

На правах рукописи



ХУСАИНОВ АЗАТ НАИЛЕВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ
НАНОЧАСТИЦ СЕРЫ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ
ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Уфа – 2015

Работа выполнена в государственном бюджетном учреждении Республики Башкортостан «Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста растений с опытно-экспериментальным производством академии наук Республики Башкортостан» и ФГБОУ «Башкирский государственный университет»

Научный руководитель: доктор технических наук
Массалимов Исмаил Александрович

Официальные оппоненты: **Уракаев Фарит Хисамутдинович**
доктор химических наук, старший научный сотрудник ФГБУ науки «Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН», ведущий научный сотрудник лаборатории роста кристаллов

Тюрин Александр Георгиевич
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической и физической химии ФГБОУ ВПО «ЧелГУ»

Ведущая организация: Государственное унитарное предприятие «Институт нефтехимпереработки» Республики Башкортостан

Защита состоится 9 сентября 2015 года в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 при ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (НИУ). Адрес: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ауд. 1001.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (НИУ), а также по адресу: http://www.susu.ac.ru/sites/default/files/dissertation/husainov_dissertaciya.pdf

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просьба направлять по адресу диссертационного совета на имя ученого секретаря.

Автореферат разослан _____ 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета кандидат физико-математических наук



С.И. Морозов

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Несмотря, на огромные объемы использования элементной серы в современной промышленности, в настоящее время ее производство значительно превышает ее потребление, и существование такой диспропорции прогнозируется, по крайней мере, до 2015 - 2020 гг. Это обусловлено производством попутной (регенеративной) серы при переработке постоянно возрастающих объемов серосодержащего углеводородного сырья (газ, нефть) и более глубокой очисткой от серы продуктов нефтепереработки, отходящих и дымовых газов коксохимических, металлургических и энергетических производств, что продиктовано ужесточением требований к защите окружающей среде. Между тем спрос на основные виды серной продукции стабилизировался, а в ряде направлений имеет тенденцию к уменьшению благодаря внедрению новых технологий. Наиболее перспективными направлениями являются разработка новых, наукоемких серосодержащих материалов, цена которых заметно превышает цену самой серы как сырья, и расширение использования серы в нетрадиционных материалоемких сферах. Хотя в результате многолетних интенсивных исследований свойств элементной серы накоплен значительный фактический материал [1,2] необходимость разработки новых путей применения серы требует проведения дальнейших исследований ее характеристик с применением современной научной аппаратуры. Большие научные ожидания в этой области связываются с развитием нанотехнологий. Представляется весьма актуальной разработка методов использования хорошо известных ценных свойств серы, таких как бактерицидность и гидрофобность для наночастиц серы. Для решения этой задачи необходимо разработать метод получения наночастиц серы методом удобным для практического применения, провести анализ структурных и термодинамических параметров, закономерностей изменения размеров частиц во времени, изучить возможности стабилизации размеров частиц и найти способ их применения.

Работа выполнялась на кафедре неорганической химии ФГБОУ БашГУ при поддержке гранта РФФИ № 12-03-97034р_поволжье_a и в «лаборатории инноваций по изучению минерального сырья» ГБУ РБ «НИТИГ АН РБ» в соответствии с государственными научно-техническими программами АН РБ: «Создание и модернизация химических технологий и материалов для инновационного развития экономики Республики Башкортостан» и «Химические технологии и новые материалы для инновационного развития экономики Республики Башкортостан». Работа также поддержана программой целевого финансирования Республики Казахстан «Разработка новых методов получения наночастиц серы для создания технологий производства препаратов различного функционального назначения».

Цель работы. Изучение структурных и термических характеристик механически активированной серы, оптимизация процесса синтеза полисульфидов, полученных с использованием механически активированной элементной серы, исследование физико-химических закономерностей образования наночастиц серы из растворов полисульфидов щелочных и щелочноземельных металлов, а также в порах неорганических материалов в виде гидрофобного покрытия.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- провести анализ влияния механической активации различными способами на размеры частиц, термические и структурные характеристики серы;
- изучить процесс получения концентрированных растворов полисульфидов щелочных и щелочноземельных металлов в водных средах;
- исследовать процесс образования наночастиц серы из полисульфидных растворов и возможность регулирования их размеров;
- изучить структурные и термические характеристики наноразмерной серы;
- на основе результатов исследований решить задачу создания наноразмерных, гидрофобных покрытий в порах важнейших строительных материалов.

Решение поставленных задач в научном плане обеспечивается комплексным анализом влияния механической активации на геометрические размеры, структурные и термические характеристики серы, изучением процесса образования полисульфидов щелочных и щелочноземельных металлов с применением механически активированной серы. Исследованием механизма образования наночастиц серы из полисульфидных растворов, динамики изменения размеров частиц от концентрации серы, рН среды и природы металла полисульфида. Исследованием процесса формирования наноразмерных водоотталкивающих покрытий из наночастиц серы в порах неорганических материалов.

Научная новизна.

1. Установлены зависимости в распределениях частиц по размерам, структурном и термическом состояниях дисперсных частиц серы, полученных механической обработкой и химическим осаждением из растворов полисульфидов.
2. Установлено, что использование механически активированной серы позволяет улучшить условия протекания реакции синтеза растворов полисульфида кальция.
3. Выявлены закономерности образования наночастиц серы в водных средах, дальнейшей их эволюция в более крупные образования, условия стабилизации размеров частиц на уровне 20-25 нм, определены условия выделения порошка наночастиц серы смешиванием водных растворов полисульфидов и кислот.
4. Установлено, что в результате пропитки пористых неорганических материалов полисульфидными растворами на поверхности пор образуется покрытие из наночастиц

серы, придающее материалам водоотталкивающие свойства.

Практическая ценность.

1. Разработан метод получения водоотталкивающих составов на основе концентрированных водных растворов полисульфидов щелочноземельных металлов, показана эффективность последних в качестве средств защиты строительных материалов.
2. Разработан метод химического осаждения порошка наночастиц серы который может быть использован для получения эффективных антимикробных препаратов для медицины и в сельского хозяйства.

Положения, выносимые на защиту:

- ◆ особенности структурного и термодинамического состояний дисперсных частиц серы, полученных механической обработкой и химическим осаждением;
- ◆ экспериментальные результаты исследований процесса синтеза полисульфидов щелочных и щелочноземельных металлов с применением механически активированной серы;
- ◆ экспериментальные закономерности образования наночастиц серы и динамика изменения их размеров во времени в водной щелочной и нейтральной средах, а также в порах неорганических материалов.

Личное участие автора.

Диссертация является самостоятельно выполненной работой, обобщающей результаты автора, а также полученные в соавторстве. Автор проанализировал состояние проблемы на момент начала исследования, провел методическую работу по постановке эксперимента, выполнения экспериментальной работы, разработке теоретических основ предмета исследований. Обсуждение результатов проводилось совместно с соавторами публикаций. Выводы и основные положения диссертации сформулированы автором.

Апробация работы.

Основные результаты работы представлялись в виде устных и стендовых докладов на 16-ти международных и всероссийских научных конференциях и семинарах. Результаты работы представлялись на IV-ой Международной выставке «Rusnanotech Expo-2011», ноябрь 2011 г., Москва, ЦВК «Экспоцентр» и на специализированной выставке высоких технологий в рамках программы II-го Международного конгресса нанотехнологий, 23-25 августа 2011 г., г. Уфа.

Публикации. По материалам диссертации опубликована 32 печатные работы, 14 из них статьи, из которых 10 опубликовано в журналах, входящих в список ВАК, получен патент РФ на способ синтеза наноразмерной серы.

