

СЕРИЯ XI-1965

5



ХИМИЯ



В. В. СТАНЦО

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

В. В. СТАНЦО

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЗНАНИЕ»

Москва 1965

Бурное развитие химии органических высокомолекулярных соединений привело к тому, что в течение последних трех десятилетий они стали важной областью органической химии. Специфика веществ, относящихся к этой группе, определяется в первую очередь большим размером молекул.

По этому же признаку к числу высокомолекулярных соединений мы относим и многие неорганические вещества. Сами по себе и в композиции с другими материалами неорганические полимеры уже теперь широко применяются на практике. Умножение числа высокомолекулярных соединений открывает новые области практического применения неорганических полимеров.

В этой небольшой книжечке инженер-химик В. В. Станцо рассказывает о достижениях молодой науки — химии неорганических полимеров, ее будущем, свойствах и возможностях ее детищ.

Книга может быть полезна всем, интересующимся химией полимеров, строительных материалов и кристаллохимией.

Член-корреспондент АН СССР
В В Коршак

ПОЛИМЕРЫ СТА ЭЛЕМЕНТОВ

Могущество химии безгранично. Нет в наши дни такой области человеческой деятельности, где не использовались бы ее дары. И потому никому не показалось странным, что летом прошлого года в залах Государственного музея революции рядом с реликвиями величайших исторических свершений как весомые документы эпохи легли химические материалы и изделия из них. Здесь была организована выставка «Химия на службе коммунизма». Каждый экспонат этой небольшой выставки утверждал величие химии — науки, революционизирующей промышленность, сельское хозяйство, строительство, биологию, медицину...

Огромный опыт накопила химия. Она, как армия, разделилась на дивизии, полки, батальоны. Наступление идет широким фронтом. Отдельные подразделения вырываются вперед. В наши дни авангард химической науки — органическая химия, а ее передовой аванпост — химия высокомолекулярных соединений.

Но неправильно полагать, что в неорганической химии нет новых больших открытий. Затишье на «неорганическом фронте» кажущееся. Именно благодаря успехам неорганической химии стали возможными достижения и полупроводниковой техники, и ядерной энергетики, и ракетостроения, и новой, необычайно перспективной отрасли промышленности — ситаллургии.

Достижения современной неорганической химии не так броски, но огромны. А возможности у нее еще большие, чем у органики, так как эта отрасль химии опирается не на один, пусть даже такой великолепный элемент, как углерод, а чуть ли не на сотню их.

Сегодня, на наших глазах, начинается пора целенаправленного неорганического синтеза. Неорганика принимает на вооружение опыт, накопленный органической химией в области создания новых, и исследования уже имеющихся материалов.

«Неорганический синтез, — писал академик Н. И. Жаво-

ронков, — может привести к получению колоссального числа соединений, причем с большим, чем у органики, многообразием свойств».

И, конечно, огромное значение приобретут синтетические неорганические полимеры — материалы, которые соединят в себе лучшие свойства неорганических веществ и органических полимеров.

Неорганические полимеры — это не только неведомые чудесные вещества будущего. Уже сегодня ученым известны тысячи соединений, являющихся неорганическими полимерами. Среди них немало веществ, созданных в лабораториях, большинство же — природные соединения, и редкие, и очень распространенные, такие, например, как обычный речной песок. Открытие полимерного строения многих известных веществ может привести, и в ряде случаев уже привело к результатам, не менее значительным, чем самые блистательные органические синтезы.

КОНЕЦ МОНОПОЛИИ УГЛЕРОДА

Мы сравнили химию с армией, ее разделы — с дивизиями, полками, батальонами. Давайте приглядимся к интересующим нас подразделениям, их особенностям, вооружению, сильным и слабым сторонам.

Итак, одна дивизия — **неорганическая химия**. Сфера ее деятельности металлы, неметаллы (элементы, которые раньше называли металлоидами), окислы, кислоты, щелочи, соли, сульфиды, карбиды, нитриды и многие другие вещества. В молекулы этих соединений обязательно входят атомы нескольких, минимум двух, элементов. Характер химической связи между элементами в этих соединениях строго определенный: в большинстве случаев это ионная связь, основанная на электрическом взаимодействии положительно заряженных катионов металлов и отрицательно заряженных анионов, в состав которых входят неметаллы.

О боевых качествах дивизии судят по ее солдатам.

Что характерно для большинства неорганических соединений? Кристаллическая структура, большая прочность, полное отсутствие эластичности, высокая теплостойкость. Многие неорганические соединения выдерживают температуру в тысячу градусов и выше.

Другая дивизия — **органическая химия**.

Главная черта органического соединения — присутствие углерода. Собственно, органическая химия — это химия углерода. Его атомы — обязательный атрибут любой органической молекулы от простейшей метановой до самой сложной и зага-

дочной — молекулы белка. Один из основных полков этой дивизии — химия высокомолекулярных соединений. В ее ведении находятся вещества с самыми тяжелыми молекулами. Молекулярный вес полимеров в десятки, сотни, тысячи, а иногда и в миллионы раз больше, чем низкомолекулярных соединений. От размера молекул зависят свойства веществ. Если этилен — газ, то полиэтилен — это твердые прозрачные таблетки и крупницы, превращающиеся после соответствующей обработки в прочную тонкую пленку.

Все ткани живого организма, древесина, кожа — природные полимеры.

Пластмассы, каучук, искусственные волокна — вот основные группы полимеров, рожденных химией.

В лабораториях ученых созданы многочисленные пластмассы и первой из них был целлулоид.

Наступил двадцатый век. Его открытия дали право академику Н. Н. Семенову произнести такие слова: «Не надо забывать, что материалы — это самая консервативная и едва ли не главная часть технического прогресса. Недаром эры развития человечества названы по употребляемым материалам, — каменный, бронзовый, железный век. Я думаю, что три-четыре десятка лет назад в результате развития химии начался новый век — век синтетических полимерных материалов. Химия позволит сознательно придавать этим материалам любые заданные свойства для любых целей».

О возможностях полимерной химии свидетельствуют хотя бы такие примеры.

Тонна полиэтилена при изготовлении кабеля заменяет 6 тонн свинца.

Фюзеляж самолета, изготовленный из стеклотекстолита, в полтора раза прочнее металлического.

Подшипники из синтетических пластиков в условиях агрессивных сред работают намного дольше стальных, не боятся ударов, не требуют смазки.

С помощью полимерного клея, синтезированного химиками ГДР, без сварки и без заклепок построен металлический мост длиной более 50 метров.

Подобных примеров множество.

Замечательны свойства синтетических полимеров на основе углерода, но есть у них и общий порок — малая термостойкость. Они не выдерживают температур выше нескольких сотен градусов. К тому же у большинства из них резко изменяются свойства при не очень больших, порядка нескольких десятков градусов, температурных перепадах. Это намного ограничивает области применения карбоцепных полимеров.

Многие химические свойства углерода присущи кремнию. В то же время термостойкость большинства соединений кремния в десятки раз выше термостойкости обычных полимеров.

Ученые сумели ввести в полимерные молекулы атомы кремния и других элементов, образующих теплостойкие соединения. Так появилась химия элементоорганических высокомолекулярных соединений. Большой вклад в эту отрасль науки внесли советские ученые К. А. Андрианов, В. А. Каргин, В. В. Коршак, А. Н. Несмеянов и многие другие.

Одним из важнейших достижений элементоорганики стало создание синтетического силиконового каучука, который не теряет эластичности при температуре от -80 до $+250^{\circ}$.

Основную цепь его гигантских молекул составляют повторяющиеся атомы кислорода и кремния в окружении органических углеводородных радикалов.

В последние годы открыты и созданы полимеры вообще без углерода. Их-то и называют неорганическими. Но к этой же группе ученые причисляют и некоторые соединения, содержащие углерод, и даже два вещества — алмаз и графит, молекулы которых состоят лишь из атомов углерода. На каком основании?

Считается, что молекула органического соединения должна обязательно включать в себя атомы не только углерода, но и водорода или галоидов. Поэтому и в школе алмаз, графит, окислы углерода, соли угольной кислоты и карбиды различных металлов изучают в курсе неорганической химии. И все же многие свойства алмаза и графита, а также некоторых карбидов указывают на то, что в разряд неорганических полимеров они занесены по праву.

В последующих главах мы расскажем об этих свойствах, а пока вспомним еще о двух чертах, присущих всем солдатам «высокомолекулярного полка».

