

И. А. Массалимов (д.т.н., проф.)<sup>1,2</sup>, Б. С. Ахметшин (асп.)<sup>1</sup>, А. Д. Ханова (магистрант)<sup>1</sup>,  
И. Ф. Хисматуллин (магистрант)<sup>1</sup>, М. М. Буркитбаев (д.х.н., проф.)<sup>3</sup>, Ф. Х. Уракаев (д.х.н., зав. лаб.)<sup>4</sup>

## ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЫ НА ПОВЕРХНОСТЯХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

<sup>1</sup> Башкирский государственный университет,

кафедра физической химии и химической экологии

450076, г. Уфа, ул. З. Валиди, 32; тел. (347)2299721, e-mail: ismail\_mass@mail.ru

<sup>2</sup> Научно-исследовательский технологический институт гербицидов АН РБ,

450029, г. Уфа, ул. Ульяновых, 65; тел. (347)2427539, e-mail: ismail\_mass@mail.ru

<sup>3</sup> Казахский национальный университет им. Аль-Фараби

050038, Республика Казахстан, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71; тел. (727) 2211123,

e-mail: Mukhambetkali.Burkitbayev@kaznu.kz

<sup>4</sup> Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева,

лаборатория роста кристаллов

630090, г. Новосибирск, пр. ак. Коптюга, 3; e-mail: urakaev@igm.nsc.ru

I. A. Massalimov<sup>1,2</sup>, B. S. Akhmetshin<sup>1</sup>, A. D. Khanova<sup>1</sup>,

I. F. Khismatullin<sup>1</sup>, M. M. Burkitbaev<sup>3</sup>, F. Kh. Urakaev<sup>4</sup>

## FORMATION OF NANO-DIMENSIONAL COATINGS FROM SULFUR NANOPARTICLES ON SURFACES OF VARIOUS NATURE

<sup>1</sup> Bashkir State University

32, Z. Validi Str., 450076, Ufa, Russia; ph. (347)2299721, e-mail: ismail\_mass@mail.ru

<sup>2</sup> Scientific Research Technological Institute of Herbicides

of the Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan

65, Ulyanovkyh Str., 450029, Ufa, Russia; ph. (347) 2427539, e-mail: ismail\_mass@mail.ru

<sup>3</sup> Kazakh National University Al-farabi

71, Prospekt Al-Farabi Str., 050038, Almaty, Republic of Kazakhstan; ph. (727) 2211123,

e-mail: Mukhambetkali.Burkitbayev@kaznu.kz

<sup>4</sup> Institute of Geology and Mineralogy named V.S. Sobolev

3, Akademika Koptyuga Str., 3630090, Novosibirsk, Russia; e-mail: urakaev@igm.nsc.ru

Проведен обзор работ, посвященных методам получения наночастиц серы, и показано, что для практического использования подходят многосернистые соединения – полисульфиды, из которых естественным образом образуются наночастицы серы размером 20 нм. Установлено, что для полисульфида кальция при разбавлении его водой или смешивании с растворами кислот образуются первичные наночастицы серы со средним размером 20 нм, которые в последующем укрупняются в две стадии до микронных размеров. Выявлено, что размеры частиц серы можно регулировать изменением концентрации полисульфидного раствора и ве-

A review of the works devoted to the methods of obtaining sulfur nanoparticles was carried out, it is indicated that the use of different methods leads to the formation of particles of different sizes. It is shown that for the practical use of sulfur nanoparticles are suitable multi-sulphurous compounds – polysulfides, from which sulfur nanoparticles of 20 nm in size are naturally formed. It was established that for calcium polysulfide, when they are diluted with water or mixed with acid solutions, primary sulfur nanoparticles with an average size of 20 nm are formed, which later become larger in two stages to micron sizes. It was revealed that the size of sulfur particles can be regulated by changing the

Дата поступления 05.03.19

дением спиртов и поверхностно-активных веществ. Выявлена возможность нанесения наночастиц серы из полисульфидных растворов на поверхности различной природы, экспериментально установлено, что так же, как и в водных дисперсиях, частицы серы по мере высыхания раствора частицы распределяются равномерно по поверхности и образуют слой из гидрофобных частиц. Выявлено, что в важных для практического применения случаях частицы серы образуют достаточно прочные связи с подложкой, что позволяет использовать биологические и гидрофобизирующие свойства наночастиц серы.

**Ключевые слова:** наночастица; поверхность; полисульфид; сера.

**Работа поддержана ПЦФ Республики Казахстан (договор BR05234566 «Разработка и апробация технологий получения новых серосодержащих нанокмпозитов и препаратов» на 2018-2020г.) и грантом Российского фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «Старт 2015».**

Элементарная сера на протяжении последних двух столетий привлекает внимание ученых и технологов, так как является одним из широко используемых продуктов. Сейчас она входит в пятерку наиболее широко используемых современной промышленностью химических продуктов. Несмотря на огромные объемы использования серы в современной промышленности, в настоящее время производство серы значительно превышает ее потребление, и существование такой диспропорции прогнозируется, по крайней мере, до 2025 г. 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 среды. Между тем, благодаря внедрению новых технологий, спрос на основные виды серной продукции стабилизировался, а в ряде направлений имеет тенденцию к уменьшению. Наиболее перспективными направлениями являются разработка новых наукоемких серосодержащих материалов, цена которых заметно превы-

шает цену самой серы как сырья, и расширение использования серы в нетрадиционных материалоёмких сферах.