Структура и объем диссертации: Диссертация состоит из пяти глав, выводов

и списка литературы из 156 наименований. Общий объем диссертации составляет 135 страниц, включая 53 рисунка и 12 таблиц.

Содержание работы

Во введении (первая глава) обсуждается актуальность темы, обосновывается выбор объектов исследования и цель работы, указывается научная новизна и практическая ценность работы. Указывается, что прогресс в области применения серы с выходом на практическое применение возможен при проведении исследований свойств наночастиц серы, полученных из неорганических полисульфидов.

Во второй главе (литературный обзор) рассмотрены вопросы, касающиеся физико-химических свойств серы, использования ее товарных и препаративных форм. Освещены вопросы проблем выделения из растворов полисульфидов и тиосульфатов щелочных и щелочноземельных металлов высокодисперсной, в том числе и наноразмерной серы.

Во третьей главе рассмотрены вопросы, касающиеся использованных в работе методов измерения физико-химических характеристик дисперсной серы. Указывается, что механическая обработка проводилась в шаровой мельнице LE-101 и центробежной мельнице (ЦМ) Alpine Z-160; измерения размеров частиц осуществлялись лазерным анализатором Shimadzu SALT 7101, форма частиц анализировалась зондовым микроскопом Solver PRO-M, анализ структурных и термических характеристик проводился на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV и дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) DSC1 Mettler Toledo соответственно.

В четвертой главе приводятся результаты механической активации серы с целью подготовки ее к процессу синтеза полисульфидов щелочных и щелочноземельных металлов, приведены характеристики полисульфидных растворов и полученных из них наночастиц серы.

В пятой главе приводятся результаты практического применения наночастиц серы полученных из полисульфидных растворов, в качестве гидрофобизаторов.

Основное содержание работы

В данной работе в качестве исходного материала использовался порошок серы, полученный измельчением комовой серы в промышленной роликовой мельнице, со средним размером частиц 40 мкм (рис.1, кривая (o)). Этот порошок далее измельчался в шаровой (максимальное время обработки 1 час) и ЦМ (максимальная кратность обработки равна 5). При измельчении в шаровой мельнице для предотвращения слипания частиц серы использовались различные виды диспергаторов: каолин, аэросил, крахмал, арабиногалактан. Было установлено, что измельчение в ШМ происходит

лишь первые 30 минут, наилучшие результаты в этом случае достигаются при добавлении аэросила А-175 в количестве 5% к количеству серы (Рис.1 кривая (●)), при этом размеры частиц лежат в интервале от 2 до 40 мкм и имеют орторомбическую структуру. Наилучшие результаты при измельчении в ЦМ были достигнуты после двукратной обработки, в этом случае удалось получить 20% частиц с размерами в диапазоне от 60 нм до 110 нм (Рис.1 кривая (△)). В этом случае образуются две фракции - мелкая (20%) в диапазоне от 60 нм до 110 нм и более крупная фракция в диапазоне от 1 до 50 мкм. Дальнейшая обработка приводит к слипанию частиц серы и увеличению их размеров (см. рис.1, кривая (▲)).

Рентгеновский дифракционный анализ показал, что в процессе обработки в ЦМ происходит не только интенсивное измельчение, но также существенно меняются и структурные характеристики, при этом сохраняется орторомбическая структура, свойственная элементной сере.

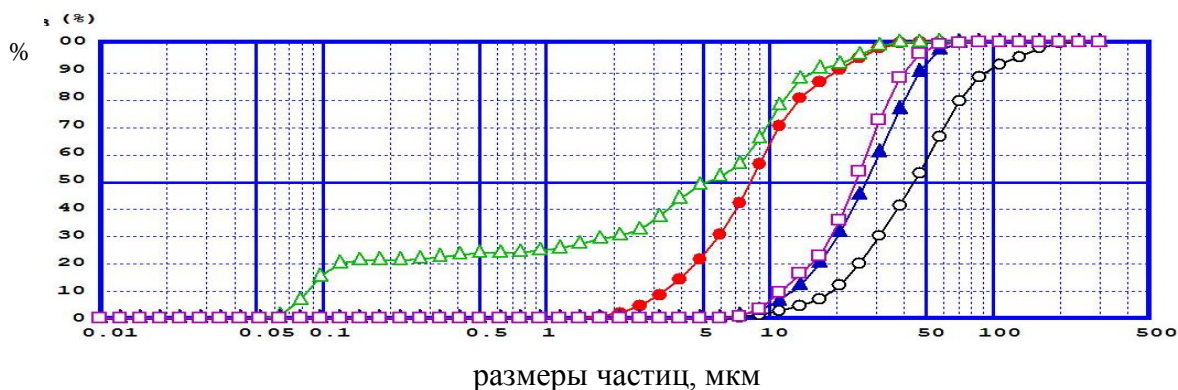


Рис. 1. Кривые интегрального распределения частиц серы по размерам: ○ – измельчение в роликовой мельнице; ● – измельчение 30 мин в шаровой мельнице с добавкой аэросила А-175; □ - после однократного измельчения в ЦМ; △ - после двукратного измельчения в ЦМ; ▲ - после трехкратного измельчения в ЦМ.

Установлено, что при обработке в ЦМ происходит существенное увеличение интегральной ширины трех рентгеновских линий - (135), (026) и (313). На рис. 2. приведены зависимости интегральной ширины рентгеновских дифракционных линий (026) и (313), серы от кратности обработки в ЦМ.

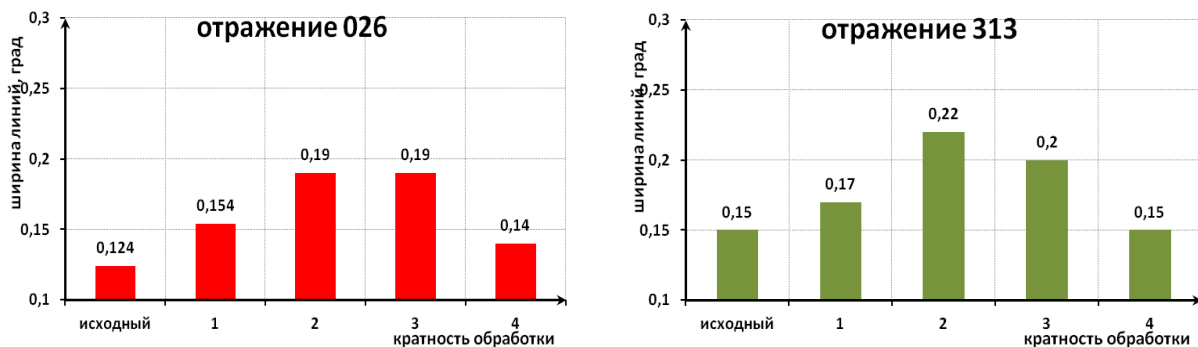


Рис. 2. Зависимость интегральной ширины рентгеновских дифракционных линий (026) и (313), серы от кратности обработки в ЦМ.

