental sulfur / S. Susman, S.C. Rowland, K.J. Volin // J. Materl. Res. — Vol. 7 — №6 — pp. 1526-1533.
89. Wiewiorowski, T.K. The sulfur-hydrogen sulfide system / T.K. Wiewiorowski, F.J. Tuoro //J. of Phys. Chem. — 1966. — vol.70, №1.- pp. 234-238
90. Скрипунов, Д.А. и др. Промышленный опыт дегазации на установках Клауса// Вести газовой науки: Современные технологии переработки нефти и газа — Москва: Газпром ВНИИГАЗ, 2015. — №1 (21) — С. 57-66
91. Тагер, А.А. Физико-химия полимеров. — М: Химия, 1968 — 545 с.
92. Liu, Y. H. Urea particle coating for controlled release by using DCPD modified sulfur / Y.H. Liu, T.J. Wang, L. Qin, Y. Jin // Powder Technology. — 2008. — 183 — pp. 88–93
93. Bahrami, A. N. et al. Preparation of Sulfur Mortar from Modified Sulfur Iran // J. Chem. Chem. Eng. — 2008 — vol. 27 — №1 — pp. 123-127
94. Bordoloi, B.K. Plastic sulfur stabilization by copolymerization of sulfur with dicyclopentadiene / B.K. Bordoloi, E.M. Pearce //Adv Chem Ser 165: — 1978. — pp. 31-53

95. Фомин, А. Ю. Битумполисульфидные вяжущие для дорожных асфальтобетонов: Автореферат дисс...канд. тех. наук: 05.23.05 – Казань, 2004 – 24 с.
96. Maraghechi, H. Effect of adding crumb tire rubber particles on the mechanical properties of DCPD-modified sulfur polymer mortars/ H. Maraghechi, I. F. Ahmadi, S. Motahari // Journal of mechanics of materials and structures – 2011. – vol. 6, № 9-10 – pp. 1283-1294
97. Пат. 790728 СССР. Блоколигофениленсульфидбиссукцинимиды как терморезактивное связующее и способ их получения. Сергеев В.А., Неделькин В.И., Арустамян С.С., Юнников В.В., Ерж Б.В., Цыряпкин В.А. Заявл. 28.08.79. Оpubл. 30.03.82
98. Киреев, В.В. Высокомолекулярные соединения. – М: Высшая школа, 1992. – 512с
99. Шур, А.М. Высокомолекулярные соединения. Учебник для ун-тов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1981. – 656 с.
100. Пат. 2554585 РФ. Способ получения модифицированной серы. С01В17/00, С04В26/26. Якоби В.В., Шубин А.Н., Пекарь С.С., Мотин Н.В., Васильев Ю.Э. Заявл. 30.08.2013, Оpubл. 27.06.2015
101. Ясько, С. В. Реакции элементной серы и ее производных с непредельными соединениями при микроволновом содействии: автореферат дисс... канд. хим. наук:02.00.03 – Иркутск, 2007 – 18 с.
102. Фойгт, И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла: пер. с немец. – Л.: Химия, 1972. – 544 с.
103. Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений: пер. с англ. / Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил – М.: Мир, 1977. – 592 с.
104. Coates, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In: Meyers RA (ed) Encyclopedia of Analytical Chemistry. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000. – pp. 10815-10837

105. Adamchik, S.A. Thermochemical purification of elemental sulfur from hydrocarbons/ S.A. Adamchik, P.G. Sennikov, A.D. Bulanov // Inorganic materials, 2000 – Vol. 36 – №6 – pp. 599-602
106. Namnabat, S. et al. Sulfur copolymers for IR optics// SPIE – 2014 – 3 p.
107. Дак, Э. Пластмассы и резины: Пер. с англ. //М.: Мир, 1976. – 149 с.
108. Сангалов, Ю.А. Пластификация серы. Физико-химические аспекты / Ю.А. Сангалов, С.Г. Карчевский, В.И. Ионов // Башкирский химический журнал, 2012. – Т. 19 – №12 – С. 11-20

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Свидетельство об аттестации методики измерений массовой доли нерастворимой части в модифицированной сере экстракционно-гравиметрическим методом

УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
Центр метрологии и сертификации «СертиМет»

СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

№ 88-16374-101-01.00076-2013

Методика измерений массовой доли нерастворимой части в модифицированной сере экстракционно-гравиметрическим методом,

разработанная ООО «Газпром ВНИИГАЗ», 142717, Московская область, Ленинский р-н, пос. Развилка,

предназначенная для измерения массовой доли нерастворимой части в модифицированной сере,

и регламентированная в проекте национального стандарта «Сера техническая. Технические условия» (раздел 8.8 на 3 листах).

