

ОТЗЫВ

официального оппонента д.х.н., профессора Измайлова Бориса Александровича на диссертационную работу Скрипунова Дениса Александровича на тему: «Получение композиций на основе органических полисульфидов и серы для дорожных и строительных материалов», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов»

Актуальность темы исследования обусловлена возрастающим интересом к наполненным композитным материалам, обладающим повышенными техническими характеристиками. Одним из способов получения прочных и технологичных материалов является использование в качестве связующего для наполнителя композиций на основе серы. Кроме того, тема сопряжена с другой не менее важной проблемой нефте- и газоперерабатывающих отраслей промышленности России – необходимостью утилизации избыточной серы во избежание накопления ее в больших количествах на складах.

Использование серы в производстве композиционных материалов позволяет решить обе поставленные проблемы. Однако на основе накопленного мирового опыта известно, что элементная сера в чистом виде не подходит для получения композиционных материалов из-за своей хрупкости. Поэтому необходимо проводить химическую модификацию серы путем введения различных добавок, улучшающих характеристики связующих.

В России подобные исследования практически не проводились. Имеющаяся разрозненная информация представлена преимущественно в виде патентов и не позволяет раскрыть процесс модификации и способы воздействия на характеристики связующих на основе серы и добавок. Нет также и единого подхода к критериям оценки качества таких связующих на основе серы.

При этом достаточно много информации можно найти о композиционных материалах, где сера была использована в качестве связующего или добавки в сероасфальтобетонах и серобетонах.

Использование композиций серы и полимерных соединений серы в производстве наполненных строительных материалов позволит улучшить их свойства и предоставит возможность реализовывать большие объемы элементной серы как на внутреннем рынке, так и в производстве строительных материалов.

Научная новизна рецензируемой диссертационной работы состоит в том, что в ней разработан новый способ получения композиций органических полисульфидов и серы. Очень важным является доказанный соискателем факт, что на образование органических полисульфидов в расплаве серы в



процессе ее модификации существенное влияние оказывает природа модификаторов, а также условия проведения процессов модификации.

Автором разработаны способы ускорения реакции серы с модификаторами, способствующие увеличению выхода органических полисульфидов в композициях, а также методы получения композиций на основе органических полисульфидов и серы жидкофазной сополимеризацией серы с модификатором в расплаве.

Впервые автором синтезированы композиции на основе органических полисульфидов и серы. Установлено, что при использовании модификатора в количестве 2-3% и продолжительности процесса модификации 15-30 минут содержание полисульфидов в композиции достигает 15-25% масс.

Впервые автором предложено использовать в качестве модификаторов серы бисмалеинимиды. Установлено, что модифицированная бисмалеинимидами сера обладает повышенной стабильностью при хранении в отличие от серы, модифицированной известными модификаторами.

Автором найдено, что УФ-облучение в присутствии азобисизобутиронитрила ускоряет процесс взаимодействия серы с модификатором и способствует увеличению выхода органических полисульфидов, а нуклеофильные агенты, наоборот, снижают выход полисульфидов.

Автором разработан способ стабилизации композиций серы и органических полисульфидов введением в них технического углерода и тиурама-Д.

Практическая ценность диссертационной работы Скрипунова Д.А. не вызывает сомнений. Проведенные исследования позволили ему разработать новые рецептуры композиций на основе органических полисульфидов и серы для использования их в качестве связующих строительных и дорожно-строительных материалов. Предварительные испытания опытных партий новых продуктов, проведенные автором в ООО «Газпром ВНИИГАЗ» и в «Малом инновационном предприятии «МАДИ-Дорожные технологии» (г. Москва), подтвердили возможность использования новых продуктов в строительных и дорожно-строительных материалах, обладающих более высокими прочностными характеристиками по сравнению с известными.

Рецензируемая диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической части, результатов и их обсуждения, главы по получению композиций на опытно-промышленной установке и использованию композиций при получении серобетона и сероасфальтобетона, выводов, списка используемой литературы и 4-х приложений.

Во введении обосновывается актуальность работы, формулируется задача расширения области использования серы, обосновывается возможность реализации серы в дорожную и строительную отрасли.

В первой главе проведен объемный и достаточной полный анализ имеющихся литературных сведений о получении композиций на основе серы и органических полисульфидов, изучен зарубежный опыт производства и применения таких композиций. На основе проведенного обзора диссертант

выделяет основные недостатки и недоработки проводимых исследований по изучаемой тематике, что позволяет сформулировать цели и задачи собственного исследования.

Из литературного обзора следует, что систематические исследования процесса получения композиций на основе серы не проводились, отсутствуют критерии оценки их качественных характеристик, а также их влияние на свойства наполненных композиционных материалов. Не изучена химическая структура получаемых соединений.

Во второй главе описаны методы исследования, способы оценки результатов процесса получения композиций на основе органических полисульфидов и серы и свойств получаемого продукта. Приведены характеристики использованных в исследовании химических соединений.

В третьей главе приведены и обсуждены основные результаты работы.

