

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2016 год

Работа выполнена на кафедре «Неорганическая и аналитическая химия им. Клячко Ю.А.» ФГБОУ ВО «Московский государственный университет технологий и управления имени К.Г. Разумовского (Первый казачий университет)»

Научный руководитель: Доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой «Неорганическая и
аналитическая химия им. Клячко Ю.А.»

Неделькин Владимир Иванович

Официальные оппоненты: Доктор химических наук, профессор,
ведущий научный сотрудник лаборатории
гетероцепных полимеров ФГБУН «Институт
элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН)»

Измайлов Борис Александрович

Доктор химических наук, ведущий научный
сотрудник кафедры «Химии и технологии
элементоорганических соединений» имени
К.А. Андрианова Института тонкой
химической технологии ФГБОУ ВО
«Московский технологический университет»

Райгородский Игорь Михайлович

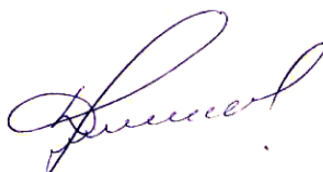
Ведущая организация: АО «Научно-исследовательский институт
резиновых и полимерных изделий»

Защита диссертации состоится «30» июня 2016 года в 10-00 на заседании диссертационного совета Д 212.144.07 при ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет дизайна и технологии» по адресу: 117997, г. Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет дизайна и технологии» и на сайте университета <http://www.mgudt.ru>

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 201__ года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
канд. хим. наук



Кузнецов Д.Н.

Общая характеристика работы

Актуальность.

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 России наблюдается превышение производства серы над потреблением. Избыток производства серы ведет к росту складских запасов серы, что нежелательно, так как ее длительное хранение сопровождается ухудшением 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.

Имеющиеся литературные сведения о получении композиций серы и сополимеров серы с модификаторами 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.

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

Изучение 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 бисмалеинимидами. Модифицированная бисмалеинимидами 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.

Положения, выносимые на защиту

- исследование влияния условий взаимодействия серы с модификатором на выход органических полисульфидов в композиции с серой;
- исследование влияния методов инициирования на выход органических полисульфидов;
- изучение зависимости свойств наполненных композитов от содержания органических полисульфидов в связующем на основе серы.

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.

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.

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.

Содержание работы

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

В **первой главе** проведен анализ имеющихся литературных сведений о получении композиций на основе серы и органических полисульфидов, изучен зарубежный опыт производства и применения таких композиций.

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.

Известно, что полимерная форма серы нерастворима в органических растворителях. Содержание нерастворимой полимерной фракции характеризует полноту реакции образования полимерных соединений в сере. Поэтому содержание высокомолекулярных соединений (органических полисульфидов) оценивали по массовой доле нерастворимой части после экстракции толуолом непрореагировавшей элементной серы из образцов.

1 Изучение закономерностей процесса получения композиций серы с циклическими диеновыми углеводородами

Для исследования закономерностей процесса получения композиций в качестве модификаторов были выбраны реакционноспособные циклические диеновые углеводороды дициклопентадиен (далее DCPD) и 5-этилиден-2-норборнен (далее ENB), содержащие две двойные связи и способные вступать в сополимеризацию с серой с образованием органических полисульфидов.

Проведено исследование влияния условий взаимодействия серы и модификаторов в количестве 0-5 мас.% на образование органических полисульфидов при получении композиций, так как данный диапазон является не исследованным и практически не описанным в литературе. Кроме того, применение модификаторов в малых количествах целесообразно по экономическим и экологическим соображениям.

Процесс осуществляли в термостатированном периодическом реакторе ёмкостного типа с рубашкой с перемешивающим устройством (объем 2,5 л). Результаты экспериментов приведены на рис. 1.

Определено, что максимальный выход органических полисульфидов достигается на начальных стадиях процесса в течение 15-30 минут (рис. 1а), а увеличение продолжительности смешения не оказывает положительного влияния на выход полимеров. Установлено, что использование модификатора в количестве 2-3 мас.% позволяет получить композицию с содержанием органических полисульфидов 15-25 мас.% (рис. 1б).