Молекулы полимеров бывают либо линейными, либо плоскими, либо объемными. Усложнение формы, так же как и увеличение молекулярного веса, ведет обычно к повышению прочности и теплостойкости полимера. Это правило распространяется и на неорганические высокомолекулярные вещества.

Свойства высокомолекулярных соединений объясняются также и характером химической связи. В их главной цепи или скелете валентные электроны двух или нескольких атомов составляют единое электронное облако. Они как бы принадлежат одновременно и тому и другому ядру и, вращаясь вокруг них, выписывают восьмерки. Такая связь, называемая ковалентной, очень прочна. Чтобы ее разрушить, надо затратить большое количество энергии. Заметим, что именно из-за этого трудно получить атомарный кислород или азот. Молекулы этих и некоторых других газообразных элементов состоят из двух атомов, связанных ковалентно. Но если на разрыв ковалентной связи в грамм-молекуле кислорода нужно затратить всего 37 ккал, то разрушение связи между углеродными ато-

мами в молекуле полимера требует в два с лишним раза больше энергии.

Подобную связь могут образовывать не только углерод, но и некоторые другие элементы. В таблице Д. И. Менделеева они занимают центральную часть и в большинстве своем не являются металлами. Это бор, кремний, фосфор, сера, мышь-

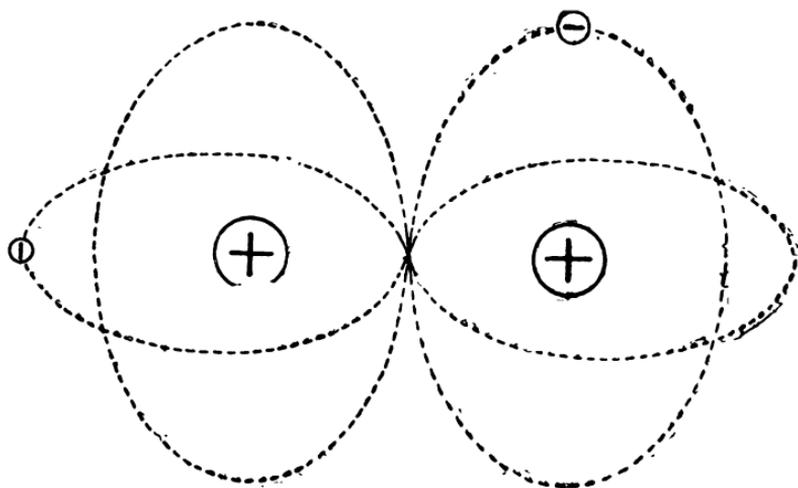


Рис. 1. Ковалентная связь в молекуле водорода.

як, германий, селен, теллур, сурьма, висмут, полоний и олово.

Все эти элементы трех-, четырех-, пяти-, шестивалентны, а величина энергии связи между их атомами колеблется в довольно широких пределах — от 39 до 70 ккал/моль. Это меньше, чем у углерода, но больше, чем для газообразных элементов. Некоторые из них способны образовывать высокомолекулярные соединения.

Полимеры, у которых главная цепь, или скелет, состоит из повторяющихся атомов одного и того же элемента, получили название *гомоцепных*.

В отличие от них полимеры со скелетом, состоящим из атомов разных элементов, называют *гетероцепными*. Этот вид неорганических полимеров наиболее распространен и, по-видимому, главные пути целенаправленного неорганического синтеза пройдут через гетероцепные высокомолекулярные соединения. Но и среди немногочисленных гомоцепных неорганических полимеров есть важные и интересные вещества.

		Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В									
ПЕРИОДЫ	ГРУППЫ	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0	
		R_2O	RO	R_2O_3	RH_4 RO_2	RH_3 R_2O_5	RH_2 RO_3	RH R_2O_4	RO_4		
1	I	1 H						(H)		2 He	
2	II	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F		10 Ne	
3	III	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl		18 Ar	
4	IV	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni
	V	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br			36 Cr
5	VI	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd
	VII	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 J			54 Xe
6	VIII	55 Cs	56 Ba	57 La ₅₈₋₇₁	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt
	IX	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At			86 Rn
7	X	87 Fr	88 Ra	89 Ac							

ЛАНТАНОИДЫ	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd
	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tu	70 Yb	71 Lu

АКТИНОИДЫ	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm
	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Mv	102 No	103

Рис. 2. Элементы, способные к образованию гомоцепных полимеров.

ГОМОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Человечеству давно известно несколько разновидностей фосфора. Белый или желтый фосфор — ядовитое, легко воспламеняющееся, светящееся в темноте холодным зеленоватым светом, мягкое, как воск, вещество.

Красный фосфор — сравнительно безопасный, широко применяющийся в спичечной промышленности порошок.

Разновидности фосфора довольно легко переходят одна в другую. Чтобы превратить белый фосфор в красный, достаточно нагреть его в запаянной металлической трубке до температуры 500° . Если же нагрев будет происходить при давлении в 12 тыс. *атм*, вместо кирпично-красного матового порошка получится темно-серый, глянцевитый, похожий на графит. Это — черный фосфор. Меняя условия реакции, можно получить еще две разновидности фосфора — коричневый и фиолетовый. У каждой из них свои физические свойства, а химически все пять видов — один и тот же фосфор.

Современная наука объясняет «многоликость» фосфора разницей молекулярных весов каждой модификации.

Белый фосфор — низкомолекулярное вещество; в его молекулу входят лишь четыре атома, построенных в форме тетраэдра. При нагревании он, в зависимости от условий, превращается в ту или иную макромолекулярную разновидность.

Красный, коричневый, фиолетовый и черный фосфор явля-

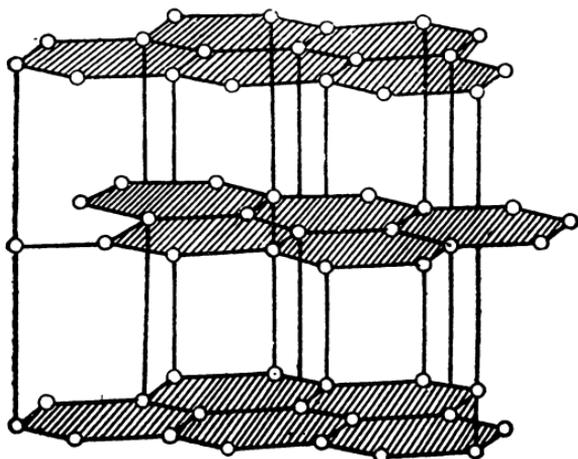


Рис. 3. Строение молекулы графита.

ются полимерами и отличаются друг от друга лишь степенью упорядоченности макромолекул. Наиболее высокий молекулярный вес и наиболее упорядоченное строение имеет черный фосфор. Его сходство с графитом не только внешнее, их мо-

лекулы построены почти одинаково. Это типичные слоистые полимеры. На рис. 3 показано строение молекул графита.

До недавнего времени считали, что элементарный углерод бывает трех видов: аморфный углерод, графит и алмаз. Первый состоит из неупорядоченных углеродных цепей, которые при сильном нагревании ($2000\text{--}2300^\circ$) без доступа кислорода перестраиваются в более стройные ряды — плоские сетки шестиугольных колец, соединенные между собой редкими, легко разрушаемыми перегородками. Так образуются макромолекулы графита. Их своеобразному строению карандаши обязаны своей способностью оставлять след на бумаге.

В противовес углю, алмаз обладает наиболее упорядоченной структурой и является классическим образцом чрезмерного неорганического полимера (рис. 4). Каждый атом углерода в алмазе связан ковалентной связью с четырьмя другими, удаленными от него на $1,54 \text{ \AA}$. Примерно такое же расстояние разделяет атомы углерода во многих простых органических соединениях.

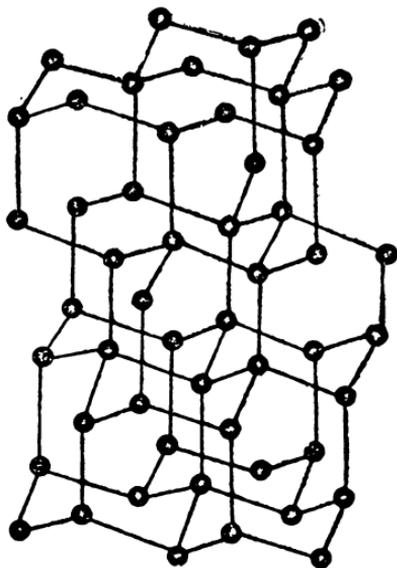


Рис. 4. Строение молекулы алмаза.