**Key words:** nanosulfur; polysulfide; surface; sulfur.

**This work was supported by the PTsF of the Republic of Kazakhstan (contract BR05234566 «Development and testing of technologies for producing new sulfur-containing nanocomposites and preparations» for 2018-2020) and a grant from the Russian Foundation for Assistance to the Development of Small Forms of Enterprises in the Scientific and Technical Sphere under the Start 2015 Program.**

шает цену самой серы как сырья, и расширение использования серы в нетрадиционных материалоёмких сферах.

Несмотря на более чем 200 лет исследований, химия элементарной серы и многосернистых соединений по-прежнему полна «белых пятен», которые должны быть изучены и получены в этой области надежные данные. Полисульфиды щелочных и щелочноземельных металлов относятся к многосернистым неорганическим соединениям, и им посвящено не так много работ<sup>1,2</sup>. В последнее время оживились исследования в этой области в связи с развитием нанотехнологий, полисульфиды в этом контексте рассматриваются как потенциальные источники наночастиц серы<sup>3-5</sup>. В них показаны особенности поведения полисульфидных растворов при извлечении из них наночастиц серы. Эти многосернистые соединения являются перспективными для применения в строительстве<sup>6,7</sup> и сельском хозяйстве<sup>8,9</sup> и для получения различных композитов на основе наночастиц серы<sup>10,11</sup>. В строительстве и сельском хозяйстве применение полисульфида кальция связано с образованием на поверхности субстрата пленки-покрытия и с особенностями формирования наноразмерного покрытия связаны применения на практике. В данной работе рассматриваются

особенности этих покрытий на субстратах различной природы.

Для получения наночастиц серы использовались различные методы: в водных средах, микроэмульсиях и органических растворителях. Наночастицы серы авторы<sup>12</sup> получали путем добавления цистина к раствору сера-этанол. Полученный золь цистин-нано-S был стабильным в растворе в течение длительного времени. В<sup>13</sup> с помощью микроэмульсионной методики получили наноразмерные частицы серы среднего размера 20 нм реакцией полисульфида натрия с кислотой. Дальнейшие исследования полученных образцов показали, что полученная сера является моноклинной. Другим примером микроэмульсионной методики является работа<sup>14</sup>, в которой рассмотрен способ синтеза наночастиц серы из газообразного сероводорода. В качестве биологического катализатора использован хелат железа. В этом случае обнаружили, что полученная наноразмерная сера является ромбической, была обнаружена высокая антимикробная активность полученного порошка наночастиц серы. Авторы<sup>15</sup> рассмотрели способ получения наночастиц серы из тиосульфата натрия, выделение серы проводилось в водной среде, были использованы как неорганические, так и органические кислоты. Также рассматривалось влияние поверхностно-активных веществ разной химической природы. Минимальный размер частиц (порядка 30 нм) был достигнут в случае реакции тиосульфата с щавелевой кислотой в присутствии поверхностно активных веществ (ПАВ). На основании исследований Чаудхури были сделаны следующие выводы: на размер частиц влияют природа кислоты, ее концентрация, наличие ПАВ. Наночастицы серы из тиосульфата натрия получены в работе<sup>16</sup>, показано, что размеры частиц можно регулировать в диапазоне от 35 до 65 нм путем варьирования параметров. Результаты показали, что по сравнению с процессом осаждения, электросинтетический метод предлагает простоту, более высокую эффективность, улучшенный контроль размера и меньшее загрязнение окружающей среды. В<sup>17</sup> синтезирован композит из сэндвич-структуры из наносеры и полианилина/графена, где полианилин полимеризуется *in-situ* на графеновых листах, а наночастицы серы одновременно осаждаются в слое полианилина. Полученный композит обеспечивает высокую начальную емкость, что делает его перспективным катодным материалом для литиевых аккумуляторных батарей с высокой удельной энергией. В<sup>18</sup> разработан

способ получения наночастиц серы посредством реакции между тиосульфатом натрия и серной кислотой в присутствии водорастворимого поли-N-винилпирролидона (PVP) с различными молекулярными массами. В работе<sup>19</sup> однородное зародышеобразование в парах серы изучено в ламинарной камере. Установлено, что в интервале температур 312–319 К критические ядра имеют поверхностный радиус натяжения  $R_s \sim 10.6 \cdot 10^{-10}$  м и поверхностное натяжение  $\sigma = 72.5 \pm 1.1$  мН/м. Стабильные нанокolloиды моноклинной серы были получены в<sup>20</sup> методом «микроэмульсии вода-в-масле» при комнатной температуре после соответствующих модификаций поверхности<sup>20</sup>. Морфологию (диаметр ~50 нм) и аллотропную природу (моноклинность) наночастиц серы исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. Характер термического разложения этих наноразмерных частиц определяли с помощью термогравиметрического анализа (TGA). Кумулятивные результаты этого исследования, следовательно, выясняют стабилизацию наноразмерной моноклинной серы при комнатной температуре и их потенциальную антимикробную эффективность по сравнению с микронными размерами серы.

В настоящей работе для получения наночастиц серы и нанесения их на поверхность был использован полисульфид кальция, представляющий наибольший интерес с точки зрения дальнейшего применения для решения практических задач.

