

УДК 541.64:546.27

**НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ
И ХИМИИ ОКСИДА БОРА (III) И ОКСОБОРАТОВ
ВОДОРОДА**

*Тарасевич Б. П., Сироткина Н. З., Ильин А. С.,
Кузнецов Е. В.*

Обзор

Обобщены данные о низко- и высокомолекулярных формах существования B_2O_3 и оксборатов водорода. На этой основе предпринята попытка классифицировать высокомолекулярные формы как неорганические представители полибороксанов. Показана возможность получения линейных полимеров из мономера $B(OH)_3$ с функциональностью больше двух и сополимеров со связями $B-O-E$, а также возможность осуществления газофазного синтеза полиборэлементоксанов. Обсуждены пути дальнейшего развития макромолекулярной физики и химии соединений этого класса.

В интенсивно развивающейся науке о полимерах в последнее время особое значение приобрели концепции, основанные на структурных подходах [1]. С этой точки зрения единая природа органических, элементоорганических и неорганических полимеров проявляется в том, что они представляют собой вещества, в структуре которых можно теми или иными методами выявить цепи атомов или группы атомов (составных звеньев), связанных направленными, преимущественно ковалентными связями (между собою же цепи могут быть связаны за счет ван-дер-ваальсовых, водородных, ионных, металлических или ковалентных связей) [2]. При этом атомы или группы атомов (составные звенья) связаны друг с другом в количествах, достаточных для того, чтобы комплекс свойств данного вещества не изменялся заметно при уменьшении цепей на одно или несколько составных звеньев [1]. Вместе с тем структуре и свойствам неорганических полимеров присущ ряд специфических черт [3], выделяющих их в самостоятельную группу, для которой в рамках ИЮПАК разрабатывается собственная терминология и номенклатура [4]. Еще в 60-е годы отмечалось, что успехи химии неорганических высокомолекулярных соединений обусловлены развитием общей науки о полимерах [5] и в то же время фактор ее дальнейшего прогресса [6]. Актуальность работ в этой области недавно вновь была подчеркнута в монографии [7]. В то же время неорганические полимеры освещаются как в научно-технической, так и в учебной [8–10] литературе по физикохимии высокомолекулярных соединений в явно недостаточной степени. Это связано с тем, что сведения, представляющие интерес с точки зрения развития макромолекулярной физики и химии неорганических веществ, в большинстве случаев рассеяны по изданиям неполимерного профиля. Одним из немногих исключений является монография [11], в которой неорганические прототипы борсодержащих полимеров, включая гетероцеленные бор-кислородные, рассмотрены с единых научных позиций.

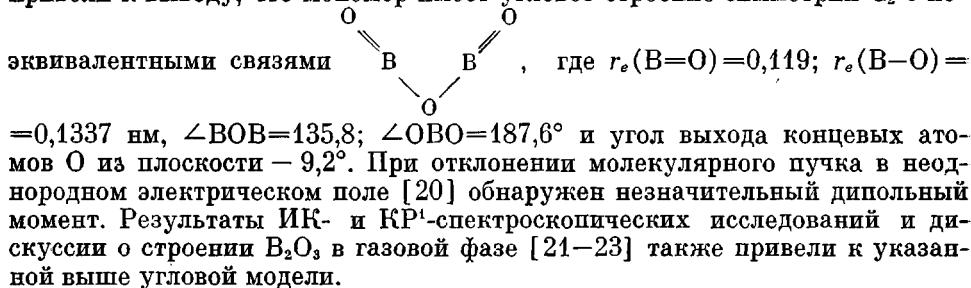
В настоящем обзоре сведения [11] о B_2O_3 , развиты и дополнены (за счет как старых, так и новых работ) и на этой основе предпринята попытка дать общее представление о современном состоянии макромолекулярной физики и химии оксида бора (III) и оксборатов водорода.

Интерес к соединениям бора вызван разносторонними областями практического применения [11–13], что обуславливает все возрастающий

объем их промышленного производства [13, 14], а также своеобразием химии этих соединений [15], по многогранности сравнимой лишь с химией соединений углерода.

Низкомолекулярные формы существования

B₂O₃ в газовой фазе — аналог непредельных органических мономеров. Согласно масс-спектрометрическим исследованиям [16, 17], основным продуктом в паровой фазе над расплавом являются мономерные молекулы B₂O₃. При наличии воды появляются мономерные молекулы гидроксидов, которые более летучи и завышают результаты измерений давления пара над B₂O₃. Исследования методом газовой электронографии [18, 19] привели к выводу, что мономер имеет угловое строение симметрии C₂ с не-



Таким образом, оксид бора(III) в газовой фазе является своего рода аналогом непредельных органических мономеров. При проведении газофазных реакций с участием такого мономера его полимеризация возможна за счет раскрытия кратных связей. Характерное свойство паров борных соединений окрашивать пламя в зеленый цвет связывают [24, 25] с образованием в пламени бор-кислородных радикалов.

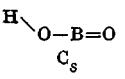
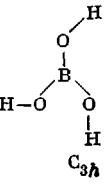
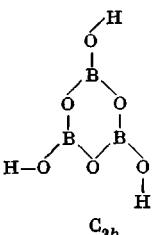
Мономерные формы оксборатов водорода в парогазовой фазе, в твердом состоянии и в водных растворах. По масс-спектрометрическим данным [26, 27] молекула HBO₂ является основным компонентом пара над системой B₂O₃ — H₂O при 1050–1450 К. Электронографическое изучение молекулы HBO₂ не проводилось. Ей приписывают [28–30] угловую модель симметрии C₄ (таблица), принятую на основе представлений о направленности связей B—O и результатов электронографического исследования метаборатов щелочных металлов в газовой фазе [31]. Данные ИК-спектроскопии подтверждают такую модель [28, 32].

Содержание молекул B(OH)₃ в паре над системой B₂O₃ — H₂O составляет ~1% от количества молекул HBO₂ (масс-спектры [26]). Данные по спектрам и строению непосредственно в парогазовой фазе отсутствуют. Принимается [29], что строение молекулы B(OH)₃ в газовой фазе аналогично строению кристаллического ортобората, т. е. она имеет симметрию C_{3h} [33, 34] (таблица). Колебательные частоты также определяли по ИК-спектрам кристаллического ортобората и его раствора [35]. При изучении системы B₂O₃ — H₂O методом матричной изоляции [23] полосы при 3566, 1413 и 1027 см⁻¹ относили к молекулам B(OH)₃ и ряд полос — к мономерным и олигомерным молекулам (HBO₂)_n и (B₂O₃)_n.