Из рис. 2 видно, что зависимость ширины линий от кратности обработки для обоих отражений меняется подобным образом, расчет показал, что коэффициент корреляции равен $R=0,97$. Для уширенных линий была проведена оценка величин микродеформации ε , по формуле:

$$\varepsilon=0,25\beta(2\theta)/\text{tg}(\theta) \quad (1).$$

здесь, β – физическое уширение рентгеновского дифракционного пика, θ – угол рассеяния. В результате было установлено, что после двукратной обработки ширина линии с индексами Миллера (135) увеличивается в 1,5 раза, расчет согласно (1) показал, что такому уширению соответствует микродеформация равная 0,13%. Известно [3], что в процессе интенсивной механической обработки в мельницах происходит накопление энергии в частицах порошка. Энергия, накопленная в обработанных частицах порошка, при комнатной температуре хранится длительное время (более года), а при нагревании выделяется в виде тепла и уменьшает энергию необходимую для протекания структурных переходов и химических реакций, в результате увеличивается реакционная способность веществ. Количественной характеристикой активных твердых веществ, является избыточная свободная энтальпия. Она выражает избыток энергии ΔH , который имеют вещества, прошедшие механическую обработку, по сравнению с энергией этих веществ до обработки:

$$\Delta H = H_T^* - H_T \quad (2).$$

Здесь H_T^* – свободная энтальпия активного твердого вещества, H_T – свободная энтальпия того же вещества в исходном основном состоянии при температуре T . Величина ΔH есть количество энергии, выделяемое системой в процессе её перехода в стабильное состояние.

На кривых дифференциальной сканирующей калориметрии ДСК для исходного порошка серы (кривая 1 на рис.3) расположены три эндотермических эффекта, первый из которых соответствует структурному переходу серы из кристаллической решетки орторомбической симметрии S_α в моноклинную S_β (интервал температур от 104°C до 118°C), второй - плавлению серы (интервал температур от 119°C до 133°C), а третий, лежащий в интервале $170-206^\circ\text{C}$ соответствует процессу полимеризации серы. Для большинства веществ величина ΔH на кривых ДСК для механически обработанных образцов наблюдается в виде экзотермических эффектов в интервале температур от 200°C до 400°C . Но, так как, для элементной характерно наличие трех эндотермических эффектов в интервале до 200°C , накопленная в частицах порошка механически активированной серы избыточная энтальпия ΔH должна сказаться на величине эндотермических тепловых эффектов. Экспериментально установлено, что в результате механической обработки в ЦМ наибольшие изменения термодинамических характеристик серы наблюдаются для двукратно обработанного образца (кривая 2 на рис.3),

для которого на рис.1 (кривая (Δ)) наблюдались наименьшие размеры частиц, а на рис. 3 максимальные значения уширения линий. Из сравнения данных ДСК для исходного образца и активированного порошка серы (кривая 2) следует, что тепловой эффект соответствующий структурному переходу практически не меняется, а величины теплоты плавления и полимеризации механически обработанного образца уменьшаются на 16%. Таким образом, накопленная в процессе механической активации в ЦМ согласно (2) энергия облегчает протекание процессов плавления и полимеризации.

Механически обработанные порошки серы были использованы для получения растворов полисульфидов: натрия, калия, лития, кальция, бария, стронция. Полисульфиды были получены в водных растворах реакцией серы с соответствующим гидроксидом при атмосферном давлении и температуре 100°C .

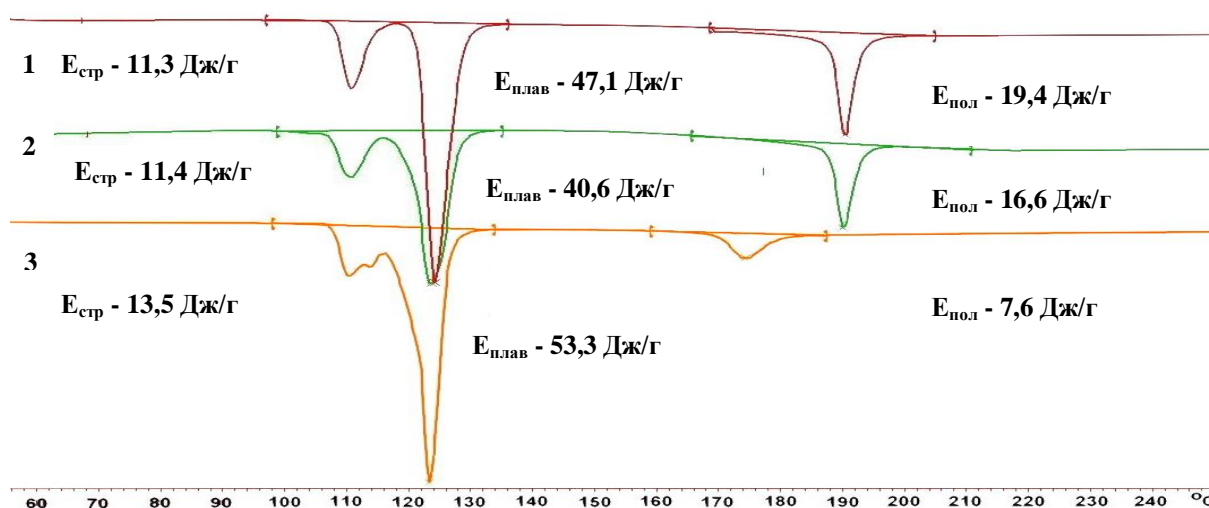


Рис. 3. Кривые ДСК для разных образцов серы: кривая 1 - тепловые эффекты для исходной серы, кривая 2 - тепловые эффекты, полученные после обработки в ЦМ; кривая 3 - тепловые эффекты, полученные для наночастиц серы.

Было установлено, что применение механической активации существенно (в 2-4 раз) ускоряет процесс получения полисульфидов щелочных металлов, причем процесс образования молекул полисульфидов протекает экзотермически. А при получении полисульфидов щелочноземельных металлов использование механически активированной серы не только ускоряет реакцию образования полисульфидов, но и существенно повышает выход целевого продукта реакции, в результате увеличивается концентрация раствора, и уменьшается количество не прореагировавших компонентов. Между зависимостями, приведенными на рис.4 наблюдаются корреляции, расчет коэффициента корреляции между величинами микродеформаций и плотностью раствора равен 0,97. Установлено, что без добавок полисульфиды устойчивы при длительном (более года) хранении под изолирующим слоем масла или керосина.

Известно, что в результате смешивания тиосульфатов или полисульфидов с растворами кислот из раствора выделяется дисперсная сера. Полученные растворы полисульфидов были использованы в качестве источника наночастиц серы, которые можно получать разбавлением растворов водой или смешиванием с растворами кислот. Согласно [4] при выделении из раствора полисульфидов дисперсной серы протекают сложные реакции окисления, приводящие к образованию полиотионовых кислот, являющихся стабилизаторами золя серы, в результате образуются мицеллы, имеющие структуру $\{[mS]nS_5O_6^{2-} 2(n-x)H^+\}^{2x-} 2xH^+$. Здесь $[mS]$ – ядро мицеллы, $nS_5O_6^{2-}$ – потенциал-определяющие ионы, $2(n-x)H^+$ – адсорбционный слой противоположно заряженных ионов. Совокупность $[mS] nS_5O_6^{2-} 2(n-x)H^+$ является частицей, в которой ядро мицеллы окружено двойным электрическим слоем, за пределами частицы располагается диффузный слой противоположно заряженных ионов, обозначенный символом $2xH^+$.

