

INORGANIC POLYMERS

Yu. D. SEMCHIKOV

The synthesis, structure and specific properties of inorganic polymers are briefly considered. Special attention is paid to a wide distribution of natural polymers in lithosphere.

Кратко рассмотрены реакции образования, строение и специфические свойства неорганических полимеров. Особое внимание уделено распространённости неорганических полимеров в земной коре.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Ю. Д. СЕМЧИКОВ

Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского

До настоящего времени наиболее изучены и поэтому более известны органические полимеры. Между тем неорганические полимеры, особенно природного происхождения, являются несравненно более распространенными. В этом можно убедиться исходя из данных о составе земной коры. К ней относят атмосферу до высоты 15 – 18 км, гидросферу и литосферу – твердую оболочку земли до глубины 15 км. Ниже приведены основные элементы состава земной коры (в мас. %) [1]:

О	Si	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	Ti	H	C
46,6	27,7	8,1	5,0	3,6	2,8	2,6	2,1	0,4	0,14	0,03

Мы видим, что наиболее распространенными элементами являются О, Si, Al. Нетрудно предположить, что Si и Al существуют в земной коре преимущественно в форме оксидов. И это действительно так. Сравним данные о содержании (в %) различных оксидов в базальтовых породах, взятых из четырех лунных морей, и в океанических базальтах, образующих наиболее распространенные земные горные породы [1]. В обоих случаях более половины по содержанию составляют оксиды Si и Al.

Оксид	Лунный грунт	Земная кора
SiO ₂	41 – 46	44 – 53
Al ₂ O ₃	7 – 14	13 – 19
FeO	18 – 22	7 – 14
TiO ₂	2 – 12	0,9 – 3,3
MgO	7 – 16	4 – 10
CaO	8 – 12	8 – 12

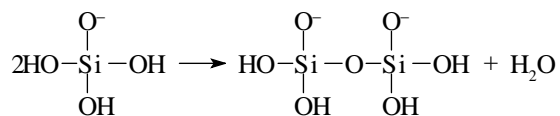
Таким образом, основными компонентами земной коры и поверхностного грунта Луны являются оксиды Si и Al и их производные. Такой вывод можно сделать исходя из существующих представлений о распространенности базальтовых пород. Первичным веществом земной коры является магма – текучая форма горной породы, содержащая наряду с расплавленными минералами значительное количество газов. При выходе на поверхность магма образует лаву, последняя застывая образует базальтовые породы. Основной химический компонент лавы – кремнезем, или диоксид кремния, SiO₂. Однако при высокой температуре атомы кремния могут легко замещаться на другие атомы, например алюминия, образуя различного рода алюмосиликаты. В целом

литосфера представляет собой силикатную матрицу с включением других веществ, образовавшихся в результате физических и химических процессов, протекавших в прошлом в условиях высокой температуры и давления. Как сама силикатная матрица, так и включения в нее содержат по преимуществу вещества в полимерной форме, то есть гетероцепные неорганические полимеры.

ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

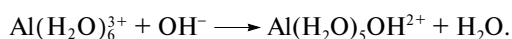
Основной реакцией получения гетероцепных неорганических полимеров является поликонденсация оксианионов и гидратированных катионов. Рассмотрим важные примеры, относящиеся к образованию гетероцепных полимеров наиболее распространенных элементов [1, 2].

Поликонденсация оксианионов ускоряется в кислых средах при $\text{pH} < 7$. В этих условиях отрицательно заряженные атомы кислорода оксианионов легче превращаются в гидроксидные группы. Так, полимеры солей кремневой кислоты — полисиликаты могут быть получены из силиката натрия Na_2SiO_3 . В разбавленных водных растворах эта соль диссоциирует, в результате гидролиза образуются ортосиликатные ионы SiO_4^{4-} , протонированные формы которых способны к конденсации, например

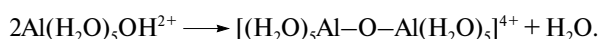


с образованием димеров, тримеров и далее полимеров. Аналогично поликонденсация кремневой кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$ приводит к образованию полимеров кремневой кислоты общей формулы $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

В отличие от оксианионов конденсации гидратированных катионов способствуют высокие значения pH , то есть щелочные среды. При растворении в воде солей алюминия катионы Al^{3+} гидратируются шестью молекулами воды, а образовавшийся аквакомплекс реагирует с гидроксидными ионами



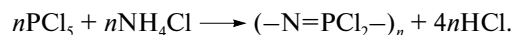
Эта реакция может протекать вплоть до полного разрушения аквакомплекса и образования гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, однако обычно параллельно протекает реакция конденсации



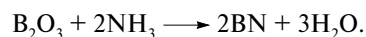
Совершенно аналогичны превращения гидратированного катиона $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. В обоих случаях в результате последовательного протекания реакций щелочного гидролиза и конденсации образуются рыхлые, объемные осадки трехмерных полимеров гидроксидов алюминия и железа.

