

УДК 541.64:539.2

## МОНОЭЛЕМЕНТНЫЕ ПОЛИМЕРЫ. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

© 2006 г. А. Ю. Шаулов

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова  
Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Проведено обобщение и выделен класс ковалентных высокомолекулярных соединений – моноэлементных полимеров различной химической и пространственной структуры (линейных –  $\text{Te}_n$ ,  $\text{Se}_n$ ,  $\text{S}_n$ , планарных –  $\text{C}_n$ -графит,  $\text{P}_n$  – черный фосфор,  $\text{As}_n$ ,  $\text{Sb}_n$ ,  $\text{Bi}_n$ , трехмерно химически связанных –  $\text{C}_n$ -алмаз,  $\text{B}_n$ ,  $\text{Si}_n$ ,  $\text{Ge}_n$ ). Даны количественные закономерности связи термических (температура плавления, коэффициент термического расширения, теплопроводность) и упругих свойств полимеров (микротвердость, модуль упругости при объемном сжатии) с энергией внутри- и межмолекулярных взаимодействий, равновесной длиной химической связи в кристаллическом и стеклообразном состояниях. Получена численная корреляция между пространственным строением полимеров и их термическими и упругими свойствами. Рассчитана гипотетическая температура плавления алмаза при нормальном давлении,  $T_f = 3155$  К.

Неорганические полимеры – класс высокомолекулярных соединений, включающий широкий круг объектов различного строения, диапазон свойств которых весьма обширен. Многообразие химических и пространственных структур делает возможным их подробную классификацию с целью обобщения и определения общих закономерностей формирования свойств полимеров. В связи с этим представляют интерес поиски общих подходов для их описания и подбор параметров “слежения” за свойствами неорганических полимеров [1–15].

Основные факторы, определяющие свойства полимеров, – валентные и межмолекулярные взаимодействия, количественная корреляция с которыми является одной из проблем физики полимеров, как неорганических [13, 16, 17], так и органических [18–21].

В настоящее время для описания обоих классов полимеров используется теория свободного объема [17–21], восходящая к решеточной теории жидкостей [23] и связывающая релаксационные свойства полимеров в их стеклообразном, неравновесном состоянии с образованием свободного объема, т.е. молекулярных пустот, возникающих в процессе теплового движения среды и носящих

E-mail: ajushaulov@yandex.ru (Шаулов Александр Юханович).

флуктуационный характер. Для количественной интерпретации их свойств привлекаются такие параметры, как коэффициент молекулярной упаковки, доля пустот, флуктуационный объем.

Наряду с этим нашла применение энергетическая теория, связывающая энергию атомизации со свойствами низкомолекулярных неорганических соединений и ряда полимеров в кристаллическом и стеклообразном состоянии [16, 22, 24, 25] и “внутреннюю энергию” взаимодействий со свойствами полиоксидных стекол [17].

Такой подход представляется достаточно логичным, поскольку очевидно, что энергия взаимодействия или сцепления, удерживающая атомы в твердом теле, должна в конечном счете влиять на его свойства и может, следовательно, служить одним из основных критерии при их описании.

Энергия атомизации  $E_{\text{atom}}$ , однако, включает разные виды взаимодействий, каждый из которых вносит вклад в свойства полимеров, поэтому требуется более подробное рассмотрение с целью детальное представить механизм формирования свойств материалов на основе неорганических полимеров.

Общая энергия взаимодействий в твердом теле, состоящем из атомов с различной электроотрицательностью, или энергия атомизации моле-

кулы, затрачиваемая на образование соединения из разреженного газа невзаимодействующих между собой атомов, равна сумме энергии химических и физических связей [16].

Энергия химических связей атомов в данном случае складывается из ковалентной и ионной составляющих, а величина энергии физических связей определяется ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями атомов макромолекул. Другая составляющая, оказывающая существенное влияние на значение энергии ковалентных связей и ван-дер-ваальсовых взаимодействий – спин-спиновые взаимодействия делокализованных электронов, являющиеся значительными в рассматриваемых далее полуметаллах.

Общая формула, связывающая энергию атомизации полимеров с различными видами энергии, может быть представлена как

$$\begin{aligned} E_{\text{atom}} &= E_{\text{mecb}} + E_{ii} = \\ &= n_v/2[(1 - \varepsilon)E_c + E_{\text{ion}}] + E_{\text{ex}} + E_{\text{wdw}}, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $E_{\text{mecb}}$  – средняя энергия химических связей,  $E_{mc}$  – средняя энергия ковалентных связей,  $E_{ii}$  – энергия межмолекулярных взаимодействий,  $E_{\text{ion}}$  – энергия ионных взаимодействий атомов,  $E_c$  – энергия ковалентной связи,  $E_{\text{wdw}}$  – энергия ван-дер-ваальсовых взаимодействий,  $E_{\text{ex}}$  – энергия делокализации электронной плотности атомов,  $n_v$  – валентность атомов,  $\varepsilon$  – степень ионности связи; коэффициент 2 отражает число фрагментов макромолекулы, приходящихся на одну разрываемую связь.

Степень ионности связи определяется разностью электроотрицательностей  $\chi$  составляющих цепь атомов А и В описывается уравнением Pauling [26, 27]

$$\varepsilon = 1 - \exp((\chi_A - \chi_B)^2/4)$$

В качестве параметров “слежения” за свойствами полимеров могут быть использованы энергия химических связей между атомами цепей, зависящая от равновесного межатомного расстояния  $r_{\text{eq}}$  или длины связи, и энергия межцепных физических взаимодействий.

Обращение к этим параметрам дает ряд преимуществ: возможность использовать табулиро-

ванные данные по энергиям связей и равновесным межатомным расстояниям, достаточно легко и с высокой точностью определяемые экспериментально. Величина межатомного расстояния может быть полезна для оценки характера связи. Последнее важно, так как в неорганических материалах могут реализовываться молекулярные, ковалентные, ионные и “металлические” связи как в превалирующем виде, так и в различных соотношениях, что предопределяет основные свойства материала.