Существование в парогазовой фазе B₂O₃ — H₂O молекул тримера (HBO₂)₃ доказано пока лишь масс-спектрометрическими исследованиями [26]. При 1450 К его концентрация примерно равна [B(OH)₃], т. е. 1% от HBO₂, однако с ростом давления и с понижением температуры концентрация тримера должна, по мнению авторов [26], увеличиваться. При ИК-спектроскопических исследованиях не удалось обнаружить полос, относящихся к тримеру [28], хотя интенсивность полос мономера HBO₂ достигала 90–100%. При оценке колебательных частот тримера [28] для его молекулы была принята плоская циклическая модель симметрии C_{3h} (таблица), основанная на электронографических и спектроскопических исследованиях структур с бороксильными циклами.

¹ КР — комбинационное рассеяние.

Мономерные оксбораты водорода в парогазовой фазе $B_2O_3-H_2O$

Молекула	Строение, точечная группа	Литература
HBO_2	 $r(B-O)=0,136$, $r(B=O)=0,120$, $r(O-H)=0,096$ нм $\angle BOH=105^\circ$, $\angle BOB=180^\circ$	[29]
H_3BO_3	 $r(B-O)=0,136$, $r(O-H)=0,096$ нм $\angle OBO=120^\circ$, $\angle BOH=105\pm 10^\circ$	[29]
$(HBO_2)_3$	 $r(B-O)=0,136$, $r(O-H)=0,100$ нм $\angle BOB=120^\circ$, $\angle BOH=120^\circ$	[28]

Таким образом, следует ожидать, что в парогазовой фазе $B_2O_3-H_2O$ наряду с молекулами, представленными в таблице, могут присутствовать мономерные молекулы B_2O_3 , а также n -меры $(HBO_2)_n$ и $(B_2O_3)_n$. Не исключено образование при высоких температурах промежуточных не-

устойчивых циклов типа $HO-B-\begin{array}{c} O \\ | \\ O \end{array}$. При проведении газофазных реакций

с участием этих мономеров образование полимерных структур возможно за счет поликонденсации либо полимеризации с раскрытием циклов и кратных связей.

Из приведенных в таблице оксборатов водорода у мономерного метабората (равно как и у мономерного B_2O_3) нет аналогов ни в твердом состоянии, ни в растворе, т. е. существование мономеров с кратными связями возможно лишь в газовой фазе. Тример $(HBO_2)_3$ [36] и мономерный ортоборат $B(OH)_3$ [33] существуют в твердом состоянии, связанные в слои водородными связями. Последние препятствуют их улетучиванию при нагревании, способствуя поликонденсации через ряд полиборатов водорода $xB_2O_3 \cdot yH_2O$ до стеклообразного B_2O_3 , который можно рассматривать как полимер лестничного строения [10]. Сублимация боркислородных мономеров значительно возрастает под воздействием потока водяного пара [37].

В водных растворах единственной молекулярной формой существования бор-кислородных мономеров является ортоборат $B(OH)_3$ [38], который частично диссоциирует с образованием аниона $[B(OH)_4]^-$.

Высокомолекулярные формы существования

Оксид бора(III) в твердом состоянии и в расплаве как неорганический представитель полибороксанов. Предположение о полимерном строении ангидрида борной кислоты впервые было высказано, по-видимому, Захариасеном в 1932 г. [39].

Полимерное строение кристаллического B_2O_3 однозначно установлено рентгеноструктурными исследованиями. Гигроскопичность и трудность кристаллизации из расплава при атмосферном давлении приводит обычно

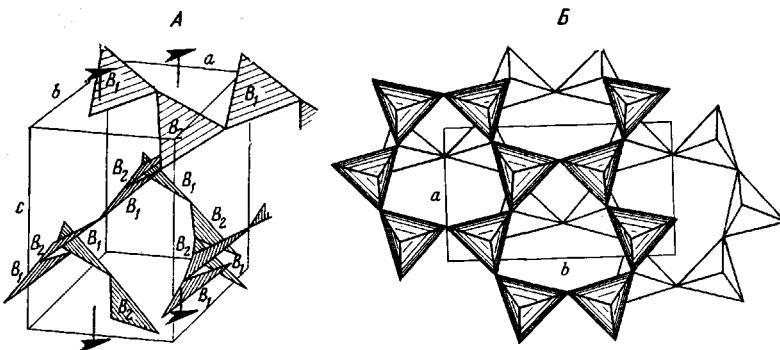


Рис. 1. Строение монокристаллов B_2O_3 : А – фрагмент структуры B_2O_3 (I) по данным [42]; Б – проекция структуры B_2O_3 (II) на плоскость XV [43]

1200 800 400 ν, cm^{-1}



Рис. 2

Рис. 2. Спектры КР $(B_2O_3)_c$ (1) и $(B_2O_3)_k$ (2) по данным [44]

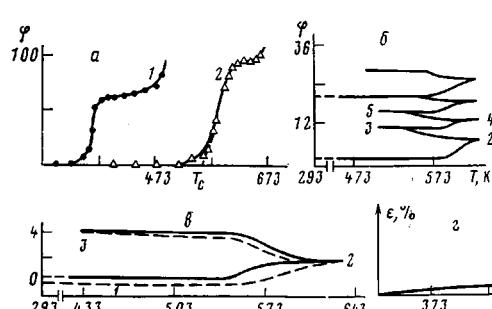


Рис. 3

Рис. 3. Результаты изучения $(B_2O_3)_c$ методом ТМА. а: 1 – ПММА при $p=0,025$ МПа; 2 – $(B_2O_3)_c$ при $p=0,01$ МПа [46]; б, в – $(B_2O_3)_c$ при $P=0,006$ МПа (б – способ повторного опыта, в – снятие нагрузки при $dT/dt \neq 0$, пояснения в тексте); г – $(B_2O_3)_c$ кризая получена по пенетрационной методике [49]

к получению поликристаллических образцов, расшифровка структуры которых, по данным порошковых [40, 41], не дает однозначных результатов. Наиболее надежны исследования монокристаллов двух модификаций – B_2O_3 (I) [42] и B_2O_3 (II) [43].

B_2O_3 (I) получен при 973 К и 1500 МПа [42]. Общий структурный мотив – это каркас, составленный бесконечными скрученными цепочками из треугольников BO_3 . Третья вершина каждого из них, не обобществленная внутри цепочки, поделена с треугольником BO_3 соседней цепочки (рис. 1, А). B_2O_3 (II) синтезирован при 1473 К и 6500 МПа [43]. Общий структурный мотив представлен каркасом из тетраэдров BO_4 (рис. 1, Б).