В наши дни, когда уже осуществлен блистательный синтез искусственного алмаза и мы знаем, что для получения наиболее упорядоченных структур нужны огромные температуры и гигантские давления, нельзя не вспомнить о многочисленных и чаще всего бесплодных попытках создать искусственный алмаз, имевших место в прошлом. Известный французский химик Муассан в конце прошлого века растворял сахарный уголь в расплавленном железе и потом быстро охлаждал расплав водой. После растворения металла в кислоте оставались мелкие кристаллики, похожие на алмаз. Несколько ученых в течение тридцати лет пытались воспроизвести опыт Муассана, но безуспешно.

И лишь глубокие термодинамические расчеты, проведенные в 50-х годах нашего века, показали, что в тех условиях алмаз и не мог получиться.

В наши дни синтез алмазов уже осуществлен в промышленных масштабах. Алмазы рождаются в толстостенных металлических камерах, в которых в течение многих часов поддерживается давление порядка 100 тыс. атм и температура

свыше 2500°. В этих условиях атомы углерода выстраиваются в мельчайшие кристаллики. Твердость искусственных алмазов выше, чем природных.

Создать алмаз трудно. Гораздо легче его разрушить, расшатать нагреванием его идеальную структуру и превратить его в уголь или графит. Еще в конце XVIII века Лавуазье удалось сжечь алмаз, доказав тем самым его полную идентичность углю и графиту. Но не только нагревание разрушает алмаз.

Химикам, исследующим свойства полимеров, известно, что бомбардировка нейтронами приводит к дроблению молекул обыкновенных полимеров. Как показали исследования американских ученых Леви и Камерера, то же самое происходит и с алмазом. Обстреляв нейтронами алмазный порошок при температуре в 500°, они получили аморфное вещество. Этим еще раз подтвердилось полимерное строение кристаллов «короля твердости».

Что может дать изучение алмазов с позиций химии высокомолекулярных соединений? Сторонники полимерной теории строения алмаза считают, что алмаз любого размера состоит всего из одной молекулы. Возможно, что полимерная химия поможет получить искусственный алмаз с меньшими затратами энергии или вырастить более крупные молекулы-кристаллы. А может быть удастся создать алмазоподобные структуры из атомов других элементов.

Впрочем...

Цитирую книгу М. Васильева «Знакомые незнакомцы».

«Поговорим о веществах, еще более твердых, чем алмаз.

А разве есть такие вещества?

Они появились в самое последнее время. Сообщения о них еще очень противоречивы, неточны...

Речь идет о борозоне.

Это соединение бора с азотом. Химический анализ сообщает, что в борозоне содержится 40,5% бора и 50,1% азота. А рентгенографический анализ свидетельствует, что атомы бора и азота расположены здесь так же близко, как атомы углерода в алмазе».

Добавим к этому, что борозон наиболее совершенная модификация гетероцепного неорганического полимера — нитрида бора. Обычный нитрид бора по структуре молекул подобен графиту. Борозон получают в «алмазных» условиях высоких давлений и температур. Его невзрачные на вид кристаллы царапают алмазные грани. Он не разлагается при температурах выше 1500°, в то время как алмаз сгорает при значительно более низких температурах.

Дальнейшее развитие исследований неорганических полимеров и новые неорганические синтезы могут привести к созданию невиданно твердых и прочных материалов.

Борозон — лишь один из неорганических полимеров бора. Элементарный бор тоже является неорганическим полимером, исследование которого с позиций макромолекулярной химии небезынтересно.

Бор — очень своеобразный элемент. Он находит работу там, где другие элементы бессильны.

Большинство веществ, и в первую очередь металлы, тем лучше проводят электрический ток, чем ниже их температура. А электропроводность бора, наоборот, увеличивается с ростом температуры. При нагревании до 600° она возрастает в 100 раз! А вот еще одно необыкновенное его свойство. Совершенно по-разному относятся к нейтронам два изотопа бора — бор-10 и бор-11. Бор-10 отлично поглощает нейтроны, поэтому он стал материалом регулирующих и аварийных стержней ядерных реакторов. Бор-11, напротив, «прозрачен» для нейтронов, но обладает рядом свойств, которые делают его незаменимым в других отраслях науки.

Бор может существовать в двух модификациях. Одна из них — мягкий зеленовато-бурый аморфный порошок, вторая — мелкие кристаллы, по твердости почти не уступающие алмазу. Первая разновидность — низкомолекулярная, вторая — полимер. От нее и берет свои замечательные свойства борозон.

Полимерами являются еще два важных элемента: германий и кремний — главные элементы современной полупроводниковой техники. Возможно, что изучение этих элементов с позиций полимерной химии облегчит получение необходимого количества «девятки чистоты» германия и кремния, столь важных для радиоэлектроники.

Найдут применение и гомоцепные полимеры других элементов, в частности серы. Обычная ромбическая сера — не полимер. В ее молекуле всего восемь кольцеобразно расположенных атомов. Но нагревание и расплавление серы приводят к разрыву колец. Образуются длинные линейные цепи молекул полимера. Если вылить расплав серы в холодную воду, получится эластичная сера. Ее молекулярный вес достигает 1 500 000, она способна вытягиваться в волокно с прочностью $11,2 \text{ кг/мм}^2$ и дающее рентгенограмму, типичную для волокон.

Если бы удалось найти стабилизаторы свойств таких волокон, можно было бы получать необычайно дешевые технические ткани из серы. Ведь технология получения этого полимера необыкновенно проста, а сырьевая база — неограниченна. Первые попытки отыскать такие стабилизаторы уже сделаны. Установлено, что линейные цепи серы становятся более устойчивыми, если на их концах находятся щелочные металлы, например калий, в виде полисульфидов.

В обычных же условиях полимерная сера под действием света и других факторов уже через несколько дней теряет

эластичность, вновь превращаясь в низкомолекулярный продукт.

Линейным полимером является и элементарный селен, но эластичные свойства он имеет лишь в очень небольшом температурном интервале — от 70 до 90°. Известны высокомолекулярные модификации мышьяка и сурьмы.

К гомоцепным полимерам относятся и некоторые соединения элементов, о которых рассказано в этой главе. Главная цепь молекулы силана состоит из кремниевых атомов, а окружают ее ионы водорода. Последний может быть замещен хлором, бромом или йодом. Известны также полимерные гидриды германия. Но таких соединений очень мало, и широкого применения они пока не нашли.

ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Намного обширнее класс гетероцепных высокомолекулярных неорганических веществ. В главную цепь их молекулы входят атомы различных элементов. Прочность связей между атомами в гетероцепи иногда превышает прочность связи между атомами углерода. Гетероцепными полимерами являются многие известные материалы: цемент и кварц, асбест и стекло, рубин и слюда. Даже такого, далеко не полного перечня вполне достаточно, чтобы стало очевидным огромное значение гетероцепных неорганических полимеров. Производство некоторых представителей этого класса веществ исчисляется тысячами тонн.

Неорганические полимеры лежат в основе большинства современных строительных материалов. 77% от веса земной коры составляют полимерные соединения кремния, алюминия, магния, кислорода и других элементов. В молекулы гетероцепных неорганических полимеров входят почти все элементы периодической системы.

Попытка классификации огромного количества гетероцепных неорганических полимеров привела к установлению пяти основных групп. Это — полимерные окислы, соединения кислорода; углеродсодержащие полимерные карбиды; полинитриды, в молекулы которых обязательно входит азот; полисульфиды и полибориды. Но отнюдь не исключается возможность участия в образовании полимерных цепей других элементов. Даже благородные металлы первой группы периодической системы элементов образуют немногочисленные высокомолекулярные вещества. Так, советские ученые Г. С. Жданов и Е. А. Шугам нашли, что цианид золота построен из цепных молекул.