Методика измерений аттестована в соответствии с ФЗ №102 от 26 июня 2008 г. «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований и метрологической экспертизы материалов по разработке методики измерений.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявленным к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение: метрологические характеристики методики измерений на 1 листе.

Дата выдачи свидетельства

29 ноября 2013г.

Метрологическая аттестация методики измерений проведена Центром метрологии и сертификации «СертиМет» Уральского отделения Российской академии наук (Аттестат аккредитации в Реестре аккредитованных метрологических служб № 01.00076).

Руководитель Центра «СертиМет» УрО РАН,
эксперт-метролог СДСЭМ



С.А.Игнатенкова

ПРИЛОЖЕНИЕ
 к свидетельству № 88-16374-101-01.00076-2013
об аттестации методики измерений
массовой доли нерастворимой части в модифицированной сере
экстракционно-гравиметрическим методом
 на 1 листе
 (обязательное)

Показатели точности измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели точности

Диапазон измерений (массовая доля), %	Показатель точности (границы относительной погрешности при P=0,95), $\pm \delta$, %	Показатели прецизионности (относительные значения), %		
		Стандартное отклонение повторяемости, σ_r	Стандартное отклонение воспроизводимости, σ_R	Предел повторяемости (допускаемое расхождение между двумя результатами параллельных определений при P=0,95), r
От 5 до 85 включ.	12	3,5	6	10