## Материалы и методы

Растворы полисульфида кальция были получены по методу<sup>21</sup> с использованием элементной серы квалификации «осч», гидроксида кальция квалификации «хч» и дистиллированной воды. Синтезировали растворы полисульфида кальция различной плотности. Выделение наночастиц серы из полисульфидных растворов проводилось их разбавлением водой до 1% концентрации, в результате прозрачный раствор полисульфида кальция превращался в непрозрачную водную дисперсию частиц серы, имеющую желто-зеленый цвет. Для измерения распределения частиц по размерам был использован лазерный анализатор размеров частиц Shimadzu SALD-7101 фирмы Шимадзу, который обеспечивает определение размеров частиц в широком диапазоне – от 10 нм (0.01 мкм) до 300 мкм с помощью метода дифракции/рассеивания лазерного излучения с мини-

мальным временем анализа 1 с. Важным преимуществом данного устройства является возможность проведения измерений в режиме реального времени, и каждые 4 с на экране монитора появляются вновь измеренные интегральные и дифференциальные распределения частиц по размерам, что позволяет следить за процессами изменения размеров частиц в результате агрегирования или, наоборот, диспергирования в дисперсиях. Анализатор снабжен кюветой объемом 10 мл, в которой находится жидкая среда, при наличии в кювете твердых частиц (дисперсии) или жидких образований с другим коэффициентом преломления (эмульсии) наблюдается рассеяние света (дифракция), и по результатам измерения интенсивности излучения рассеянного света по разным направлениям рассчитываются интегральные и дифференциальные распределения частиц по размерам. В данной работе измерения размеров частиц проводили в наполненной водой кювете анализатора. Для проведения измерений необходимо ввести определенное количество порошка в кювету, так при измерении размеров частиц серы достаточно было внести в кювету 0.03 г вещества. При измерении размеров частиц гидрофобных частиц их предварительно смачивали спиртом (этиловым или изопропиловым) и затем вводили в кювету. Концентрация частиц в кювете анализатора при проведении измерений частиц составляла 3 мг/мл.

Измерения размеров частиц были также проведены на сканирующем зондовом микроскопе Solver PRO-M. С помощью сканирующего зондового микроскопа Solver PRO-M (NT-MDT, Россия) получены изображения атомной силовой микроскопии (АСМ-изображения). В качестве подложки использовали слюду типа мусковит, закрепляя ее с помощью двустороннего скотча на сапфировой подложке. Исследуемые материалы в виде порошков тщательно суспендировали в воде высшей категории качества (>18МОм) из расчета 10 мг порошка на 200 мкл воды, далее центрифугировали при 2000 об./мин в течение 30 с. Отбирали 10 мкл супернатанта, наносили на свежий скол слюды, выдерживали в течение 2 мин на воздухе, затем проводили сушку образца пропуском медленного тока азота в течение 1 мин удаляя жидкость с поверхности. Сканирование образцов проводили в контактном режиме атомно-силовой микроскопии методом постоянной высоты. В качестве зондов использовали кантилеверы CSG 01 (NT-MDT, Россия) радиусом кривизны зонда 10 нм. Изображения получали с помощью программного обеспечения Nova версии 1138, обработку изображений

осуществляли с использованием встроенного пакета программ Image Analysis.

Покрyтия из наночастиц получали пульверизацией дисперсии наночастиц на соответствующие поверхности, затем покрyтия высушивались при комнатной температуре. Адгезию покрyтий к поверхности анализировали путем промывания водой из водопроводного крана, моделируя тем самым процессы смывания с поверхности растений или строительных материалов частиц дождем.

## Результаты и обсуждение

Экспериментально установлено, что при разбавлении водой молекулы полисульфидов гидролизуются с образованием наночастиц со средним размером 20 нм, для которых характерна орторомбическая структура, свойственная макрочастицам серы. Выявлена динамика изменения размеров частиц серы, полученных химическим осаждением: первоначально образованные в водной среде наночастицы со средним размером 20 нм впоследствии укрупняются и образуют агломераты со средним размером 300 нм, а впоследствии из них образуются более крупные кластеры размерами 5–50 мкм, рассыпающиеся при воздействии ультразвука на первичные частицы размерами 20 нм (рис. 1).

Установлено, что средний размер частиц сильно зависит от концентрации исходного полисульфида, вводимого в кювету анализатора. Например, при использовании растворов полисульфида кальция с плотностями 1.16, 1.18, 1.20 г/см<sup>3</sup> были получены частицы серы с максимальными размерами 40, 48 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/см<sup>3</sup> средний размер частиц достигает значения 440 нм, увеличение плотности до 1.28 г/см<sup>3</sup> 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 (рис. 2). Из данных на рис. 2а 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 (рис. 2б).