Полимерное строение стеклообразного $(B_2O_3)_c$, с которым обычно имеют дело на практике, было установлено совокупностью методов. Спектры КР [44] (рис. 2) демонстрируют различие структур кристаллического $(B_2O_3)_k$ и стеклообразного $(B_2O_3)_c$.

Большой вклад в установление полимерной природы $(B_2O_3)_c$ внесли работы Таракова с сотр. Согласно теории Таракова [45], теплоемкость линейных полимеров при $T \leq 200$ К должна подчиняться не закону Дебая $C_p = f(T^3)$, а линейному закону $C_p = f(T)$. Тараков показал [45], что $(B_2O_3)_c$ имеет линейную зависимость $C_p = f(T)$. Это не оставляло сомнений в том, что $(B_2O_3)_c$ является линейным полимером.

Ярким проявлением высокомолекулярного строения $(B_2O_3)_c$ явилось обнаружение у него высокоэластических свойств с помощью метода термомеханического анализа (ТМА) (работы Бартенева с сотр.). При испытании образцов на кручение под статической нагрузкой в ходе нагревания

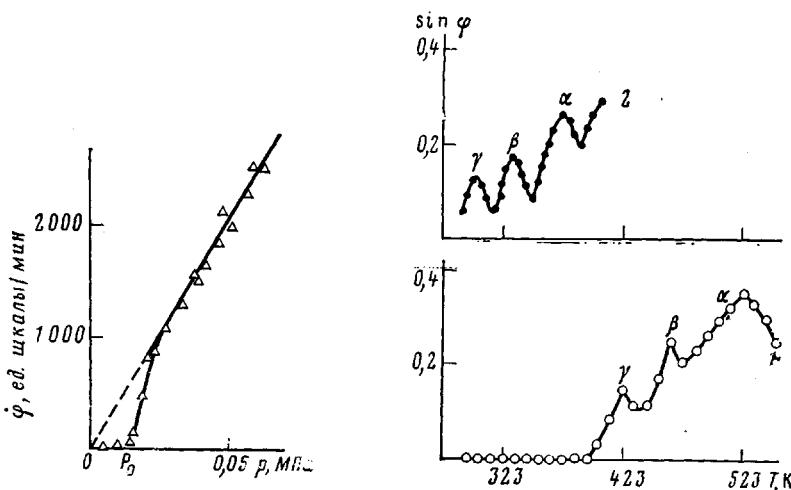


Рис. 4. Реологическая кривая $(\text{B}_2\text{O}_3)_c$ при 595 К [46]

Рис. 5. Температурная зависимость синуса угла сдвига фаз для $(\text{B}_2\text{O}_3)_c$ (1) и ПММА (2) [57]

с постоянной скоростью были получены термомеханические кривые (ТМК) [46], аналогичные кривым для линейных полимеров (рис. 3, а). Модуль сдвига в области высокой эластичности (3 МПа), как и для многих органических высокомолекулярных соединений, на три порядка меньше модуля в стеклообразном состоянии ($6 \cdot 10^3$ МПа). Для сравнения на рис. 3, б, в приведены независимые данные [47, 48], также полученные методом кручения стержней, а на рис. 3, г данные авторов настоящего обзора, полученные с использованием пенетрационной методики ТМА [49]. Результаты, представленные на рис. 3, б [47], по существу являются проверкой природы горизонтального плато способом повторного опыта [49], т. е. по крайней мере до температуры прогревания площадка соответствует высокоэластическому состоянию, а не связана с образованием кристаллических либо жестких сетчатых структур [49]. Однако плато на ТМК практически не релаксирует при снятии нагрузки [48], что указывает на жесткость цепей B_2O_3 .

Бартенев отмечал, что для уменьшения величины остаточной деформации образец нагревался до более высоких температур; кроме того, использовалась вибрация. Авторами [48] тоже установлено, что способность образца к релаксации увеличивается при изменении температуры в области $T_c - T_s$, где T_s — температура задержки деформации ($T_s > T_c$). На рис. 3, в [48] штриховой линией показана термомеханическая кривая $(\text{B}_2\text{O}_3)_c$ с площадкой, полученная при $\tau_{\max} = 0,006$ МПа (1—2 — нагревание, 2—3 — охлаждение). Затем нагрузка была снята и вновь проведено нагревание (сплошная кривая 2—3) и охлаждение (2—1). Таким образом, без нагрузки при нагревании и охлаждении наблюдается практически полное восстановление деформации. Данные рис. 3, г качественно коррелируют с результатами, полученными методом кручения стержней. При этом наблюдается выход на площадку в случае использования способа повторного опыта, однако при снятии нагрузки деформация не восстанавливается. Импульсное нагружение дает лишь еле заметныйrudimentарный пилообразного характера ТМК, например, для резин.

У $(\text{B}_2\text{O}_3)_c$ выше T_c появляется предел текучести [46]. Прямолинейный участок реологической кривой (рис. 4) при больших напряжениях подчиняется закону Ньютона. При средних напряжениях, сравнимых с пределом текучести P_0 (0,015 МПа при 599 К), прямая пропорциональность между скоростью деформации и напряжением не наблюдается. При напряжениях меньших P_0 у $(\text{B}_2\text{O}_3)_c$ возникают только обратимые высокоэластические деформации. Об этом свидетельствуют и прямые опыты по нагрузке и разгрузке образца [46], а также данные о самопроизвольном кручении

и разгибании образцов при нагревании (после деформации выше T_c и охлаждения).

На основе данных ТМА с привлечением уравнений статистической теории высокоэластичности были рассчитаны [50] средние ММ цепей сетки (т. е. кинетических механических сегментов), которые для $(B_2O_3)_c$ оценены величиной ~ 5000 [51].

Известно, что ориентация органических высокомолекулярных соединений ведет к изменению деформационных свойств с переходом к специальному для полимеров ориентированному состоянию.

Если для $(B_2O_3)_c$, выпиленного из массивного блока, ТМК с горизонтальным плато получены лишь при напряжениях 0,01 МПа, то для вытянутых из расплава образцов — уже при 0,1 МПа [52]. Для вытянутых образцов высокоэластический модуль на порядок (от 3 до 40 МПа), а предел текучести на два порядка (от 0,015 до 5 МПа) превышает те же характеристики образцов, выпиленных из массивного блока.