В качестве объекта исследования здесь рассмотрен один из классов неорганических высокомолекулярных соединений – моноэлементные полимеры (1-EI), макромолекулы которых состоят из ковалентно связанных между собой однотипных химических элементов, способных образовывать цепи различной структуры: линейные (1D)–C1D (карбины, кумулены),  $S_n$ ,  $Se_n$ ,  $Te_n$ ,  $(P_4)_n$ ; планарные – пространственно-сшитые в двух измерениях полимеры (2D)–C2D (графит),  $P_n$  (черный фосфор),  $As_n$ ,  $Sb_n$ ,  $Bi_n$ ; трехмерные пространственно-сшитые полимеры (3D)–C3D (алмаз),  $B_n$ ,  $Si_n$ ,  $Ge_n$  [2, 3, 7, 8, 13]. Рассмотрим вклад различных видов межатомного взаимодействия в общую энергию твердого тела.

### Ковалентные взаимодействия

В полимерах 1-EI, состоящих из атомов с одинаковой электроотрицательностью, ионный вклад в ковалентную энергию отсутствует, а энергия направленной ковалентной связи для части рассматриваемых полимеров – полуметаллов падает по мере увеличения доли делокализованных электронов.

Энергия ковалентных связей является энергией перекрытия волновых функций соседних атомов и связана с межатомным расстоянием соотношением

$$E_c = A r_{\text{eq}}^{-n} \quad (2)$$

В литературе приведены немногочисленные данные по изучению зависимости энергии связей от их длины. Так, для связей С–С в углеводородах предложено значение  $n = 3$  [28] и 2 [29], ряда гомополярных и гетерополярных связей  $n = 2$  [30]. Единая зависимость  $E_c - r_{\text{eq}}$  рассмотрена также для ряда соединений, включающих ковалентные по-

**Таблица 1.** Энергии  $E_c$  и длина химических связей  $r_{eq}^*$ , в полимерах 1-Е1

Химическая связь	$r_{eq}$ , нм	$r_{eq}$ , нм (среднее)	$E_c$ , кДж/г-атом	$E_c$ , кДж/г-атом (среднее)
C...C (3D)	15.445 [32], 15.43 [33]	15.4	347.4 [27], 345.7 [34], 336.5 [35], 346.9 [36]	344.4
C...C (2D)	14.2 [37], 14.15 [38], 14.13 [13 с. 233]	14.2	450.1 [31], 602.8 [35], 440.6 [33], 443.1**	443.1***
B...B	16.4 [34], 17.5 [40], 17.0 [42]	17.0	224.9 [27], 269.6 [34], 288.4 [36]	260.8
S...S	20.66 [41], 20.8 [40], 20.4 [37]	20.6	265.9 [27], 277.1 [35], 280.1 [43]	274.2
P...P	22.2 [40], 21.8 [44]	21.2	216.9 [27], 213.2 [34], 221.5 [45], 227.8 [46]	219.9
Si...Si	20.8 [34], 20.0 [42], 23.2 [40], 23.4 [39]	22.4	183.3 [27], 221.5 [34]	204.0
Se...Se	22.2 [34], 21.0 [42]	23.3	171.4 [36], 206.5 [35]	188.9
Ge...Ge	23.0 [42], 23.7 [44], 24.1 [40], 25.0 [42], 24.4 [34]	24.5	172.6 [34], 188.1 [6], 157.2 [27], 179.7 [47]	174.3
As...As	25.1 [44], 24.8 [13]	25.0	146.3 [36], 133.8 [27], 188.1 [34], 168.0 [27], 145.0 [34]	155.9
Te...Te	25.16 [48], 28.6 [44], 27.4 [49]	27.6	194.4 [35], 137.9 [6]	161.3
Sb...Sb	26.6 [39], 28.0 [42], 29.0 [42], 27.6 [34], 28.0 [39], 29.08 [50]	28.5	125.8 [27], 146.8 [34]	137.5
Bi...Bi	28.8 [5], 30.0 [48], 29.6 [39], 30.71 [52], 32.0 [42], 31.0 [34]	30.8	104.9 [27]	104.9

\* Длина связей в ряде случаев рассчитана как сумма атомных радиусов элементов [39, 42].

\*\* Значение получено из зависимости  $E_c - r_{eq}$  для углерод-углеродной связи в углеводородах.

\*\*\* В дальнейших расчетах принято это значение.

лимеры, металлы, водород [31]. Из представленных данных следует значение  $n = 1.1$  (обработка наша).

Можно было предположить, что значения показателя степени  $n$  связаны с типом рассматриваемых атомов или разбросом данных. Столь существенное различие в результатах потребовало тщательного статистического анализа литературных данных, имеющих значительный разброс. Их обработка позволила на основе значений энергии химических связей (кДж/г-атом) и их длины (нм) получить для моноэлементных полимеров соотношение (табл. 1, рис. 1)

$$E_c = 18.4 r_{eq}^{-1.6}$$

Обращает внимание, что общей закономерности подчинены полимеры с направленной и силь-

но делокализованной ковалентной связью, наблюдавшейся в полуметаллах.

Отметим, что использование  $E_c$  вместо энергии атомизации  $E_{atom}$  не вносит принципиальных изменений в полученные результаты, но позволяет существенно повысить точность проводимых корреляций ввиду значительно меньшего разброса данных по этому параметру. Величины указанных параметров для рассматриваемых полимеров связаны между собой соотношением  $E_{atom} = 2.0 \pm \pm 0.2 E_c$ .

Приведенное выражение позволяет получить количественную корреляцию рассмотренных ниже физико-механических свойств полимеров с фундаментальными параметрами, экспериментально определяемыми с высокой точностью.