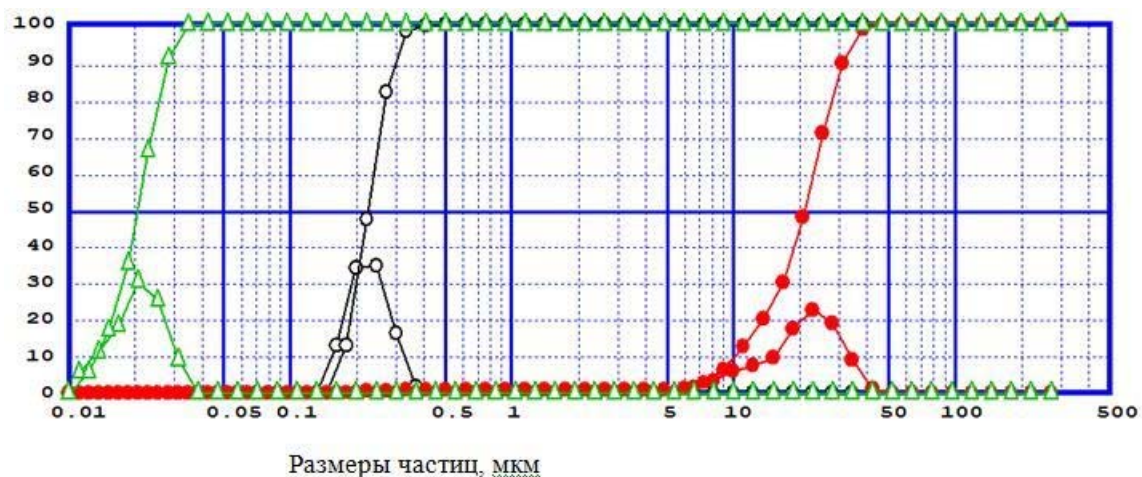


Рис. 1. Интегральные и дифференциальные распределения частиц серы полученные из полисульфида кальция в зависимости от времени: ▲ – кривая 1, средний размер частиц 20–25 нм; ○ – кривая 2, средний размер частиц 300 нм; ● – кривая 3, распределение частиц по размерам лежит в интервале от 5 до 50 мкм.

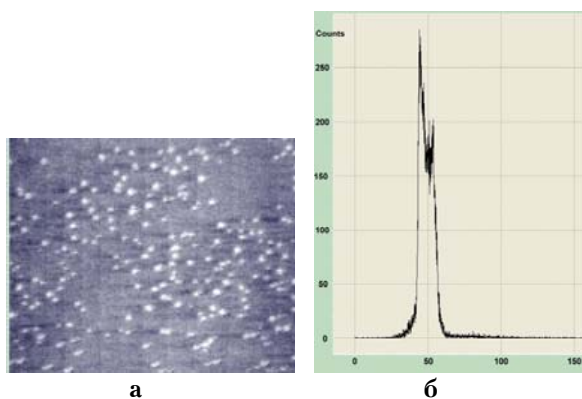


Рис. 2. Изображения наночастиц серы (а) и распределение наночастиц серы по размерам (б), полученные с помощью сканирующего зондового микроскопа.

Экспериментально установлена возможность выделения дисперсных частицы серы со средним размером 20 нм из водных растворов полисульфидов и последующего их нанесения на подложки различной химической природы. Обнаружено, что размеры частиц серы регулируются не только изменением концентрации полисульфидных растворов, но также введением ПАВ, этилового и изопропилового спиртов. Введение в раствор ПАВ в виде 0.5% раствора сульфанола позволяет получать устойчивые в течение 5-6 ч наночастицы со средним размером 20 нм (кривая 1 на рис.1). Если же в раствор ввести 3–5 % этилового или изопропилового спирта, то размер частиц стабилизируется в субмикронном диапазоне (кривая 2 на рис.1).

Необходимо отметить, что указанные закономерности образования и дальнейшей эволюции размеров частиц сохраняются

и при нанесении их на поверхности различной природы. Аналогичные результаты наблюдаются и при выделении наночастиц серы в виде порошка смешиванием растворов полисульфидов с растворами органических и неорганических кислот, этом случае также образуются первичные наночастицы серы со средним размером 20 нм, которые впоследствии постепенно укрупняются так же, как и на рис. 1. Таким образом, установлено, что распределение частиц серы по размерам при выделении из растворов полисульфидов не зависит от природы полисульфида, а главным образом, определяется их концентрацией. Так как процесс получения наночастиц подразумевает его разбавление до концентраций 1–2 %, то в этом случае поверхностное натяжение и вязкость дисперсии практически равны соответствующим величинам воды, а  $pH = 7$ . Экспериментально установлено, что при осаждении наночастиц серы последние равномерно распределяются по поверхности всех использованных подложек. Особенностью рассматриваемого случая является то, что покрытие из частиц серы не является сплошным, как в полимерных пленках. Поэтому стандартные методики определения адгезии поверхностей, такие как метод отрыва пленок от подложек, в данном случае не годятся, так как отсутствует сплошная поверхность из нанесенных частиц. Так как предполагается использовать наносеру в сельском хозяйстве в качестве средства защиты растений и в строительстве в качестве гидрофобизатора строительных материалов, важно знать, насколько прочно удерживаются частицы серы на поверхности растений и стен при воздействии воды. В связи с этим оценка прочности сцепления

частиц, осажденных на различные поверхности, была проведена при обработке поверхностей струей воды в режиме дождевания или мокрой кистью.