Обращает на себя внимание аналогия воздействия на ТМК ориентации $(B_2O_3)_c$ [52] и термообработки в интервале T_c-T_t [53]. При выдержке в области высокоэластичности вместе с ростом высокоэластического модуля от 2 до 40 МПа заметно увеличивается и предел текучести — от 0,015 до 0,1 МПа, что связывают [53, 54] с упорядочением и структурированием в высокоэластическом состоянии, поскольку ликвация либо кристаллизация B_2O_3 в этих условиях исключены [42, 43, 55]. С данными [53, 54] коррелирует обнаруженная недавно [56] методом рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами характерная «вспышка» структурных флуктуаций плотности $(B_2O_3)_c$ при быстром нагревании до 558 К, обусловленная возникновением некоей субмикрооднородной структуры (но не фазового разделения), которая при изотермической выдержке (558 К) «рассасывается», затем наступает обычное для тепловых флуктуаций плотности состояние.

На температурной зависимости сдвига фаз между деформацией и напряжением для $(B_2O_3)_c$ появляется ряд максимумов [57, 58]. По аналогии с органическими полимерами (рис. 5) эти максимумы связывают [54, 57, 58] с проявлением подвижности элементов полимерной структуры, в том числе надмолекулярных образований [57]. Наряду с различной величиной кинетических единиц набор максимумов может быть обусловлен разным типом связей В—О [59].

По степени гибкости макромолекул B_2O_3 следует отнести к жесткоцепным полимерам. Это подтверждается и его аналогией в механическом поведении с полиарилатами [54]. По-другому в отличие от гибкоцепных полимеров решается вопрос об обратимости высокоэластической деформации. Раскручиванию образца после снятия нагрузки препятствуют либо процессы структурирования в интервале высокоэластичности, либо малая подвижность кинетических сегментов в переходной области.

Полимерные черты строения B_2O_3 и других неорганических полимеров иллюстрируются расчетами коэффициента упаковки структуры [60, 61] с использованием методики [62]. С расчетными данными [61] коррелируют экспериментальные данные по сжимаемости и скорости ультразвука [63, 64]. Объем $(B_2O_3)_c$, уплотненного ниже T_c , постепенно восстанавливается при нагревании [64]. Между поведением B_2O_3 под давлением (включая микрондентирование) и известной в физике полимеров вынужденно-эластической деформацией прослеживается четкая аналогия. Для ПММА, ПС и других цепных полимеров характерна линейная зависимость микротвердости от T_c , причем $H/T_c \approx 3$ МПа/град, тогда как для B_2O_3 $H/T_c \approx 3,8$ МПа/град [65].

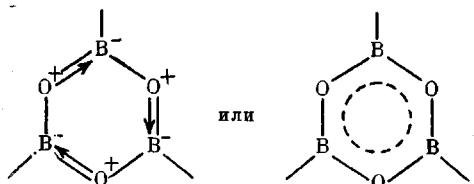
Осевое сжатие размягченного $(B_2O_3)_c$ при 300–500 МПа с последующим охлаждением под давлением приводит [66] к получению образцов, легко расслаивающихся на тонкие пластиинки, прочные в радиальном направлении, т. е. боркислородные цепи ориентируются по плоскостям, перпендикулярным усилию сжатия, проходные цепи между плоскостями практически отсутствуют, а действуют слабые межмолекулярные силы. Прочность и двойное лучепреломление волокон из B_2O_3 [66] возрастают

с увеличением степени вытяжки (у ПММА – в 2,6, у B_2O_3 – в 1,4 раза), что свойственно полимерам. Положительное двойное лучепреломление, соответствующее осевому растяжению, исчезает при прогревании образцов [67, 68], что обусловлено разупорядочением ориентированной структуры. Ранее [69] двойное лучепреломление волокон из B_2O_3 было оценено величиной, одинаковой с волокнами из метафосфата натрия.

Рентгенографически [69] зафиксирована кристаллизация B_2O_3 при вытяжке из расплава. Наблюдалось также [70] совершенно четкое отличие рентгенографии массивных образцов B_2O_3 (с 0,75 вес. % Pt) и волокон, вытянутых из того же блока.

При интерпретации дифракционных и спектроскопических исследований (B_2O_3)_c исходят, как правило, из его полимерной модели (например, [71, 72]), причем, по данным ИК- и КР-спектроскопии [73], (B_2O_3)_c в качестве элементарных звеньев содержит борокольные циклы.

Волокна из B_2O_3 обладают высокой диамагнитной анизотропией, т. е. на порядок выше, чем у волокон из метафосфата натрия [74] и лишь в 2 раза ниже удельной анизотропии кристалла бензола [75]. После термообработки при 607 К в течение 8 ч эффект диамагнитной анизотропии в волокне исчезает [75], очевидно, из-за разупорядочения ориентированной структуры. Результаты ЯМР [76, 77] приводят к выводу, что в борокольных циклах наряду с ковалентными σ-связями sp^2 -гибридизации существуют донорно-акцепторные π-связи O→B, лежащие над плоскостью σ-связей, т. е.



Для объяснения высокой диамагнитной анизотропии волокон B_2O_3 [75] необходимо принять, во-первых, плоскую конфигурацию циклов, и, во-вторых, – соединение их в цепочку.

Тарасов [78] рассматривает стеклообразный B_2O_3 как продукт поликонденсации цепных молекул β-формы [79] метaborата водорода (рис. 6) в цепочно-слоистую конфигурацию путем отщепления одной молекулы воды от каждого двух BO(OH)-групп элементарного звена цепи β-HBO₂ (на рис. 6 звено выделено штриховой линией). Эта поликонденсация сопровождается перестройкой четырехкоординированных атомов бора (их в β-HBO₂ одна треть) в трехкоординированные. Одновременно отщепляется еще $\frac{1}{2}$ молекулы H₂O на 1 звено макромолекулы β-HBO₂ за счет боковой поликонденсации цепей. Результат описанной поликонденсации представлен на рис. 7. Рисунок отражает структуру ориентированного (B_2O_3)_c с цепями из борокольных циклов, идущими по вертикальному направлению (прямоугольники выделены единицы повторяемости состава 3· B_2O_3). Согласно последним нейтронографическим данным [80], 60±20% атомов бора располагается в циклах, а остальные циклы разомкнуты.