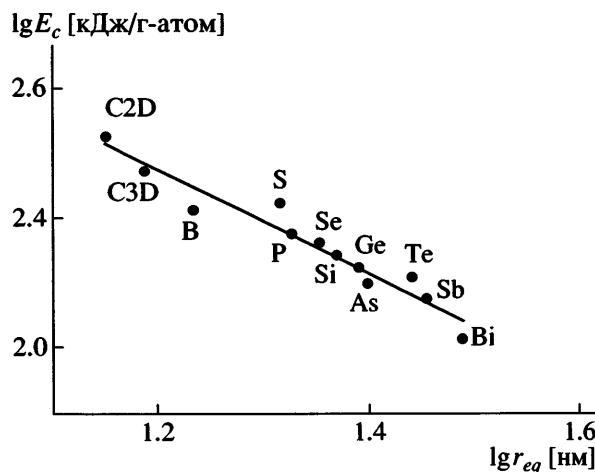


Рис. 1. Зависимость энергии химической связи от межатомного расстояния в моноэлементных полимерах (логарифмический масштаб).

#### Межмолекулярные физические взаимодействия

Существенное влияние на релаксационные, упругие и термические свойства линейных и планарных полимеров оказывают физические взаимодействия между ее элементами, увеличивающие кинетическую жесткость цепей. Для поиска количественной взаимосвязи энергии межмолекулярных физических взаимодействий со свойствами органических и неорганических полимеров были предприняты значительные усилия [16–22].

Рассматривая влияние межмолекулярных взаимодействий на свойства полимеров, следует обратить внимание на то, что значительная часть моноэлементных полимеров являются полуметаллами, охватывающими промежуточное положение между металлическими и неметаллическими свойствами.

Взаимодействие между полимерами с направленной ковалентной связью и металлами, у которых делокализация электронов максимальна. В связи с этим следует оценить степень приближения рассматриваемых полимеров к каждому из них, что может быть сделано при рассмотрении расстояний между взаимодействующими атомами [50].

В качестве параметров для такой оценки могут служить отношение длины химической связи к кратчайшему межмолекулярному расстоянию  $r_{eq}/r_{id}$ , равному в металлах единице, и уменьшающееся по мере локализации валентных электронов, а также отношение кратчайшего межмолекулярного расстояния  $r_{eq}/R$  к удвоенному ван-дер-ваальсову расстоянию между атомами  $R$ . Последнее в “абсолютном” молекулярном кристалле близко к единице, что отвечает минимальной энергии межмолекулярного взаимодействия, как, например, в кристалле  $\text{Cl}_2$  [51].

Значения  $r_{eq}/r_{id}$  для полимеров I-El – полуметаллов лежат в пределах 0.4–1.0, а для молекулярных соединений  $r_{eq}/R > 0.7$ .

Рассматриваемые здесь соединения характеризуются интервалом значений  $r_{eq}/r_{id} = 0.42–0.88$  и  $r_{eq}/R = 0.73–0.89$  (табл. 2, рис. 2, 3).

Энергия межмолекулярных физических взаимодействий складывается из энергии ван-дер-ваальсовых (диполь–дипольных) и электронных (спин–спиновых) взаимодействий

$$E_{ii} = E_{\text{wdw}} + E_{\text{ex}}$$

Таблица 2. Внутримолекулярные  $r_{eq}$ , межмолекулярные  $r_{id}$  и ван-дер-ваальсовые расстояния  $R$  в моноэлементных полимерах

Полимер	Кристаллическая структура*	Пространственная структура	$r_{eq}$ , нм	$r_{eq}$ , нм (среднее)	$R$ , нм [40]
$\text{Po}_n$	K	–	33.59 [49]	33.59 [49]	–
$\text{Bi}_n$	P	2D	30.8	35.0 [44, 52]	48.0
$\text{Sb}_n$	G	2D	28.5	33.6 [44, 53, 54]	44.4
$\text{Te}_n$	P	1D	27.6	35.9 [7, 55]	44.0
$\text{As}_n$	P	2D	25.0	31.4 [44, 48]	40.0
$\text{Se}_n$ (серый)	K	1D	23.3	34.4 [7, 44, 55]	40.0
$\text{P}_n$ (черный)	M	2D	21.7	37.0 [7, 44, 53]	40.0
$\text{S}_n$	G	1D	20.6	33.0 [56]	37.0
$\text{C}_n$	G	2D	14.2	3.35 [57]	37.0

\* к – кубическая, р – ромбоэдрическая, г – гексагональная, м – моноклинная.

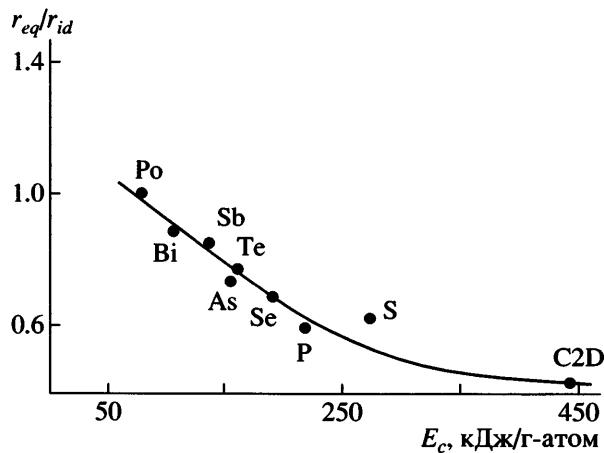


Рис. 2. Корреляция энергии химической связи с отношением равновесной длины связи  $r_{eq}$  к кратчайшему межмолекулярному расстоянию  $r_{id}$ .

Для ковалентных полимеров с узко направленной связью величину ее можно оценить из сравнения микротвердости вдоль плоскостей графита, делокализация электронов у которого между слоями незначительна, со значением ее у ковалентных органических полимеров, для которых характерно  $E_{ex} \sim 0$  и для которых рассчитаны энергии когезии. Так, органические полимеры, обладающие  $H_M = 1.0\text{--}1.5$ , значениями, близкими к микротвердости графита вдоль главной оси полимера  $H_M = 0.5\text{--}1.0$  [58, 59], имеют энергию когезии 8–16 кДж/г-атом [60, с. 90]. Исходя из этих данных, можно принять  $E_{wdw} = 12$  кДж/г-атом.