Диссертант изучает влияние различных параметров процесса на свойства получаемых композиций. В качестве показательной характеристики выбрано содержание нерастворимой в толуоле фракции после экстракции элементной серы из образца. Такой выбор критерия представляется наиболее правильным, так как характеризует и полноту протекания реакции серы с модификатором и может служить характеристикой композиции, так как наглядно демонстрирует ее качественный и количественный состав.

Соискатель последовательно и планомерно в своих исследованиях переходит от способов получения композиций к способам инициирования процесса и увеличения выхода целевых полисульфидов, далее - к способам стабилизации полученного продукта. Такое всестороннее изучение позволяет лучше понять процесс получения композиций серы, представить его в целом, что дает хорошие возможности для последующего развития работы и улучшения технологических показателей процесса.

Также диссертант вносит свой вклад и в установление структуры получаемых композиций и полисульфидов в их основе – это тема малоизученная, но немаловажная для развития такой актуальной тематики. Подобного рода исследования в отношении полимерных соединений серы всегда осложнены ее природой – множество аллотропных модификаций, плохая растворимость. В данном случае интерес вызывает используемый соискателем метод – ИК-спектроскопия жидких образцов композиций при повышенной температуре. Полисульфидный характер получаемых соединений подтвержден также и результатами элементного анализа.

Следует отметить существенный объем проведенной экспериментальной работы и усилий, вложенных в трудозатратный экстракционно-гравиметрический анализ, проведенный для каждого образца и отобранной пробы.

В четвертой главе приведены результаты апробации процесса получения композиций на пилотной установке и продемонстрирована возможность их использования в производстве наполненных композиционных материалов. Также следует отметить, что наглядно показано влияние свойств композиций серы на свойства наполненных

композитных материалов и их преимущества по сравнению с традиционными.

В выводах диссертации Скрипунов Д.А. в краткой форме подводит резюме выполненной работы, отмечая ее результаты как с научной, так и с практической точек зрения.

Не вызывает сомнения то, что работа Скрипунова Д.А. выполнена на высоком экспериментальном уровне, с привлечением современных методов исследования. Она хорошо оформлена, результаты исследований изложены систематично, им дано убедительное истолкование. Выводы обоснованы и соответствуют проведенным исследованиям.

Научные результаты диссертационной работы Скрипунова Д.А. обладают существенной новизной и представляют интерес для специалистов, работающих в области строительных и дорожных материалов.

Замечаний принципиального характера по научной работе у меня нет. В качестве **замечаний** по работе можно отметить следующее:

1. Согласно представленным результатам наиболее перспективным модификатором является олеиновая кислота, так как является доступным и нетоксичным продуктом. Однако исследованию композиций на ее основе и композиционным материалам уделено недостаточно внимания. Рекомендуются провести дополнительные исследования в данном направлении.

2. Представляется необходимым продолжить и расширить исследования по использованию комбинированных модификаторов, так как это может положительно сказаться на экологичности процесса и свойствах композиции.

3. Анализ элементного состава получаемых полимерных соединений проведен только для композиций на основе диеновых углеводородов. Следует дополнительно проанализировать состав полимеров, полученных при использовании других модификаторов (бисмалеимиды, олеиновая кислота), так как это позволит конкретнее описать их структуру.

Однако все эти замечания не носят принципиального характера и не снижают научную и практическую ценность диссертационной работы. Общее впечатление от диссертационной работы Скрипунова Д.А. остается положительным.

Представленная к защите диссертация Скрипунова Д.А. изложена на 130 страницах машинописного текста, содержит 40 рисунков, 9 таблиц. Состоит из введения, 4-х глав, списка использованной литературы, содержащего 108 ссылок и 4-х приложений. Эта работа является законченным квалифицированным исследованием, представляющим большой научный и практический интерес.

Автореферат изложен на 16 страницах, содержит 3 таблицы, 9 рисунков и состоит из разделов «Общая характеристика работы», шести разделов по научным результатам работы и их обсуждению, выводов и списка литературы, содержащего 8 ссылок на научные издания автора. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование, содержащее решение актуальной, интересной и практически важной научной задачи. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в научно-технических изданиях, рекомендованных ВАК РФ и монографии «Газовая сера: С.В. Крашенникова, О.Е. Филатовой, А.В. Мамаева, Д.А. Скрипунова, М.Н. Алехиной. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2015 – 136 с.»

Материалы диссертации свидетельствуют о том, что Скрипунов Денис Александрович – сформировавшийся исследователь, способный решать научные и технологические задачи.

Диссертационная работа «Получение композиций на основе органических полисульфидов и серы для дорожных и строительных материалов» по актуальности, новизне, уровню выполнения, объему, научной и практической ценности полученных результатов полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пункты 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.), а ее автор Скрипунов Денис Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов».

Официальный оппонент
Ведущий научный сотрудник лаборатории
Гетероцепных полимеров Федерального
Государственного бюджетного учреждения науки
Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН
доктор химических наук, профессор

Б.А. Измайлов

Подпись Б.А. Измайлова заверяю:
Начальник отдела кадров ИНЭОС РАН

И.С. Овченкова