В области T_c , по-видимому, не происходит резких изменений структуры, а появляются новые конфигурационные степени свободы [81]. Метод рентгеновской дифракции [82] не находит изменений координационных чисел, он лишь указывает на небольшой рост межатомных расстояний и увеличение разброса валентных углов, однако метод рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами [56] фиксирует изменения в «среднем» надмолекулярном порядке. Изменения в спектрах КР [83, 84] связывают с появлением несогласованности, беспорядочности колебаний [83] и, возможно, с постепенным размыканием борокольных циклов [84]. Последнее согласуется с нейтронографическими данными [80]. Применение ЯМР [85] позволило заключить, что в области T_c все атомные единицы начи-

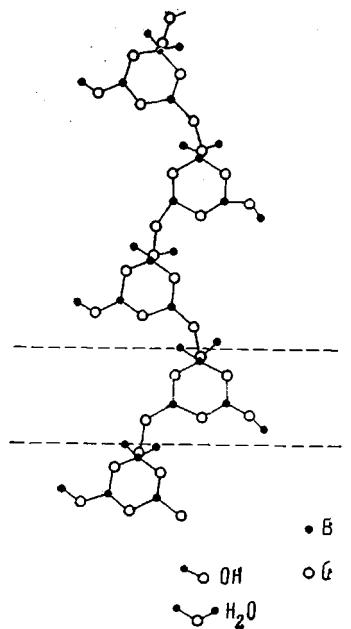


Рис. 6. Макромолекула β - HVO_2
(HVO_2 -II) [79]

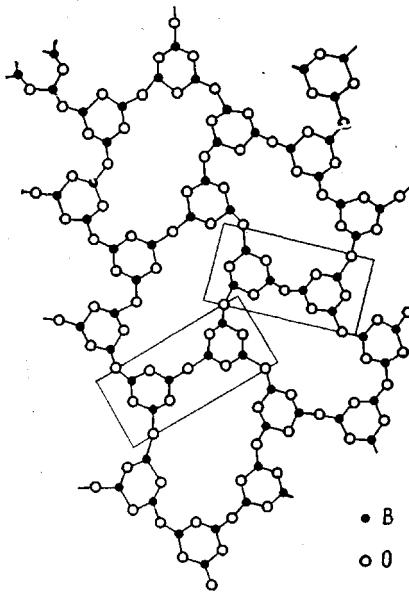


Рис. 7. Цепочно-слоистая структура
ориентированного $(\text{B}_2\text{O}_3)_c$ [78]

нают принимать участие во «внезапном и беспорядочном движении». Согласно работе [86], выше 723 К сеточная структура становится беспорядочной, и по мере роста температуры появляются группы $-\text{B}=\text{O}$. При переходе от стекла к расплаву для органических полимеров, селена и B_2O_3 соотношение между приращениями теплоемкости, коэффициента расширения, сжимаемости, T_c и объемом при T_c больше единицы [87]. Температурная зависимость вязкости и времени релаксации B_2O_3 в области стеклования хорошо описывается уравнением Вильямса – Ланделла – Ферри [88].

Измерения вязкости при 1073–1273 К [89–91] показывают, что энергия активации вязкого течения у B_2O_3 низка (167,5 кДж/моль) по сравнению с SiO_2 (753,7 кДж/моль), тогда как прочность связи B–O (499 кДж/моль [3]) выше, чем Si–O (от 373 до 443 кДж/моль [3]). Эти факты можно объяснить, если учесть, что у B_2O_3 как линейного полимера энергия активации вязкого течения определяется силами межмолекулярного взаимодействия, а не ковалентными связями в цепи (ленте, слое). Происходит скольжение структурных образований, лишь частично лимитируемое переключением химических связей [92], в отличие от трехмерных сеток типа SiO_2 . Подобные представления также объясняют и низкую T_c B_2O_3 (553 К) в сравнении с SiO_2 (1323 К). Термодеструкция же связей B–O–B и разрывление структуры B_2O_3 происходит при $T \geq 1873$ К [93]. Различие в кинетических единицах течения (у B_2O_3 она больше почти на порядок [94]) обусловлено разницей в строении стеклообразных SiO_2 и B_2O_3 .

У расплава B_2O_3 обнаружен рост поверхностного натяжения с температурой [95], что связывают с его полимерным строением. Эти данные подтверждаются возрастанием скорости ультразвука и убыванием сжимаемости расплава B_2O_3 с ростом температуры, повышением плотности, вязкости и поверхностного натяжения [96]. Изменение плотности B_2O_3 во время термообработки авторы [97] связывают с изменением количества бороксольных циклов в его структуре. На полимерную природу расплава B_2O_3 указывает и его способность к волокно-, пленко- и пенообразованию.

Таким образом, оксиду бора (III) в твердом состоянии и в расплаве присуща высокомолекулярная форма (способ) существования. В этой свя-

зи, опираясь на предложенную Коршаком с сотр. классификацию полимеров со связями В—О [11, с. 12], оксид бора (III) с точки зрения макромолекулярной физики и химии можно рассматривать как неорганический представитель полибороксанов — гетероциклоценных бор-кислородных полимеров. Их образование из трехфункционального мономера $\text{B}(\text{OH})_3$ можно объяснить, следуя понятиям о функциональности мономеров при поликонденсации [98] $\text{B}(\text{OH})_3$, относится к «аномальным» мономерам, его «возможная» функциональность $\Phi_b=3$, тогда как «практическая» $\Phi_{\text{пр}}=2$. Это обусловлено наличием благоприятного расположения функциональных групп (*ортого-эффект* [98]), что облегчает образование гетероциклов и приводит в итоге к получению линейных циклоценных, а не трехмерных полимеров. Относительная функциональность (характеризующая реакционную способность исходных мономеров и образующихся олигомеров) $\Phi_0=\Phi_b/\Phi_{\text{пр}}>1$, чем можно объяснить возможность спшивания полибороксанов, а также повышенную реакционную способность при образовании статистических и блок-сополимеров со связями $\text{B}-\text{O}-\text{Э}$ (где $\text{Э}=\text{Si}, \text{Al}, \text{P}$ и т. д.).

Полимерные формы оксеборатов водорода в твердом состоянии и концентрированных водных растворах. Среди кристаллических оксеборатов водорода известны [55] ортоборат (в растворе борная кислота) и три модификации метаборатов — α , β и γ (соответственно $\text{HBO}_2\text{-I}$, $\text{HBO}_2\text{-II}$ и $\text{HBO}_2\text{-III}$). Ортоборат [33] и циклический тример $\alpha\text{-HBO}_2(\text{HBO}_2\text{-III})$ [36] не являются полимерными веществами. $\beta\text{-HBO}_2(\text{HBO}_2\text{-II})$ — продукт поликонденсации колец α -формы — состоит из бесконечных зигзагообразных цепочек (фрагмент цепи [79] на рис. 6) с элементарным звеном $\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})(\text{OH}_2)$. Цепи уложены в слои с интервалами 0,3075 нм. Между цепями в пределах одного слоя и цепями соседних слоев действуют водородные связи [79]. $\beta\text{-HBO}_2$, также по существу является неорганическим полибороксаном (гетероциклоценной бор-кислородный полимер).