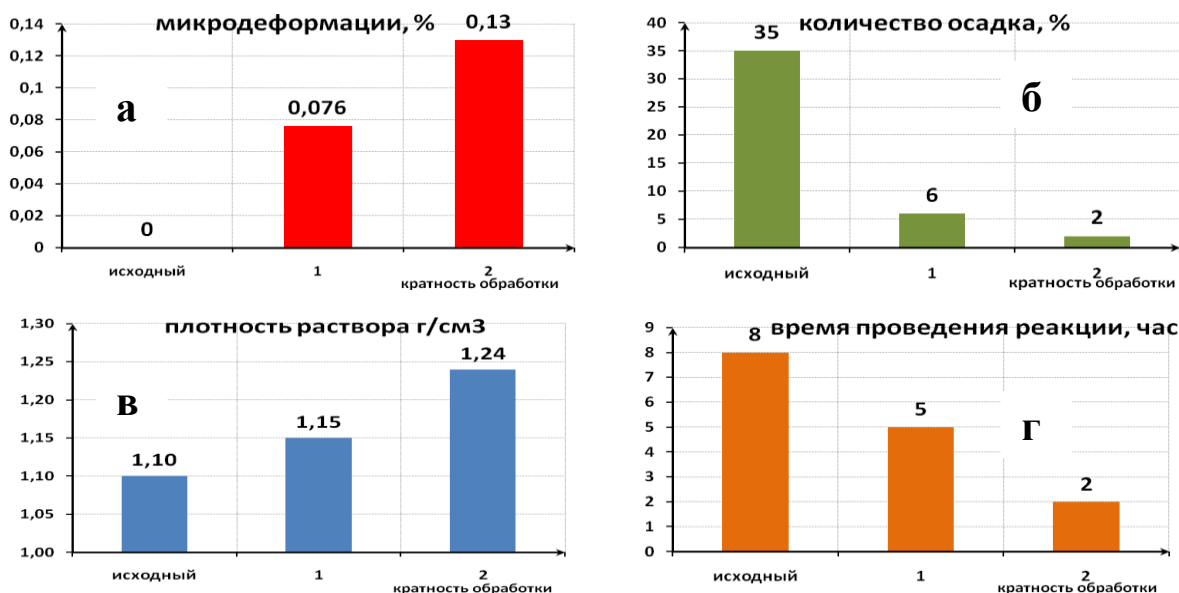


Рис. 4. Зависимость величин микродеформаций, рассчитанных для линии (135), плотности раствора, количества осадка и времени проведения реакции образования полисульфида кальция в реакторе емкостью 1 м³ от кратности обработки серы в ЦМ.

Согласно [4] стабилизирующим электролитом в процессе выделения дисперсной фазы служит пентатионовая кислота $H_2S_5O_6$, которая образует защитный слой вокруг ядра мицеллы, состоящего из атомов серы. Распределение частиц по размерам зависит от вида и концентрации использованных кислот и растворов полисульфидов, присутствия ПАВ и др. Было установлено, что при выделении частиц серы путем разбавления водой полисульфидных растворов плотностью 1,18 г/см³ (см. рис.5), из всех растворов выпадают частицы серы со средним размером 20 нм, которые через определенное время (3-5 минут) укрупняются до размеров 300 нм, далее спустя 20-30 минут достигают размеров 5-50 мкм. Было выявлено, что добавление этилового и изопропилового спирта в количестве от 5 до 30 % в растворы полисульфидов позволяет

стабилизировать образующиеся частицы серы в субмикронном диапазоне. А использование поверхностно активных веществ сульфанола в количестве 0,5 % добавляемого в растворы полисульфидов позволяет стабилизировать размеры частиц серы в диапазоне меньше 100 нм. Использование ультразвукового воздействия дает возможность расщеплять агломераты микронных размеров в исходные частицы серы со средними размерами 20 нм.

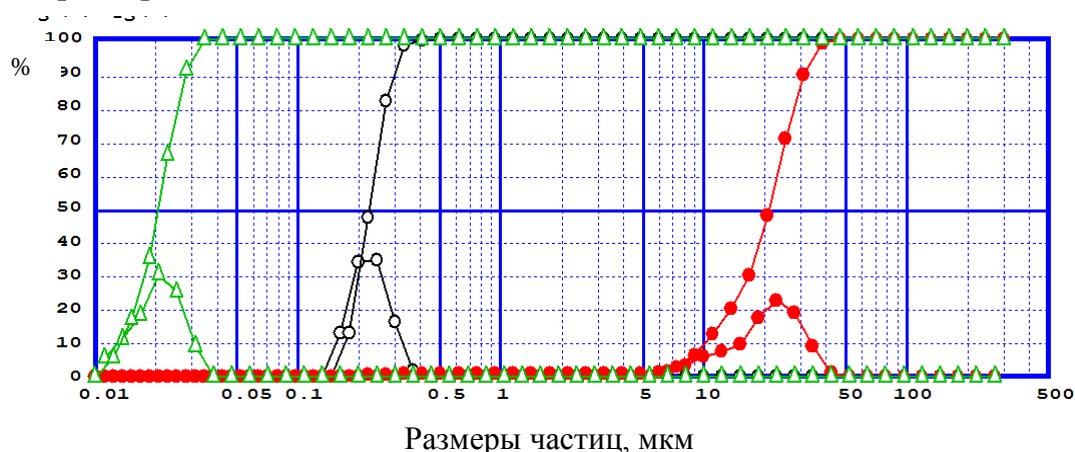


Рис. 5. Интегральные и дифференциальные распределения частиц серы полученные из полисульфида натрия в зависимости от времени: \triangle – кривая 1, средний размер частиц 20 – 25 нм; \circ – кривая 2, средний размер частиц 300 нм; \bullet - кривая 3, распределение частиц по размерам лежит в интервале от 5 мкм до 50 мкм.

Установлено, что средний размер частиц сильно зависит от концентрации исходного полисульфида вводимого в кювету анализатора. Например, при использовании растворов полисульфида натрия с плотностями 1,16, 1,18, 1,20 г/см³ были получены максимальные размеры частиц серы равные 40 нм, 48 нм и 60 нм соответственно, а средний размер частиц не менялся и был равен 20 нм. Дальнейшее увеличение плотности полисульфидных растворов привело к радикальному изменению кривой распределения, при использовании раствора с плотностью 1,22 г/см³ средний размер частиц достигает значения 440 нм, увеличение плотности до 1,28 г/см³ приводит к среднему значению размеров частиц равному 1556 нм.

Наряду с измерением на лазерном анализаторе распределения частиц по размерам с помощью сканирующего зондового микроскопа были определены размеры и форма частиц серы (см. рис. 6). Из данных на рис.6а видно, что наночастицы серы имеют сферическую форму. С помощью специальной программы обработки изображений было установлено, что размеры частиц лежат в диапазоне от 20 до 70 нм, а средний размер частиц равен 50 нм (показано на рис. 6б).

Наряду с наблюдением наночастиц серы в водной дисперсии был исследован процесс образования частиц серы при смешивании раствора полисульфидов с раство-

рами неорганических и органических кислот. В результате установлено, что при проведении эксперимента при комнатной температуре и при использовании растворов соляной,

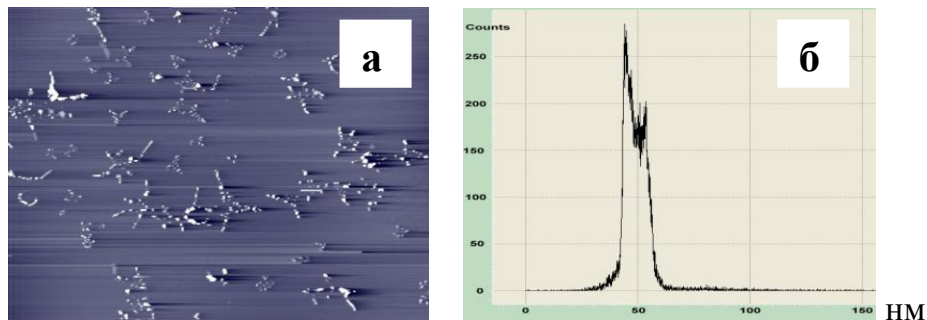


Рис.6. Изображение наночастиц серы (а) и распределение частиц серы по размерам (б), полученные с помощью сканирующего зондового микроскопа.

