

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ДИЗАЙНА И ТЕХНОЛОГИИ»**

Адрес: 117997, г. Москва, Садовническая ул., д. 33, стр. 1, тел. +7 (495) 951-58-01

О РЕЗУЛЬТАТАХ ПУБЛИЧНОЙ ЗАЩИТЫ ДИССЕРТАЦИИ

**Скрипунова Дениса Александровича
на тему: « Получение композиций на основе органических
полисульфидов и серы для дорожных и строительных материалов » на
соискание ученой степени кандидата технических наук по
специальности 05.17.06 - «Технология и переработка полимеров и
композитов»**

РЕШЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.144.07

при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный университет дизайна и технологии»

от 29 сентября 2016 г.
протокол № 9

Диссертационный совет Д 212.144.07 пришел к выводу о том, что диссертация «Получение композиций на основе органических полисульфидов и серы для дорожных и строительных материалов» представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней, и принял решение присудить Скрипунову Денису Александровичу ученую степень **кандидата технических наук** по специальности 05.17.06 - «Технология и переработка полимеров и композитов».

На заседании диссертационного совета присутствовали следующие члены совета:

1	Кобраков К.И. (председатель)	доктор химических наук	02.00.03
2	Карпухин А.А. (зам. председателя)	доктор технических наук	05.17.06
3	Кузнецов Д.Н. (ученый секретарь)	кандидат химических наук	02.00.03
4	Атрощенко Ю.М.	доктор химических наук	02.00.03
5	Беляев О.Ф.	доктор физико-математических наук	05.17.06
6	Бокова Е.С.	доктор технических наук	05.17.06
7	Волков В.А.	доктор химических наук	05.17.06
8	Гальбрайт Л.С.	доктор химических наук	05.17.06
9	Дружинина Т.В.	доктор химических наук	02.00.03
10	Кардаш М.М.	доктор технических наук	05.17.06
11	Кильдеева Н.Р.	доктор химических наук	05.17.06
12	Ковальчукова О.В.	доктор химических наук	02.00.03
13	Неделькин В.И.	доктор химических наук	02.00.03
14	Орлов В.Ю.	доктор химических наук	02.00.03
15	Скородумов В.Ф.	доктор физико-математических наук	05.17.06
16	Серенко О.А.	доктор химических наук	05.17.06
17	Третьяков В.Ф.	доктор химических наук	02.00.03
18	Шаблыгин М.В.	доктор химических наук	02.00.03

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

Д 212.144.07 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет дизайна и технологии» Министерства образования и науки Российской Федерации по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 29 сентября 2016 г., протокол № 9

О присуждении **Скрипунову Денису Александровичу**, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Получение композиций на основе органических полисульфидов и серы для дорожных и строительных материалов» в виде рукописи по специальности 05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов, принята к защите 11 апреля 2016 г., протокол № 3 диссертационным советом Д 212.144.07 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет дизайна и технологии» Министерства образования и науки Российской Федерации (ФГБОУ ВО «МГУДТ»), 117997, г. Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр. 1, приказ о создании диссертационного совета 654/нк от 07 октября 2013 г.

Соискатель **Скрипунов Денис Александрович**, 1986 года рождения, в 2010 г. окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» Министерства образования и науки Российской Федерации, присвоена степень магистра по направлению 240100 – Химическая технология и биотехнология.

Прошел обучение в заочной аспирантуре Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский

государственный университет технологий и управления имени К.Г. Разумовского (Первый казачий университет)» Министерства образования и науки Российской Федерации по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов с 2012 г. по 2016 г. В настоящее время работает в должности научного сотрудника лаборатории газовой серы ООО «Газпром ВНИИГАЗ».

Диссертация выполнена на кафедре «Неорганическая и аналитическая химия имени Клячко Ю.А.» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет технологий и управления имени К.Г. Разумовского (Первый казачий университет)» Министерства образования и науки Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор химических наук профессор Неделькин Владимир Иванович работает в должности заведующего кафедрой «Неорганическая и аналитическая химия им. Клячко Ю.А.» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет технологий и управления имени К.Г. Разумовского (Первый казачий университет)» Министерства образования и науки Российской Федерации.