Руководитель Центра «Сертимет» УрО РАН,
эксперт-метролог СДСЭМ

 Л.А. Игнатенкова



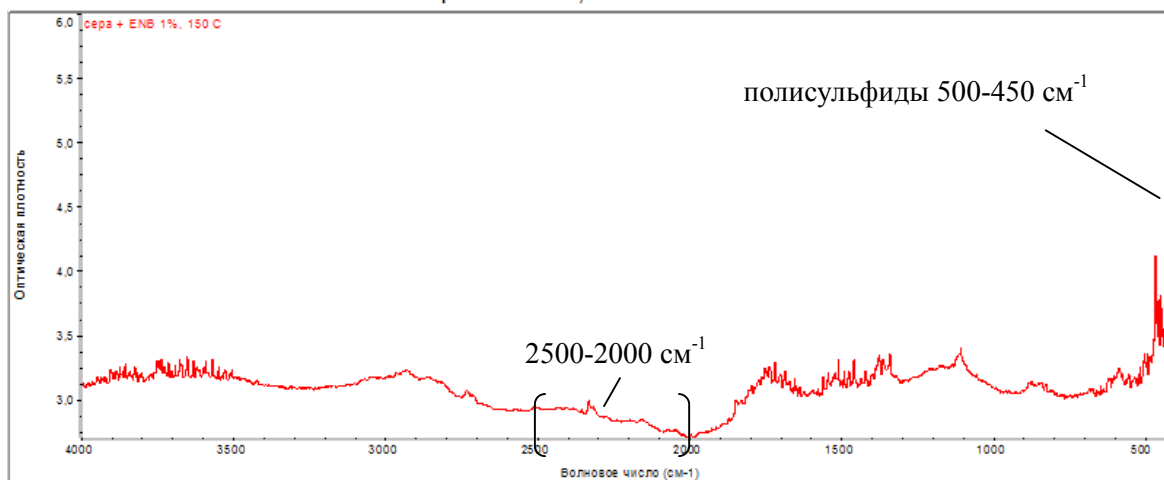
ПРИЛОЖЕНИЕ Б

ИК-спектры образцов композиций серы с органическими полисульфидами

ThermoFisher
SCIENTIFIC

Пт Сен 11 16:19:20 2015 (

серы + ENB 1%, 150 C

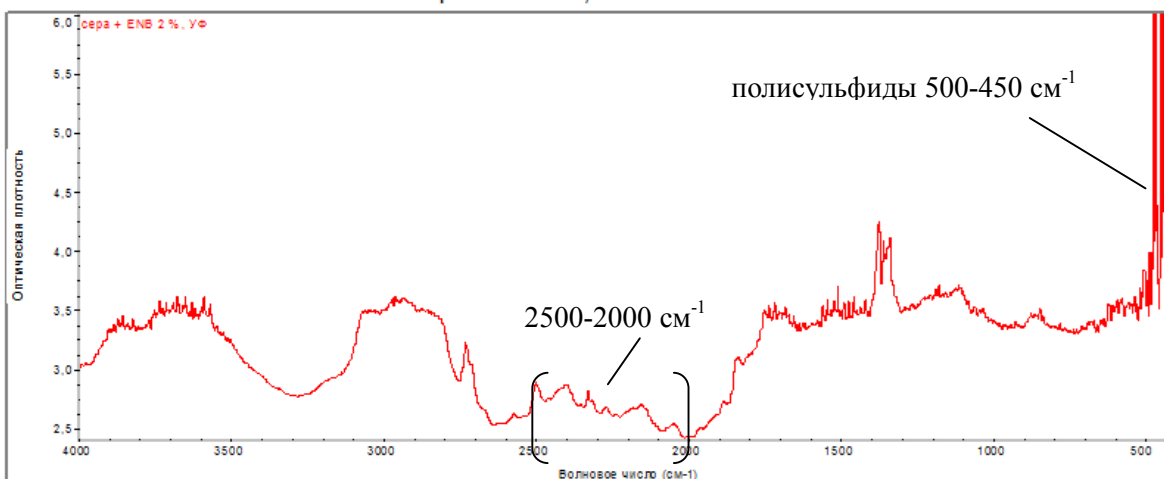


Серы +1 мас.% ENB

ThermoFisher
SCIENTIFIC