Известна группа линейных полимеров, в основную цепь которых входят двухвалентные металлы второй группы. Дока-

		Г Р У П П Ы										Э Л Е М Е Н Т О В			
ПЕРИОДЫ	ГРУППЫ	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0					
		R_2O	RO	R_2O_3	RH_4	RO_2	RH_3	R_2O_3	RH_2	RO_3	RH	R_2O_7	RO_4		
1	I	1 H						(H)				2 He			
2	II	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F				10 Ne			
3	III	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl				18 Ar			
4	IV	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni				
	V	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br				36 Kr			
5	VI	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd				
	VII	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 J				54 Xe			
6	VIII	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt				
	IX	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At				86 Rn			
7	X	87 Fr	88 Ra	89 Ac											

ЛАНТАНОИДЫ	ЛАНТАНОИДЫ					
	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu
65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu

АКТИНОИДЫ	АКТИНОИДЫ					
	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am
97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Mv	102 No	103 Lr

Рис. 5. Элементы, способные к образованию гетероцепных неорганических полимеров.

зано, что полимерное строение имеют некоторые соединения железа, кобальта, никеля, палладия.

Все большее внимание ученых привлекают комплексные полимерные соединения, в которых решающая роль принадлежит одной из наиболее сложных химических связей — *координационной*. Число таких соединений быстро растет и, вероятно, в недалеком будущем эти соединения потребуют создания нового большого раздела химии полимеров. Но пока большинство известных неорганических полимеров сконцентрировалось вокруг группы элементов, занимающих центральную часть таблицы Д. И. Менделеева.

Можно было бы подробно рассказать о них, совершив экскурсию по ее клеткам. Но мы выберем другой путь, взяв в основу свойства и возможности применения тех или иных групп неорганических полимеров.

Все вещества, о которых пойдет речь в последующих главах, являются гетероцепными неорганическими полимерами.

ПОЛИМЕРЫ БОЛЬШИХ И МАЛЫХ СТРОЕК

Я живу в доме из полимеров. Нет, это не экспериментальный пластмассовый дом, фотографии которого обошли страницы многих газет мира. Это обычное каменное здание образца пятидесятых годов, сложенное из кирпича и бетонных плит, с деревянными переплетами оконных рам и обыкновенными стеклами.

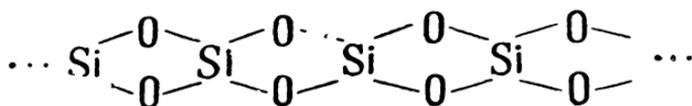
И тем не менее мой дом также сделан из полимеров. Судите сами. Основа древесины целлюлоза — природный карбоцепной полимер. А в основе строительного материала — бетона, стекла или кирпича (исключение составляет лишь известняк) — лежат полимерные окислы кремния, алюминия и некоторых других элементов.

Одно из наиболее распространенных минеральных соединений — двуокись кремния до недавнего времени обозначалась так: SiO_2 , или структурно: $\text{O}=\text{Si}=\text{O}$.

Кремний четырехвалентен, кислород — двухвалентен. Каждый атом кремния соединяется с двумя атомами кислорода. Все ли логично в таком толковании? Из структурной формулы видно, что связи между атомами — двойные, ненасыщенные. Такие связи — залог химической активности. Молекулы веществ, обладающих ненасыщенными связями, стремятся вступить в многочисленные химические реакции и перейти в химически пассивное насыщенное состояние. Так ведут себя все ненасыщенные соединения, например, этилен, ацетилен и их гомологи. Но попробуйте заставить вступить в реакцию кремнезем или кварцевый песок, и вы убедитесь в крайней пассивности двуокиси кремния.

Двойные связи и инертность одновременно? С точки зрения химика — парадокс!

Где же истина? Ученые стали строить иные модели кремнеземной молекулы и пришли к такой:

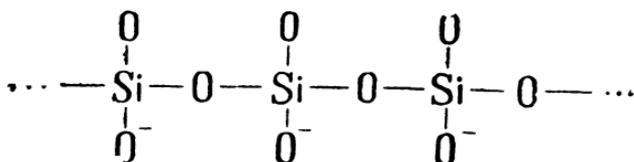


Оказалось, что количественное соотношение между атомами кислорода и кремния, составляющими молекулу кремнезема, сохраняется при расположении их в полимерную цепочку.

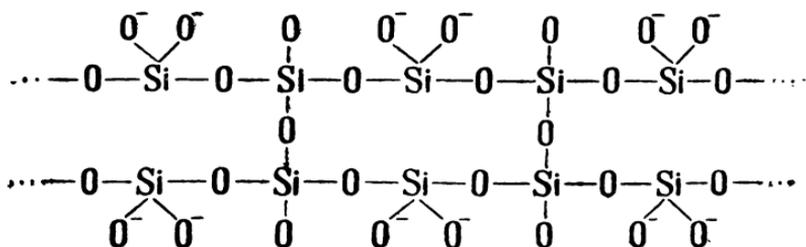
Позднее с помощью рентгеноструктурного анализа удалось экспериментально установить отсутствие двойных связей в молекуле двуокиси кремния. Эти опыты подтвердили полимерное строение кремнезема и уточнили конфигурацию его молекул. Оказалось, что они представляют собой пространственную сетку тетраэдров, в центре которых находятся атомы кремния, а на углах — атомы кислорода. Каждый кислородный атом принадлежит двум тетраэдрам, за счет чего разрозненные тетраэдры связываются в пространственную структуру.

И еще один интересный вывод сделали ученые: в полимерной молекуле силикатов встречаются оба главных вида химической связи. Кремний и кислород основных цепей связаны между собой характерной для полимеров ковалентной связью, а цепи соединяются в «ткань» при помощи обычной ионной связи, как в кристаллических солях. Такие сочетания получили названия *пироксеновой и амфиболовой цепей*.

Вот как выглядит пироксеновая цепь, структурная основа многих минералов:



Отличие пироксеновой цепи от амфиболовой нетрудно увидеть, сравнив схемы:



От взаимного расположения полимерных цепей, их длины и конфигурации, а также от количества примесей зависят свойства многочисленных модификаций двуокиси кремния.

В свое время академик А. Е. Ферсман писал: «Показывают мне самые разнообразные предметы: прозрачный шар, сверкающий на солнце чистотой холодной ключевой воды, красивый, пестрого рисунка агат, яркой игры многоцветный опал, чистый песок на берегу моря, тонкую, как шелковинка, нитку из плавленого кварца или жароупорную посуду из него, красиво ограненные груды горного хрусталя, таинственный рисунок фантастической яшмы, окаменелое дерево, превращенное в камень, грубо обработанный наконечник стрелы древнего человека... все это одно и то же химическое соединение элементов кремния и кислорода». Остается лишь добавить, что все вариации этого соединения — неорганические полимеры. Можно назвать еще десяток важных материалов, в которые входит двуокись кремния, и в том числе стекло. Сегодня ученые иначе глядят на него, чем даже полвека назад.

Когда-то М. В. Ломоносов писал в одной из своих од:

**«Пою перед тобой в восторге похвалу,
Не камням дорогим, ни злату, но Стекло».**

Дальнейшее развитие стеклоделия умерило восторги. Привычным редко восторгаются, да и пороки стекла, главный из которых — хрупкость, в то время исправить не могли. Стекло в прошлом веке — это лишь посуда, оконные стекла, линзы и украшения. А сегодня мы разделяем поэтический восторг великого ученого. В последние десятилетия стеклу найдено больше применений, чем за все предшествующие века. Оно обрело невиданную прочность, стало ведущим строительным материалом. Стекланные конструкции современных зданий несут значительные нагрузки. Ценными качествами обладают легкие изоляционные материалы: пеностекло и стеклянная вата.

Своеобразное применение нашло стекло в металлургии и машиностроении при производстве разнообразных деталей и труб методом горячего прессования. Расплавленное стекло оказалось идеальной смазкой. Его применение снижает расход электроэнергии, удлиняет срок службы штампов, позволяет резко увеличить производительность прессов и прокатных станов.

Еще недавно казалось нереальным, чтобы тонкое, двух-, трехмиллиметровое стекло осталось невредимым под ударами молотка. Теперь получено такое стекло, от которого отскакивает, не причинив ему вреда, полуторакилограммовый шар, брошенный с трехметровой высоты.

А если вспомнить о новой кристаллической разновидности стекла — ситалле, то можно без преувеличения говорить о наступлении стеклянного века.

Стекловары издавна знакомы с малоприятным процессом образования «козла», когда в силу тех или иных причин стекло чрезвычайно быстро кристаллизуется в печи. Его прочность настолько велика, что легче разрушить печь, чем выбить из нее упрямого «козла».