азотной, муравьиной, уксусной, лимонной, винной и янтарной кислот с концентрациями, не превышающими 10% во всех случаях наблюдаются общие закономерности образования частиц серы со средними размерами 20-30 нм и максимальными размерами, не превышающими 120 нм (см. рис. 5 и 6).

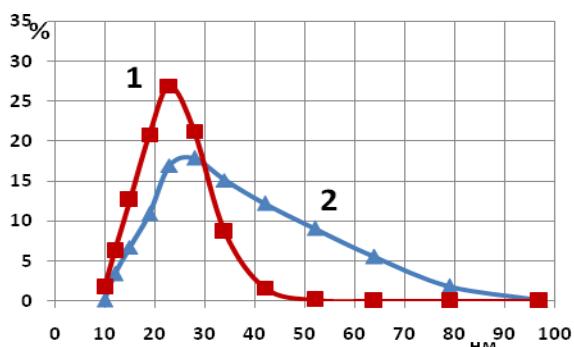


Рис. 7. Распределение размеров частиц серы полученных с помощью азотной (кривая 1) и соляной (кривая 2) кислот, концентрации кислот 10 %.

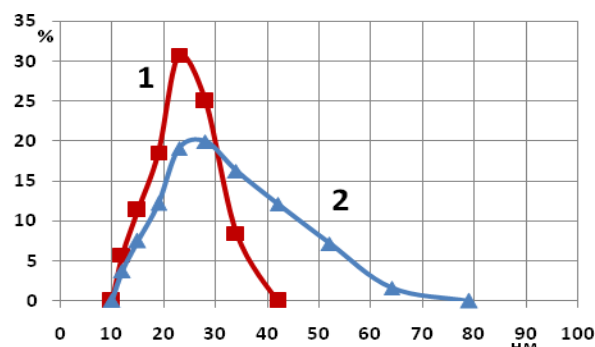


Рис.8. Распределение размеров частиц серы полученных с помощью лимонной (кривая 1) и муравьиной (кривая 2) кислот, концентрации кислот 10 % .

Выявлено, что использование различных кислот и варьирование их концентраций, применение спиртов в качестве смачивающих веществ приводит к незначительному изменению деталей распределений частиц серы по размерам, но в целом наблюдается приблизительно одна картина, близкая к данным (см. рис. 7 и 8) и к данным, полученным при выделении наночастиц серы непосредственно в растворе, путем разбавления растворов полисульфидов водой. Более того, даже если любой из исследованных растворов полисульфидов высушить на роторном испарителе, то при смешивании полученного порошка с раствором одной из вышеприведенных кислот, в осадок выпадает порошок серы, состоящий из наночастиц со средним размером 20 нм. Полученные данные независимости размеров частиц серы от природы кислот свиде-

тельствуют в пользу механизма, предложенного в [4], согласно которому стабилизирующим фактором в процессе выделения дисперсной фазы служит пентатионовая кислота, образующая защитный слой вокруг ядра мицеллы, состоящего из атомов серы.

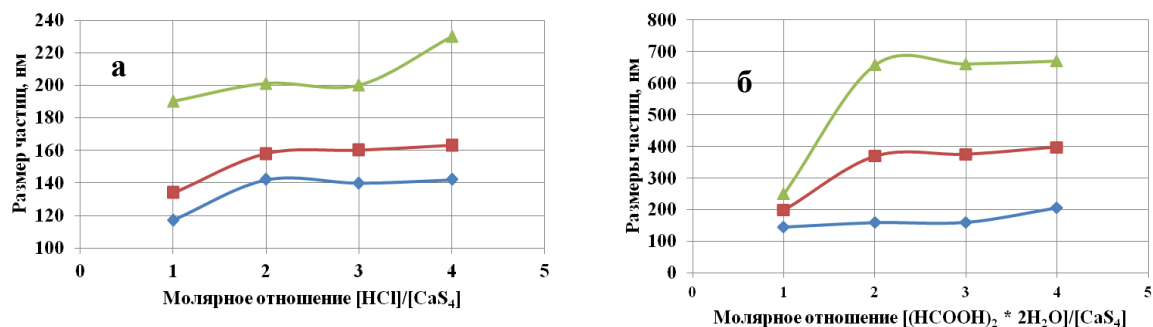


Рис. 9. Зависимость размеров частиц серы от молярного отношения [кислота/ полисульфид кальция]: а) для соляной кислоты различных концентраций: \blacklozenge - 1 М, \blacksquare - 3 М, \blacktriangle - 5 М; б) для щавелевой кислоты различных концентраций: \blacklozenge - 1 М, \blacksquare - 3 М, \blacktriangle - 5 М.

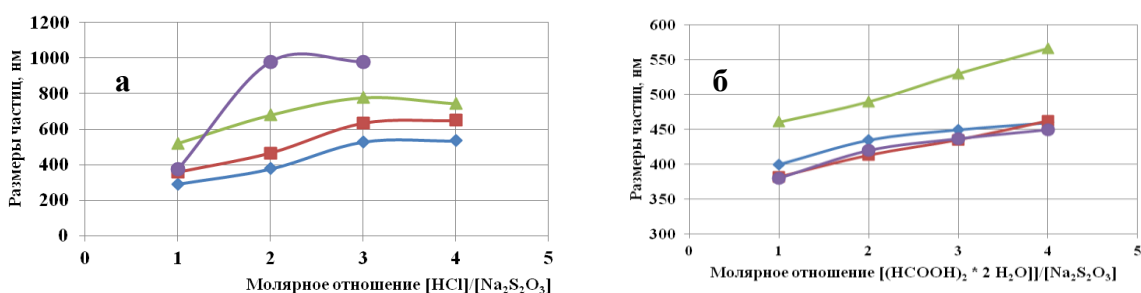


Рис. 10. Зависимость размеров частиц серы от молярного отношения [кислота/ тиосульфат натрия]: а) с соляной кислотой различных концентраций: \blacklozenge - 1 М, \blacktriangle - 3 М, \blacksquare - 5 М, \bullet - литературные данные [6]; б) с щавелевой кислотой различных концентраций: \blacklozenge - 1 М, \blacktriangle - 3 М, \blacksquare - 5 М \bullet -литературные данные.

В работе проведено также изучение зависимости среднего размера частиц серы после первого укрупнения, так как эти агрегаты являются устойчивыми даже и в отсутствие ПАВ. На рис. 9 и 10 приведены зависимости среднего размера частиц серы от мольного соотношения [кислота/полисульфид кальция] и [кислота/тиосульфат натрия] для разных концентраций кислот. Для сравнения с литературными данными проведено изучение аналогичной зависимости для тиосульфата натрия (рис.10). В результате установлено увеличение среднего размера частиц серы с увеличением концентрации кислот и мольного отношения, что находится в соответствии с общими закономерностями коллоидной химии и получено согласие с литературными данными [5].