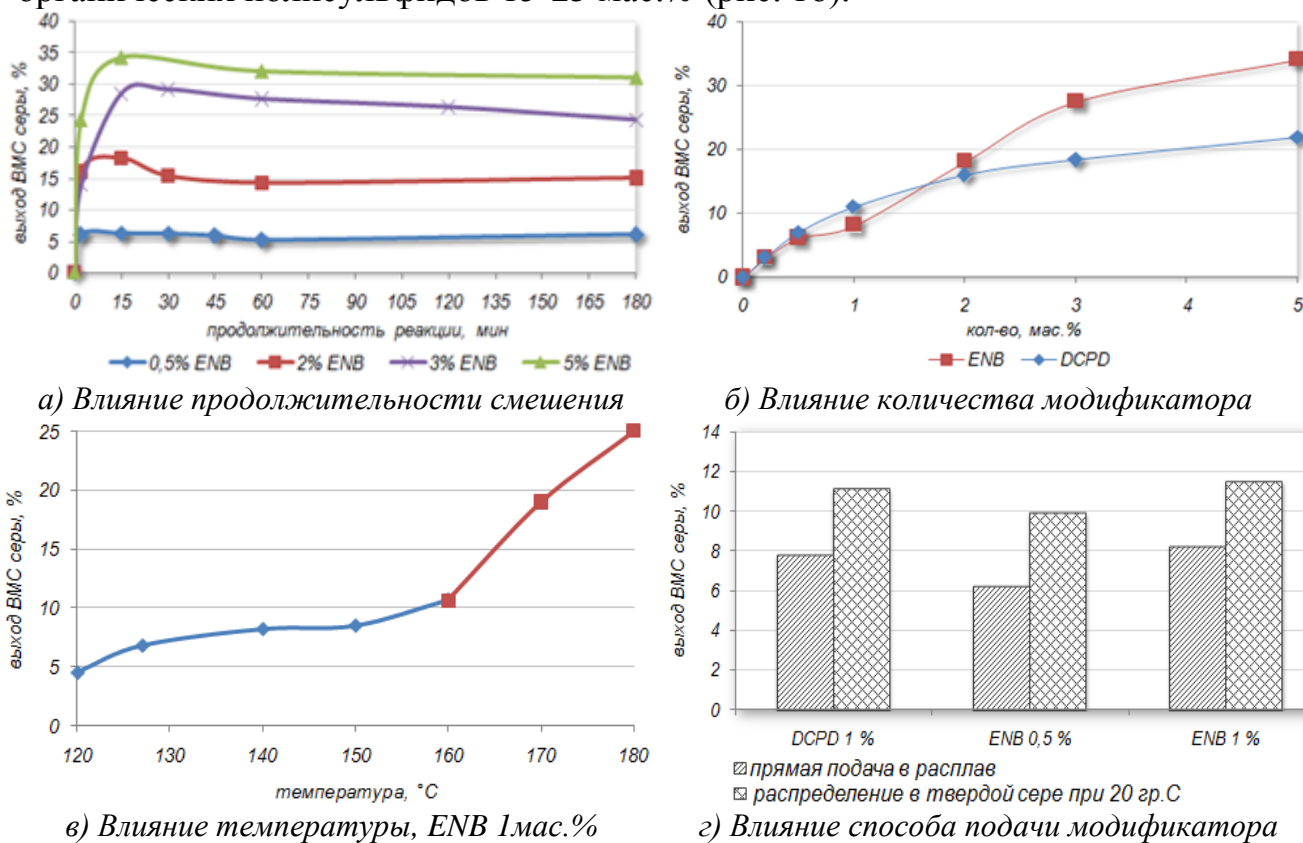


Рисунок 1 – Влияние условий процесса на образование органических полисульфидов

С ростом температуры увеличивается содержание органических полисульфидов в реакционной массе, что позволяет предположить радикальный характер процесса (рис. 1в). В диапазоне температур 160-180 °С было отмечено увеличение вязкости, но реакционная масса сохраняла некоторую подвижность. При этом выход полимерных соединений удалось увеличить до 25 мас.%. Повышение температуры, по-видимому, способствует увеличению скорости образования бирадикалов $\cdot S_8 \cdot$, что ведет к увеличению содержания полимерных соединений в композиции.