γ -Форма ($\text{HBO}_2\text{-I}$) отличается от α - и β -форм большей плотностью и построена из тетраэдров BO_4 , связанных сильными водородными связями в трехмерный каркас [99].

В системе $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при нагревании [100] вначале триклинная структура H_3BO_3 (мономер) превращается в метастабильную ромбическую $\text{HBO}_2\text{-III}$ (тримерная α -форма). При дальнейшем нагревании $\text{HBO}_2\text{-III}$ медленно переходит в моноклинную структуру $\text{HBO}_2\text{-II}$ (цепная β -форма) и только при продолжительной обработке в автоклаве последняя превращается в кубическую структуру $\text{HBO}_2\text{-I}$ (трехмерная γ -форма). Образование $\gamma\text{-HBO}_2$ — необходимая предпосылка для кристаллизации B_2O_3 из расплава. Обычно при охлаждении появляются аморфные продукты, теряющие дальний кристаллический, но сохраняющие дальний полимерный порядок.

Стеклообразные полибораты водорода $x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ являются, по-видимому, разнозвездными полимерами различной степени разветвленности, полидисперсности и надмолекулярной организации, в которых OH-группы, не удаленные при поликонденсации, играют роль концевых групп макромолекул [101]. При механодеструкции (растирание) эти полимеры деполимеризуются до исходного $\text{B}(\text{OH})_3$; то же происходит при гидролитической деполимеризации.

Формой (способом) существования полиборатов в водных растворах являются реакционноспособные анионные форолигомеры различной функциональности с $n \geq 3$. В настоящее время установлено наличие в водных растворах три-, тетра- и пентаборатных анионов [38, 102] из числа изображенных на рис. 8.

Показано [38, 102], что при $\text{pH} < 5$ существуют главным образом молекулы $\text{B}(\text{OH})_3$, а при $\text{pH} > 12,5$ анионы $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$. При $5 \leq \text{pH} \leq 12,5$ и $c < 0,025$ моль/л появляется смесь $\text{B}(\text{OH})_3$ и $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$, а при $c > 0,025$ моль/л уже отмечаются признаки олигомеризации с образованием олигоанионов (рис. 8), а затем и все более сложных полианионов, особенно при нагревании. Вследствие этого появляются клеящие свойства у концентрированных водных растворов в системах $\text{Me}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

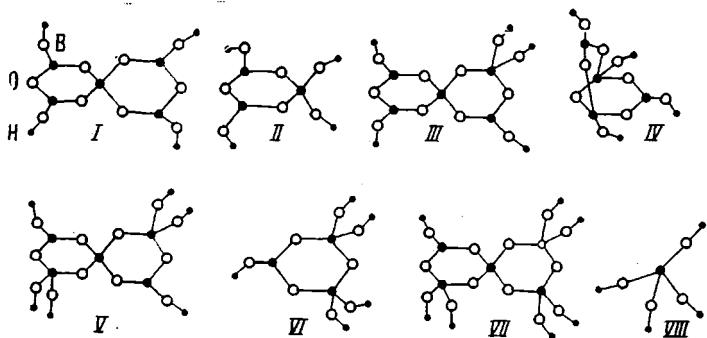
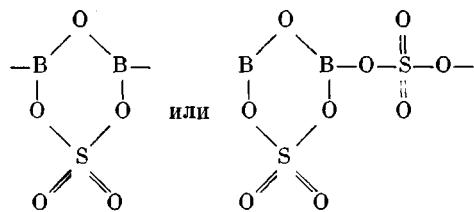


Рис. 8. Бор-кислородные моно- и олигоаанионы в водных растворах [38, 102]: I – $[B_5O_6(OH)_4]^{1-}$; II – $[B_3O_3(OH)_4]^{1-}$; III – $[B_5O_6(OH)_5]^{2-}$; IV – $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$; V – $[B_5O_6(OH)_6]^{3-}$; VI – $[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$; VII – $[B_5O_6(OH)_7]^{4-}$; VIII – $[B(OH)_4]^{1-}$.

(Ме – металл) [103]. Последние относятся уже к оксборатам металлов и выходят за рамки настоящего обзора.

Подводя итоги, можно отметить, что к настоящему времени уже сформировались основы макромолекулярной физики и химии оксида бора (III) и оксборатов водорода. Виды и перспективы исследования в этой области. Так обоснован и реализован газофазный синтез полиборэлементоксанов [104]. Почти не используются методы химии высокомолекулярных соединений (например, радикальное инициирование и т. п.), хотя работы в этом направлении начаты [105]. Для уточнения строения B_2O_3 и полиборатов водорода мало используются приемы физикохимии макромолекул – изучение механодеструкции (последнее оказалось весьма информативным для сополимеров со связями $B-O-E$ [106]), набухания, исследование растворов. Не найден растворитель, позволяющий избежать деполимеризации полибороксанов при растворении. Ясно, что должен быть неводный растворитель. Установлено, например, что некоторые природные бораты набухают в органических растворителях, в частности в ароматических, причем максимальное набухание наблюдалось в нитробензоле [107]. При использовании «водоотнимающих» неорганических растворителей типа H_2SO_4 относительная вязкость 42,7%-ного раствора $B(OH)_3$ возрастает в 440 раз по сравнению с чистым растворителем [108]. В последнем случае, вероятно, имеют место полимераналогичные превращения с образованием полимеров со звеньями типа [109]



Значение подбора такого растворителя трудно переоценить и в теоретическом и в прикладном плане. Велика, например, вероятность получения B_2O_3 в жидкокристаллическом состоянии, а следовательно, и высоко-модульных волокон, которые обработкой NH_3 могут быть переведены в волокна нитрида бора [110]. Появляются новые возможности по изучению пластификации, определению молекулярной массы и решению других актуальных задач теоретического и прикладного характера.

ЛИТЕРАТУРА

- Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 5, с. 1167.
- Коршак В. В., Черкинский Ю. С. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1339.
- Френкель С. Я. В кн.: Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1974, т. 2, с. 363.