Официальные оппоненты:

Измайлов Борис Александрович доктор химических наук профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории гетероцепных полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН)».

Пугачева Инна Николаевна доктор технических наук доцент, декан факультета экологии и химической технологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий» **дали положительные отзывы на диссертацию.**

Ведущая организация: Акционерное общество «Научно-исследовательский институт резиновых и полимерных изделий» город Москва в своем **положительном заключении**, подписанном инженером 1-ой категории, кандидатом химических наук, Емельяновым Сергеем Викторовичем и утвержденном начальником производственного участка доктором технических наук, старшим научным сотрудником Альтзицером Владимиром Соломоновичем, указала, что диссертационная работа представляет собой законченное исследование, которое по актуальности, объему, уровню теоретических и экспериментальных исследований соответствует требованиям пунктов 9-14 «Положение о присуждении учёных степеней» (утверждено постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842) и является завершённой научно-квалификационной работой, а ее автор Скрипунов Денис Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

Соискатель имеет 8 опубликованных работ, все по теме диссертации, общим объемом 10,35 п.л., в том числе, 2 статьи в научных журналах, входящих в перечень журналов, рекомендованных ВАК РФ, 5 тезисов докладов в сборниках материалов научных конференций и 1 монография.

В представленных работах лично Скрипуновым Д.А. проведены обзор и анализ имеющихся литературных сведений по проблематике исследования, изучены особенности взаимодействия серы с реакционноспособными ненасыщенными соединениями, получены экспериментальные зависимости выхода органических полисульфидов от условий процесса (количество модификатора, продолжительность реакции, температура процесса, влияние иницирующих агентов), продемонстрирована возможность использования разработанных композиций в качестве связующего при получении наполненных композиционных материалов.

Все работы по теме диссертации написаны в соавторстве с научным руководителем и другими исследователями. Личный вклад соискателя составляет 65-80% и заключается в непосредственном участии в планировании работ, проведении экспериментов, анализе, интерпретации и обсуждении результатов, написании работ, формулировке выводов.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

Статьи в рецензируемых журналах:

1. Скрипунов, Д.А. Процесс модификации как вариант расширения области использования серы / Скрипунов Д.А., Мотин Н.В., Неделькин В.И. // Химическая промышленность сегодня. – 2015. – №8. – С. 18-24

2. Скрипунов, Д.А., Исследование модификации элементной серы циклическими диеновыми углеводородами / Скрипунов Д.А., Мотин Н.В., Неделькин В.И. // Химическая промышленность сегодня. – 2015. – №10. – С. 28-34

Монография

1. Крашениников С.В. Газовая сера: монография /С.В. Крашениников, О.Е. Филатова, А.В. Мамаев, Д.А. Скрипунов, М.Н. Алехина. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2015 – 136 с.

Тезисы конференций

1. Скрипунов, Д.А. Современные проблемы производства и применения технической серы в различных отраслях промышленности / Мотин Н.В., Алехина М.Н., Скрипунов Д.А. // Сборник трудов научно-практической конференции «Перспективы и проблемы внедрения в гражданское, промышленное и дорожное строительство серосодержащих композитов», Москва, Россия. – 2013. – С. 27-36

2. Скрипунов, Д.А. Процесс модификации – вариант расширения области использования серы/ Скрипунов Д.А., Мотин Н.В., Ткачев В.П., Неделькин В.И. // Электронный сборник тезисов докладов VI открытой научно-технической конференции молодых специалистов и работников «Молодежь+Наука=Развитие нефтегазовой отрасли», Астрахань, Россия. – 2015

3. Скрипунов, Д.А. Процесс модификации как вариант расширения области использования серы/ Скрипунов Д.А., Мотин Н.В., Неделькин В.И. // Сборник тезисов докладов 69 Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ – 2015» Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва, Россия. – 2015 – Т.2 – С. 236