Описанные процессы имеют общий характер. Помимо полисиликатов известны полимерные фосфаты, хроматы, бораты, молибдаты, вольфраматы, ванадаты, танталаты. Поликонденсация гидратированных ионов помимо Al и Fe в той или иной степени характерна для Be , Sc , Zr , Hf , Cr , Mo , Co , Ni , Ru , Cu , Ga , In , Sn , Pb , Sb . Оксиды этих металлов — окончательные продукты конденсации гидратированных ионов — являются полимерами. Известны также продукты сополиконденсации, например гетерополиокислоты фосфора, содержащие структурные единицы, отвечающие анионам фосфорной и других кислот (молибденовая H_2MoO_4 , вольфрамовая H_2WO_4 и др.) в одной цепи.

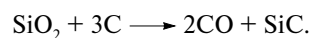
Разумеется, реакция конденсации, приводящая к получению неорганических полимеров, неизбежно должна сопровождаться выделением воды, что иллюстрируется схемой образования одного из наиболее интересных синтетических неорганических полимеров полифосфорнитрилхлорида:



Многие перспективные гетероцепные неорганические полимеры могут быть получены лишь в условиях высокотемпературного синтеза, в том числе и непосредственно из элементов. Так, элементарный бор реагирует с азотом при 1220°C с образованием нитрида бора — слоистого полимера со структурой, аналогичной структуре графита. В более мягких условиях нитрид бора может быть получен в результате реакции борного ангидрида с аммиаком



Реакции некоторых оксидов с углеродом при высокой температуре приводят к образованию карбидов, являющихся полимерными телами. Например, при прогревании борного ангидрида с углем при 2500°C образуется карбид бора. При плавлении кремнезема (песка) с углем в электропечах при 2000°C образуется карбид кремния, или карборунд,



Поликонденсация может проводиться как в растворе, так и в твердых веществах при высокой температуре. Последним способом, называемым шлакованием, получают полисиликаты, алюмосиликаты, кварц, полифосфаты и др. К условиям образования минералов в природе наиболее приближается гидротермальный синтез, при котором поликонденсация осуществляется при высокой температуре и под давлением паров воды. Таким образом получают, в частности, некоторые цеолиты.

СТРОЕНИЕ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Рассмотрим в качестве примера силикатные природные полимеры, составляющие основу земной коры (рис. 1). Разнообразие и сложность природных и