4. Pure and Appl. Chem., 1981, v. 53, № 11, p. 2233.
5. Толстогузов В. Б. Неорганические полимеры. М.: Наука, 1967, с. 8.
6. Коршак В. В. Прогресс полимерной химии. М.: Наука, 1965, с. 321.
7. Ray N. H. Inorganic polymers. L.—N. Y.: Acad. Press, 1978, p. 155.
8. Стрепихеев А. А., Деревицкая В. А. Основы химии высокомолекулярных соединений. 3-е изд. перераб. и доп. М.: Химия, 1978, с. 15, 19, 40, 402.
9. Газер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. перераб. М.: Химия, 1978, с. 26.
10. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. 3-е изд. перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1981, с. 351.
11. Коршак В. В., Замятина В. А., Бекасова Н. И. Бороганические полимеры. М.: Наука, 1975, с. 6, 12, 172.
12. Смирнова Г. М., Гаврова Е. Л., Ткачев К. В., Плышевский Ю. С. В кн.: Бораты народному хозяйству. Рига: Латв. ун-т, 1982, с. 5.
13. Ткачев К. В., Плышевский Ю. С. Технология неорганических соединений бора. Л.: Химия, 1983, с. 25.
14. Maynard D. C. Vitreous Enameller, 1981, v. 32, № 1, p. 13.
15. Николаев А. В., Волков В. В. В кн.: Бораты и боратные системы. Рига: Зинатне, 1978, с. 7.
16. Никитин О. Т., Акишин П. А. Докл. АН СССР, 1962, т. 145, № 6, с. 1294.
17. Багаратьян Н. В., Никитин О. Т. Вестн. Моск. ун-та. Химия, 1979, т. 20, № 6, с. 539.
18. Ежов Ю. С., Толмачев С. М., Рамбиди Н. Г. Журн. структ. химии, 1970, т. 11, № 3, с. 527.
19. Гершиков А. Г. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1979. 16 с.
20. Kaiser E. W., Muerter J. S., Klempner W. J. J. Chem. Phys., 1968, v. 48, № 7, p. 33.
21. Никитин В. С., Мальцев А. А. Вестн. Моск. ун-та. Химия, 1970, № 1, с. 22.
22. Серебренников Л. В., Мальцев А. А. Вестн. Моск. ун-та. Химия, 1975, т. 16, № 2, с. 250.
23. Секачев Ю. Н. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1980. 19 с.
24. Мальцев А. А., Матвеев В. К., Татевский В. М. Докл. АН СССР, 1961, т. 137, № 1, с. 123.
25. Матвеев В. К., Мальцев А. А., Татевский В. М. Вестн. Моск. ун-та. Химия, 1961, № 1, с. 51.
26. Meschi D. J., Chupka W. A., Berkowitz J. J. Chem. Phys., 1960, v. 33, № 2, p. 530.
27. Randall S. P., Margrave J. L. J. Inorgan. Nucl. Chem., 1960, v. 16, № 1—2, p. 29.
28. White D., Mann D. E., Walsh P. N., Sommer A. J. Chem. Phys., 1960, v. 32, № 2, p. 488.
29. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. Глушко В. П. М.: Изд. АН СССР, 1962, т. 1. 1162 с.
30. JANAF. Thermochemical Tables. Second ed./Ed. by Stull D. R., Prophet H. Washington: Nat. Bur. Standards, 1971.
31. Акишин П. А., Спиридовон В. П. Журн. структ. химии, 1962, т. 3, № 3, с. 267.
32. Никитин В. С. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1967. 13 с.
33. Zachariasen W. H. Acta Crystallogr., 1954, v. 7, № 3, p. 305.
34. Cowley J. M. Nature, 1953, v. 171, № 4349, p. 440.
35. Broadhead P., Newman G. A. J. Molec. Struct., 1971, v. 10, № 2, p. 157.
36. Peters C. R., Milberg M. E. Acta Crystallogr., 1964, v. 17, № 3, p. 229.
37. Von Stackelberg M., Dressel J., Qautram F. Z. Elektrochem., 1937, B. 43, № 1, S. 14.
38. Farmer J. B. In: Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry. N. Y.: Acad. Press, 1982, v. 25, p. 187.
39. Zachariasen W. H. J. Amer. Chem. Soc., 1932, v. 54, № 10, p. 3841.
40. Berger S. V. Acta Crystallogr., 1952, v. 5, № 4, p. 389.
41. Strong S. L., Wells A. F., Kaplow R. Acta Crystallogr. B, 1971, v. 27, № 8, p. 1662.
42. Gurr G. E., Montgomery P. W., Knutson C. D., Gorres B. T. Acta Crystallogr. B, 1970, v. 26, № 7, p. 906.
43. Prewitt C. T., Shannon R. D. Acta Crystallogr. B, 1968, v. 24, № 6, p. 869.
44. Bronswijk J., Strijks E. J. Non-Crystall. Solids, 1977, v. 24, № 1, p. 145.
45. Тарасов В. В. Проблемы физики стекла. М.: Стройиздат, 1979. 256 с.
46. Бартенев Г. М., Еремеева А. С. Высокомолек. соед., 1960, т. 2, № 12, с. 1845.
47. Юрицын Н. С., Келер Э. К. Физика и химия стекла, 1978, т. 4, № 3, с. 309.
48. Юрицын Н. С., Келер Э. К. Физика и химия стекла, 1978, т. 4, № 3, с. 316.
49. Тейтельбаум Б. Я. Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, 1979. 236 с.
50. Бартенев Г. М., Еремеева А. С. Высокомолек. соед., 1960, т. 2, № 4, с. 508.
51. Еремеева А. С., Бартенев Г. М. В кн.: Стеклообразное состояние. Тр. IV Всесоюз. совещ. М.—Л.: Наука, 1965, с. 416.
52. Бартенев Г. М., Абросимова Г. Д., Корниенко Е. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 8, с. 1825.
53. Бартенев Г. М., Абросимова Г. Д. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 3, с. 199.
54. Абросимова Г. Д. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: МОПИ, 1973. 21 с.
55. Broadhead P., Newman G. A. Inorgan. Macromolec. Rev., 1971, v. 1, № 3, p. 191.
56. Василевская Т. Н., Голубков В. В., Титов А. П., Порай-Кошиц Е. А. В кн.: Стеклообразное состояние. Матер. VII Всесоюз. совещ. Л.: Наука, 1983, с. 43.