Ситаллы — это укрошенные «козлы» стеклоплавильных печей. Стремительная кристаллизация идет по пути, проложенному мыслью ученых. В итоге получается материал, который по прочности не уступает стали, а по химической стойкости намного превосходит ее. Стержень из ситалла не окисляется и не теряет своей формы при нагревании примерно до тысячи градусов и, что еще более удивительно, не растрескивается, если его погрузить в раскаленном состоянии в воду.

Синтезированы ситаллы с коэффициентом линейного расширения, близким к нулю, т. е. практически они не меняют своих размеров при нагревании и охлаждении в широком интервале температур.

Испытания показали, что в насосах трущиеся детали из ситалла работают в 4 раза дольше (а стоят они вдвое дешевле), чем те же детали из химически стойкой хромоникелевой стали.

Ситалл необычайно перспективный строительный материал. Сырьевые ресурсы его неограниченны. Это, в первую очередь, шлаки доменных отвалов.

И, конечно, полимерные представления о стекле сыграют важную роль в наступлении стеклянно-ситаллового века. Как же выглядит стекло, если взглянуть на него с позиций химии высокомолекулярных соединений?

Обычное стекло состоит из двуокиси кремния, сплавленной с окислами различных металлов, в первую очередь, щелочных — натрия и калия. Каждый атом кремния связан с четырьмя атомами кислорода, но не каждый атом кислорода соединяет два атома кремния; некоторые кислородные атомы связаны с ионами металлов. Это нарушает пространственную полимерную структуру, но наличие в стекле кремнийкислородных цепей, построенных с помощью ковалентной связи, бесспорно.

Еще в 1954 году американский ученый Б. Пребус определил длину этих цепей, которая составила около 100 Å.

Естественно, что при большой вязкости стекла упорядочение этих полимерных цепей очень затруднено, и поэтому при охлаждении образуется аморфная масса с недостаточно упорядоченной структурой.

В ситалле, благодаря стремительной кристаллизации, строй атомов оказывается более четким и потому вполне оправдано предположение о наличии в нем более длинных полимерных цепей.

Все увереннее вторгаются полимерные представления и в

науку о традиционных строительных материалах, например в науку о цементе.

В теории процессов, происходящих в цементе, до сих пор есть существенные пробелы. Особенно много неясного в процессе твердения цемента под действием воды. Это объясняется тем, что в течение многих лет все усилия ученых были направлены на решение проблемы увеличения прочности вяжущих веществ, а вопросы химии оставались на втором плане.

После того как было установлено, что главный компонент портланд-цемента — двуокись кремния имеет полимерное строение, ученые стали по-иному смотреть на цемент. Все чаще высказывается мнение о его полимерном строении.

Советский ученый Ю. С. Черкинский, опираясь на достижения химии высокомолекулярных соединений, разработал новую теорию процессов, происходящих в цементе.

Как получается цемент? При высоких температурах песок или глину сплавляют с известью. С точки зрения химика этот процесс выглядит так: кремнезем реагирует с окисью кальция.

Черкинский предположил, что при реакции окиси кальция и кремния разрушается полимерная структура кремнезема.

Для того чтобы разрушить любую молекулу, и в частности полимерную, всегда требуются значительные затраты энергии. Этот закон распространяется и на реакцию образования цемента, которая идет в печах при высоких температурах. А когда в уже готовый цемент попадает вода, в нем начинается обратная реакция — поликонденсация, — один из двух видов превращения малых молекул в большие. Образуются полисилоксанаты кальция — твердые и прочные неорганические полимеры. Энергия, затраченная ранее в печах на разрушение полимерных молекул кремнезема, теперь выделяется и ускоряет процесс образования нового полимера с новыми свойствами. (Известно, что цемент в первые часы застывания разогревается).

То же самое происходит и при производстве бесцементного силикатного бетона, — современного строительного материала, за создание которого группа советских ученых во главе с Иоганесом Хинтом удостоена Ленинской премии. Только в этом случае обе реакции — деструкция и поликонденсация — идут одновременно в автоклаве. Поскольку полимеризующегося компонента, песка, больше, чем извести, процесс идет в сторону образования новых полимеров — полисилоксанатов кальция.

Работы Черкинского объясняют и процессы превращения глиноземистого цемента, основу которого составляют окислы алюминия, а не кремния. Крылатый металл тоже может образовывать гетероцепные неорганические полимеры. Полимерами являются также многие соединения алюминия, например бокситы, глинозем и корунд

Механизм реакций получения и твердения глиноземистого цемента несколько сложнее, чем портланд-цемента. В этом случае образуются различные полимерные комплексные соединения. Но и этим процессам ученый дал строгое химическое обоснование.

Незадолго до опубликования работ Ю. С. Черкинского академик Н. Н. Семенов в одной из своих статей писал: «Глубокие научные исследования, по-видимому, смогут привести к коренному изменению массовой и, казалось бы, уже установившейся технологии получения цементов и приготовления из них бетонов».

Значение открытия полимерного строения силикатов трудно переоценить. Строительная индустрия — массовая, и в этих условиях каждая десятая доля процента сэкономленного материала, каждое, пусть небольшое, упрощение технологии становится в общегосударственном масштабе огромным экономическим достижением. Опыт органической полимерной химии, творчески перенесенный в область технологии строительных материалов, принесет большую пользу народному хозяйству.

РУКОТВОРНЫЕ САМОЦВЕТЫ

Мы часто произносим и слышим слова: «сверхточный прибор», «термоядерная реакция», «радиоэлектроника», «холодный свет», «квантовый генератор». В этих словосочетаниях отражены пути технического прогресса.

Углубившись в любое из названных понятий, мы обязательно встречаемся с кристаллами.

Кристаллография, еще недавно бывшая сугубо теоретической наукой, приобрела сегодня авангардную роль в технике.

Тончайшие красные лучи, возникнув в кристаллах искусственного рубина, лишили фантастичности гиперболоид инженера Гарина. Квантовые генераторы, сердцем которых стали эти кристаллы, позволили приступить к решению сложнейших научных и технических проблем. Световые локаторы, например, помогут изучить многие детали лунной поверхности, заглянуть на другие планеты, а может быть и галактики... Каждый такой луч принесет столько информации, сколько вмещают тысячи телевизионных программ.

Искусственные алмазы стали материалом резцов, абразивных кругов, буровых коронок.

У кристаллов начались рабочие будни. И сегодня на помощь кристаллографии пришел могучий союзник — химия высокомолекулярных соединений.

От этого союза ожидают многого, ибо большинство важ-

ных для современной техники кристаллов являются неорганическими полимерами.

Возьмем, к примеру, корунд. С точки зрения химии это — полимерная окись алюминия, обладающая пространственной структурой. Незначительные добавки окиси хрома превращают корунд в искусственный рубин, а окислов титана и железа в синий драгоценный камень — сапфир.

Научные сотрудники Института кристаллографии Академии наук СССР разработали метод промышленного производства искусственных рубинов и сапфиров. Их получают в электропечах при температуре свыше 2000°, расплавляя порошок чистого корунда с заранее рассчитанными добавками красящих окислов. Багровые и синие кристаллы вырастают из расплава. После резки, огранки и серебрения рубиновый стержень попадает в лазер. Но искусственные рубины применяются не только в квантовых генераторах. И опоры точных механизмов и резцы токарных станков, и нитеводители в производстве искусственного шелка — все это делается из искусственных рубинов и сапфиров.

Синтезированы и ювелирные корунды. Звездообразные искусственные рубины и сапфиры по игре света не уступают природным камням.

Широко применяется еще один неорганический полимер — кварц. Есть несколько природных разновидностей кварца. Самый чистый и обладающий наиболее упорядоченной структурой кварц называется горным хрусталем. Его кристаллы особенно необходимы радиоэлектронике и оптике.

Тонкие кварцевые пластины звучат не только в головках звукоснимателей. Каждый излучающий контур радиостанций обязательно содержит кристаллы кварца. Они играют роль стабилизаторов частоты. Какие бы волны ни воспринял такой кристалл, излучать он будет только одну волну. Если точно такой же кристалл кварца установить в приемнике, то прослушиванию данной станции не помешают никакие помехи, не будет «уплывать» звук, не станет слышно шума в эфире. Десять кварцевых пластин в приемнике — десять безукоризненно звучащих программ, сто пластин — сто программ.

Кристаллы кварца могут излучать не только звуковые, но и ультразвуковые волны. На этом принципе основано действие ультразвуковых дефектоскопов, которые заглядывают в толщу стальных слитков, просматривают ответственные детали машин и механизмов, улавливая малейшие раковины, трещины, расслоения.