4. Скрипунов, Д.А. Композиты на основе серы и органических полисульфидов для дорожных и строительных материалов/ Скрипунов Д.А., Мотин Н.В., Неделькин В.И. // Электронный сборник тезисов докладов заочной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «Актуальные направления развития газовой отрасли России», Волгоград. – 2015

5. Скрипунов, Д.А. Закономерности получения модифицированной серы/ Скрипунов Д.А., Мотин Н.В., Неделькин В.И. // Сборник тезисов докладов VI Международной молодежной научно-практической конференции «Новые технологии в газовой отрасли: опыт и преемственность. Перспективы и проблемы импортозамещения», ООО «Газпром ВНИИГАЗ», п. Развилка, Москва. – 2015 – С. 52.

На диссертацию и автореферат поступило 6 отзывов. Все отзывы положительные. В отзывах указывается, что представленная работа характеризуется высоким теоретическим и экспериментальным уровнем, имеет большое научное и практическое значение и по своей новизне и актуальности соответствует требованиям пунктов 9-14 «Положение о присуждении учёных степеней» (утверждено постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842).

От ведущего научного сотрудника лаборатории №2 Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт нефтехимического синтеза им А.В. Топчиева РАН», кандидата технических наук, Л.А. Зекеля отзыв положительный, но имеются замечания: 1. В автореферате целесообразно было привести химические реакции взаимодействия серы с диеновыми углеводородами. 2. По мнению рецензента, наибольший интерес в качестве

добавки представляет олеиновая кислота, являющаяся доступным и нетоксичным соединением. Однако в работе исследованию олеиновой кислоты в качестве модификатора серы уделено мало внимания.

От научного сотрудника лаборатории фотоактивных супрамолекулярных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова» РАН, кандидата химических наук Ощепкова М.С., отзыв положительный, имеются замечания: 1. Стабильность полимерных соединений и композиций изучена недостаточно. Не показана связь стабильности композиций со свойствами конечных композиционных материалов. 2. В качестве пожелания соискателю можно отметить, что целесообразно направить дальнейшие исследования на использование в качестве модификаторов бисмалеинимидов и олеиновой кислоты и полностью исключить использование токсичных циклодиенов.

От сотрудника ООО «Синергетические технологии» кандидата химических наук Новикова С.С., отзыв положительный, имеются замечания: 1. Автору следовало уделить больше внимания исследованию эксплуатационных свойств получаемых композиционных материалов, а именно, - химической устойчивости, водопоглощению, физико-механическим характеристикам. 2. Представляется интересным изучение вариантов протекания реакции сополимеризации серы в присутствии модификатора, - в работе, возможно, было бы привести результаты соответствующих исследований.

От заведующего кафедрой химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий» доктора технических наук Кормановой О.В., отзыв положительный, замечания по автореферату отсутствуют. В качестве пожелания можно рекомендовать закрепить авторское право на найденные в процессе исследования технологические приемы, направленные на повышение выхода целевых

полисульфидных соединений, а также сохранение свойств полученных композиций.

От профессора кафедры «Химическая технология органических веществ» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный технический университет» доктора химических наук профессора Тарасова А.В. и канд. хим. наук доцента той же кафедры Рыбиной Г.В. отзыв положительный, имеются замечания: 1. Представленные в первом пункте данные и графические зависимости, к сожалению, не отличаются системностью. В частности отсутствуют сведения о влиянии продолжительности и температуры процесса смешения на выход полимерной фракции в случае использования в качестве модификатора ДЦПД, а также какие-либо рекомендации для выбора того или иного модификатора. Если при выборе в качестве основной добавки 5-этилиден-2-норборнена автор руководствовался тем, что доля полимерной фракции в конечной композиции в среднем выше, чем при использовании ДЦПД (согласно рис. 1 б), то неочевидно, почему исследование влияния температуры на продолжительность смешения (рис. 1в) проводилось с использованием этого модификатора в количестве 1 % мас.? Ведь в этом случае доля образующихся ВМС серы по данным рисунка 1б оказывается меньше, чем при использовании ДЦПД. Вероятно, также на рисунке 1б следовало привести условия, при которых сравнивалось влияние количества 5-этилиден-2-норборнена и ДЦПД на выход полимерной фракции. Были ли они идентичны? 2. В перечне проведенных испытаний прочностных характеристик сероасфальтобетонов (рис. 9), полученных на основе рассматриваемых в работе композиций серы отсутствуют данные о их поведении при температурах около и ниже 0°C, а также сведения о сравнении долговечности полученных опытных образцов данных дорожных материалов с типовыми образцами. 3. Лишь в качестве дискуссии, следует отметить, что набор спектральных характеристик, приведенных в пункте 6 позволяет утверждать раскрытие двойных связей

