

Введение Сульфидные композиционные материалы обладают рядом положительных свойств, к которым в первую очередь относятся быстрый набор прочности, связанный только с периодом остывания смеси, высокая прочность, химическая стойкость к ряду агрессивных продуктов, низкое водопоглощение и, соответственно, высокая морозостойкость. Для обеспечения высоких прочностных и эксплуатационных свойств необходимо осуществить химическое взаимодействие компонентов, которое возможно при дополнительной их активации. Электронная конфигурация серы ($3s^2 3p^4 3d^0$). Наличие неподеленных электронных пар и вакантных 3d- орбиталей определяет возможность электрофильного раскрытия серного кольца с образованием реакционноактивных радикалов серы [1]. Известно также, что использование аморфного диоксида кремния с развитой удельной поверхностью, модифицирование которого галогенидами d-элементов [2,3] позволяет увеличить число активных поверхностных центров, способствует повышению его реакционной способности и также может увеличить вероятность получения сульфидов. Таким образом, применение электрофильного агента, которым является $ZnCl_2$, на наш взгляд, позволило бы активировать компоненты и обеспечить их химическое взаимодействие, а, значит, получить материалы с высокими прочностными и эксплуатационными свойствами. Поэтому исследование влияния хлорида цинка на активацию компонентов системы и установление механизма химического взаимодействия компонентов является важной задачей и с научной, и с практической стороны. Цель работы – исследование взаимодействия компонентов в системе сера - диоксид кремния в присутствии активатора хлорида цинка.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ ХЛОРИДА ЦИНКА НА ИСХОДНОЕ СЫРЬЕ

Проведенными квантово-химическими исследованиями (с использованием программы Priroda) установлено, что непосредственное взаимодействие диоксида кремния с серой затруднено ввиду высокого энергетического барьера. Энергия активации реакции присоединения серы к аморфному диоксиду кремния составляет 260 кДж/моль. Поэтому кремнеземсодержащую породу (силикагель) и серу дополнительно активировали обработкой хлоридом цинка при температуре 200-250 $^{\circ}$ C. Для проверки предположения о химическом взаимодействии компонентов были использованы как теоретические (квантово-химические) расчеты, так и современные методы физико-химического анализа – ИК спектроскопия (ИК-Фурье спектрометр IFS-66v/s (BRUKER), рентгенофазовый анализ (дифрактометр ДРОН-3 с излучением $CuK\alpha$), метод электронного парамагнитного резонанса (радиоспектрометр РЭ-1306, частота 9370 МГц), рентгенофлуоресцентный анализ (прибор СУР-02 «Реном ФВ»), проведено исследование реологических свойств и т.д. Исследование влияния хлорида цинка на свойства серного компонента Было изучено влияние электрофильного активатора на вязкость серного расплава. Для сравнения был взят чистый

серный расплав и расплав, модифицированный ZnCl_2 . Известно [5], что в зависимости от температуры вязкость серного расплава изменяется в широких пределах, а свойства серы напрямую зависят от вязкости. Низкая вязкость серного расплава обусловлена появлением химически активных коротких радикалов серы, а высокая вязкость - их полимеризацией. Как видно из представленной зависимости (рисунок 1) до 155°C расплав серы представляет собой легкоподвижную жидкость, для которой характерны радикалы с шестью и восемью атомами серы в цепи. Выше 157°C расплав становится вязким ввиду полимеризации - сшивке радикалов- и образованию длинных серных цепей, содержащих до миллиона атомов серы. Рис. 1 - Зависимость вязкости от температуры чистого серного расплава и с добавлением модифицирующей добавки хлорида цинка. Как показали исследования при добавлении хлорида цинка (рис. 1), вязкость серного расплава остается неизменно низкой во всем температурном интервале. Следовательно, хлорид цинка способствует образованию и стабилизации огромного числа коротких реакционноспособных радикалов. Хлорид цинка взаимодействует с серой с образованием некоторого количества сульфидов цинка. Рис. 2 - Рентгенограмма продукта синтеза на основе серы и хлорида цинка. ИК-спектроскопическими исследованиями, проведенными в низкочастотной области спектра, установлено появление полос поглощения в области 265, 114 и 67 см^{-1} , [6] характерных для связи Zn-S на спектре продукта взаимодействия серы с хлоридом цинка. На рентгенограмме продукта синтеза, на основе серы и хлорида цинка также отмечается появление рефлексов кристаллического сульфида цинка (рисунок 2). Таким образом, при модифицировании серы хлоридом цинка происходит химическая активация серного компонента, образование значительного количества реакционноспособных серных радикалов, которые взаимодействуют с хлоридом цинка с образованием сульфида цинка. Активация хлоридом цинка поверхности диоксида кремния. Для подтверждения повышения числа активных центров на поверхности диоксида кремния при модифицировании его хлоридом цинка был использован метод электронного парамагнитного резонанса (при температуре жидкого азота). Как показали исследования, количество парамагнитных центров (ПМЦ) в исходном диоксиде кремния составило 12,8 усл.ед. После его обработки хлоридом цинка число ПМЦ, являющихся активными центрами на поверхности диоксида кремния, повысилось на порядок и составило 115 усл.ед. Следовательно, обработка кремнезем содержащей породы хлоридом цинка активирует его поверхность. Для определения количества закрепившегося хлорида цинка на поверхности диоксида кремния, был проведен рентгенофлуоресцентный анализ. Установлено, что при модифицировании силикагеля хлоридом цинка в количестве 5 % на поверхности закрепляется 4,7%- масс. ZnCl_2 . КВАНТОВО - ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В СИСТЕМЕ СЕРА-ДИОКСИД КРЕМНИЯ -ХЛОРИД ЦИНКА. Поскольку исследование тройной системы