Для порошка наночастиц серы обнаружено существенное изменение кривой ДСК (рис.3, кривая 3) по сравнению с кривыми ДСК исходного и механически активированного образцов серы. В этом случае энергия, затрачиваемая на структурный переход $S_{\alpha} \rightarrow S_{\beta}$ и плавление, превышала соответствующее значение для исходного

образца на 14%. Этот факт обусловлен тем, что наночастицы серы имеют более совершенную структуру (имеют меньше дефектов структуры и примесей) и для осуществления структурного перехода и плавления требуется бóльшая энергия. В то же время для наночастиц серы энергия, необходимая для полимеризации серы уменьшается в 2.6 раз по сравнению с исходным порошком серы, а минимум на кривой сдвигается на 15⁰С в сторону низких температур (кривая 3 на рис.3). Существенное уменьшение энергии полимеризации и сдвиг процесса в сторону более низких температур свидетельствуют о том, что по завершении процесса плавления наночастиц серы полимеризация серы происходит в более благоприятных условиях из-за уменьшения содержания примесей.

Сравнивая тепловые эффекты для порошков механически активированной серы и наночастиц серы можно сказать (рис.3), что механическая обработка существенно уменьшает энергию для перевода серы из твердого в жидкое состояние, и в дальнейшем также и процесс полимеризации за счет энергии, аккумулированной кристаллической решеткой во время механической обработки. В тоже время образование наночастиц приводит к увеличению энергии необходимой для расплавления кристаллической решетки, происходит это из-за их более совершенной структуры, обусловленной уменьшением содержания дефектов, при этом, облегчается процесс полимеризации серы.

Выше было показано, что из раствора и порошка полисульфида при смешивании с раствором кислот или при сильном разбавлении появляются наночастицы серы. Более того выяснилось, что наночастицы образуются также и в порах неорганических материалов при высушивании образцов, пропитанных полисульфидными растворами, при этом на поверхности пор формируется водоотталкивающее покрытие, защищающее от проникновения воды. Для того, чтобы установить природу защитного покрытия, образовавшегося в результате обработки полисульфидом кальция были исследованы сколы пропитанного и непропитанного образцов бетона.

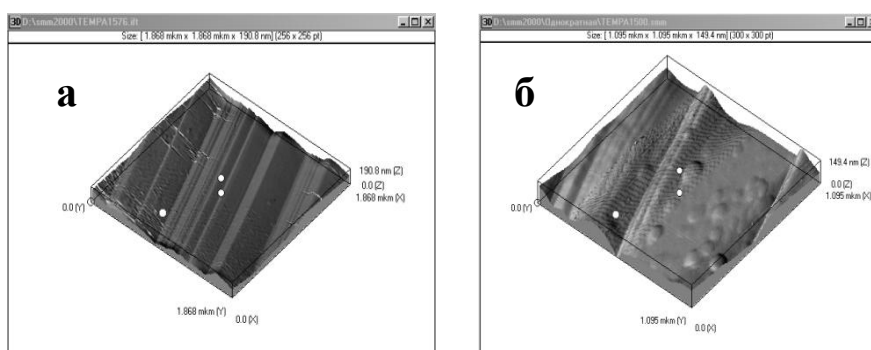


Рис.11. Трехмерное изображение поверхности скола бетона исходного (а) и пропитанного (б) бетона.

Исследования, проведенные на сканирующем мультимикроскопе (см. рис.11) позволили обнаружить на сколах бетона частицы, имеющие каплевидную форму, причем поперечный размер частиц составляет 50-150 нм, а высота варьируется в пределах от 2 нм до 10 нм.

Таким образом, данные приведенные на рис. 11, указывают на наличие наноразмерных образований на сколах бетона, выделить их из пор бетона и измерить размер с помощью лазерного анализатора не представляется возможным. Поэтому в качестве пористой структуры были выбраны два вещества (известняк CaCO_3 и магнезит $4\text{MgCO}_3\cdot\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), которые можно отделить от серы, растворив в кислоте. Указанные вещества были пропитаны полисульфидом кальция, затем высушены и затем растворены в соляной кислоте. В результате промывания водой на фильтре остался порошок серы желтого цвета, размеры которого были измерены, лазерным анализатором и зондовым микроскопом (см. рис. 12), а структура проанализирована рентгеновским дифракционным методом. Измерения показали, что в обоих случаях для частиц серы, выделенных из известняка и магнезита, наблюдался средний размер частиц серы равный 20-25 нм с орторомбической структурой, также как и для частиц, выделенных из раствора полисульфида кальция разбавлением или смешиванием с растворами кислот (рис. 12а).

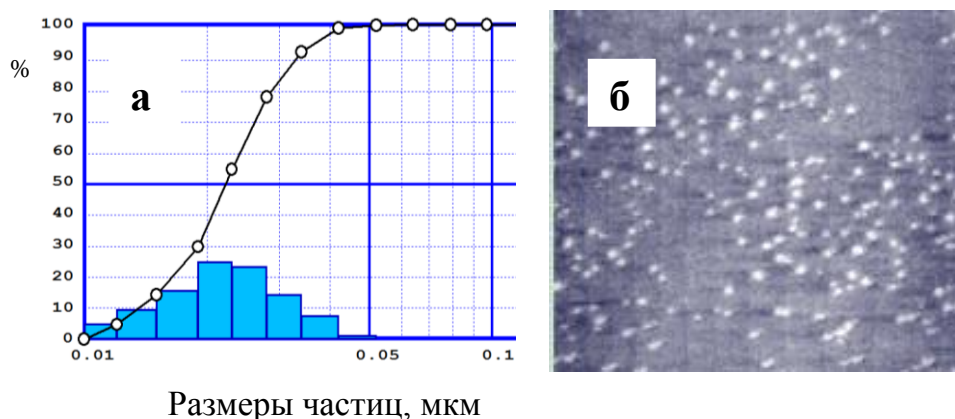


Рис. 12. Распределение частиц серы по размерам (а) и их изображение б), полученное с помощью порошка выделенного из пор известняка, пропитанного раствором полисульфида кальция.

Наряду с измерением распределения частиц по размерам с помощью лазерного анализатора, были так же проведены измерения размеров и формы частиц серы с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver Pro M (см рис. 12б). В результате установлено, что частицы серы имеют сферическую форму, а размеры частиц лежат в диапазоне от 20 до 50 нм.

Способность полисульфидных растворов придавать водоотталкивающие свойства строительным материалам имеет важное практическое значение. Особенность предлагаемого способа гидрофобизации заключается в том, что на стадии пропитки

используется водный раствор полисульфида, который хорошо смачивается всеми известными строительными материалами и обладает высокой проникающей способностью. Молекулы полисульфида вместе с молекулами воды попадают в мельчайшие поры материала. Далее на этапе сушки это вещество распадается и на поверхности пор образуется нерастворимый в воде (гидрофобный) слой, состоящий, как было показано выше из наночастиц элементарной серы.

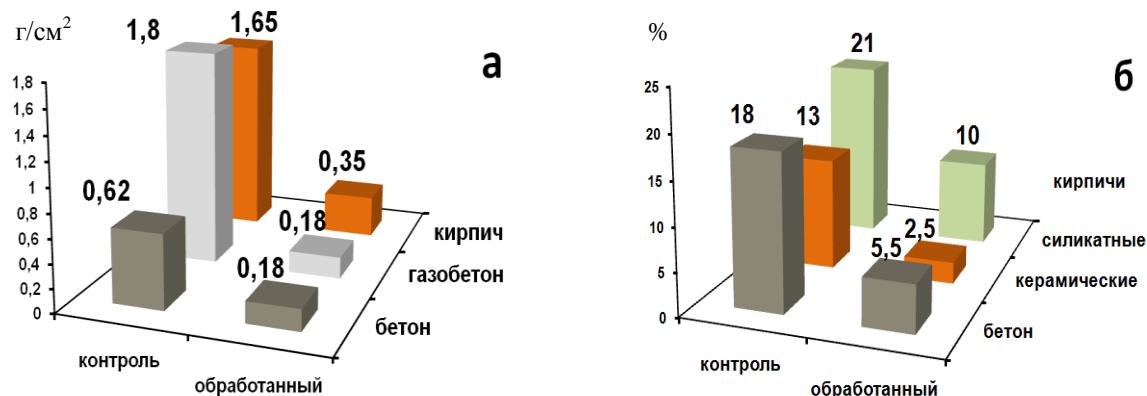


Рис. 13. Влияние обработки полисульфидным раствором на величину водопоглощения бетона, кирпича и газобетона; а – водопоглощение в условиях фронтального воздействия воды в г/см²; б – водопоглощение по объему в %.