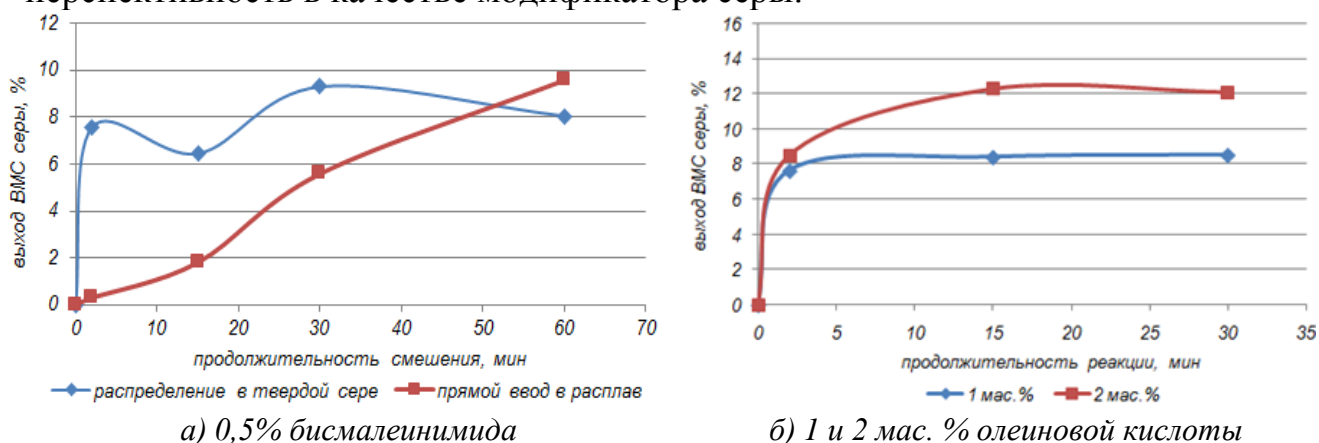
Также было исследовано влияние порядка введения модификатора в реакцию на выход полимерных соединений. Жидкий модификатор вводили в расплав серы дискретно при перемешивании или предварительным смешением твердой гранулированной серы с модификатором с дальнейшим совместным плавлением и перемешиванием при температуре 140 °С. Обнаружено, что предварительное смешение твердой серы и модификатора позволяет увеличить

выход полимерных соединений на 30-40% по сравнению с прямой подачей модификатора в расплав при тех же условиях (рис. 1г).

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

С целью расширения круга доступных модификаторов серы была изучена возможность образования органических полисульфидов с другими модификаторами отечественного производства. Для этого выбрали модификаторы с реакционно-способными двойными связями, устойчивые при температурах процесса – олеиновая кислота и N,N'-(4,4'-дифенилметан)бисмалеинимид (БМ). Процесс проводили в условиях, аналогичных проведенным ранее реакциям серы с DCPD и ENB. В результате были получены композиции с содержанием органических полисульфидов 6-12 мас.% (рис. 2). Кроме того, на примере реакции с бисмалеинимидом показано преимущество предварительного смешения серы с порошковым модификатором (рис. 2а), где высокое содержание органического полисульфида в массе серы достигается в первые минуты процесса.

Увеличение температуры до 170-180 °С в реакции серы с бисмалеинимидом (2 мас.%) позволило получить композиции с содержанием полимерных соединений 16-18 мас.%, что по эффективности сравнимо с ENB. При этом реакционная масса сохраняла подвижность, модификатор полностью распределился. Бисмалеинимид обладает рядом преимуществ – он менее токсичен, стабилен при обычных условиях, что показывает его перспективность в качестве модификатора серы.



а) 0,5% бисмалеинимида
б) 1 и 2 мас. % олеиновой кислоты
Рисунок 2 - Исследование влияния бисмалеинимида и олеиновой кислоты на образование органических полисульфидов в сере при 140°C

3 Исследование способов инициирования процесса взаимодействия серы с ненасыщенными углеводородами

Исходя из предположения, что процесс протекает по радикальному механизму, была изучена возможность инициирования реакции. В таком случае ускорению реакции и увеличению выхода целевых органических полисульфидов должно способствовать использование инициаторов

радикального типа. Изучено влияние УФ-излучения и азобисизобутиронитрила (АИБН) на выход высокомолекулярных соединений в реакции серы с модификатором ENB. Обнаружено, что выход полисульфидов на всех этапах увеличивается на 25÷30 мас.%, в сравнении с результатами процесса, проведенного в тех же условиях без инициатора (рис. 3). Данное наблюдение подтверждает предположение о радикальном характере процесса.