модификатора в процессе полимеризации лишь в форме предположения. Анализ ИК- спектров полимерных композиций в данном случае возможен скорее только по групповым составляющим и четко выделить границы расположения полос поглощения углеводородных групп, чтобы с уверенностью судить о их принадлежности к CH_2 , либо $=\text{CH}$ группе достаточно тяжело. Литературные сведения по этому вопросу в известной мере разнятся.

От профессора кафедры неорганической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет», доктора технических наук профессора Массалимова И.А., отзыв положительный, замечаний нет.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается близостью тематик научных работ, высокой компетентностью, которая подтверждена значительным количеством научных публикаций, и позволяет определить научную и практическую значимость представленной диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны эффективные методики получения композиций на основе органических полисульфидов и серы, которые могут быть использованы в качестве связующего при производстве наполненных композиционных материалов; способы инициирования процесса получения органических полисульфидов; способы стабилизации вышеуказанных композиций.

предложено использование бисмалеинимидов, перспективных в качестве модификаторов серы, позволяющих получить стабильные композиции с высоким содержанием полисульфидных соединений

доказана перспективность полученных композиций в качестве связующих для наполненных композиционных материалов;

введен в практику способ оценки качества композиций, основанный на определении массовой доли нерастворимой полимерной фракции после экстракции элементарной серы из образца толуолом, и осуществлена разработка технических требований к новым видам продукции на основе серы.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказано влияние инициаторов радикальных процессов, таких как УФ-облучение и азобисизобутиронитрил, на выход полисульфидных соединений при получении композиций серы, заключающееся в увеличении выхода полисульфидных соединений на 25-30 мас.%;

изложены результаты экспериментов, позволившие установить закономерности влияния исследованных модификаторов и условий проводимой в расплаве сополимеризации серы с модифицирующими добавками неопределенного характера на образование органических полисульфидов;

раскрыты взаимосвязь химических и физико-механических свойств (состав, структура, прочностные характеристики) композиций органических полисульфидов и серы, а также наполненных композиционных материалов с использованием вышеупомянутых композиций в качестве связующего с содержанием полимерной фракции;

изучена зависимость изменения стабильности композиций серы в процессе хранения от содержания в них полисульфидных соединений, вида и количества вводимых стабилизаторов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны и внедрены способы получения композиций органических полисульфидов и серы, которые могут быть использованы в качестве связующего для наполненных композиционных строительных материалов, обладающих более высокими прочностными характеристиками по сравнению с традиционными;

определены оптимальные условия проведения процесса получения композиций на основе серы, температурный и временной режимы, а также определены критерии оценки качественных характеристик композиций, обеспечивающие возможность сравнения.

проведена модернизация технологии получения композиций на основе органических полисульфидов и серы за счет использования иницирующих агентов, ускоряющих взаимодействие серы с непредельным модификатором

создана экспериментальная база, которая была использована при разработке требований к новым видам продукции на основе серы – модифицированной сере для строительства и модифицированной сере для дорожного строительства, включенных в ГОСТ Р 56249-2014 «Сера газовая техническая. Технические условия»

представлены способы ускорения реакции серы с модификатором и увеличения выхода органических полисульфидов в композициях и способы стабилизации полученных композиций.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ были разработаны воспроизводимые методы получения композиций серы, способы и порядок введения и смешения исходных веществ, выбраны критерии оценки их качественных характеристик и методы анализа, учитывающие специфику свойств серы и ее композиций; полученные результаты были подтверждены при наработке образцов композиций в количестве от 2-х кг, что обеспечило их применение в качестве связующего наполненных композиционных материалов при проведении последующих полноразмерных испытаний;