Пт Сен 11 16:16:41 2015 (

серы + ENB 2 %, УФ

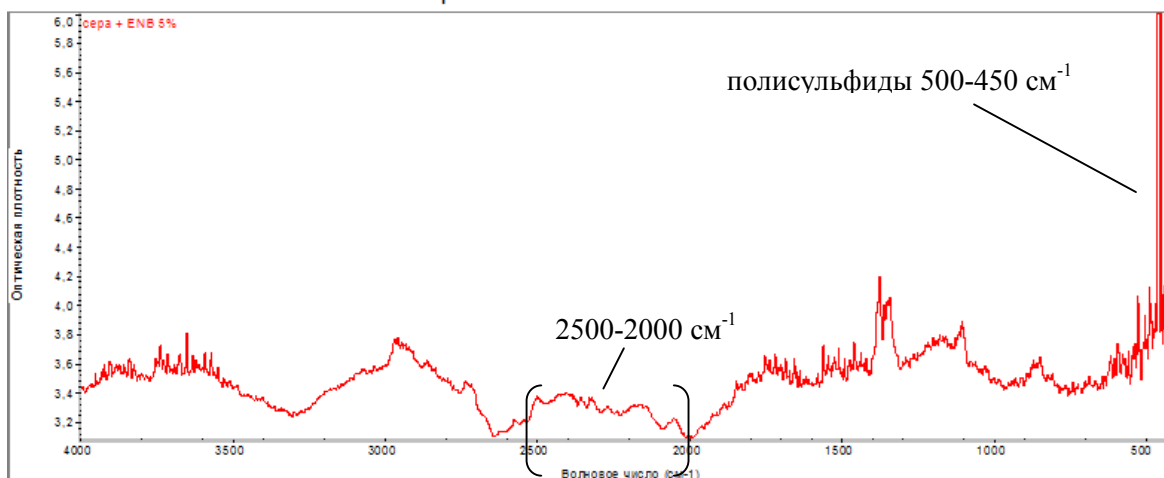


Серы +2 мас.% ENB

ThermoFisher
SCIENTIFIC

Пт Сен 11 16:18:04 2015 (

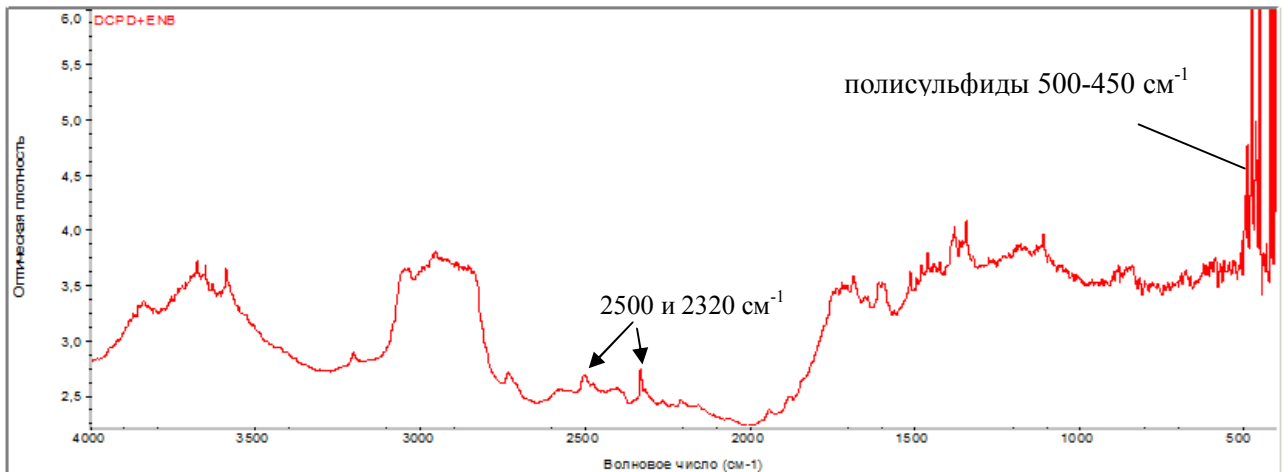
серы + ENB 5%



Серы +5 мас.% ENB

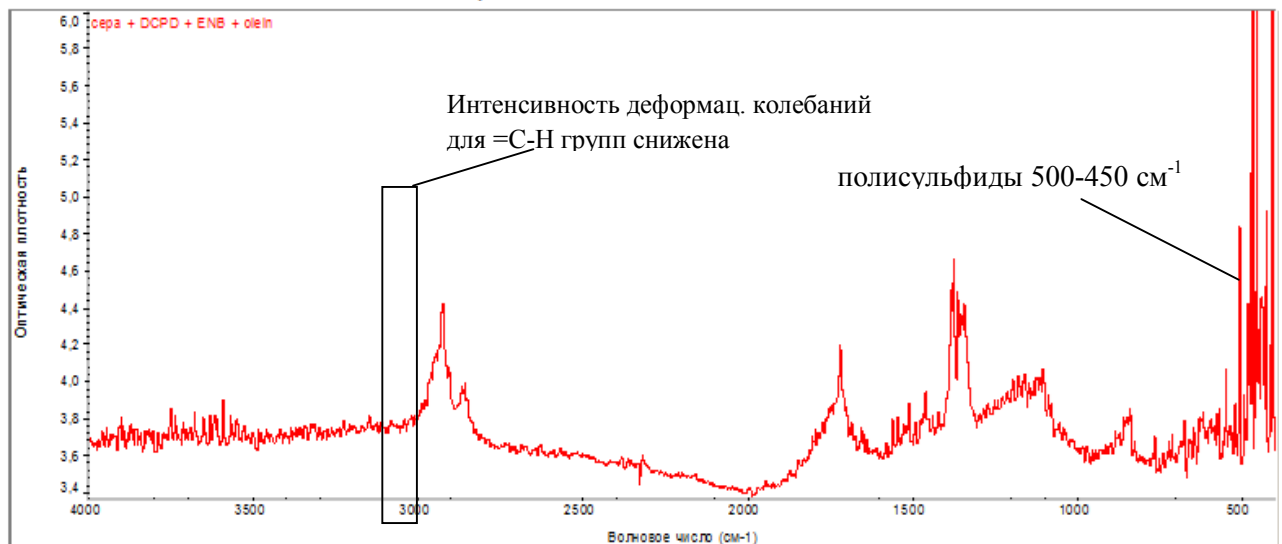
Рисунок Б.1 – ИК-спектры серы, модифицированной ENB

DCPD+ENB



Сера +1 мас.% (DCPD+ENB)