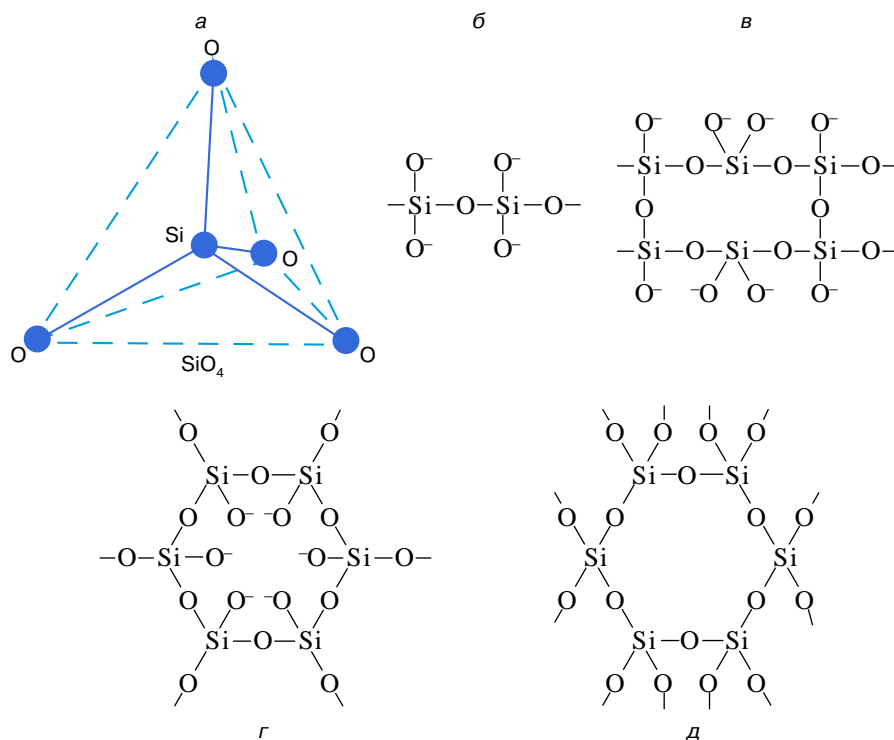


Рис. 1. Строение макромолекул силикатов: а – тетраэдр SiO_4 ; б, в – линейные пироксеновая и амфиболовая цепи; г, д – фрагменты двух- и трехмерной структуры.

синтетических силикатных полимерных материалов ошеломляют, но при ближайшем рассмотрении оказывается, что построены они весьма просто. Все простые силикаты содержат в качестве основной структурной единицы тетраэдр SiO_4 , сложные силикаты включают и другие структурные единицы, например тетраэдры AlO_4 и октаэдры AlO_6 в алюмосиликатах. Различные полимерные структуры получаются сложением тетраэдров путем совмещения их вершин, что означает образование ковалентных связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, свободные вершины соответствуют ионам кислорода [1, 2].

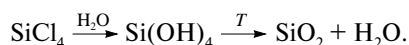
Ясно, что линейные цепи можно получить из атомов кремния и кислорода в том случае, когда половина последних будет ионами. Простейшая из таких цепей – пироксеновая получается при соединении тетраэдров SiO_4 двумя вершинами, она встречается в минералах пироксене, энстатите, диопсиде и сподумене. К более сложным линейным цепям относится амфиболовая, в которой две параллельные цепи связаны мостиковыми связями. Такие макромолекулы называются лестничными. Они встречаются в кристаллах волокнистых минералов, входящих в состав асбеста (амфиболит, тремолит и др.).

Слоистая полимерная структура может быть получена при соединении тетраэдров тремя вершинами. Если в оставшейся вершине находится ион кислорода, то связь между слоями осуществляется

через катионы посредством электростатического взаимодействия. Такие слои подвижны, а соответствующий материал легко разделяется на чешуйки, как, например, тальк, в котором слои поликремневой кислоты чередуются со слоями гидроксида магния, или каолинит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, в котором слои поликремневой кислоты чередуются со слоями полимерной формы гидроксида алюминия. Каолинит (или белая глина), составляющий основу глинистых минералов, относится к группе алюмосиликатов. Слоистые силикаты, подобно каолину, можно рассматривать как природные композиционные материалы. Известны также алюмосиликаты с линейной и трехмерной структурой цепи. Они могут быть построены путем соединения тетраэдров SiO_4 и AlO_4 , их следует рассматривать как продукты сополиконденсации [2].

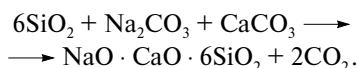
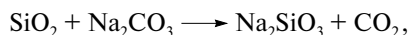
Трехмерные полимерные структуры могут быть регулярными и нерегулярными. В случае силикатов трехмерные регулярные структуры могут быть получены при сложении тетраэдров SiO_4 всеми четырьмя вершинами. Такой структурой обладает кварц – продукт полной дегидратации кремневой кислоты. Кристаллический кварц встречается в природе как минерал горный хрусталь или в окрашенной форме в виде драгоценных или полудрагоценных камней, таких, как аметист, топаз, агат, яшма, опал и др. В лабораторных условиях особо

чистый, так называемый плавленый кварц получают по схеме



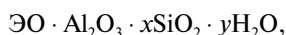
Регулярной трехмерной полимерной структурой обладает также кристаллическая α -модификация глинозема (или оксида алюминия), называемая корундом. Этот материал по твердости приближается к алмазу, поэтому его производство налажено в промышленном масштабе. Корунд встречается и в природе, его окрашенные формы являются драгоценными камнями (рубин, сапфир, топаз и др.)