Это значение энергии ван-дер-ваальсовых взаимодействий в графите можно сравнить с расчетными: 16.7 [61], 33.0 [31] и 58.5 кДж/г-атом [62]. Расхождение существенное, однако в пользу небольших значений энергии межслоевого взаимодействия свидетельствует низкая величина  $r_{eq}/r_{id}$ , близкая к значению этого параметра для такого молекулярного кристалла планарного строения, как борная кислота [7], или кристалла  $F_2$  (расчет проведен исходя из  $r_{eq} = 14.2$  нм [40] и  $r_{id} = 28.9$  нм, полученного из величины параметра кубической решетки  $a$ ,  $r_{id} = a\sqrt{3}/4$ ).

Другую составляющую внутренней энергии полимеров 1-E1 – энергию делокализации валентных электронов  $E_{ex}$ , величину, на которую уменьшается энергия ковалентной связи, можно

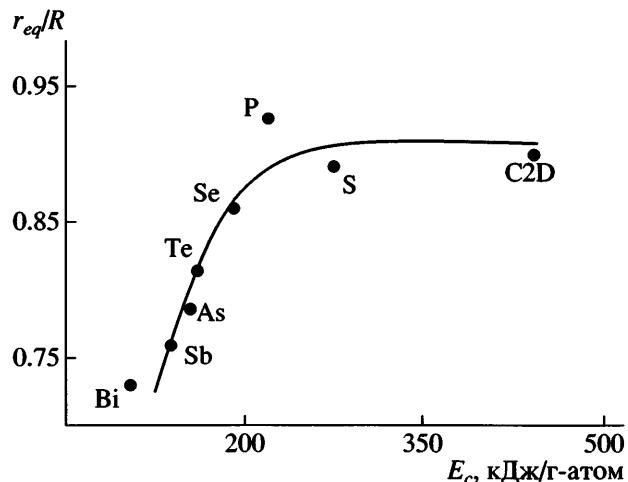


Рис. 3. Корреляция энергии химической связи с отношением кратчайшего межмолекулярного расстояния  $r_{id}$  к удвоенному ван-дер-ваальсову расстоянию между атомами  $R$ .

рассчитать с помощью преобразованного уравнения (1)

$$E_{ex} = E_{atom} - n/2E_c - E_{wdw}$$

Исходя из статистического анализа литературных данных по  $E_{atom}$  и принятого значения  $E_{wdw} = 12$  кДж/г-атом, нами для моноэлементных полимеров рассчитаны значения энергии делокализации  $E_{ex}$  (табл. 3), доля которой в энергии атомизации увеличивается по мере роста порядкового номера элемента (табл. 4).

Расчеты позволяют определить энергию спин-спинового взаимодействия, степень делокализации электронов в полимерах 1-E1 – изоляторах и полуметаллах и проследить “динамику” их приближения к металлическому состоянию. Отметим, что  $E_{ii}$  в планарных полимерах – это энергия межслоевого взаимодействия, определяемая суммой энергий электрон-электронного обмена и ван-дер-ваальсового взаимодействия соседних слоев.

Рассматриваемая здесь энергетическая теория и параметры “слежения” – энергия химической связи и равновесные межатомные расстояния дальнее использованы для количественного описания термических и механических свойств полимеров 1-E1 в кристаллическом и аморфном состояниях.

Предложенное рассмотрение является по сути попыткой описать свойства всего твердого тела с

Таблица 3. Энергия внутри- и межмолекулярных взаимодействий в полимерах I-EI

Полимер	$E_{atom}$ , кДж/г-атом	$E_{atom}$ (среднее)	$E_c^*$	$E_{ex}$	$E_{ii}^{**}$
			кДж/г-атом		
$C_n$ (3D)	707.2 [31]	707.2	344.4	5.8	—
$B_n$	568.5 [47]	568.5	260.8	34.3	—
$Si_n$	439 [47], 447.3 [56]	443.1	204.0	10.0	—
$Ge_n$	380.4 [16], 376.2 [47], 370.2 [63]	376.2	174.3	10.9	—
$As_n$	288.8 [16], 253.3 [63], 290.1 [47], 271.7 [56]	275.9	152.9	29.3	41.8
$Sb_n$	259.2 [16], 262.1 [47], 254.1 [36]	258.3	137.5	39.3	51.8
$Bi_n$	216.5 [16], 207.7 [47]	211.9	104.9	41.8	62.4
$Se_n$	204.8 [16], 202.3 [63], 227.0 [13], 239.1 [47]	218.2	188.9	16.7	29.3
$Te_n$	194.7 [34], 199.0 [47], 209 [56]	200.2	161.3	26.3	38.9
$S_8$	271.7 [16], 280.1 [13], 274.6 [47]	275.5	274.2	—	12.5

\* Среднеарифметические значения энергий атомизации и ковалентных связей.

\*\* Принято, что  $E_{wdw} = 12$  кДж/г-атом.

Таблица 4. Доля энергии делокализации электронов  $E_{ex}$  в энергии атомизации полимеров I-EI

III период	$E_{ex}$ , %	IV период	$E_{ex}$ , %	V период	$E_{ex}$ , %	VI период	$E_{ex}$ , %
$B_n$	6.5	C 3D	0.7	$As_n$	0.7	$S_8$	0
—	—	$Si_n$	2.3	$Sb_n$	15.0	$Se_n$	7.7
—	—	$Ge_n$	2.9	$Bi_n$	19.8	$Te_n$	13.2

помощью энергетики мономерного звена трехмерно- и двумерно-сшитых полимеров.