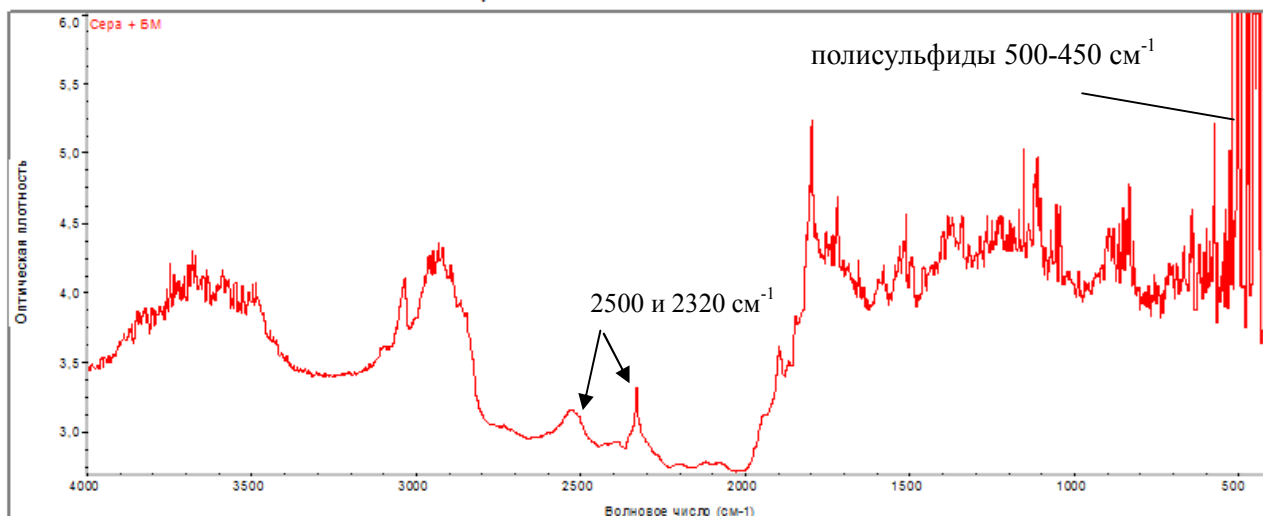
сера + DCPD + ENB + olein



Сера +1 мас.% (DCPD+ENB)+0,5 мас.%Olein

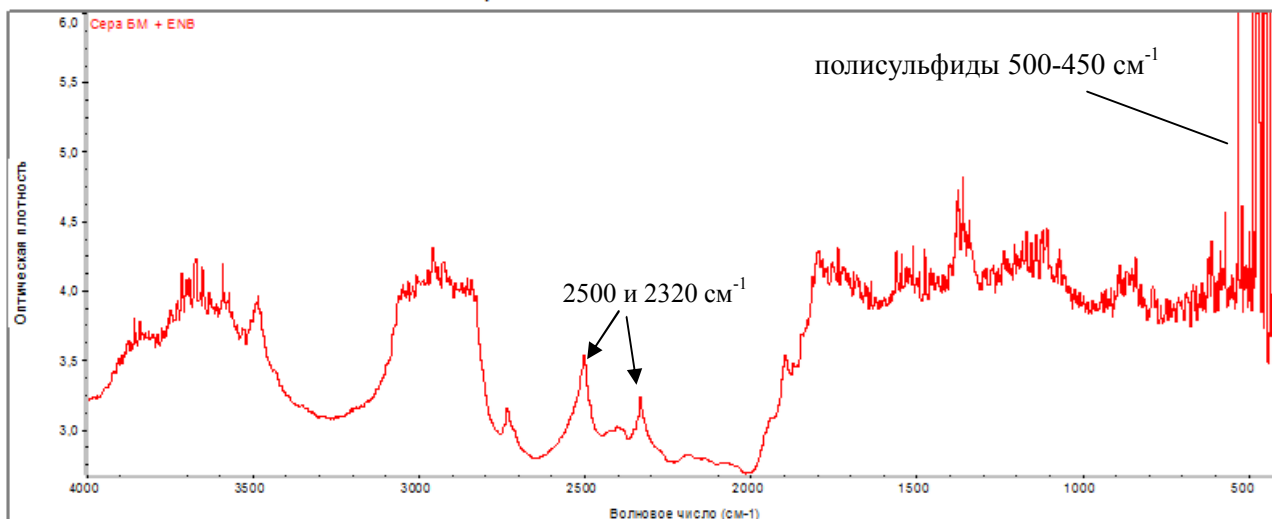
Рисунок Б.2 – ИК-спектры серы, модифицированной комплексными модификаторами

Сера + БМ



Сера +1 мас.% БМ

Сера БМ + ENB



Сера +1 мас.% БМ+1 мас.% ENB

Рисунок Б.3 – ИК-спектры серы, модифицированной БМ

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Протоколы испытаний опытных партий композиций серы и органических полисульфидов



ОАО «ГАЗПРОМ»

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ «ГАЗПРОМ ВНИИГАЗ»

(ООО «Газпром ВНИИГАЗ»)

Протокол испытаний № ЛС01-15

В лаборатории газовой серы 15.01.2015 г. наработана экспериментальная партия модифицированной серы для наработки опытных партий серобетона и сероасфальтобетона.

Московская область, п. Развилка

26.01.15

Характеристика опытной партии модифицированной серы

№ п/п	Наименование показателей	Значение
1.	Модификатор, количество	Дициклопентадиен (DCPD), 2%
2.	Объем партии, кг	500
3.	Доля нерастворимой части, %	16,5

Начальник лаборатории

Н.В. Мотин

Научный сотрудник

Д.А. Скрипунов





ОАО «ГАЗПРОМ»

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ «ГАЗПРОМ ВНИИГАЗ»

(ООО «Газпром ВНИИГАЗ»)

Протокол испытаний № ЛС04-15

В лаборатории газовой серы 04.02.2015 г. наработана экспериментальная партия модифицированной серы для наработки опытных партий серобетона и сероасфальтобетона.