Ученые выращивают «звучные» кристаллы практически любых размеров. Искусственный горный хрусталь обходится дешевле природного.

Прав оказался замечательный советский ученый академик А. Е. Ферсман, писавший в тридцатых годах: «...через несколь-

ко десятков лет геологи не будут больше с опасностью для жизни взбираться на вершины Альп, Урала или Кавказа в погоне за кристаллами, не будут добывать их в безводных пустынях Южной Бразилии или в наносах Мадагаскара.

Я уверен, что мы будем по телефону заказывать нужные куски кварца на государственном кварцевом заводе».

Сегодня кварцевые заводы уже существуют.

В промышленных масштабах выращивают и искусственную слюду. Она тоже является неорганическим полимером. Основу молекулы слюды составляют плоскости из чередующихся атомов кремния, кислорода и алюминия, которые образуют полимер со слоистой структурой.

Синтетическая слюда применяется там же, где и природная, — в электротехнике, радиоэлектронике, автоматике, но ее свойства значительно лучше. В радиолампах она служит в три раза дольше, может работать при значительно более высоких температурах, имеет в 10—20 раз большее электрическое сопротивление и в десятки раз меньше поглощает влагу. Таким образом, создав синтетическую слюду, ученые не только имитировали природный материал, но и значительно улучшили его. Этого удалось достичь благодаря замене гидроксильных групп молекулы слюды ионами фтора.

Подобным же методом ленинградские ученые во главе с профессором А. Д. Федосеевым облагородили молекулы асбеста. Природный асбест представляет собой полимер с амфиболовым строением цепи. Хризотил, из которого, в основном, состоит асбест, имеет формулу:



Существует несколько сортов природного асбеста. Ценность асбестовых месторождений определяется не только богатством залежей, но и длиной волокон: чем они длиннее, тем выше качество асбестовых изделий. Лучшие сорта природного асбеста имеют волокна длиной около 30 мм и ценятся очень высоко. Асбест стал самым важным теплоизоляционным материалом, благодаря своей, редкой в минеральном мире, волокнистой структуре, которая делает его более технологичным по сравнению с другими тугоплавкими минералами. Но природный асбест высоких марок встречается не часто. А спрос на него огромен, ибо для техники нашего времени характерны высокие скорости и высокие температуры.

В течение многих лет ученые разных стран искали пути синтеза асбеста. И нашли их. Советские ученые получили хризотилевые волокна длиной более 20 мм. Они разрабатывают различные методы получения искусственного асбеста: синтез из расплавов при высокой температуре, синтез из раствора в расплаве и перекристаллизация в автоклавах природного силикатного сырья.

Искусственный асбест, полученный советскими учеными, выгодно отличается от природного большим постоянством свойств и химического состава, а также более высокой теплоустойкостью.

Стремясь получить наиболее технологичный синтетический асбест, ученые создали асбестоорганические соединения. Это была нелегкая задача, так как асбест еще более инертен химически, чем большинство других силикатов. Прививка к молекуле асбеста органических и кремнийорганических радикалов была осуществлена путем воздействия на нее ультразвука.

Асбестоорганические соединения хорошо смешиваются с синтетическими смолами и поэтому могут стать хорошими наполнителями при изготовлении асбестопластиков. А поскольку обрабатывать их легче, чем чистый асбест, они открывают новый путь изготовления теплоизоляционных изделий: изделие формируется из более податливых органоасбестов, а затем органика выжигается. Этим методом можно будет получать асбестовые изделия сложного профиля.

В главе, посвященной гомоцепным неорганическим полимерам, мы рассказали о том, как высокомолекулярный нитрид бора — борозон отобрал у алмаза звание короля твердости. После этого алмаз оставался непревзойденным только по одному свойству — наибольшему коэффициенту лучепреломления. Но в результате реакции омыления четыреххлористого титана или эфиров ортотитановой кислоты ученые получили чистую двуокись титана.

При сплавлении двуокиси титана получается безуглеродный «искусственный алмаз», по твердости мало уступающий природному, а по коэффициенту преломления (2,7) превосходящий его. Так алмаз лишился второй короны. И этот «дворцовый переворот» также осуществлен гетероцепным неорганическим полимером.

Рукотворными самоцветами можно по праву назвать и некоторые полимерные карбиды. Карбид кальция, рождающий ацетилен для газовой сварки, и многие его химические собратья широко применяются в промышленности.

В электрических печах сплавляют бор с углеродом и получают очень твердый и тугоплавкий искусственный минерал, по структуре близкий к алмазу. Это — карбид бора. Благодаря исключительной абразивостойкости он стал применяться для обработки, шлифовки и полировки сталей и твердых сплавов.

Интересно, что, вступая в это соединение, бор не утратил своих замечательных «антинейтронных» свойств, поэтому карбид бора нашел применение и в ядерных реакторах в качестве регулятора ядерного горючего.

Карбид кремния известен под названием карборунда. Он обладает исключительной химической стойкостью. Даже са-

мые едкие кислоты и щелочи могут разрушить его лишь при очень высоких температурах.

А оксикарбид кремния — волокнистый асбестоподобный материал с высокой теплостойкостью.

Исключительной твердостью обладает один из самых тяжелых искусственных материалов (удельный вес— $4,9 \text{ г/см}^3$)— карбид титана.

Среди веществ этого класса находится обладатель абсолютного рекорда по теплостойкости. Попробуйте сказать химику-органику, что самое тугоплавкое из всех известных человечеству веществ — полимер. Он почти наверняка рассмеется и, возможно, предложит вам пари, доказывая, что это не так, что главный порок полимеров — боязнь высоких температур. Не бойтесь принять пари. Вы его выиграете. Рекордсмен тугоплавкости — полимер, но только неорганический. Это — сополимер карбидов гафния и титана, вещество, которое плавится при температуре 4215° ! В таких условиях самый тугоплавкий металл вольфрам течет, как вода.

Приведенными примерами не исчерпывается список неорганических полимеров с совершенно уникальными свойствами.

Конечно, масштабы производства рукотворных самоцветов не идут в сравнение с промышленностью строительных материалов, однако их роль в современной технике настолько велика, что именно этот раздел химии неорганических полимеров привлекает к себе наибольшее внимание ученых многих стран мира.

В ПОИСКАХ НЕСВОЙСТВЕННЫХ СВОЙСТВ

Неорганические полимеры, о которых рассказывалось в предыдущих главах, имеют ценные и своеобразные, зачастую уникальные свойства. Но все эти их свойства характерны для неорганических соединений.

Лишь полимерные сера и селен в органическом температурном материале обладают главным достоинством карбоцепных полимеров — эластичностью.

Естественно, возникает вопрос: а не слишком ли узок спектр возможностей нового полимерного класса? Органические и элементоорганические полимеры включают в себя и вязкие смолы, и твердые пластмассы, и упругие каучуки, и гибкие нити искусственных и химических волокон. А неорганические? Могут ли они дать такое разнообразие свойств? Или их удел — только прочность, твердость, тугоплавкость, словом, свойства, присущие минеральным соединениям?

Еще сравнительно недавно у ученых не было единого мнения на этот счет. Многие считали поиски эластичных неорга-

нических полимеров делом бесперспективным. И такой взгляд существовал, несмотря на то, что уже была установлена полимерная структура асбеста, а стеклоткани и стеклопластики вторгались во многие отрасли народного хозяйства.

Создание синтетического асбеста и ряд других смелых неорганических синтезов сломили стену неверия.

Сегодня вопрос о целесообразности поисков несвойственных свойств уже не стоит перед учеными. Твердо установлено, что неорганическая природа многих больших молекул не исключает эластичности и других, типично полимерных свойств.

Возьмем, к примеру, самый распространенный гибкий неорганический полимер — стекловолокно. Какие новые возможности открыло оно перед техникой! Стекловолокно не горит, не гниет, не впитывает влагу, не боится действия большинства кислот и щелочей. Из него не трудно получить ткани, которые не только сами нашли применение во многих отраслях промышленности, но и стали родоначальниками важного современного материала — стеклопластиков.

Напомним, что стеклопластики — это материалы, соединяющие в себе лучшие свойства стеклотканей и полимерных смол. Получают их, пропитывая стеклянную ткань смолой — как бы наращивая на ней слои эластичного, химически стойкого полимера.

Этот материал находит сегодня широчайшее применение в химическом машиностроении и радиотехнике, автомобиле- и судостроении, авиации и легкой промышленности.