### Плавление

Потеря механической устойчивости твердого тела при плавлении связана с превышением его тепловой энергии над энергией удерживающих сил взаимодействий. Она сопровождается резким изменением динамической вязкости твердого тела и увеличением трансляционной подвижности составляющих его элементов.

Кристаллические полимеры I-EI охватывают широкий спектр возможных полимерных структур от трехмерно-сшитых до линейных и обладают широким диапазоном энергий химической связи, что приводит к существенному различию механизмов плавления рассматриваемых полимеров.

Для сшитых кристаллических полимеров, являющихся единой макромолекулой, удерживающий фактор – ковалентные связи между мономерными звенями, и необходимым условием плавления является их разрыв, тогда как плавле-

ние линейного полимера связано лишь с ослаблением межцепных физических взаимодействий.

Так, плавление графита, обладающего высокой энергией химической связи, происходит при наибольшей для полимеров I-EI температуре, близкой к температуре кипения образовавшихся в процессе термической деструкции фрагментов макромолекул, что предопределяет узкую температурную область жидкого состояния продуктов деструкции графита.

Плавление трехмерно-сшитого полимера – алмаза имеет особенность, заключающуюся в том, что при  $T > 973$  К алмаз переходит в другую аллотропную форму углерода – графит [64]. Имеющиеся в литературе данные по температуре плавления алмаза являются температурой тройной точки фазового равновесия алмаз–графит–линейный полиуглерод при 125 кбар [65–67].

Процесс плавления таких трехмерно-сшитых полимеров, как  $Si_n$ ,  $Ge_n$ , обладающих меньшей энергией химической связи, также сопровождается их разрывом. В отличие от углеродных полимеров  $Si_n$ ,  $Ge_n$  требуют длительной выдержки при

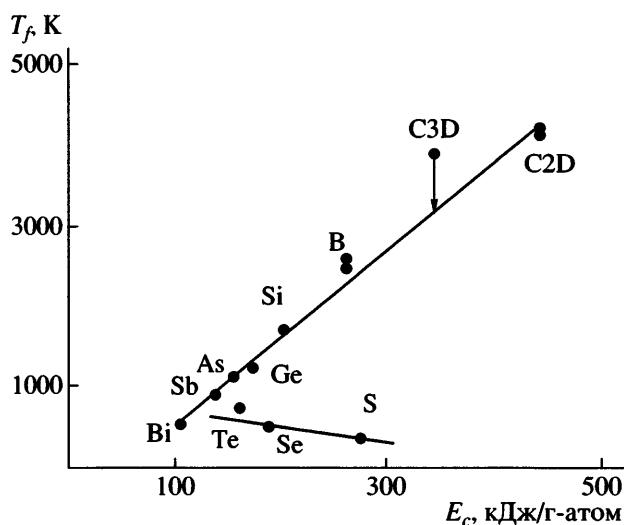


Рис. 4. Зависимость температуры плавления двух-, трехмерно-сшитых (1) и линейных моноэлементных полимеров (2) от энергии химических связей.

$T = T_f + 20^\circ$ . Накапливающиеся в процессе деструкции полимерной цепи продукты испытывают впоследствии фазовый переход, отчетливо наблюдаемый, например, по динамике изменения вязкости кристалла при прохождении через точку плавления [68].

Это означает, что “плавление” такого типа полимеров не является классическим фазовым переходом первого рода, поскольку связано с изменением фазового состояния не самого полимера, а продуктов его деструкции.

Очевидно, что необходимость разрыва химических связей в процессе плавления сшитых полимеров означает наличие взаимосвязи между  $T_f$ (К) и их энергией (кДж/г-атом), что следует из линейной зависимости  $T_f - E_c$  для трехмерных и планарных полимеров, описываемой общим соотношением (рис. 4)

$$T_f = 10.8 E_c - 525 \quad \text{или} \quad T_f = 5.4 E_{\text{atom}} - 525$$

Общая для полимеров 2D и 3D закономерность связана с тем, что плавление планарных полимеров со слоистой надмолекулярной структурой определяется не нарушением в полимере межмолекулярных взаимодействий, которое должно сопровождаться расслоением значительных по своим размерам полимерных пачек, а деструкцией самого полимера.

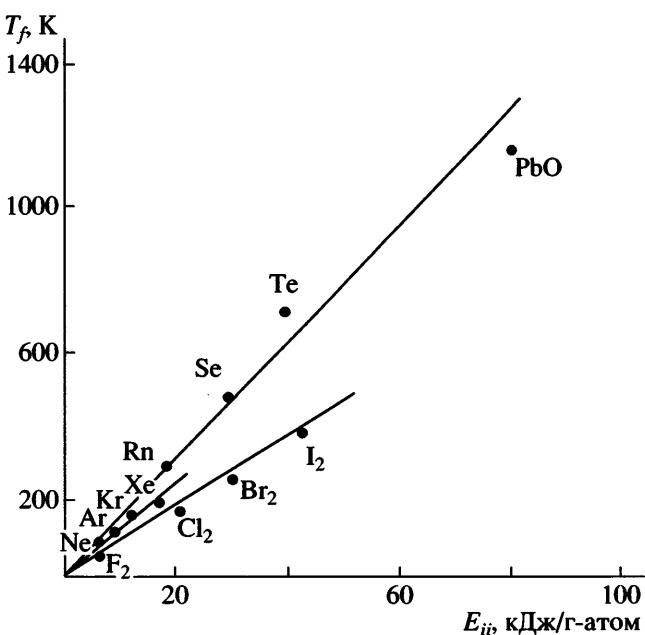


Рис. 5. Зависимость  $T_f$  одно-, двух- и полиатомных молекул от энергии межмолекулярных взаимодействий.

Данный вывод подтверждается дифракционными исследованиями процесса плавления Sb<sub>n</sub> [69] и низкой динамической вязкостью расплавов этих полимеров вблизи точки плавления [68].

Расслоение полимерных пачек затруднено необходимостью одновременного нарушения большого количества физических контактов между слоями, что не вписывается во флуктуационный масштаб тепловых движений в твердом теле.