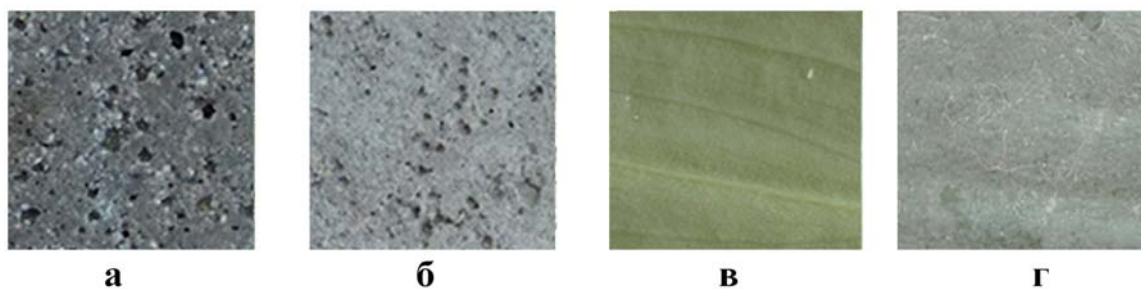
Проведено изучение процесса химического осаждения наночастиц серы из раствора полисульфида кальция на поверхности биомедицинских подложек, растений и строительных материалов в различных режимах в зависимости от возможных направлений их практического применения. Для применения биологических свойств наночастиц серы в медицине или сельском хозяйстве необходимо предварительно перевести полисульфидные растворы в нанодисперсии частиц серы. Для этой цели маточные полисульфидные растворы разбавлялись водой по концентрации 1–2 % и наносились на поверхности различной химической природы в условиях, приближенных к условиям практического применения их для обработки растений. Нанесенная дисперсия высыхала при комнатных температурах, и далее рассматривались поверхности, покрытые частицами серы, анализировалась их адгезия на поверхности путем промывания водой, моделируя тем самым процессы смывания с поверхности растений частиц дождем или с поверхности строительных материалов.

В работе проведены эксперименты по химическому осаждению частиц серы путем нанесения дисперсии частиц серы на различные поверхности (стеклянные, полимерные и металлические), а также на растения и бетон. В результате было установлено, что во всех случаях при высушивании водной дисперсии частицы серы равномерно распределяются по поверхностям различной химической природы и так же, как и на рис. 1, частицы укрупняются до частиц размерами в десятки микрон. На рис. 3 приведены изображения поверхностей, полученных в результате нанесения водной дисперсии частиц серы на металл (а), полимер (б), стекло (в) и фарфор (г), из

которых видно, что во всех случаях частицы серы распределяются по поверхности подложек достаточно равномерно, и, как показали эксперименты, в сухом состоянии они на ней удерживаются, а при смачивании легко с них смываются. Обусловлено это тем, что приведенные подложки на поверхности не имеют пор, и в результате непродолжительного воздействия на эти поверхности (5–10 мин) воды или кисти, смоченной водой, происходит удаление частиц со всех видов поверхностей, приведенных на рис. 3.

Иная картина наблюдается для подложек, имеющих поры независимо от природы поверхности — для растений и неорганической поверхности в виде бетона (рис. 4). Реальный размер изображенных на рис. 3 и 4 поверхностей равен 1 × 1 см. Обработка листьев растений дисперсиями серы и последующая сушка при комнатной температуре приводит к образованию на их поверхности равномерного покрытия из частиц серы (рис. 4г), которые достаточно прочно связаны с поверхностью листьев и смываются с поверхности лишь в процессе длительного воздействия потока воды.

Указанная особенность имеет важное практическое значение, так как при обработке растений дисперсиями на основе наночастиц серы на поверхности растений формируется защитный слой, обладающий антифунгальными свойствами и устойчивый к воздействию дождей. Самым замечательным оказалось свойство разбавленных полисульфидных растворов образовывать на поверхности систему из сферически симметричных объектов (рис. 5а, 6-кратное увеличение), которые при увеличении в 40 раз в микроскопе дают изображение клеток растения (рис. 5б). На рис. 5в приведены изображения клеток на поверхности листа, обработанного 2%-ной дисперсией препарата, на нем отчетливо видны частицы серы, которые расположены на границах между клетками и, как показали испытания, крепко связаны



**Рис. 3.** Изображение покрытия, полученного в результате нанесения дисперсии серы на поверхность материалов: а — металл; б — полимер; в — стекло; г — фарфор.

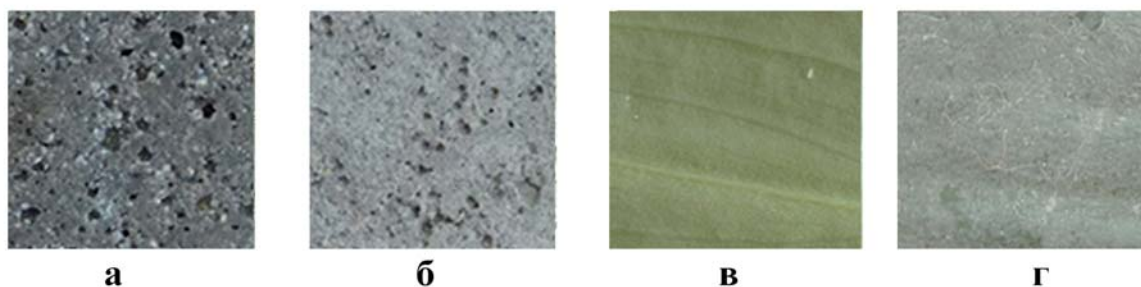


Рис. 4. Изображение поверхности необработанного (а) и обработанного полисульфидным раствором (б) бетона; листа растения (в) и листа растения обработанного дисперсией серы (г).