теория основана на принципах химии высокомолекулярных соединений, согласуется с результатами экспериментов по теме диссертации, опубликованных в ведущих научных журналах;

идея базируется на обобщении и критическом анализе результатов исследований в области использования серы в качестве связующего при получении наполненных композиционных материалов;

использованы современные и учитывающие специфику получаемых композиций методы анализа, такие как: ИК-спектроскопия; элементный анализ; экстракционно-гравиметрический анализ; оценка физико-механических свойств на современном испытательном оборудовании.

установлено, что выполненное исследование является оригинальным и вносит существенный вклад в развитие химии и технологии полимерных соединений серы и композиций на их основе;

использованы актуальные и авторитетные информационные ресурсы, базы данных для поиска и анализа необходимых литературных источников; обработка и интерпретация результатов проводилась с использованием специализированных программных комплексов Microsoft office, ChemDraw, Omnic Software для построения и обработки ИК-спектров.

Личный вклад соискателя состоит 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.

Диссертационный совет рекомендует использовать полученные в диссертационной работе Скрипунова Д.А. результаты при разработке технологии получения композиций серы и ее полимерных соединений, а также наполненных композиционных материалов с использованием серы в качестве связующего для применения на предприятиях, связанных с получением элементной серы, на предприятиях, занимающихся разработкой и внедрением композиционных материалов, предприятиях по производству товарного бетона, асфальтобетонных смесей, а также в научно-исследовательских организациях РФ, занимающихся исследованиями в области химии и технологии высокомолекулярных соединений серы и композиционных материалов (ООО «Газпром нефтехим Салават», ООО

"Газпром ВНИИГАЗ", ООО "Газпром добыча Оренбург", ПАО "Нижнекамскнефтехим", Предприятия ПАО "ЛУКОЙЛ", Научно-исследовательский институт бетона и железобетона, ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, ФГБОУ ВО РГУНГ им И.М. Губкина, ФГБУН ИНХС им А.В. Топчиева).

Диссертационное исследование Скрипунова Д.А. по своему содержанию соответствует паспорту специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов, а именно: п. 1 «Полимеры синтетические и природные, получение исходных веществ и их анализ, разработка рецептуры; процессы синтеза (в том числе нетрадиционные) в эмульсии, суспензии, процессы в расплаве и твердой фазе, очистка готового продукта и его характеристика»; п. 2 «Полимерные материалы и изделия; пластмассы, волокна, каучуки, покрытия, клеи, компаунды, получение композиций, прогнозирование свойств, фазовые взаимодействия, исследования в направлении прогнозирования состав-свойства, гомогенизация композиции, процессы изготовления изделий (литье, формование, прессование, экструзия и т.д.), процессы, протекающие при этом, последующая обработка с целью придания специфических свойств, модификация, вулканизация каучуков, отверждение пластмасс, синтез сетчатых полимеров».

Диссертационный совет пришел к выводу о том, что диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой решены задачи разработки эффективных способов получения новых композиций на основе серы, содержащих различные высокомолекулярные соединения серы, поиску новых доступных модификаторов серы, обладающих меньшей токсичностью.

По актуальности, новизне, уровню выполнения, объему, научной и практической ценности полученных результатов диссертация полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пункты 9-14 «Положение о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.).

На заседании 29 сентября 2016 г., протокол № 9 диссертационный совет принял решение присудить Скрипунову Денису Александровичу ученую степень кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 9 докторов наук по специальности и отрасли наук рассматриваемой диссертации, участвующих в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 18, против нет, недействительных бюллетеней нет.

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ

ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.144.07

доктор химических наук, профессор



Кобраков К.И.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ

ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.144.07

кандидат химических наук, доцент



Кузнецов Д.Н.

29 сентября 2016 г.

Подлинность подписей удостоверяю
Ученый секретарь ФГБОУ В О «МГУДТ»