Иная картина наблюдается при плавлении линейных полимеров S<sub>n</sub>, Se<sub>n</sub>, Te<sub>n</sub>, температура фазового перехода которых в общем виде определяется не энергией химической связи, а энергией, затрачиваемой на нарушение межцепных физических взаимодействий.

Зависимость температуры плавления линейных полимеров от энергии их химической связи не описывается закономерностью, характерной для макромолекул 2D и 3D, и, более того, наблюдается обратная зависимость – большие значения  $T_f$  полимеров при меньших значениях  $E_c$ , что отражает ослабление межмолекулярных взаимодействий по мере роста направленности ковалентной связи (рис. 4).

Можно показать, что температуры плавления полимеров 1D коррелируют с рассчитанной выше

энергией межмолекулярных взаимодействий в этих полимерах, а характер корреляции аналогичен зависимости  $T_f - E_c$  для одно- и двухатомных соединений (рис. 5).

Полученные результаты качественно согласуются с теоретическими расчетами, проведенными ранее [70].

Следует заметить также, что значения температур плавления моноэлементных полимеров 2D и 3D отражают термическую устойчивость химических связей, являясь примером прямой корреляции ее с прочностью связей. Объяснение заключается в том, что процесс не завуалирован побочными химическими реакциями, как в органических полимерах, деструкция которых облегчается окислительными процессами. Полученная зависимость  $T_f - E_c$  для полимеров 2D и 3D имеет еще одну особенность – позволяет рассчитать гипотетическую температуру плавления алмаза при атмосферном давлении, составляющую 3155 К.

### *Расплавы*

Состояние полимеров 1-Е1 при плавлении определяется величиной температуры фазового перехода и для разных полимеров сильно различается. С химической точки зрения подвергающиеся плавлению моноэлементные полимеры можно разделить на два класса [62, 68].

Первый класс – пространственно-сшитые полимеры, обладающие энергоемкими валентными связями и меняющими тип связи в процессе плавления ( $\text{Si}_n$ ,  $\text{Ge}_n$ ,  $\text{Bi}_n$ ,  $\text{Sb}_n$ ). Эти полимеры плавятся с уменьшением объема ( $\text{Si}_n$  – 10%,  $\text{Ge}_n$  – 5%), ростом координационного числа, электропроводности, увеличением скорости звука в них [62].

Образование более плотной упаковки в расплаве приводит к тому, что с повышением давления  $T_f$  указанных соединений падает (для  $\text{Si}_n$  на 0.0038 град/атм и для  $\text{Ge}_n$  на 0.0020 град/атм) [62, с. 170].

Второй класс – линейные полимеры с относительно низкой энергией валентных и межмолекулярных взаимодействий, в значительной мере сохраняющие при плавлении характер химической связи ( $\text{S}_n$ ,  $\text{Se}_n$ ,  $\text{Te}_n$ ). Плавление данных полимеров сопровождается расширением объема вследствие

увеличения средних межатомных расстояний и появлением молекулярных пустот. При этом координационное число практически сохраняется, а электропроводность претерпевает слабое изменение [62, с. 67; 71].

В расплаве полимерный селен вблизи температуры плавления имеет молекулярный характер и представляет собой смесь спиралевидных линейных макромолекул и мономерных циклических соединений  $\text{Se}_6$  и  $\text{Se}_8$ . При повышении температуры наблюдается сильная деструкция цепей. Полимерный  $\text{Te}_n$ , являющийся также спиралевидной макромолекулой, обладает большей энергией межмолекулярных взаимодействий и соответственно более высокой температурой плавления. Расплав его вблизи температуры плавления состоит из фрагментов цепей, ионов и электронов. С дальнейшим повышением температуры степень термической диссоциации полимера возрастает, при  $T > 1430$  К линейные макромолекулы полностью распадаются, а проводимость расплава становится металлической [72, 73].

Ближний порядок в распавах полимеров 1-Е1 в значительной мере соответствует порядку в кристалле. Размеры микрообластей с кристаллической структурой близки к доменам в металлах и включают  $10^2$ – $10^3$  атомов [72]. Их размеры для  $\text{Si}_n$  составляют 100 нм и содержат 230 атомов [69]. При дальнейшем повышении температуры до  $T = T_f + 60^\circ$  структурная память расплавов существенно нарушается [90], и при  $T = T_f + 200$ – $300^\circ$  происходит полная их атомизация и ионизация. Например, для расплавов  $\text{Si}_n$  и  $\text{Ge}_n$  это проявляется не только в наличии металлической проводимости, но и в падении энергии активации вязкого течения до 4.2 кДж/г-атом [71, 74].

Степень трансформации полимеров при плавлении может быть оценена по изменению энтропии полимера  $\Delta S_f$ : чем меньше величина, тем меньше отклонение структуры расплава от структуры исходного кристалла (табл. 5, рис. 6).

$$\Delta S_f = (\Delta H_f / T_f) \times 10^3$$

( $\Delta H_f$  – теплота плавления полимера, Дж/г-атом).

Согласно полученной зависимости, энтропия плавления моноэлементных полимеров растет с повышением  $T_f$  и при значениях  $\Delta S_f = 6$ – $7$  энтр. ед. и  $T_f > 1750$  К перестает увеличиваться. Наимень-

**Таблица 5.** Теплота плавления  $\Delta H_f$  и энтропия плавления  $\Delta S_f$ , динамическая вязкость  $\eta$  и энергия активации вязкого течения  $E_\eta$  расплавов полимеров 1-Е1