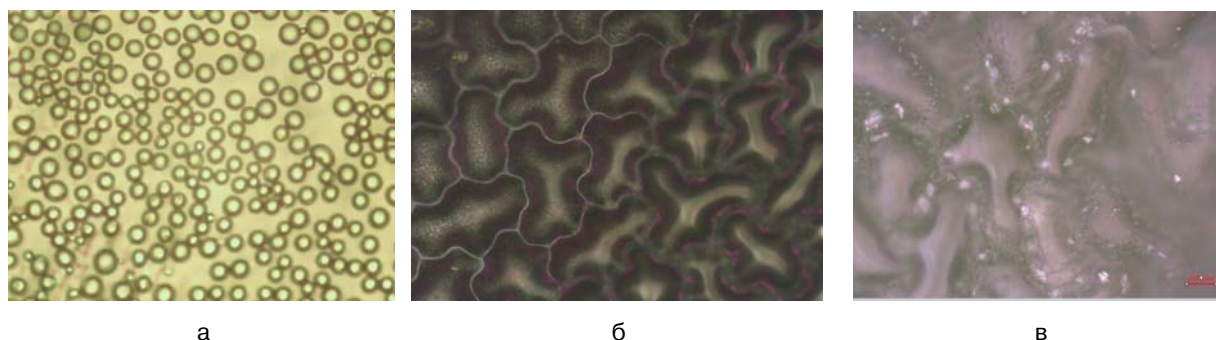


Рис. 5. Изображение поверхности листа, обработанного препаратом (а и в) и необработанного (б).

с субстратом. Это имеет важное значение при обработке растений препаратом <sup>22</sup>.

Обработка бетона концентрированным раствором полисульфида привела к тому, что в процессе высыхания в порах материала образуется несмываемый и гидрофобный слой из наночастиц серы (рис. 4б), придающий материалу гидрофобные свойства. Анализ сколов бетона показал, что раствор проникает вглубь материала на 3–4 см и остаются там, образуя тонкое минеральное гидрофобное покрытие. Эксперимент по выделению из карбоната кальция, пропитанного полисульфидным раствором, частиц серы путем растворения карбоната соляной кислотой, показал, что в порах карбоната образуются частицы серы со средним размером равным 20 нм. Выявлено, что проникающую способность полисульфидного раствора можно увеличивать, вводя 2–5 % спиртов в качестве ПАВ, уменьшающих поверхностное натяжение раствора. Обнаружено, что бетон, обработанный полисульфидным раствором, приобретает гидрофобные свойства, сохраняющиеся в течение длительного времени в условиях постоянного воздействия воды <sup>23</sup>.

По результатам проделанных работ можно сделать следующие выводы:

1. В режиме реального времени выявлены детали образования и дальнейшей эволюции наночастиц серы при химическом осаждении

их из полисульфидных растворов. Установлено, что независимо от природы полисульфида при их разбавлении водой или смешивании с растворами кислот образуются первичные наночастицы серы со средним размером 20 нм, которые в последующем укрупняются в две стадии до микронных размеров. Результаты измерения размеров согласуются с данными работ <sup>13–16</sup>. Выявлено, что размеры частиц серы можно регулировать изменением концентрации полисульфидного раствора и введением спиртов и поверхностно-активных веществ.

2. Установлена возможность нанесения наночастиц серы из полисульфидных растворов на поверхности различной природы, выявлено, что так же, как и в водных дисперсиях, частицы серы по мере высыхания раствора укрупняются и образуют слой из гидрофобных частиц. Выявлено, что в обоих практически важных для практического применения случаях частицы серы образуют достаточно прочные связи с подложкой, что позволяет использовать биологические и гидрофобизирующие свойства наночастиц серы. Для растений это обстоятельство дает возможность получить устойчивые в условиях действия воды эффективные средства защиты растений от патогенных организмов, а для строительной индустрии появляется возможность получить гидрофобизатор бетона.

## Литература

1. Schenk P.W. R. Steudel in Inorganic Sulphur Chemistry.— Amsterdam: Elsevier Publ., 1968.— Ch.11.— 367 p.
2. Steudel R. Elemental Sulfur and Sulfur-Rich Compounds II.— Berlin: Springer Publ.— 230 p.
3. Массалимов И.А., Киреева М.С., Вихарева И.Н. Применение полисульфидов щелочных и щелочноземельных металлов для получения высокодисперсной серы // ЖПХ.— 2008.— Т.81, №2.— С.195-199.
4. Массалимов И.А., Шайнурова А.Р., Хусаинов А.Н., Мустафин А.Г. Получение наночастиц серы из водного раствора полисульфида калия // ЖПХ.— 2012.— Т.85, №12.— С.1944-1949.
5. Массалимов И.А., Хусаинов А.Н., Зайнитдинова Р.М., Мусавирова Л.Р., Зарипова Л.Р., Мустафин А.Г. Химическое осаждение наночастиц серы // ЖПХ.— 2014.— Т.87, №6.— С.705-713.
6. Массалимов И.А., Янахметов М.Р., Чуйкин А.Е., Массалимов Б.И., Уракаев Ф.Х., Уралбеков Б.М., Буркитбаев М.М. Гидрофобизация плотного и мелкозернистого бетонов полисульфидными растворами // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал.— 2016.— Т.8, №5.— С.85-99. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-5-85-99.
7. Массалимов И.А., Чуйкин А.Е., Массалимов Б.И., Уракаев Ф.Х., Уралбеков Б.М., Буркитбаев М.М. Улучшение эксплуатационных свойств строительных материалов из известняка ракушечника пропиткой полисульфидными растворами. // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал.— 2017.— Т.9, №3.— С.66-80.
8. Massalimov I., Medvedev Yu., Urakaev F., Ahmed I.S.A., Burkitbayev M., Uralbekov B. Antifungal activity of inorganic micro- and nanoparticles against pathogenic Fungi compared with some traditional organic drugs // American-Eurasian Journal of Agricultural & Environmental Sciences.— 2016.— V.16, is.4.— Pp.652-662.
9. Федяев В.В., Фархутдинов Р.Г., Массалимов И.А., Цветков В.О., Ишмухаметов А.А., Ярмаухаметова И.А., Латыпов Р.Н., Ямалеева А.А. Влияние полисульфида кальция на морфометрические и физиолого-биохимические процессы растений пшеницы // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология.— 2018.— Т.8, №2.— С.55-62.
10. Уракаев Ф. Х., Булавченко А. И., Уралбеков Б. М., Массалимов И.А., Татыкаев Б. Б., Болатов А. К., Джарлыкасимова Д. Н., Буркитбаев М. М. Механохимический синтез коллоидных частиц серы в системе  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-H}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)\text{-Na}_2\text{SO}_3$  // Коллоидный журнал.— 2016.— Т.78, №2.— С.193-202.
11. Массалимов И. А., Самсонов М. Р., Ахметшин Б. С., Мустафин А. Г., Буркитбаев М. М., Шалабаев Ж.С., Уракаев Ф.Х. Совместное осаждение из растворов полисульфидов нанокмпозитов на основе коллоидных частиц серы и карбонатов щелочноземельных металлов // Коллоидный журнал.— 2018.— Т.80, №4.— С.1-11.