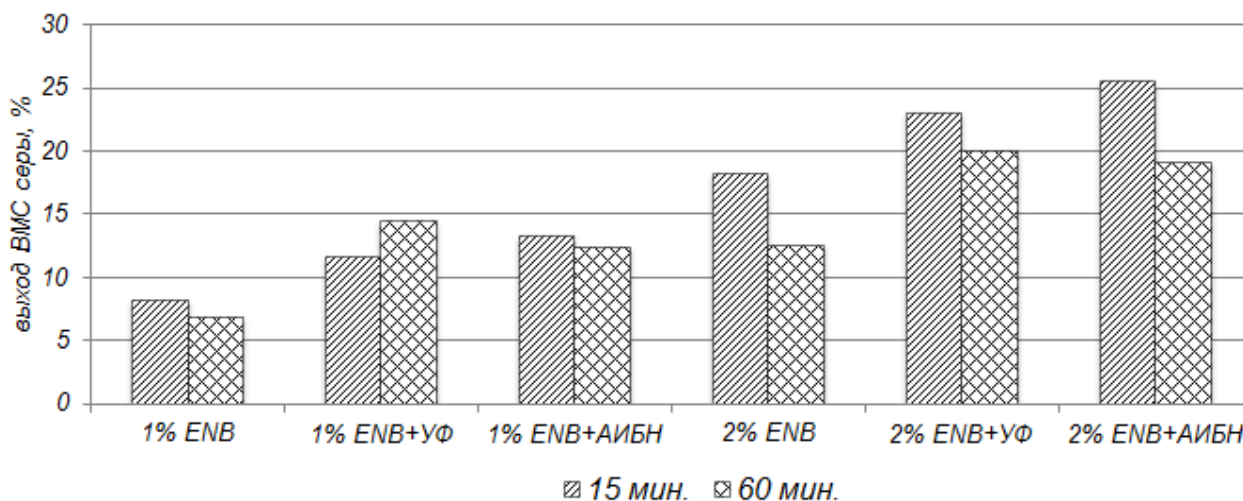


Рисунок 3 – Исследование возможности иницирования процесса

По некоторым сведениям, образование полисульфидов может протекать по нуклеофильному механизму. Для проверки данного предположения были выбраны термостабильные нуклеофильные агенты диэтаноламин, пиперазин и бромид тетрабутиламмония, которые вводили в количестве 0,5 мас. % в реакцию перед добавлением модификатора ENB. Было установлено, что содержание полисульфидов в композиции снижается на 70-90 % в сравнении с реакцией без нуклеофильных агентов. По-видимому, производные аминов провоцируют разрыв полисульфидных связей с образованием устойчивых низкомолекулярных соединений. Это свидетельствует о том, что процесс модификации серы протекает не по нуклеофильному, а, вероятнее всего, по гомолитическому механизму.

4 Исследование процесса получения композиций на опытной установке

Для выпуска опытных партий композиций серы и органических полисульфидов была проведена серия экспериментов с модификаторами ENB и DCPD на опытной установке с объемом реактора 50 литров. Процесс проводили при температуре 140 °С, с количеством модификатора 0,2-1 мас.%, продолжительность процесса 5-30 мин. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Как видно из таблицы, закономерности, установленные в ходе лабораторных исследований, воспроизводятся и в укрупненном масштабе. При введении модификатора в количестве 0,5-1 мас.%, доля полимерной фракции в композиции через 15 мин. ведения процесса составляет 7-9 мас.%.

Таблица 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	-

5 Предварительные исследования стабильности композиций

Поучаемые композиции содержат органические полисульфиды в расплаве серы. Известно о подверженности полисульфидов деструкции со временем под действием внешних факторов. Изучена стабильность композиции, полученной при взаимодействии серы с 2 мас.% ENB, по изменению содержания полисульфидной фракции от времени выдержки. Установлено, что доля полимерной фракции в композиции уменьшается на 50% в течение 30-40 дней. Для исследования возможности стабилизации получаемых полимерных соединений в композицию серы и ENB (2 мас.%) на стадии получения вводили в количестве 0,5% масс. следующие стабилизаторы: технический углерод, гидрохинон, γ -аминопропилтриэтоксисилан, олиго(аминоокси)фениленсульфид. Результаты исследования содержания органических полисульфидов в стабилизированных композициях в зависимости от продолжительности хранения при стандартных условиях приведены на рис. 4.