Полимер	Структура	$\Delta H_f$ , Дж/г-атом	$\Delta S_f$ , Дж/г-атом К	$\eta$ при $T = T_f + 20^\circ$ , П	$E_\eta$ , кДж/г-атом
$C_n$	3D	—	25.9 [65], 21.3 [75], 29.2 [67], 31.0 [76]	—	—
$B_n$	3D	—	21.3 [75]	—	—
$Si_n$	3D	12.1	29.7 [77], 30.0 [78]	0.01 [68, с. 53]	36.1 [68, с. 55]
$Ge_n$	3D	8.3	27.6 [22], 26.2 [79], 25.5 [78]	0.01 [68, с. 53]	11.3 [68, с. 55]
$As_n$	2D	—	25.3 [76]	—	—
$Sb_n$	2D	—	20.5 [76], 22.2 [77], 18.0 [78]	0.017 [4]	16.7 [79, с. 35]
$Bi_n$	2D	—	19.7 [76], 19.7 [78]	0.016 [42]	7.1 [79, с. 35]
$Se_n$	1D	1.5	12.9 [78], 13.5 [76]	25 [71, с. 70]	—
$Te_n$	1D	4.17	21.7 [78], 24.1 [76]	25 [71, с. 70]	—

шая величина  $\Delta S_f$  относится к  $Se_n$  и свидетельствует о том, что изменение химической структуры и ближнего порядка в расплаве селена по сравнению с кристаллическим состоянием наименьшее.

#### Температура стеклования

Моноэлементные кристаллические полимеры могут быть получены также и в стеклообразном состоянии. Температура их стеклования  $T_g$ , как полимеров со сферической симметрией мономерного звена, коррелируют с  $T_f$  в соответствии с эмпирическим правилом Kauzmann [80], Boyer [81, 82], Beaman [83]

$$T_g = aT_f,$$

где  $a$  – среднестатистическая постоянная, равная  $1/2$  для полимеров с симметричным пространственным строением мономерного звена и  $2/3$  с асимметричным строением [82, 84].

Корреляция между  $T_g$  и  $T_f$  очень подробно изучена на большом числе органических полимеров с асимметричным строением мономерного звена и показано, что  $a = 0.66$  [85, с. 14].

Сравнение температур плавления и стеклования полимеров 1-Е1 позволило получить среднегарифмическое значение  $a = 0.53 \pm 0.15$ . Исключением является бор, у которого значения температуры плавления и стеклования близки (табл. 6).

#### Термическое расширение

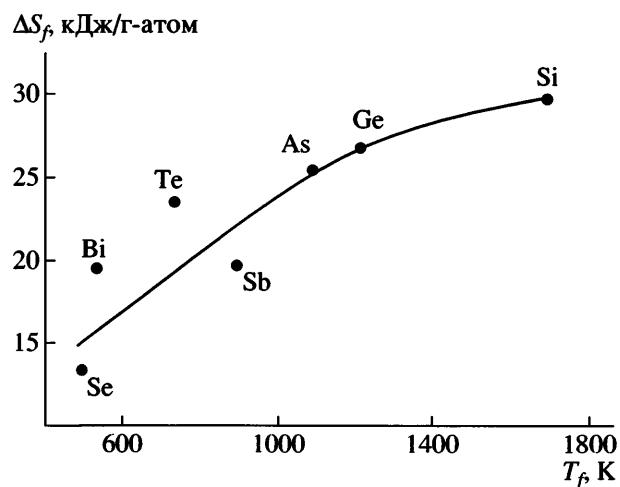
Термическое расширение твердого тела – увеличение его объемных и линейных размеров с по-

вышением температуры, связано с изменением средних межатомных расстояний. Оно обусловлено ангармоничностью колебаний атомов относительно положения равновесия, связанной с асимметричностью зависимости потенциальная энергия–расстояние двух взаимодействующих частиц.

Коэффициенты объемного  $\beta$  и линейного  $\alpha$  расширения твердого тела при  $T < T_f$  описываются формулами [90]

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\Delta V}{\Delta T} \right) \quad \text{и} \quad \alpha = \frac{1}{l} \left( \frac{\Delta l}{\Delta T} \right),$$

где  $V, l$  – первоначальные объем и длина образца соответственно;  $\Delta V, \Delta l$  – изменение объема и дли-



**Рис. 6.** Зависимость энтропии плавления моноэлементных полимеров от их температуры плавления.

**Таблица 6.** Температуры стеклования  $T_g$  и плавления  $T_f$  полимеров и мономеров 1-Е1

Полимер	$T_f$ , К	$T_g$ , К	$\alpha$
$B_n$	2573	2450 [13, с. 230]	0.95
$Si_n$	1693	770–870 [13, с. 238]	0.45–0.51
$Ge_n$	1211	653 [13, с. 238]	0.54
$As_n$	1087	520–600 [13, с. 238]	0.54
$Sb_n$	904	443 [86]	0.45
$Te_n$	725	285 [87]	0.39
$Se_n$ (серый)	490	304 [88]	0.62
$S_n$	358 [89]	243 [89]	0.68
$S_8$	392 [89]	208 [89]	0.53

ны образца при  $\Delta T = 1^\circ$ . В изотропных телах эти параметры связаны между собой соотношением

$$\alpha_{\text{изотроп}} = \beta/3$$

В анизотропных телах с гексагональной, тригональной и тетрагональной сингонией

$$\alpha_{\text{изотроп}} = \frac{1}{3}(\alpha_{||} + 2\alpha_{\perp})$$

Здесь  $\alpha_{||}$ ,  $\alpha_{\perp}$  – коэффициенты термического линейного расширения в направлении, параллельном и перпендикулярном главной кристаллогра-

фической оси полимера соответственно, и ромбической сингонией

$$\alpha_{\text{изотроп}} = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3,$$

где  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  – коэффициенты термического линейного расширения, измеренные по осям второго порядка.

Рассматривая полимер как цепь осцилляторов, можно ожидать, что термическое расширение цепи, связанное с амплитудой поперечных акустических колебаний атомов, должна зависеть от ее кинетической жесткости.