Московская область, п. Развилка

10.02.15

Характеристика опытной партии модифицированной серы

№ п/п	Наименование показателей	Значение
1.	Модификатор, количество	Дициклопентадиен (DCPD), 2%
2.	Объем партии, кг	500
3.	Доля нерастворимой части, %	13,2

Начальник лаборатории

Н.В. Мотин

Научный сотрудник

Д.А. Скрипунов



ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Заключение по применению композиций серы в производстве дорожно-строительных материалов

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)»

**Общество с ограниченной ответственностью
«Малое инновационное предприятие
«МАДИ – Дорожные Технологии»**

125829 Москва
Ленинградский проспект, 64

Тел./факс (499) 155-07-65
E-mail: info@madi

№ 172/1

28 ноября 2014 г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Генеральный директор
ООО МИП «МАДИ-ДТ»
д.т.н., профессор



Ю.Э. Васильев
28 ноября 21014 года

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

по применению модифицированной серы при производстве дорожно-строительных материалов

Объект экспертизы: модифицированная сера с различным содержанием доли нерастворимой части.

Цель проведения экспертизы: оценка возможности использования модифицированной серы с различным содержанием доли нерастворимой части при производстве дорожно-строительных материалов.

Материалы представленные на экспертизу: модифицированная сера различного состава, с содержанием доли нерастворимой части 7, 10, 28 %.

Оценка возможности использования модифицированной серы с различным содержанием доли нерастворимой части в дорожно-строительных материалах проводилась по физико-механическим характеристикам приготовленных партий серобетонных и сероасфальтобетонных смесей в сравнении с эталонными образцами:

- бетона, приготовленного на основе портландцемента ПЦ 500 ДО Н – ГОСТ 10178-85;

- плотной мелкозернистой асфальтобетонной смеси типа А I марки по ГОСТ 9128-2009.

Общество с ограниченной ответственностью
«Малое инновационное предприятие
«МАДИ – Дорожные Технологии»

125829 Москва
Ленинградский проспект, 64

Тел./факс (499) 155-07-65
E-mail: info@madi

Результаты экспертизы:

1. Оценка возможности использования модифицированной серы в серобетонных смесях и серобетонах для транспортного и инженерного строительства.

Для исследований свойств серобетонных смесей были изготовлены опытные образцы в виде:

- балок 100x100x400
- кубиков 100x100x100.

В качестве крупного заполнителя применен гранитный щебень фракции 5-20 мм, соответствующий требованиям ГОСТ 8267-93.

В качестве мелкого заполнителя применен природный песок среднезернистый с $M_k=2,1$, соответствующий требованиям ГОСТ 8736-93.

В качестве тонкодисперсного наполнителя применен минеральный порошок марки 1, соответствующий ГОСТ Р 52129-2003.

В качестве эталона были рассмотрены образцы бетона, приготовленные на основе портландцемента ПЦ 500 Д0 Н – ГОСТ 10178-85 Михайловского цементного завода ЗАО «Михайловцемент».

Составы исследуемых материалов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Составы исследуемых материалов

Наименование материала	Количество кг/м ³ для производства	
	бетона на основе портландцемента ПЦ 500 Д0 Н	серобетона на основе модифицированной серы
Портландцемент ПЦ 500 Д0 Н – ГОСТ 10178	410	-
Вода	150	-
С-3	2,05	-
СНВ	0,41	-
Модифицированная сера		450
Щебень, фр. 5-20	1155	1050
Песок, $M_k 2,1$	560	520
Минеральный порошок, 1 марки	-	432

Общество с ограниченной ответственностью

«Малое инновационное предприятие

«МАДИ – Дорожные Технологии»

125829 Москва
Ленинградский проспект, 64

Тел./факс (499) 155-07-65
E-mail: info@madi

Результаты экспертизы:

1. Оценка возможности использования модифицированной серы в серобетонных смесях и серобетонах для транспортного и инженерного строительства.

Для исследований свойств серобетонных смесей были изготовлены опытные образцы в виде:

- балок 100x100x400
- кубиков 100x100x100.

В качестве крупного заполнителя применен гранитный щебень фракции 5-20 мм, соответствующий требованиям ГОСТ 8267-93.

В качестве мелкого заполнителя применен природный песок среднезернистый с $M_k=2,1$, соответствующий требованиям ГОСТ 8736-93.