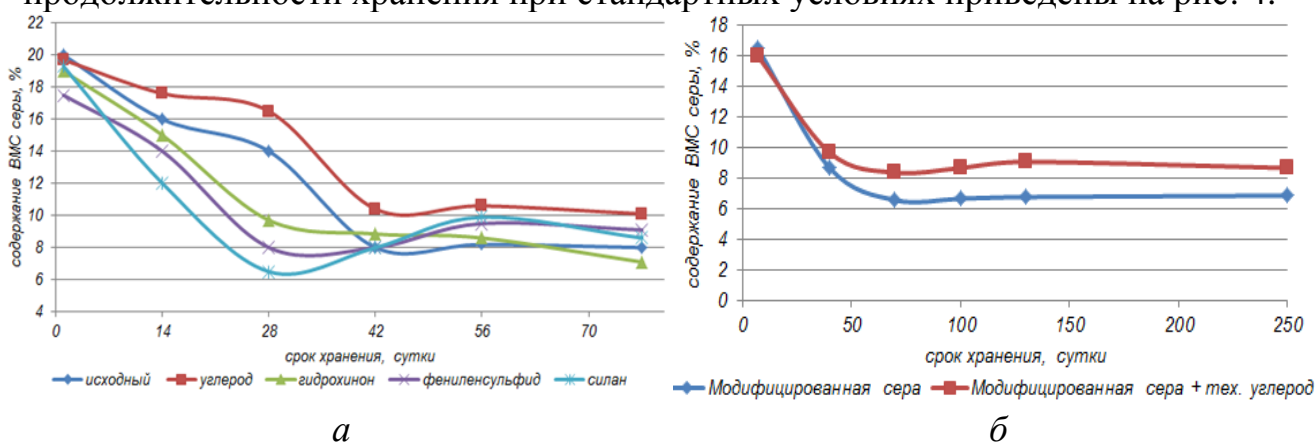


Рисунок 4 – Изменение содержания органических полисульфидов в композиции в зависимости от продолжительности выдержки

Из рисунка 4а видно, что стабилизирующий эффект оказывает технический углерод. Для подтверждения данного наблюдения было проведено дополнительно исследование изменения содержания полимерной фракции в композиции, полученной при взаимодействии с DCPD в количестве 2 мас.% и добавлении технического углерода (рис. 4б). Из рисунка 4б видно, что

использование технического углерода позволяет сократить деструкцию с 50% до 30-40 мас.%. Для олиго(амино-окси)фениленсульфида и γ -аминопропилтриэтоксисилана наблюдали постепенное увеличение содержания полимерной фракции в композиции, что, по-видимому, связано с постепенным восстановлением полисульфидных связей в макромолекулах полимера. По-видимому, данные соединения оказывают действие по восстановлению полисульфидных фрагментов, подобно известным стабилизаторам серных вулканизатов в резинах. Аналогичный эффект наблюдался для композиции, полученной при взаимодействии серы с 0,5 мас.% ENB с добавлением тиурама-Д в качестве ускорителя реакции. Увеличения выхода полимерной фракции отмечено не было. Однако было обнаружено, что при хранении в течение 240 дней деструкция полимерной фракции составила всего 17 мас.%. Важно, что для композиций, полученных при добавлении бисмалеинида в качестве модификатора, за 130 дней хранения изменений в содержании полимерной фракции не обнаружено, что подтверждает перспективность бисмалеинида в качестве модификатора серы.

6 Исследование некоторых физико-химических свойств композиций

Наличие в композиции полимерных соединений положительно отражается на ее прочностных характеристиках. Композиции серы и органических полсульфидов, по прочности в 1,5-2 раза превосходит элементную серу и в период наблюдения сохраняли свои механические (рис. 5) характеристики, тогда как образцы из элементной серы полностью утрачивают прочность и охрупчиваются в течение 2 недель после формования.

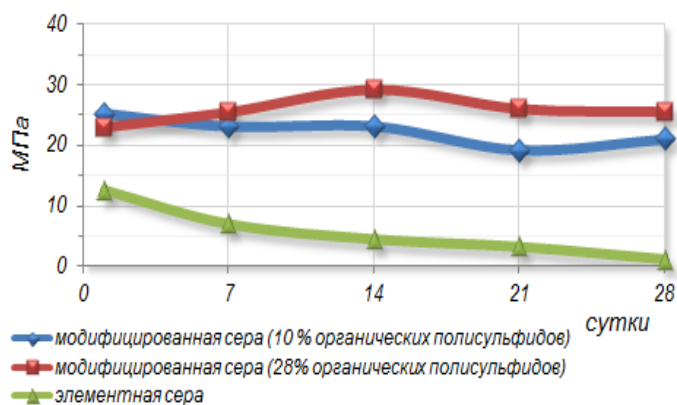


Рисунок 5 – Зависимость предела прочности на сжатие композиций серы от времени выдержки в сравнении с элементной серой

Анализ ИК-спектров образцов композиций серы (рис. 6) показал наличие интенсивных полос поглощения, характерных для $-CH_2-$ групп в области $2900-3000\text{ см}^{-1}$. Отсутствие выраженного поглощения в области $3010-3040\text{ см}^{-1}$, характерного для олефиновых $CH-$ групп ENB, подтверждает раскрытие двойных связей в реакции серы с модификатором. Образование C-S и S-S подтверждается наличием поглощения, характерного для HS- и HS_x- групп в областях 2490 и 2322 см^{-1} .