## References

1. Schenk P.W. [R. Steudel in Inorganic Sulfur Chemistry. Chapter 11]. Amsterdam, Elsevier Publ., 1968, 367 p.
2. Steudel R. [Elemental Sulfur and Sulfur-Rich Compounds. V.II]. Berlin, Springer Publ., 230 p.
3. Massalimov I.A., Vikhareva I.N., Kireeva M.S. [Use of polysulfides of alkali and alkaline-earth metals to obtain highly dispersed sulfur]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2008, vol.81, no.2, pp.183-187.
4. Massalimov I.A., Shainurova A.R., Khusainov A.N., Mustafin A.G. [Production of sulfur nanoparticles from aqueous solution of potassium polysulfide]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012, vol.85, no.12, pp.1832-1837.
5. Massalimov I.A., Zainitdinova R.M., Musavirova L.R., Zaripova L.R., Mustafin A.G., Khusainov A.N. [Chemical precipitation of sulfur nanoparticles from aqueous solutions Russian]. *Journal of Applied Chemistry*, 2014, vol.87, no.6, pp.700-708.
6. Massalimov I.A., Yanakhmetov M.R., Chuykin A.E., Massalimov B.I., Urakaev F.H., Uralbekov B.M., Burkitbaev M.M. [Hydrophobization of dense and fine concrete by polysulfide solutions]. *Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal*, 2016, vol.8, no.5, pp.85-99. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-5-85-99.
7. Massalimov I.A., Chuykin A.E., Massalimov B.I., Urakaev F.H., Uralbekov B.M., Burkitbaev M.M. [Improvement of operational properties of shell limestone building materials by polysulfide solution impregnation]. *Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal*, 2017, vol.9, no.3, pp.66-80.
8. Massalimov I., Medvedev Yu., Urakaev F., Ahmed ISA, Burkitbayev M., Uralbekov B. [Antifungal activity of pathogenic microorganisms compared to some traditional organic drugs]. *American-Eurasian Journal of Agricultural & Environmental Sciences*, 2016, vol.16, is.4, pp.652-662.
9. Fedyayev V.V., Farkhutdinov R.G., Massalimov I.A., Tsvetkov V.O., Ishmuhametov A.A., Yarmukhametova I.A., Latypov R.N., Yamaleeva A.A. [Effects of calcium polysulphide on morphometric, physiological and biochemical processes in wheat]. *Proceedings of universities. Applied chemistry and biotechnology*, 2018, vol.8, no.2, pp.55-62.
10. Urakaev F.K., Bulavchenko A.I., Uralbekov B.M., Tatykayev B.B., Bolatov A.K., Dzharlykasimova D.N., Burkitbayev M.M., Massalimov I.A. [Mechanochemical synthesis of colloidal sulfur particles in the  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-H}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)\text{-Na}_2\text{SO}_3$  system]. *Colloid Journal*, 2016, vol.78, no.2, pp. 210-219.
11. Massalimov I.A., Samsonov M.R., Akhmetshin B.S., Mustafin A.G., Burkitbayev M.M., Shalabayev Z.S., Urakaev F.K. [Cocprecipitation of nanocomposites based on colloidal particles of sulfur and carbonates of alkaline-earth metals from polysulfide solutions]. *Colloidal journal*, 2018, vol.80, no.4, pp.407-417.