В результате проведенных экспериментов установлено, что обработка растворами полисульфида кальция позволяет гидрофобизировать все известные широко используемые строительные материалы: бетон, кирпич, газобетон (см. рис.13). Выявлено, что во всех случаях обработка раствором полисульфида кальция приводит к образованию защитного водоотталкивающего покрытия в порах строительных материалов, который существенно (в 2-5 раз) уменьшает коэффициент водопоглощения. Наблюдаемое уменьшение водопоглощения коренным образом меняет свойства материалов и позволяет существенно увеличить их прочность и долговечность.

Выводы:

1. Выявлены существенные различия в свойствах дисперсных частиц серы, полученных измельчением и химическим осаждением из растворов полисульфидов щелочных и щелочноземельных металлов. Установлена предпочтительность использования механически активированной серы для получения полисульфидных растворов и применения метода химического осаждения для получения наночастиц серы. Установлено, что измельчение серы в центробежной мельнице приводит к механической активации серы с образованием высокодисперсных частиц в диапазоне от 50 нм до 110 нм в количестве 20% от общего количества частиц. Найдено, что механическая активация в центробежной мельнице приводит к уменьшению на 16% затрат энергии на процессы плавления и полимеризации серы.

2. Установлено, что применение механически активированной серы улучшает условия протекания реакции образования полисульфидов лития, натрия, калия, кальция, стронция и бария, в частности, применение механически активированной серы в реакции синтеза полисульфида кальция позволяет увеличить плотность раствора с 1,18 до 1,27 г/см³ и уменьшить количество осадка с 35 до 2%.
3. Установлено, что при разбавлении водой молекулы полисульфидов гидролизуются с образованием сферически симметричных наночастиц со средним размером 20 нм, для которых характерна орторомбическая структура с меньшим содержанием дефектов, с повышенными на 19% по сравнению с комовой серой значениями энергии структурного перехода $S_{\alpha} \rightarrow S_{\beta}$ и с возросшими на 13% величинами энергии плавления решетки, при этом наблюдается уменьшение температуры полимеризации на 15⁰С и энергии полимеризации в 2,6 раз.
4. Впервые проведено комплексное изучение динамики образования из неорганических полисульфидов различной химической природы наночастиц серы и дальнейшее изменение их размеров в режиме реального времени. Установлено, что в результате химического осаждения первоначально в водной среде формируются наночастицы со средним размером 20 нм, впоследствии они укрупняются и образуют агломераты со средним размером 300 нм, а далее из них образуются более крупные кластеры размерами 5-50 мкм, рассыпающиеся при воздействии ультразвука на первичные частицы размерами 20 нм. Введение этилового или изопропилового спиртов в количестве 5 – 30% приводит к стабилизации размеров частиц в субмикронном диапазоне.
5. Выделены дисперсные частицы серы со средними размерами 20 нм смешиванием водных растворов полисульфидов с органическими и неорганическими кислотами. Обнаружено, что размеры частиц серы регулируются изменением концентрации полисульфидных и кислотных растворов, введением ПАВ, этилового и изопропилового спиртов. Выявлено увеличение размеров частиц серы с ростом мольного соотношения кислота/полисульфид кальция (тиосульфат натрия) для всех изученных неорганических и органических кислот. Выявлено также увеличение размеров частиц с ростом концентрации кислоты, получено согласие с литературными данными [2].
6. Установлена высокая (более 1 см) проникающая способность полисульфида кальция в бетон и кирпич. Показано, что обработка бетона водным раствором полисульфида кальция плотностью 1,24 г/см³, полученного с использованием механически активированной серы, приводит к образованию наноразмерных покрытий, препятствующих проникновению воды в поры и уменьшающих коэффициент водопоглощения в 2-5 раз, увеличивающих прочность бетона на 37%, а морозостойкость в 2,3 раз.

Цитированная литература

1. Meyer B. Elemental sulfur. Chemical Reviews. 1978, - v.76, - №3, - p.367-388.
2. Сангалов Ю.А., Карчевский С.Г., Теляшев Р.Г. Элементарная сера. Состояние проблемы и направления развития. Сера, высокосернистые соединения и композиции на их основе. Уфа: Издательство ГУП ИНХП РБ, 2010. – 136 с.
3. Болдырев В.В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1983. 64 с.
4. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: «Химия», 1975. 512 с.
5. R.G. Chaudhuri, S.Paria. Synthesis of sulfur nanoparticles in aqueous surfactant solutions. Journal of Colloid and Interface Science. 2010. V.343. P.439-446.

Основное содержание диссертационной работы опубликовано в следующих научных публикациях:

Издания рекомендованные ВАК

1. Массалимов И.А., Хусаинов А.Н., Абдракипова Л.Ф., Мустафин А.Г. Выделение наночастиц серы из растворов полисульфидов щелочных и щелочноземельных металлов. // Журнал Нанотехника. - 2009. - №2. - С. 32 - 38.
2. Массалимов И.А., Абдракипова Л.Ф., Хусаинов А.Н., Мустафин А.Г. Выделение наночастиц серы из растворов полисульфидов кальция и натрия. // Журнал прикладной химии. - 2009. - Т.82. №12. - С. 1946-1951.
3. Хусаинов А.Н., Массалимов И.А., Мустафин А.Г. Влияние наночастиц серы на вязкость водорастворимых полимеров. // Башкирский химический журнал. - 2009. - Т.16. №3. - С. 146-147.
4. Массалимов И.А., Хусаинов А.Н., Чуйкин А.Е., Волгушев А.Н., Мустафин А.Г. Долговременная защита строительных материалов покрытиями на основе наноразмерной серы. // Нанотехнологии в строительстве научный интернет-журнал. - 2010. - №1(5). - С. 45-58.
5. Массалимов И.А., Мустафин А.Г., Чуйкин А.Е., Волгушев А.Н., Массалимов Б.И., Хусаинов А.Н. Упрочнение и увеличение водонепроницаемости бетона покрытиями на основе наноразмерной серы. // Нанотехнологии в строительстве научный интернет-журнал. - 2010. - №2(6). - С. 54-61.
6. Хусаинов А.Н., Массалимов И.А., Мустафин А.Г. Образование наночастиц серы из водного раствора полисульфида бария. // Бутлеровские сообщения. - 2011. - Т.25. №7. - С. 119–123.
7. Массалимов И.А., Шайнурова А.Р., Хусаинов А.Н., Мустафин А.Г. Получение наночастиц серы из водного раствора полисульфида калия. // Журнал прикладной химии. - 2012. - Т.85. №11. - С. 1944-1949.

8. Янахметов М.Р., Массалимов И.А., Чуйкин А.Е., Хусаинов А.Н., Мустафин А.Г. Трансформация молекул полисульфидов в наноразмерные частицы серы в пористых неорганических системах. // Вестник Башкирского университета. - 2013. - Т.18. №3. - С.691-693.