Нерегулярные трехмерные полимерные структуры могут возникать как в результате неполной дегидратации, например кремневой кислоты (силикагель), так и в результате разрушения некоторого количества ковалентных связей в регулярных трехмерных структурах. Последний путь реализуется при получении “жидкого”, то есть растворимого и обычного, стекла путем сплавления песка с содой



В первом случае разрываются все ковалентные связи Si—O, благодаря чему силикат натрия растворяется в воде. Во втором случае разрушается трехмерная структура, поэтому стекло содержит линейные, плоско- и трехмерносшитые цепи. В результате неоднородности макромолекулярной структуры стекло приобретает свойства, характерные для аморфных органических полимерных стекол, в том числе способность к переработке через расплав и к волоконнообразованию.

Для трехмерных полимерных кристаллических тел широко распространено явление изоморфизма, например замещение атомов кремния атомами алюминия. Из трехмерных алюмосиликатов наиболее известными являются цеолиты



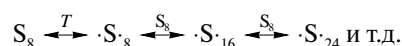
где Э - катион металла первой или второй группы. Кристаллическую структуру цеолитов можно представить как совокупность полых многогранников, пронизанных каналами определенного размера. Эти каналы и пустоты легко обратимо заполняются молекулами и ионами, подходящими по размеру. Цеолиты часто называют молекулярными ситами, их сорбционная емкость выше, чем у активированного угля и силикагеля.

ГОМОПОЛИМЕРЫ ЭЛЕМЕНТОВ

К образованию полимеров наиболее склонны элементы III – VI групп периодической таблицы, не обладающие ярко выраженными свойствами металлов. Соединение атомов в линейные цепи особенно характерно для элементов VI группы S, Se, Te, среди

которых особенно распространено явление аллотропии. Линейные цепи аллотропов могут содержать до 10^6 атомов, циклы от 6 до 13, в парах серы и селена обнаружены также молекулы S_2 и Se_2 .

Сера плавится при 385,95 К (ромбическая) и 395,45 К (моноклиническая), кипит при 717,75 К. Установлено, что пары серы содержат S_2 и циклы; расплав-циклы — преимущественно S_8 и линейные цепи, твердая сера — лишь циклы S_8 . При быстром охлаждении расплава образуется эластичная, каучукоподобная сера, которая со временем кристаллизуется. Считается общепринятым, что обратимый переход циклы—цепи в расплаве серы обусловлен полимеризационно-деполимеризационным равновесием [3]. Процесс полимеризации циклов S_8 инициируется в результате образования бирадикалов вследствие разрыва некоторой (малой) части циклов при высокой температуре



Наличие свободных радикалов в расплаве серы доказано методом ЭПР (рис. 2). Каждый из актов полимеризации циклов обратим, поэтому конечный результат процесса определяется термодинамикой.

Полимеризация возможна при условии $\Delta G = (\Delta H - T\Delta S) < 0$, где ΔG , ΔH , ΔS — изменение свободной энергии Гиббса, энтальпии и энтропии системы при превращении мономера в полимер, называемые свободной энергией, энтальпией и энтропией полимеризации. При $\Delta G > 0$ возможна лишь деполимеризация, это означает, что активированная, то есть разорвавшаяся случайным или неслучайным образом, цепь распадается до мономера. При полимеризации мономеров с кратными углерод-углеродными связями, например этилена или стирола, $\Delta S < 0$, $\Delta H < 0$. Это означает, что такие момеры могут образовывать полимер лишь при температурах, не превышающих некоторую предельную температуру,

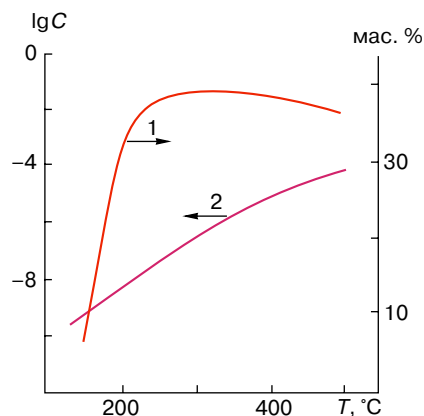


Рис. 2. Зависимость относительного содержания линейной серы (1) и концентрации свободных радикалов (2) в расплаве серы от температуры.