12. Xin-Yuan Xie, Wen-Jie Zheng, Yan Bai. Cystine modified nano-sulfur and its spectral properties // *Materials Letters*.— 2009.— V.63, №16.— Pp.1374-1376.
13. Guo Y., Zhao J., Yang S., Yu K., Wang Z., Zhang H. Preparation and characterization of monoclinic sulfur nanoparticles by water-in-oil microemulsions technique // *Powder Technology*.— 2006.— V.162, №2.— Pp.83-86.
14. Deshpande A.S., Khomane R. B., Vaidya B.K., Joshi R.M., Harle A.S., Kulkarni B.D. Sulfur Nanoparticles Synthesis and Characterization from H<sub>2</sub>S Gas Using novel biodegradable iron Chelates in W/O microemulsion // *Nanoscale Res.*— 2008.— №3.— Pp.221-229.
15. Chaudhuri R.G., Paria S. Synthesis of sulfur nanoparticles in aqueous surfactant solutions// *Journal of Colloid and Interface Science*.— 2010.— V.343.— Pp.439-446.
16. Shamsipur M., Pourmortavazi S., Roushani M. et al. Novel approach for electrochemical preparation of sulfur nanoparticles // *Microchim Acta*.— 2011.— V.173.— P.445.
17. Ya Liu, Jun Zhang, Jinxin Guo, Lifei Pan, Hongfei Wang, Qingmei Su, Gaohui Du Nanosulfur/polyaniline/graphene composites for high-performance lithium-sulfur batteries: One pot *in-situ* synthesis // *Materials Letters*.— 2014.— V.15.— Pp.193-196.
18. Farit Kh. Urakaev, Botagoz B. Abuyeva, Nataliya A. Vorobyeva, Grigoriy A. Mun, Bolat M. Uralbekov, Mukhambetkali M. Burkitbayev. Sulfur nanoparticles stabilized in the presence of water-soluble polymers // *Mendeleev Communications*.— 2018.— V.28, №2.— Pp.161-163.
19. Valiulin S.V., Karasev V.V., Vosel S.V., Onischuk A.A. A study of sulfur homogeneous nucleation from supersaturated vapor. Determination of surface tension of sulfur nanoparticles // *Colloid Journal*.— 2013.— V.75, №1.— Pp.14-25.
20. Samrat Roy Choudhury, Amrita Mandal, Dipankar Chakravorty, Madhuban Gopal, Arunava Goswami. Evaluation of physicochemical properties, and antimicrobial efficacy of monoclinic sulfur-nanocolloid // *Journal of Nanoparticle Research*.— 2013.— V.15.— P.1491.
21. Патент №2456231 РФ. Способ получения коллоидной наноразмерной серы / Массалимов И.А., Мустафин А.Г., Шангареева А.Р., Хусайнов А.Н. // Оpubл. 2012.
22. Патент №128406 Евразия. Удобрение, содержащее высокодисперсную серу и способ обработки ею пшеницы / Массалимов И.А. Гайфулин Р.Р. // Оpubл. 2016.
23. Патент № 024383 Евразия. Способ обработки строительных материалов полисульфидными растворами / Массалимов И.А., Чуйкин А.Е., Янахметов М.Р., Хусайнов А.Н., Мустафин А.Г. // Оpubл. 2014.
12. Xin-Yuan Xie, Wen-Jie Zheng, Yan Bai. [Cystine modified nano-sulfur and its spectral properties]. *Materials Letters*, 2009, vol.63, no.16, pp.1374-1376.
13. Guo Y., Zhao J., Yang S., Yu K., Wang Z., Zhang H. [Preparation and characterization of monoclinic sulfur nanoparticles by water-in-oil microemulsions technique]. *Powder Technology*, 2006, vol.162, no.2, pp.83-86.
14. Deshpande A.S., Khomane R. B., Vaidya B.K., Joshi R.M., Harle A.S., Kulkarni B.D. Sulfur [Nanoparticles Synthesis and Characterization from H<sub>2</sub>S Gas Using novel biodegradable iron Chelates in W/O microemulsion]. *Nanoscale Res.*, 2008, no.3, pp.221-229.
15. Chaudhuri R.G., Paria S. [Synthesis of sulfur nanoparticles in aqueous surfactant solutions]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, vol.343, pp.439-446.
16. Shamsipur M., Pourmortavazi S., Roushani M. et al. [Novel approach for electrochemical preparation of sulfur nanoparticles]. *Microchim Acta*, 2011, vol.173, pp.445-451.
17. Ya Liu, Jun Zhang, Jinxin Guo, Lifei Pan, Hongfei Wang, Qingmei Su, Gaohui Du. [Nanosulfur/polyaniline/graphene composites for high-performance lithium-sulfur batteries: One pot *in-situ* synthesis]. *Materials Letters*, 2014, vol.15, pp.193-196.
18. Farit Kh. Urakaev, Botagoz B. Abuyeva, Nataliya A. Vorobyeva, Grigoriy A. Mun, Bolat M. Uralbekov, Mukhambetkali M. Burkitbayev [Sulfur nanoparticles stabilized in the presence of water-soluble polymers]. *Mendeleev Communications*, 2018, vol.28, no.2, pp.161-163.
19. Valiulin S.V., Karasev V.V., Vosel S.V., Onischuk A.A. [A study of sulfur homogeneous nucleation from supersaturated vapor. Determination of surface tension of sulfur nanoparticles]. *Colloid Journal*, 2013, vol.75, no.1, pp.14-25.
20. Samrat Roy Choudhury, Amrita Mandal, Dipankar Chakravorty, Madhuban Gopal, Arunava Goswami [Evaluation of physicochemical properties, and antimicrobial efficacy of monoclinic sulfur-nanocolloid]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2013, vol.15, p.1491.
21. Massalimov I.A., Mustafin A.G., Shangareyeva A.R., Khusainov A.N. [The method of obtaining colloidal nano-sized sulfur]. Patent RF no. 2456231, 2012.
22. Massalimov I.A. Gaifulin R.R. [Fertilizer containing highly dispersed sulfur and the way it processes wheat]. Eurasian patent no.128406, 2016.
23. Massalimov I.A., Chuikin A.E., Yanakhmetov MR, Khusainov A.N., Mustafin A.G. [The method of processing building materials polysulfide solutions]. Eurasian patent no. 024383, 2014.