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

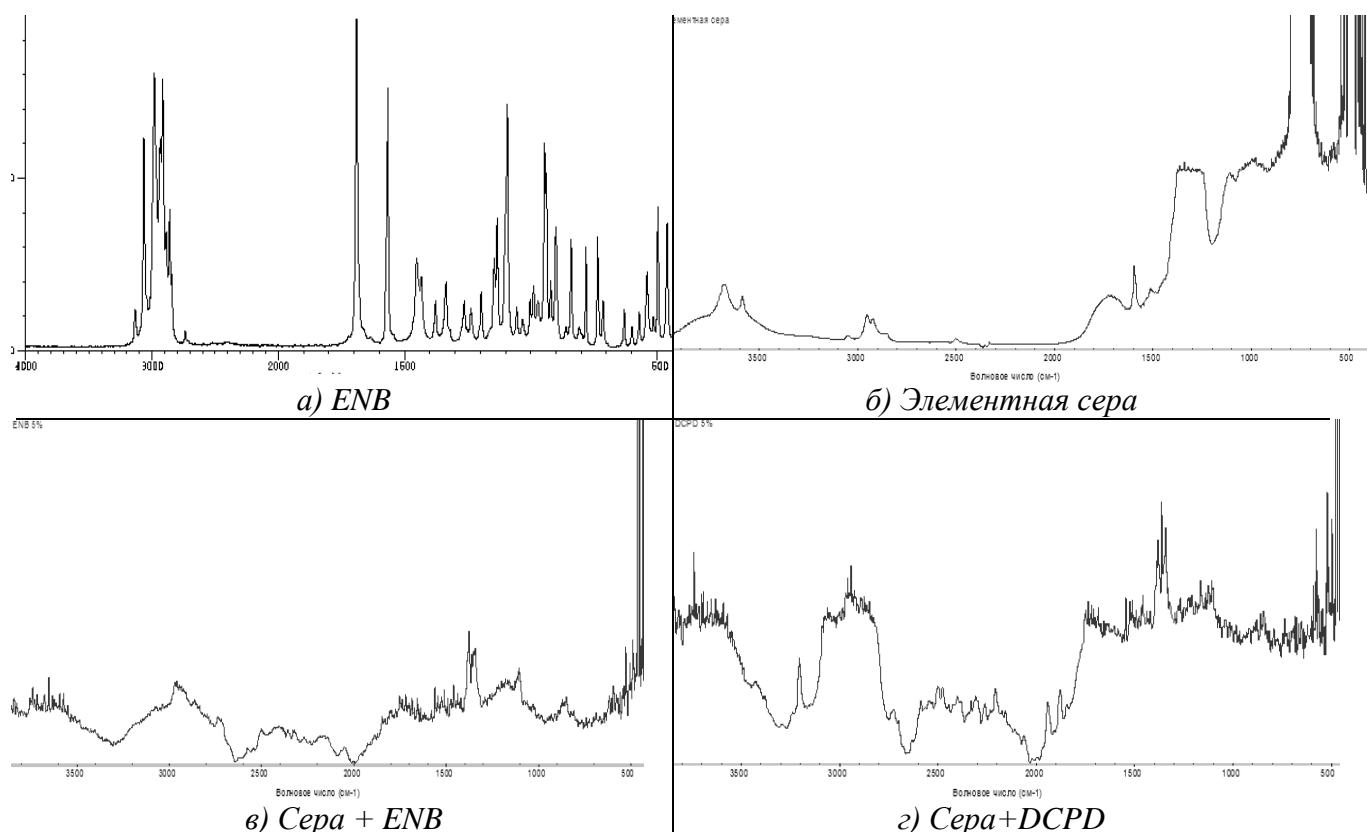


Рисунок 6 – ИК-спектры а) ENB; б) элементной серы;
в) композиции серы с ENB г) композиции с DCPD

Результаты элементного анализа полимерной фракции образцов композиций (таблица 2) позволяют сделать вывод о сополимерном характере соединений, получаемых в процессе модификации серы.