называемую верхней предельной и определяемую из условия равновесия (равенства скоростей) полимеризации и деполимеризации

$$\Delta G = 0, \quad T_{\text{пр}} = \Delta H / \Delta S.$$

Принципиально иная ситуация наблюдается при полимеризации циклической серы. В этом случае $\Delta S > 0$ и $\Delta H > 0$, то есть процесс полимеризации эндотермичен и термодинамически разрешен лишь при температурах выше некой предельной температуры, называемой в этом случае нижней предельной. Опыт полностью подтверждает сделанные выводы. Из рис. 2 и 3 следует, что массовая доля полимера в расплаве серы, степень полимеризации (число звеньев, в данном случае атомов серы в цепи) резко возрастает в области температур 130 – 160°C. В этой же области температур многократно возрастает вязкость системы, что является одним из признаков образования линейных цепей полимера. Все это согласуется с величиной предельной температуры полимеризации серы, равной 159,6°C. С повышением температуры степень полимеризации линейной серы и, следовательно, вязкость расплава уменьшаются, что связано с термической деструкцией (разрывом) цепей, однако относительное содержание полимерной формы серы практически не изменяется.

Обратимая полимеризация циклов селена Se_8 совершенно аналогична рассмотренной выше для серы. Нижняя критическая температура полимеризации равна 83°C, что соответствует температурной области резкого подъема степени полимеризации селена (рис. 3). В той же температурной области, что и для серы, зафиксированы свободные радикалы методом ЭПР. В соответствии с положением теллура в Периодической системе у этого элемента следует

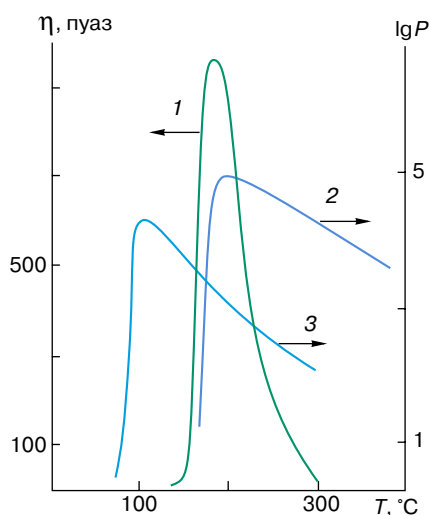


Рис. 3. Зависимость вязкости расплава серы (1), степени полимеризации серы (2) и селена (3) от температуры.

ожидать преобладания свойств металла. Кроме того, температура его плавления достаточно велика, при этой температуре, равной 722,95 К, полимерные цепи интенсивно деструктируют. Поэтому заметное количество линейных цепей встречается лишь в твердой фазе, где сосуществуют домены — микрообласти металлического и полимерного теллура.

Для элементов III – V групп более характерно образование трехмерных полимерных тел. В III группе лишь бор склонен к образованию гомоцепных полимеров. Чистый бор является трехмерным полимерным телом. В соединениях бора с металлами — бориды бор часто образует плоские полимерные структуры с гексагональной структурой ячейки (как у графита), что характерно для боридов Мо и Al. В IV группе гомополимеры элементов образуют C, Si, Ge, Sn, причем для углерода известны все три типа полимерной структуры. Алмаз является полимерным трехмерным кристаллическим телом, в котором атомы углерода, находящиеся в состоянии гибридизации sp^3 ковалентно связаны в тетраэдрах, соединенных всеми вершинами. Алмазы встречаются в природе, после их огранки и шлифовки они становятся бриллиантами, наиболее дорогими драгоценными камнями. В 1955 году был разработан метод получения искусственных алмазов из графита при температуре 3000°C и давлении порядка 10^{10} Па. При нагревании до 500°C на воздухе алмаз превращается в графит.

Графит относится к кристаллическим полимерам с плоскостной гексагональной полимерной структурой. Элементарная ячейка такой структуры аналогична по конфигурации и системе чередующихся простых и двойных углерод-углеродных связей бензолу, поэтому графит можно рассматривать как дегидрополибензол. Атомы углерода в графите имеют sp^2 гибридизацию, как в ненасыщенных и ароматических соединениях углерода. В графите все p -электроны, образующие π -связи, делокализованы и образуют “двухмерный электронный газ”, ответственный за его металлическую проводимость.