57. Бартенев Г. М., Абросимова Г. Д. Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1971, т. 7, № 6, с. 1013.
58. Абросимова Г. Д. В кн.: Стеклообразное состояние. Тр. V Всесоюз. совещ. М.-Л.: Наука, 1971, с. 292.
59. Бартенев Г. М., Цыганов А. Д., Абросимова Г. Д. Докл. АН СССР, 1972, т. 205, № 2, с. 375.
60. Мухина Л. Л., Аскадский А. А., Бартенев Г. М., Разумовская И. В., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 3, с. 641.
61. Мухина Л. Л. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: МОПИ, 1975, 22 с.
62. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Китайгородский Л. И. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 3, с. 494.
63. Гладков А. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ, 1959, 16 с.
64. Brigman P. W., Simon J. J. Appl. Phys., 1953, v. 24, № 4, p. 405.
65. Сандитов Д. С., Бартенев Г. М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982, с. 229.
66. Шишкин Н. И. В кн.: Стеклообразное состояние. Механические свойства и строение неорганических стекол. Л.: Изд-во АН СССР, 1963, т. 3, выш. 2, с. 54.
67. Ананич Н. И., Ботвинкин О. К. В кн.: Стеклообразное состояние. Механические свойства и строение неорганических стекол. Л.: Изд-во АН СССР, 1963, т. 3, выш. 2, с. 14.
68. Ананич Н. И., Ботвинкин О. К. В кн.: Стеклообразное состояние. Тр. IV Всесоюз. совещ. М.-Л.: Наука, 1965, с. 119.
69. Goldstein M., Davies T. H. J. Amer. Ceram. Soc., 1955, v. 38, № 7, p. 223.
70. Banerjee B. K. J. Amer. Ceram. Soc., 1953, v. 36, № 9, p. 294.
71. Richter H., Breitling G., Herre F. Z. Naturforsch. a, 1954, B, 9, H. 5, S. 390.
72. Krogh-Moe J. Phys. Chem. Glasses, 1965, v. 6, № 2, p. 46.
73. Krogh-Moe J. J. Non-Crystal. Solids, 1969, v. 1, № 4, p. 269.
74. Banerjee B. K. Glasstechn. Ber., 1960, B, 33, N 1, S. 8.
75. Тарасов В. В., Семенов Л. В. В кн.: Стеклообразное состояние. Механические свойства и строение неорганических стекол. Л.: Изд. АН СССР, 1963, т. 3, выш. 2, с. 52.
76. Silver A. H., Bray P. J. J. Chem. Phys., 1958, v. 29, № 5, p. 984.
77. Silver A. H., Bray P. J. J. Chem. Phys., 1960, v. 32, № 1, p. 288.
78. Тарасов В. В. В кн.: Стеклообразное состояние. Тр. IV Всесоюз. совещ. М.-Л.: Наука, 1965, с. 23.
79. Zachariasen W. H. Acta Crystallogr., 1963, v. 16, № 5, p. 385.
80. Johnson P. A. V., Wright A. C., Sinclair R. N. J. Non-Crystall. Solids, 1982, v. 50, № 3, p. 281.
81. Немилов С. В. Физика и химия стекла, 1980, т. 6, № 3, с. 257.
82. Zarzycki J. In: Mater. Sci. Res. N.Y.-L: Plenum Press, 1978, v. 12, p. 201.
83. Shuker R., Gammon R. W. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, № 10, p. 4784.
84. Walrafen C., Samanta S., Krishna P. J. Chem. Phys., 1980, v. 72, № 1, p. 113.
85. Kramer F., Müller-Warmuth W., Duts H. Glastechn. Ber., 1973, B, 46, № 10, S. 191.
86. Boron, Metallo-Boron Compounds and Borans / Ed. by Adams R. M. N. Y.: Interscience Publ., 1964, p. 60.
87. Goldstein M. J. Chem. Phys., 1963, v. 39, № 2, p. 3369.
88. Bestul B. A. Glastechn. Ber., 1959, B, 32, S. 59.
89. Mackenzie J. D. J. Chem. Phys., 1956, v. 24, № 4, p. 925.
90. Mackenzie J. D. J. Chem. Phys., 1956, v. 25, № 1, p. 187.
91. Mackenzie J. D. J. Phys. Chem., 1959, v. 63, № 11, p. 1875.
92. Немилов С. В. В кн.: Успехи реологии полимеров. М.: Химия, 1970, с. 241.
93. Riebling E. F. J. Amer. Ceram. Soc., 1966, v. 49, № 1, p. 19.
94. Kumar S. Phys. Chem. Glasses, 1963, v. 4, № 3, p. 106.
95. Kruh R. J. Chem. Phys., 1956, v. 25, № 5, p. 1085.
96. Богданов В. Н., Немилов С. В., Михайлов И. Г. В кн.: VI Всесоюз. совещ. по стеклообразному состоянию и семинары по стеклу ИХС АН СССР. Л.: ЛТИ, 1975, с. 20.
97. Pinango E., Vieira S., Calleja J. J. Non-Crystal. Solids, 1981, v. 44, № 2-3, p. 387.
98. Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1571.
99. Zachariasen W. H. Acta Crystallogr., 1963, v. 16, № 5, p. 380.
100. Kracek F. C., Morey G. W., Merwin H. E. Amer. J. Sci. Ser. 5, 1938, № 35-A, p. 380.
101. Татаринова Л. И. Структура твердых аморфных и жидких веществ. М.: Наука, 1983, с. 78.
102. Озол А. А. Осадочный и вулканогенно-осадочный рудогенез бора. М.: Наука, 1983, с. 12.
103. Баринюк Г. М., Сычев М. М., Хрипун М. К., Панютина А. А. Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1980, т. 16, № 7, с. 1277.
104. Тарасевич Б. П., Сироткин О. С., Кузнецов Е. В. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 7, с. 544.
105. Сироткин О. С., Тарасевич Б. П., Кузнецов Е. В. Докл. АН СССР, 1982, т. 265, № 6, с. 1402.
106. Ахмед-заде К. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Баку: Ин-т физики АН АзССР, 1976. 18 с.
107. Бенкенеский В. Г., Коновалов В. М. В кн.: Тез. докл. конференции по кислородным соединениям бора. Рига: Зиннатне, 1967, с. 6.

108. Levi M., Gilbert L. F. J. Chem. Soc., 1927, Pt II, p. 2117.
109. Бондарь А. М., Кондратьев С. Н., Мельникова С. И. Журн. неорган. химии, 1983, т. 28, № 4, с. 855.
110. Ичики Ейичи, Абэ Язуаки. Кобунси, 1981, т. 30, № 12, с. 883.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

SOME PROBLEMS OF MACROMOLECULAR PHYSICS AND CHEMISTRY OF BORON (III) OXIDE AND HYDROGEN OXOBORATES

Tarasevich B. P., Sirotkina N. Z., Il'in A. S., Kuznetsov Ye. V.

Summary

The data on low- and high-molecular forms of B_2O_3 and hydrogen oxoborates are generalized. An attempt to classify the high-molecular forms as inorganic representatives of polyboroxanes is done. The possibility of synthesis of linear polymers from $B(OH)_3$ monomer with functionality being more than two and copolymers with $B-O-E$ bonds (E is Si, P, Al and others) is shown as well as the possibility of gasophase synthesis of polyboronelementoxanes. The trends of further development of macromolecular physics and chemistry of compounds of this class are discussed.