Таблица 2 - Элементный анализ нерастворимой в толуоле полимерной фракции

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

Согласно расчету, в получаемой нами полимерной фракции на один углеводородный фрагмент приходится в среднем около 32 атомов серы. Некоторые возможные структуры получаемых органических полисульфидов представлены на рис. 7.

Органические полисульфиды равномерно распределены в объеме композиции, образуя полимерную дискретную структуру, которая, выступает в качестве каркаса и обеспечивает стабильность и прочность, что экспериментально подтверждается результатами экстракции элементной серы из образца толуолом (рис. 8а, 8б). При этом нерастворимая полимерная фракция представляет собой сетчатый эластичный каркас в массе элементной серы (рис. 8б). На микрофотографии поверхности скола образца (рис.8в) наблюдается дискретная структура, сформированная, возможно, сетчатой матрицей.

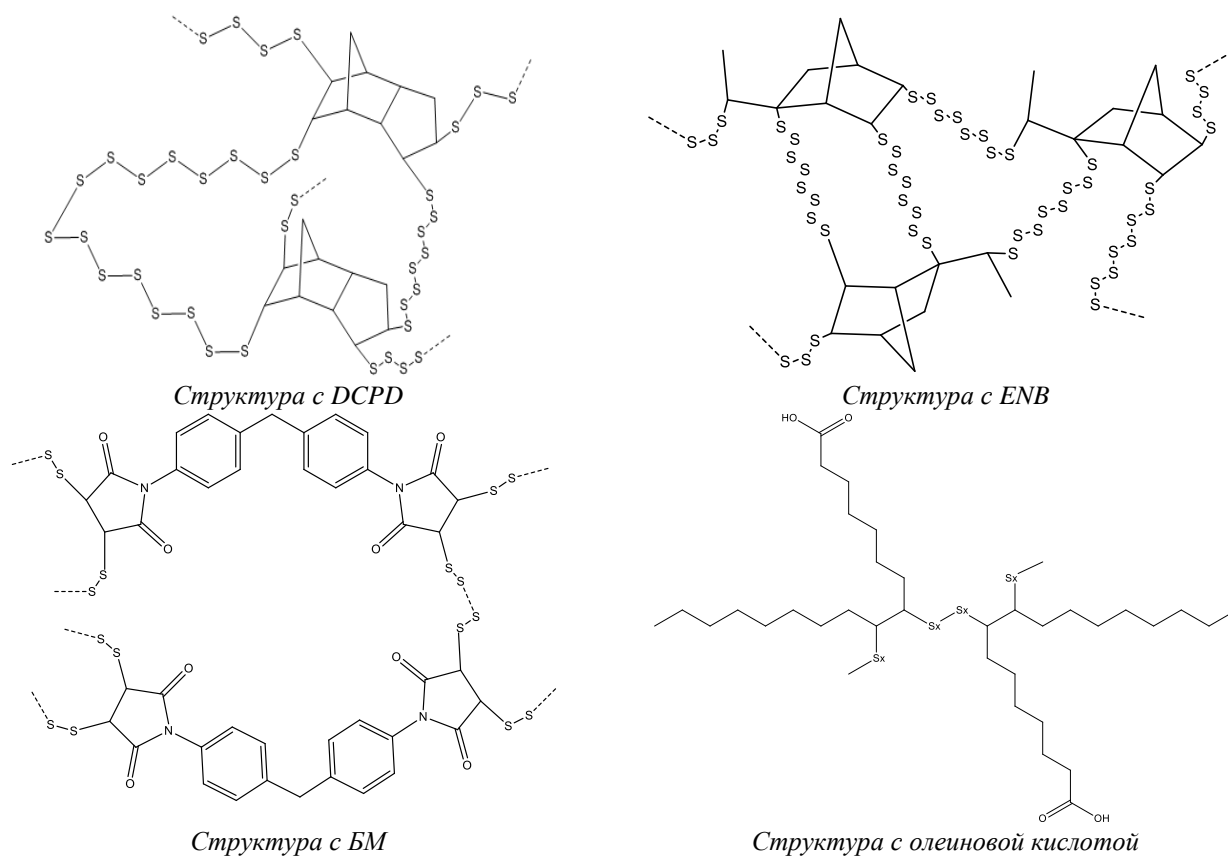


Рисунок 7 – Предполагаемое строение получаемых полисульфидов



а) Исходная композиция на основе органических полисульфидов и серы

б) Образец после удаления серы

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

Рисунок 8 – Структура композиции

Таким образом, образующиеся полимеры представляют собой разнообразные соединения серы с модификатором (полисульфиды), которые равномерно распределены в композиции, образуя пространственную сетчатую структуру, что обеспечивает прочностные преимущества материала.