В 60-х годах В.В. Коршак, А.М. Сладков и Ю.П. Александров синтезировали карбин-полимер углерода с линейными цепями. В карбине чередуются одинарные и тройные связи, в другой модификации углерода с линейными цепями (кумулене) все атомы связаны двойными связями

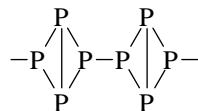


В обоих случаях углерод находится в состоянии гибридизации sp . Это означает, что угол между двумя соседними связями равен 180° и, следовательно, обе макромолекулы являются стержнеподобными.

Кремний, германий, олово образуют трехмерные полимерные тела, аналогичные алмазу. Однако для олова (наряду с полимерной α -формой) известна также и металлическая β -форма. При температурах, меньших 13,7°C, термодинамически

более устойчива, полимерная α -форма, так называемое серое олово. Поэтому при отрицательных температурах металлическое олово переходит в полимерное вследствие автокаталитического процесса, известного как “оловянная чума”. Считается, что одной из причин гибели экспедиции Скотта к Южному полюсу в 1912 году явилось разрушение топливных емкостей, пропаянных оловом, вследствие оловянной чумы.

В V группе наиболее изучены полимеры фосфора. Белый фосфор содержит четырехатомные тетраэдрические молекулы P_4 . Он самопроизвольно полимеризуется в более устойчивую красную модификацию, этот процесс ускоряется под действием света, температуры, катализаторов (иод). Красный фосфор состоит из линейных цепей, которые могут быть редко шитыми



Наиболее устойчивой из модификаций фосфора является черный, который образуется при нагревании красного фосфора под давлением. Черный фосфор имеет слоистую полимерную структуру, аналогичную структуре графита, поэтому он проводит электрический ток, тогда как белый и красный фосфор являются изоляторами. Слоистую полимерную структуру, аналогичную структуре черного фосфора, имеют также серый мышьяк, серая сурьма и неметаллический висмут.

ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

В принципиальном отношении свойства неорганических полимеров ничем не отличаются от свойств органических, что подчеркивает общность фундаментальных закономерностей, определяющих полимерную природу вещества. Остановимся на таком характерном свойстве, присущем только гибкоцепным полимерам, как высокоэластичность или способность к большим обратимым деформациям при малых нагрузках. Полимеры, эксплуатируемые в этом состоянии, называются эластомерами или в более узком значении слова каучуками. Типичные неорганические эластомеры — линейная сера и полифосфонитрилхлорид имеют такие же характерные свойства, как и органические каучуки на основе диенов — близкие модули упругости, обратимые деформации порядка 600 — 1000%.

Для полимеров характерны также набухание при растворении и большие вязкости растворов и расплавов. То и другое ярко проявляется при образовании гелей кремневой кислоты, гидроксидов алюминия и железа, при полимеризации серы и в других примерах.

Специфическим для неорганических полимеров является образование кристаллических полимерных тел с регулярной трехмерной структурой макромолекул. Такие тела можно рассматривать как одну гигантскую макромолекулу, все атомы которой связаны ковалентными связями. Наличие жесткого каркаса химических связей придает полимерным телам исключительную твердость, и не случайно, что именно они возглавляют список материалов в шкале твердости (алмаз, бор, корунд, карборунд и т.п.). Без таких материалов, используемых как абразивы, невозможна точная обработка твердых металлов и сплавов, то есть точное машиностроение. Очень ценным свойством некоторых неорганических полимеров являются исключительные химическая и термическая стойкость. Так, на карбид бора не действует ни одна из кислот, с кислородом и хлором он реагирует лишь при температурах выше 1000°C. Если армирующие волокна из органических полимеров устойчивы на воздухе до температуры 150 — 220°C, то борное волокно устойчиво до 650°C, а карбидокремниевые волокна при 1370°C теряют лишь 30% прочности. Поэтому неорганические полимеры исключительно перспективны для высоких технологий сегодня и в будущем, прежде всего в области ракетно- и авиастроения [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Слейбо У., Персонс Т. Общая химия. М.: Мир, 1979.
2. Толстогузов В.Б. Неорганические полимеры. М.: Наука, 1967.
3. Tobolsky A.V., Eisenberg A.G. // Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 4. P. 780.
4. Будницкий Г.А. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 24. № 5. С. 438.

* * *

Юрий Денисович Семчиков, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой высокомолекулярных соединений и коллоидной химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, член-корреспондент Академии естественных наук. Автор 300 научных работ, 30 изобретений, монографии и учебника.