Корпус легкового автомобиля, сделанный из стеклопластика, по прочности не уступает металлическому, но намного легче его и лучше сопротивляется ударным нагрузкам.

Лодки и небольшие суда из стеклопластиков появились уже давно, а в прошлом году по Москве-реке курсировал 65-местный пассажирский катер, корпус которого полностью сделан из этого перспективного материала.

Другой тип неорганических полимерных волокон — кварцевые нити — применяется в исследовательской аппаратуре.

А недавно получены еще два вида неорганических волокон — из элементарного полимерного бора и базальта. Вероятно, и они найдут немало важных применений.

Если удастся сделать ткани из неуязвимого для нейтронов бора-10, намного упростится проблема защиты обслуживающего персонала ядерных реакторов от радиации. К тому же волокна из элементарного бора обладают исключительной прочностью, даже большей, чем сталь.

Базальтоткани и базальтопластики незаменимы там, где бессильны стеклоткани и стеклопластики. Разрывная прочность стеклянных и базальтовых волокон примерно одинакова, но по ряду других показателей базальтовое волокно значи-

тельно превосходит своего конкурента. Модуль упругости стекловолокна 7100 кг/мм^2 , базальтового — 9400 кг/мм^2 ; температура размягчения соответственно $740\text{—}760^\circ$ и $1000\text{—}1100^\circ$. Прочность скрепления базальтовых волокон с наиболее распространенными полимерными смолами, такими, как эпоксино-фенольные, не меньше, чем у стекловолокна.

А вот еще один пример. Разными путями получают в лабораториях сульфид кремния. Этот полимер обладает линейно-цепным строением.



Он не поддается растворению и имеет асбестоподобную волокнистую структуру. Температура его плавления достаточно высока. Упростив технологию получения полимерного сульфида кремния можно будет создать отличный теплоизоляционный материал.

Дальнейшее расширение фронта работ по созданию новых неорганических полимерных волокон поможет разрешить многие насущные технические проблемы, в частности, проблему создания огнестойкой и кислотоупорной, фактически вечной спецодежды для рабочих химических производств и «горячих» цехов.

ЗАГАДКИ ПФХ

А возможен ли неорганический каучук? Ведь каучукоподобному состоянию присущи черты, совершенно противоположные свойствам неорганики.

Любой каучук состоит из множества взаимно перепутанных гигантских молекул — клубков. Растягивая пластинку из каучука или резины, мы распрямляем эти клубки. Но отпустим один конец пластинки, и она снова вернется к первоначальным размерам. Это значит, что молекулы каучука вновь свернулись, подобно испуганному ежу.

Насколько заманчиво сочетание эластичности каучука с термостойкостью минералов, говорить излишне. Достаточно вспомнить о том, как быстро изнашиваются, буквально сгорают покрышки шасси самолета, как недопустимо быстро «летят» резиновые прокладки — уплотнения высокотемпературных химических аппаратов.

Неорганический каучук — мечта химиков, и мечта, близкая к осуществлению.

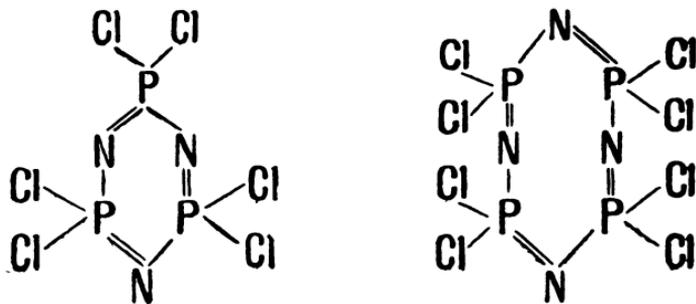
Собственно, неорганический каучук уже существует. Правда, свойства его пока оставляют желать лучшего, но первый, самый трудный шаг уже сделан, и о нем стоит рассказать подробно.

В 1834 году известный немецкий химик Либих впервые выделил вещество, названное фосфонитрилхлоридом (ФНХ). Оно получилось в результате реакции пятихлористого фосфора с аммиаком. Сегодня ученые знают, насколько несовершенным был этот метод во времена Либиха, как мал был выход нужного продукта в результате этой реакции, а также, что получил Либих не чистое вещество, а смесь сходных веществ, обильно сдобренную примесями различных соединений азота.

Когда появились более совершенные методы получения фосфонитрилхлорида, выяснилось, что он обладает замечательной способностью к отчетливой ступенчатой полимеризации.

Общая формула фосфонитрилхлоридов $(\text{PNC}_2)_x$, где x — коэффициент полимеризации. Он может быть равен 3, 4, 5 и так далее. Молекулярный вес высших полифосфонитрилхлоридов достигает десятков и сотен тысяч.

Отличие этого семейства полимеров от всех остальных состоит в том, что может быть выделен каждый его член. У органических высокомолекулярных веществ дело, как известно, обстоит иначе: отделить продукты каждой стадии полимеризации там очень трудно, а зачастую и невозможно. Среди фосфонитрилхлоридов исключение составляют только мономер и димер, вещества, исключительно неустойчивые. Структурные формулы низших гомологов — тримера и тетрамера фосфонитрилхлорида выглядят так:



Налицо циклическое строение молекул и обилие ненасыщенных связей, которыми объясняется большая реакционная способность этих веществ.

Если реакция полимеризации фосфонитрилхлоридов идет несколько часов при температуре от 250 до 350° в присутствии кислорода, молекулярный вес конечного продукта достигает 37 000—78 000 и получается неорганический каучук. Дальней-

шая полимеризация приводит к образованию твердых, практически нерастворимых смолообразных веществ.

Методы разделения отдельных представителей этого класса довольно просты. Так, тример и тетрамер ФНХ растворяются в уксусном ангидриде, а высшие гомологи не растворяются. Их разделяют с помощью других растворителей — хлороформа, четыреххлористого углерода, толуола, эфира и других традиционных органических растворителей.

Интересно, что с увеличением коэффициента полимеризации от 3 до 7 температура плавления фосфонитрилхлоридов уменьшается: от +144 она доходит до -18° . Дальнейшее увеличение молекулярного веса вновь приводит к образованию твердых продуктов вплоть до каучуков и смол. С ростом молекулярного веса уменьшается растворимость соединений. Неорганический каучук не растворяется в большинстве известных растворителей и лишь набухает в бензоле. Как и у низших фосфонитрилхлоридов, у него велико стремление вступить в многочисленные реакции, в том числе и с органическими соединениями. В результате таких реакций образуются «гибридные» элементоорганические полимеры. От неорганики они взяли повышенную устойчивость к нагреванию и действию пламени.

Вот, в общих чертах, все, что известно о химических свойствах полифосфонитрилхлоридов.

Каковы же физические свойства неорганического каучука?

От него ждали невиданной теплостойкости, но эти ожидания оправдались не полностью. Он более термостоек, чем каучуки на углеродной основе или силиконы, но не намного. Уже при 350° начинается деполимеризация ПФНХ, которая идет тем быстрее, чем выше температура.

Прочностные характеристики неорганического каучука близки к соответствующим характеристикам обычных синтетических каучуков.

Итак, полифосфонитрилхлорид пока не стал тем идеальным сплавом органики и неорганики, который искали ученые. Но, несмотря на это, во многих странах он нашел немало важных применений.

Антикоррозионные покрытия на основе ПФНХ имеют ряд преимуществ по сравнению с органическими. Они достаточно устойчивы к действию влаги и многих органических растворителей, обладают прекрасными механическими свойствами, более высокой термо- и огнестойкостью. Наполненные стеклянным или асбестовым волокном полифосфонитрилхлориды стали отличным гибким изоляционным материалом электротехнической и кабельной промышленности. Используют их и сельскохозяйственная химия, поскольку они являются ядами для многих вредителей полей, в частности тли.

Полифосфонитрилхлориды отверждают эпоксидные смолы,

придавая им вместе с тем некоторую эластичность, улучшают свойства целлюлозных лаков и пленок, служат источником получения других химических материалов.

Ученые пытались химическим путем улучшить свойства неорганического каучука, уменьшить его реакционную способность, повысить термостойкость, но особых успехов пока не достигли. Замена хлора фтором, вопреки ожиданиям, не оказала существенного влияния на свойства неорганического каучука, а прививка вместо того же хлора органических углеводородных радикалов в ряде случаев приводила к потере эластичности. Несмотря на это, поиски продолжаются. Проблема создания неорганического каучука, сочетающего в себе лучшие свойства органических и минеральных материалов, продолжает оставаться в сфере внимания многих химиков мира.