В качестве тонкодисперсного наполнителя применен минеральный порошок марки 1, соответствующий ГОСТ Р 52129-2003.

В качестве эталона были рассмотрены образцы бетона, приготовленные на основе портландцемента ПЦ 500 Д0 Н – ГОСТ 10178-85 Михайловского цементного завода ЗАО «Михайловцемент».

Составы исследуемых материалов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Составы исследуемых материалов

Наименование материала	Количество кг/м ³ для производства	
	бетона на основе портландцемента ПЦ 500 Д0 Н	серобетона на основе модифицированной серы
Портландцемент ПЦ 500 Д0 Н – ГОСТ 10178	410	-
Вода	150	-
С-3	2,05	-
СНВ	0,41	-
Модифицированная сера		450
Щебень, фр. 5-20	1155	1050
Песок, M_k 2,1	560	520
Минеральный порошок, 1 марки	-	432

**Общество с ограниченной ответственностью
«Малое инновационное предприятие
«МАДИ – Дорожные Технологии»**

125829 Москва
Ленинградский проспект, 64

Тел./факс (499) 155-07-65
E-mail: info@madi

Показатели физико-механических характеристик по результатам проведенных исследований представлены в таблице 2, результаты оценки изменения предела прочности при сжатии во времени представлены в таблице 3.

Таблица 2 – Результаты исследований физико-механических характеристик серобетонных смесей.

Наименование свойств	Ед. измерения	Метод испытания	Значения показателя в возрасте 28 сут.			
			бетона на основе портланд-цемента ПЦ 500 Д0 Н	серобетона на основе модифицированной серы при содержании нерастворимой части, %		
				7	10	28
Предел прочности при сжатии	МПа	ГОСТ 10180	59,8	63,4	62,4	64,5
Предел прочности на растяжение при изгибе	МПа	ГОСТ 10180	7,3	12,1	12,4	11,8
Морозостойкость,	цикл	ГОСТ 10060-2012	F ₂ 200	F ₂ 500	F ₂ 500	F ₂ 1000
Водепроницаемость	ати		W 12	W 20	W 20	W 20
Коррозионная стойкость, K _{нс}						
в кислой среде				0,89	0,91	0,90
в щелочной среде				0,34	0,38	0,42

Таблица 3 – Результаты изменения предела прочности во времени

Модифицированная сера с содержанием нерастворимой части	Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте, сут.				
	1	7	28	60	90
7%	47,6	60,4	63,4	52,1	50,3
10%	48,4	59,7	62,4	53,5	48,1
28%	58,7	62,5	64,5	63,1	65,9

**Общество с ограниченной ответственностью
«Малое инновационное предприятие
«МАДИ – Дорожные Технологии»**

125829 Москва
Ленинградский проспект, 64

Тел./факс (499) 155-07-65
E-mail: info@madi

2. Оценка возможности использования серы в сероасфальтобетонных смесях и сероасфальтобетонах для дорожного строительства.

Состав асфальтобетонной и сероасфальтобетонной смеси представлен в таблице 4. Результаты сравнительных испытаний плотной мелкозернистой асфальтобетонной смеси типа А I марки по ГОСТ 9128-2009 и плотной мелкозернистой сероасфальтобетонной смеси типа А по СТО 5718-003-37854292-2012 представлены в таблице 5.

Таблица 4 – Состав исследуемых материалов

Наименование материала	Количество кг/м ³ для производства*	
	Асфальтобетонной смеси типа А I марки по ГОСТ 9128-2009	Сероасфальтобетонной смеси типа А по СТО 5718-003-37854292-2012
Битум нефтяной дорожный БНД 60/90, ГОСТ 22245	5,83 (6,20)	4,77 (5,12)
Модифицированная сера	-	2,04 (2,19)
Щебень, фр. 5-20	51,79 (55,00)	51,25 (55,00)
Песок, Мк 2,1	35,78 (38,00)	35,41 (38,00)
Минеральный порошок, 1 марки	6,59 (7,00)	6,52 (7,00)
Примечание - в скобках указаны значения при назначении количества вяжущего сверх 100 % минерального остова		

Таблица 5 – Результаты испытаний сероасфальтобетонных смесей

Наименование свойств	Ед. измерения	Метод испытания	Значения показателя			
			Асфальтобетонной смеси типа А I марки по ГОСТ 9128-2009	Сероасфальтобетонной смеси типа А по СТО 5718-003-37854292-2012		
				7%	10%	28%
Средняя плотность	кг/м ³	ГОСТ 12801-98	2,44	2,45	2,46	2,45
Водонасыщение	%	ГОСТ 12801-98	2,5	2,4	2,6	2,2