В **четвертой главе** приведены результаты апробации процесса получения композиций на пилотной установке и продемонстрирована возможность их использования в производстве наполненных строительных материалов.

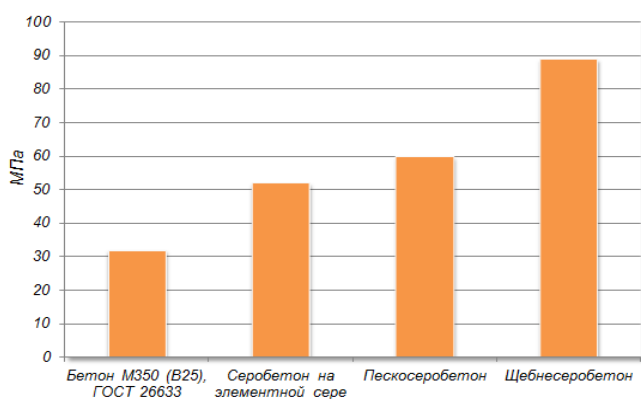
Для наработки укрупненных количеств связующего для испытаний в сероасфальтах и серобетонах проведено взаимодействие серы с DCPD в

количестве 2 мас.% на пилотной установке с объемом реактора 250 литров. В результате была получена композиция с содержанием полимерной фракции 16,9 мас.%, что подтверждает результаты, полученные на лабораторной установке.

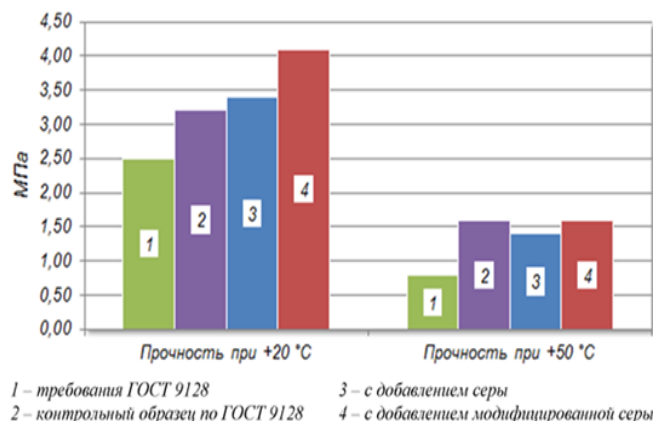
Полученные композиции на основе органических полисульфидов и серы были использованы в качестве связующего при получении образцов серобетона и сероасфальтобетона для испытаний по ГОСТ. Результаты испытаний опытных образцов (рис. 9) показали, что материалы на основе разработанных композиций по своим прочностным характеристикам превосходят традиционные, не уступают западным аналогам (таблица 3).

Таблица 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	2300-2400	2200-2400	2400	-	2400-2500
Предел прочности при сжатии, МПа	55-90	73-86	40-65	40-60	48-62



а) Бетон и серобетон



б) Асфальт (тип Б) и сероасфальт

Рисунок 9 – Сравнение предела прочности на сжатие полученных образцов с образцами из стандартных смесей

Так, при одинаковом составе и доле минеральной части, образцы серобетона превосходят по прочности стандартные образцы из бетона М350 в 2-3 раза (рис. 9а). При этом, прочность образцов, полученных с использованием элементной серы в качестве связующего, на начальных этапах составляет 50 Мпа, однако утрачивается в течение 1 месяца. Образцы сероасфальтобетона соответствуют требованиям ГОСТ 9128 и по прочностным характеристикам превосходят стандартные на 20-30% (рис. 9б), что выражается в увеличении межремонтного периода и повышении эксплуатационных характеристик материала.

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 работ, опубликованных по теме диссертации

Статьи в изданиях из перечня ВАК

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. 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.

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 преимущество. Перспективы и проблемы импортозамещения», ООО «Газпром ВНИИГАЗ», п. Развилка, Москва. – 2015 – С. 52.