НОВОСТИ ДНЯ

Наука о неорганических полимерах еще очень молода. И, как все молодое, она стремительно развивается. Уже в самое последнее время появились сообщения о новых открытиях в области неорганических полимеров. Некоторые из них весьма интересны.

В Институте физики высоких давлений Академии наук СССР получена новая модификация двуокиси кремния со значительно большей, чем у обычного кварца, плотностью. Тяжелый кремнезем получен в условиях огромных давлений.

Эта работа может пролить свет на вопрос о строении земного ядра. Сейчас, как известно, есть несколько гипотез. По мнению одних ученых ядро состоит из железа и никеля, по мнению других — из силикатов, третьи считают, что земное ядро — это «универсальный металл», смесь различных элементов с разрушенными электронными оболочками, потерявшими свои химические свойства.

Трудно сказать, кто прав, но получение тяжелого кварца в условиях сверхвысоких давлений значительно укрепляет позиции сторонников силикатного строения земного ядра.

В последнее время получены новые модификации некоторых элементов, способных образовывать гомоцепные полимеры. К белому, красному, коричневому, фиолетовому и черному фосфору прибавилась еще одна разновидность неопределенно-бурого цвета. Она получила название аморфного фосфора. Аморфный фосфор тоже является неорганическим полимером.

Еще больший интерес представляет новая разновидность элементарного углерода.

До недавнего времени факт существования трех аллотропных модификаций углерода — алмаза, графита и аморфного

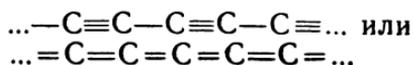
углерода — был аксиомой. Но известный американский физик Г. Меллор, проведя тончайшие электронографические и рентгеноструктурные исследования, установил идентичность аморфного угля и графита. Свои выводы он великолепно аргументировал и убедил многих ученых.

По мнению Меллора существуют только две аллотропные формы углерода: графит с плоскостной структурой и алмаз с пространственной.

Теоретически возможна третья форма — линейный углерод. В природе ее не существует. Попытка получить углерод с линейными цепями была предпринята сотрудниками Института элементоорганических соединений во главе с членом-корреспондентом Академии наук СССР В. В. Коршаком и кандидатом химических наук А. М. Сладковым.

Путем каталитического окисления ацетиленов они получили продукт, содержащий свыше 99% углерода.

Физические исследования этого вещества дали основания предполагать, что в нем содержатся фрагменты линейных цепей типа



Новое вещество получило название карбин. Внешне оно выглядит, как черный мелкокристаллический порошок, а по электропроводности является полупроводником. При температуре 2300° карбин превращается в графит.

Интересно, что под действием света электропроводность карбина многократно увеличивается. Это позволит применять его в фотоэлементах. Нынешние материалы фотоэлементов — селен и цезий обеспечивают их надежную работу лишь при температурах до 100°. Карбин не утрачивает свойства фотопроводимости и при температуре в несколько сотен градусов.

Исследования этого нового интересного вещества продолжают.

Каждый день приносит все новые и новые открытия в области неорганических полимеров. Умножается число известных соединений этого класса, открываются новые пути их применения.

Эта наука стала принципиально новым рубежом неорганической химии. Намечился переход от традиционных реакций в водных растворах к применению экспериментальной методики органической химии — реакциям расплавов и неводных растворов.

Полимерная химия неорганических соединений, взяв на вооружение опыт и методы органики, оперирует практически со всеми элементами периодической системы,

Несомненно, что и органическая химия полимеров получит

мощный толчок в результате развития науки о неорганических высокомолекулярных соединениях.

Первые синтезы эластичных неорганических полимеров открывают заманчивую перспективу превращения всего многообразного неорганического мира в сырьевую базу для производства пластмасс, каучуков, искусственных и синтетических волокон. Эти материалы будут обладать не только традиционными свойствами полимеров, но и высокой теплостойкостью, а в ряде случаев и исключительной химической стойкостью.

Недалека от осуществления идея превращения стекла в эластичный ударопрочный материал без потери прозрачности. Для этого нужно сделать менее жестким костяк молекулы стекла, расположить в ней атомы более разреженно. Неорганической химии недалекого будущего такая задача, несомненно, окажется по плечу.

Не за горами и синтез тех природных минералов, которые пока не удалось воспроизвести в лабораториях ученых.

А в отдалении рисуется картина создания на неуглеродной основе молекул, более сложных, чем даже белковые. Какие свойства заложит в них человеческий разум? Быть может, обретут реальные черты страницы фантастических повестей о кремниевом живом мире?!

Сейчас уже точно установлено, что почти все элементы периодической системы могут образовывать неорганические полимеры.

Будущее принадлежит полимерам, и не только органическим и элементоорганическим, но и неорганическим.

ЛИТЕРАТУРА

Сборник «Итоги науки» (химические науки), выпуск I, книга 2, под общей редакцией чл.-корр. АН СССР В. В. Коршака. М., Изд-во АН СССР, 1959.

«Успехи химии», т. XXVIII, вып. 7, 1959.

Сборник переводов «Неорганические полимеры» под ред. академика В. И. Спицына и канд. хим. наук И. Д. Колли, ИЛ, 1961.

Сборник «Глазами ученого». Статья академика В. И. Спицына. 1964, Изд. АН СССР.

«Экономическая газета», № 45, 3 ноября 1964 г., статья В. В. Станцо «Полимеры ста элементов».

Коршак В. В. Химия высокомолекулярных соединений. М., 1951.

Лосев И. П., Тростянская Е. Б. Химия синтетических полимеров. М., 1960.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Полимеры ста элементов	3
Конец монополии углерода	4
Гомоцепные полимеры	9
Гетероцепные неорганические полимеры	13
Полимеры больших и малых строек	15
Рукотворные самоцветы	20
В поисках несвойственных свойств	24
Загадки ПФНХ	26
Новости дня	29
Литература	32

ВЛАДИМИР ВИТАЛЬЕВИЧ СТАНЦО

Редактор **Ж. М. Мельникова**
Художеств. редактор **Е. Е. Соколов**
Технический редактор **М. Т. Перегудова**
Корректор **Р. В. Савина**
Обложка **А. П. Кузнецова**

Сдано в набор и подписано к печати 8.IV 1965 г. Изд. № 35.
Формат бум. 60×90^{1/8}. Бум. л. 1,0. Печ. л. 2,0. Уч.-изд. л. 1,79.
А 01112. Цена 6 коп. Тираж 40 700 экз. Заказ 1286.

Издательство «Знание». Москва, Центр, Новая пл., д. 3/4.
Типография изд-ва «Знание». Москва, Центр, Новая пл., 3/4.

Всем, кто интересуется новейшими достижениями науки и культуры, рекомендуем подписаться на серии научно-популярных брошюр издательства «Знание»

«НОВОЕ В ЖИЗНИ, НАУКЕ, ТЕХНИКЕ»

12 серий этого цикла —

История	Международная
Философия	Биология и медицина
Экономика	Физика, математика, астрономия
Техника	Молодежная
Сельское хозяйство	Химия
Литература и искусство	Естествознание и религия —

популярно и увлекательно рассказывают о самом новом и самом интересном в важнейших областях знаний. На страницах этих брошюр выступают известные советские ученые — академики А. И. Алиханов, Л. А. Арцимович, Я. Б. Зельдович, М. Д. Миллионщиков, А. Н. Фрумкин и другие; первая в мире женщина-космонавт В. В. Терешкова, легендарный партизан С. А. Ковпак, Герой Советского Союза Э. Т. Кренкель, журналисты, писатели, общественные и политические деятели.

По сериям «История», «Философия», «Экономика», «Техника», «Сельское хозяйство», «Литература и искусство», «Международная», «Биология и медицина», «Физика, математика, астрономия», «Молодежная» выходят 2 брошюры в месяц объемом 2,5 печ. листа.

Подписная цена:

На полугодие	— 90 коп.
На квартал	— 45 коп.

По сериям «Химия», «Естествознание и религия» выходит 1 брошюра в месяц объемом 3 печ. листа.

Подписная цена:

На полугодие	— 54 коп.
На квартал	— 27 коп.

В каталоге «Союзпечати» на 1965 год эти брошюры помещены под индексом 70064—70075.