9. Массалимов И.А., Хусаинов А.Н., Мусавирова Л.Р., Зайнитдинова Р.М. Структурные и термодинамические характеристики механически обработанной серы. // Башкирский химический журнал. - 2013. - Т.20. №4. - С.25-28.

10. Массалимов И.А., Хусаинов А.Н., Зайнитдинова Р.М., Мусавирова Л.Р., Зарипова Л.Р., Мустафин А.Г. Химическое осаждение наночастиц серы из водных растворов. // Журнал прикладной химии. - 2014. - Т.87. №6. - С. 705 -713.

Другие публикации

11. Массалимов И.А., Шаяхметов А.У., Хусаинов А.Н., Мустафин А.Г., Масленикова В.В. Возможности дифференциального термического анализа в механохимии. // Альманах Научный Башкортостан. Уфа. - 2008. - №1. - С. 29-42.

12. Массалимов И.А., Волгушев А.Н., Чуйкин А.Е., Хусаинов А.Н., Мустафин А.Г. Пропиточная композиция Аквастат для долговременной защиты строительных материалов. // Строительство: новые технологии — новое оборудование. - 2010. - №4. - С. 32–39.

13. Массалимов И.А., Мустафин А.Г., Чуйкин А.Е., Волгушев А.Н., Массалимов Б.И., Хусаинов А.Н. Эффективный и долговечный способ защиты строительных материалов от атмосферных и химических воздействий с применением пропитки «Аквастат». // Строительство: новые технологии — новое оборудование. - 2010. - №7. - С. 31–34.

14. Массалимов И.А., Хусаинов А.Н., Мустафин А.Г., Чуйкин А.Е., Янахметов М.Р. Долговременная защита строительных материалов наноразмерными минеральными покрытиями на основе серы. // Инженерные системы. - 2011. - №9. - С. 12–15.

15. Massalimov I.A., Mustafin A.G., Zaynitdinova R.M., Shangareeva A.R., Khusainov A.N. Obtaining sulfur nanoparticles from sodium polysulfide aqueous solution. J. Chem. Chem. Eng. - 2012. - №6. - pp. 233-241.

16. Массалимов И.А., Мустафин А.Г., Шангареева А.Р., Хусаинов А.Н. Способ получения коллоидной наноразмерной серы. Патент РФ №2456231 от 20.07.12.

17. Зайнитдинова Р.М., Хусаинов А.Н., Зарипова Л.Р., Массалимов И.А., Мустафин А.Г. Биологическая активность наночастиц серы, полученных из водных растворов полисульфидов. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. - Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. - Вып. 5. - С. 98-103

18. Массалимов И.А., Корнилов В.М., Хусаинов А.Н., Мустафин А.Г. Защита строительных материалов наноразмерными серосодержащими покрытиями. // Материалы конференции «Нанотехнологии производству». Фрязино. - 2008. - С. 221-222.
19. Массалимов И.А., Хусаинов А.Н. Способ долговременной защиты строительных материалов. // Материалы международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии». Уфа. - 2008. - Т.1. - С. 123-124.
20. Мустафин А.Г., Массалимов И.А., Шаяхметов А.У., Хусаинов А.Н. Применение методов механохимии к процессу получения керамики. // БГПУ Технология композиционной керамики в материаловедении, Сборник трудов «Материалы Всесоюзной научно-технической конференции». Уфа. - 2008. - С. 135.
21. Massalimov I.A., Abdrakipova L.F., Khusainov A.N., Mustafin A.G. The properties of nanodispersities, obtaining by mechanically activated sulphur. // Proceedings of FBMT–2009. Novosibirsk: SB RAN. - 2009. - P. 166.
22. Массалимов И.А., Волгушев А.Н., Хусаинов А.Н., Мустафин А.Г. Метод долговременной защиты строительных материалов и конструкций наноразмерными серосодержащими покрытиями. // Материалы конференции «Нанотехнологии производству». Фрязино. - 2009. - С. 20–21.
23. Хусаинов А.Н., Массалимов И.А., Мустафин А.Г. Получение наночастиц серы в органических средах. // Материалы международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии». Уфа. - 2009. - Т.1. - С. 265-267.
24. Массалимов И.А., Мустафин А.Г., Хусаинов А.Н., Чуйкин А.Е. Защита строительных материалов и конструкций наноразмерными покрытиями на основе серы. // Материалы международной научно-практической конференции «Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в промышленности строительных материалов (XIX научные чтения) Наносистемы в строительном материаловедении». Белгород. - 2010. - Т.1. - С. 212–217.
25. Хусаинов А.Н., Чуйкин А.Е., Массалимов И.А., Мустафин А.Г. Регулирование размеров наночастиц серы, полученных из полисульфидов щелочных и щелочноземельных металлов. // Материалы всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы химии. Теория и практика». Уфа. - 2010. - С. 109.
26. Хусаинов А.Н., Чуйкин А.Е., Шангареева А.Р., Половинкин В.А., Мустафин А.Г., Массалимов И.А. Исследование дисперсий наночастиц серы, полученных из водного раствора полисульфида калия. // Материалы всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Новые материалы, химические технологии

и реагенты для промышленности, медицины и сельского хозяйства на основе нефтехимического и возобновляемого сырья». Уфа. - 2011. - С. 333–336.

27. Шангареева А.Р., Хусаинов А.Н., Шайнурова А.Р., Мустафин А.Г., Массалимов И.А., Половинкин В.А., Чуйкин А.Е., Усманова Р.З. Метод получения наночастиц серы для биологических испытаний. // Всероссийская научная конференция, посвященная 10-летию кафедры биоорганической химии Башкирского государственного университета «Биостимуляторы в медицине и сельском хозяйстве». – Уфа. – 2011. С. 139–145.

28. Массалимов И.А., Хусаинов А.Н., Мустафин А.Г., Чуйкин А.Е., Янахметов М.Р. Долговременная защита строительных материалов наноразмерными минеральными покрытиями на основе серы. // Сборник материалов 3-й ежегодной научно-практической конференции Нанотехнологического общества России «Выход российских нанотехнологий на мировой рынок: опыт успеха и сотрудничества, проблемы и перспективы». - Санкт Петербург. - 2011. - С. 88–89.

29. Хусаинов А.Н., Зайнитдинова Р.М., Шайнурова А.Р., Янахметов М.Р., Половинкин В.А. Влияние способа дозирования полисульфида натрия на процесс образования дисперсии частиц серы. Фундаментальная математика и её приложения в естествознании. // Тезисы докладов Международной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых. – Уфа. – 2011. - С.177.

30. Массалимов И.А., Янахметов М.Р., Хусаинов А.Н., Мустафин А.Г., Чуйкин А.Е. Перспективное направление долговременной защиты строительных конструкций. // Материалы II Международного научного семинара «Развитие инновационной инфраструктуры университета» ФГБОУ ВПО УГНТУ. Уфа. - 2011. - С. 27 – 28

31. Массалимов И.А., Мустафин А.Г., Янахметов М.Р. Хусаинов А.Н., Чуйкин А.Е. Защита строительных материалов наноразмерными покрытиями на основе серы. // Материалы IV Международного Казанского инновационного нанотехнологического форума (NANOTECH'2012). - Казань. - 2012. - С. 403–404.

32. Massalimov I.A., Zaynitdinova R.M., Khusainov A.N., Shaynurova A.R., Mustafm A.G. Properties of mechanically activated and nanoscale sulfur // Proceedings of FBMT–2013. Novosibirsk: SB RAN. - 2013. - P. 134.