«сера-диоксид кремния-хлорид цинка» затруднительно даже с использованием современных методов физико-химического анализа, нами привлекались дополнительно теоретические исследования – квантово- химические расчеты с использованием метода теории функционала плотности (DFT) программы Priroda [8], неэмпирического обменно-корреляционного функционала PBE, в базисном наборе basis4.in, включающий релятивистские поправки, set=L11. Мы предположили, что закрепленные на поверхности диоксида кремния фрагменты электрофильного активатора - хлорида цинка - будут выполнять роль мостика, связывающего силикагель с серой, образуя сульфид полисиликата цинка. Возможный механизм присоединения $ZnCl_2$ к поверхности аморфного кремнезема, указан на рисунке 3. Рис. 3 - Схема возможного присоединения хлорида цинка к поверхности аморфного диоксида кремния По указанному механизму были рассчитаны геометрии предполагаемых продуктов в системе «сера - хлорид цинка - диоксид кремния» (рис. 4), сульфидов полисиликата цинка. Были рассмотрены схемы присоединения серы к поверхности кремнезема путем закрепления цинка на подложке к двум или к одному атому кремния через кислород. К привитому на поверхности хлориду цинка за счет неподеленных электронных пар цинка и неподеленных электронных пар серы по донорно-акцепторному механизму происходит присоединение серы. Расчетами показано, что закрепление атомов серы на поверхности кремнезема происходит через активные центры цинка, при этом по литературным данным [2] известно что, цинк может повышать координационное число до четырех. Рис. 4- Возможные продукты взаимодействия серы, хлорида цинка и диоксида кремния Также рассмотрена возможность сшивки двух кремнекислородных тетраэдров. Расчетами показана термодинамическая устойчивость получаемых соединений. Таблица 1 - Изменение энергии диссоциации и длин связей Zn-X

Соединение	Длина связи в пм Zn-X, где X= S, S-Cl, S4	Энергия диссоциации, кДж/моль
S -Zn(-SiO ₄ H ₃)	214,8	331,3
S -Zn(-SiO ₄ H ₃) ₂	218	114,8
S4- Zn(-SiO ₄ H ₃)	219	233,4
Cl-S-Zn(-SiO ₄ H ₃)	217,8	295,4
S4 -Zn(-SiO ₄ H ₃) ₂	216,9	255

Присоединение хлорида цинка к поверхности диоксида кремния идет преимущественно с замещением хлоридной группы. Рассчитаны геометрии возможных продуктов взаимодействия, энергии и длины связи Zn-X, где X= S, S4, S-Cl. Наиболее прочными являются молекулы с короткими цепочками атомов серы. В сульфидных цепочках с числом атомов серы более четырех наблюдается «альтернирование» т. е. образование дисульфидных фрагментов и ослабевание прочности связи в цепи.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1 Изучено влияние хлорида цинка на свойства серного расплава. При добавлении хлорида цинка вязкость серного расплава остается неизменно низкой во всем температурном интервале. Следовательно, хлорид цинка способствует образованию и стабилизации огромного числа коротких реакционноспособных серных радикалов.

2 Исследован процесс поверхностной активации диоксида кремния хлоридом цинка. Методом электронного

парамагнитного резонанса подтверждено увеличение числа активных центров на поверхности аморфного диоксида кремния при обработке хлоридом цинка. Рентгено-флуоресцентным анализом установлено, что при модифицировании диоксида кремния хлоридом цинка в количестве 5% на поверхности закрепляется 4,67% добавляемого активатора. 3 Квантово-химическими исследованиями показано, что хлорид цинка прикрепляется преимущественно на одном и двух поверхностных кремнекислородных тетраэдрах диоксида кремния. Присоединение серы к активному поверхностному центру возможно как за счет элиминирования хлорида серы, так и по донорно-акцепторному механизму. При этом цинк повышает координационное число до четырех. Продуктами взаимодействия серы с модифицированным диоксидом кремния являются сложные сульфиды с малым числом атомов серы в цепи и предположительно на одном кремнийкислородном тетраэдре. Показана возможность сшивки двух кремнийкислородных тетраэдров. Все рассмотренные модели являются термодинамически устойчивыми.