**Общество с ограниченной ответственностью
«Малое инновационное предприятие
«МАДИ – Дорожные Технологии»**

125829 Москва
Ленинградский проспект, 64

Тел./факс (499) 155-07-65
E-mail: info@madi

Продолжение таблицы 5

Наименование свойств	Ед. измерения	Метод испытания	Значения показателя			
			Асфальтобетонной смеси типа А I марки по ГОСТ 9128-2009	Сероасфальтобетонной смеси типа А по СТО 5718-003-37854292-2012		
				7%	10%	28%
Предел прочности при сжатии,	МПа	ГОСТ 12801-98		-		
при 0 °С			10,3	8,7	9,5	8,7
при 20 °С			2,7	2,8	2,9	3,2
при 50 °С			1,3	1,5	1,6	1,4
Остаточная пористость	%	ПНСТ «Метод определения истинной плотности и остаточной пористости»	19,2	18,3	17,4	19,0
Водостойкость при длительном водонасыщении, не менее:	-	ПНСТ «Метод определения водостойкости асфальтобетона при длительном водонасыщении»	0,86	0,88	0,90	0,90
Стойкость к колееобразованию	мм	ПНСТ «Метод определения стойкости к колееобразованию прокатываем нагруженного колеса»	4,2	2,1	2,4	1,6
Жесткость	МПа	ПНСТ «Метод определения прочности на растяжение и жесткости асфальтобетона»	4112	3945	3817	3626

**Общество с ограниченной ответственностью
«Малое инновационное предприятие
«МАДИ – Дорожные Технологии»**

125829 Москва
Ленинградский проспект, 64

Тел./факс (499) 155-07-65
E-mail: info@madi

Окончание таблицы 5

Наименование свойств	Ед. измерения	Метод испытания	Значения показателя			
			Асфальтобетонной смеси типа А I марки по ГОСТ 9128-2009	Сероасфальтобетонной смеси типа А по СТО 5718-003-37854292-2012		
				7%	10%	28%
Динамический модуль упругости, ГПа	ГПа	ПНСТ «Метод определения динамического модуля упругости асфальтобетона»	17,2	19,3	18,2	23,4
Износостойкость	г	СТО МАДИ 02066517.1-2014	42	16	18	28

Выводы:

1. Все представленные образцы модифицированной серы (с содержанием нерастворимой части в количестве 7 %, 10 % и 28 %) обеспечивают отсутствие эмиссии сероводорода и диоксида серы в процессе приготовления в лабораторных условиях серобетонных и сероасфальтобетонных смесей при температуре 155 °С.

2. Физико-механические свойства серобетонных смесей приготовленных с использованием модифицированной серы с различным содержанием доли нерастворимой части (7 %, 10 %, 28 %) отличаются более высокими показателями в сравнении с бетоном на портландцементе.

3. Результаты испытания образцов бетона на основе модифицированной серы характеризуются высокими параметрами по морозостойкости, оцениваемыми по второму базовому методу ГОСТ 10060-

Общество с ограниченной ответственностью
«Малое инновационное предприятие
«МАДИ – Дорожные Технологии»

125829 Москва
Ленинградский проспект, 64

Тел./факс (499) 155-07-65
E-mail: info@madi

2012, водонепроницаемости, химической стойкости в кислых средах ($K_{xc}=0,89$). Указанные параметры недостижимы для традиционных бетонов на основе портландцемента. Бетоны на основе модифицированной серы следует рассматривать как бетоны специального назначения, предназначенные для эксплуатации в условиях знакопеременных температур и агрессивных средах (с pH от 3 до 8).

4. Результаты испытания образцов сероасфальтобетона на основе представленных образцов модифицированной серы, при замене модифицированной серой до 30 % нефтяного битума свидетельствуют о высоких параметрах температурной устойчивости сероасфальтобетона, его колеестойкости и износостойкости. Полученные данные позволяют рекомендовать сероасфальтобетон в качестве материала для устройства конструктивных слоев дорожных одежд, в том числе верхнего и нижнего слоев покрытия и верхнего слоя основания дорожной одежды

5. Модифицированная сера может быть рекомендована к использованию в производстве серобетонных смесей и серобетонов для транспортного и инженерного строительства, а также в производстве сероасфальтобетонных смесей для дорожного строительства при замене модифицированной серой до 30 % нефтяного дорожного битума.

Начальник лаборатории, к.т.н.



О.А. Воейко