Из представленных данных (табл. 7, рис. 7) следует очевидная тенденция, заключающаяся, несмотря на исключение, обусловленное свойствами бора, в снижении термического расширения полимеров по мере увеличения химической связанности атомов

$$\alpha_{0D} > \alpha_{1D} > \alpha_{2D} > \alpha_{3D} \quad (3)$$

Различная эффективность передачи поперечных колебаний проявляется не только в тенденции, выраженной рядом (3), но и в анизотропии термического расширения линейных и планарных полимеров вдоль и перпендикулярно цепи макромолекул (табл. 8).

**Таблица 7.** Термическое расширение монокристаллов полимеров и мономеров 1-Е1 при 300–400 К

Полимер	$T_f$ , К	$\alpha_{\text{изотроп}} \times 10^6$ , град $^{-1}$ (среднее)	$(\alpha_{\text{изотроп}} T_{\text{пл}}) \times 10^{-3}$	$(\alpha_{\text{изотроп}} T_f) \times 10^{-3}$ (среднее)****
C 3D	3155*	1.1 [40, 51, 91]	3.5	–
$Si_n$	1693	4.2 [5, 40, 90]	7.1	–
$Ge_n$	1211	5.8 [40, 51]	7.0	5.9
$B_n$	2573	6.6 [40, 51]	17.0	17.0
C2D	4150	2.4** [59]	10.0	–
$As_n$	1087	5.1**, 5.6 [40, 93, 94]	5.6	–
$Sb_n$	904	1.7 [40, 90, 95]	10.6	–
$Bi_n$	544	12.7*** [40, 92]	6.9	8.3
$Se_n$	490	34.4 [40, 90]	16.9	–
$Te_n$	725	18.2 [40, 51, 90]	13.2	–
$S_n$	353	19.0 [95]	6.7	12.3
$S_8$	386	66.6 [40, 90, 94]	25.7	–
$P_4$	314	250 [40.96]	79.2	52.4

\* Рассчитано из зависимости  $T_f - E_c$  для полимеров 1-Е1.

\*\* Расчетная величина.

\*\*\* Измерения проведены на поликристаллических образцах.

\*\*\*\* Среднеарифметические значения для полимеров различной пространственной структуры (1D, 2D, 3D).

Отметим, что корреляцию величины коэффициента термического линейного расширения можно использовать как качественный критерий при определении пространственной полимерной структуры.

Учитывая, что амплитуда колебательных движений атомов зависит от кинетической жесткости цепи, связанной с энергией внутри- и межмолекулярных взаимодействий, можно ожидать корреляцию между коэффициентами термического расширения одноэлементных полимеров и температурой их плавления.

Эмпирическое соотношение между этими параметрами представляют как уравнение, в котором величина  $n$  определяется типом химической связи:

$$\alpha_{\text{изотроп}} T_f^n = \text{const}$$

Так, для металлов и ионных кристаллов получены значения  $n = 1/3$  [97],  $1/2$  [98],  $1$  [99],  $1.17$  [100].

Анализ литературных данных позволяет представить это соотношение для полимеров I-EI как

$$\alpha_{\text{изотроп}} = 8.1 \times 10^{-2} T_f^{-1.32}$$

Рассматривая корреляцию между коэффициентом термического расширения бора и его температурой плавления, обращает на себя внимание аномальное поведение бора – трехмерно-сшитого полимера, для которого величина константы, отражающей тип полимерной структуры, близка к значениям, характерным для линейных полимеров.

### Теплопроводность

Перенос тепловой энергии в твердом теле осуществляется ангармоническими колебаниями его атомов или же, в терминах корпускулярной теории, фононами различной частоты  $\lambda_l$ , а также свободными электронами  $\lambda_e$ , концентрация которых может меняться от малых величин в соединениях с ковалентной, ионно-ковалентной или ионной связью до значительных – в металлах [101–103].

В общем виде изотропная теплопроводность твердого тела является суммой

$$\lambda_{\text{изотроп}} = \lambda_l + \lambda_e$$

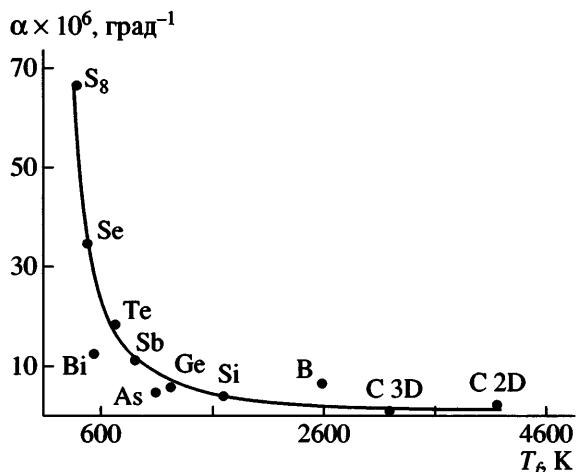


Рис. 7. Корреляция коэффициента термического линейного расширенияmonoэлементных полимеров и мономера с температурой их плавления.

Для анизотропных тел ее величина может быть рассчитана из соотношения

$$3/\lambda_{\text{изотроп}} = 1/\lambda_{||} + 2/\lambda_{\perp} \quad \text{или} \quad \lambda_{\text{изотроп}} = 2\lambda_{||} + \lambda_{\perp}/3\lambda_{||}\lambda_{\perp}$$

Здесь  $\lambda_{||}$ ,  $\lambda_{\perp}$  – теплопроводность вдоль и перпендикулярно основной оси полимера.

В полимерах с направленными ковалентными связями, в которых  $\lambda_l \gg \lambda_e$ , передача тепловой энергии происходит по фононному механизму, тогда как в металлах, характеризующихся значительной концентрацией делокализованных электронов,  $\lambda_e \gg \lambda_l$ , передача тепловой энергии определяется электронами.

Теплопроводность рассматриваемых здесь monoэлементных полимеров, включающих полуме-

Таблица 8. Анизотропия термического расширения полимеров 1-EI\* при 293 К

Полимер	$\alpha_{\perp} \times 10^6, \text{град}^{-1}$	$\alpha_{  } \times 10^6, \text{град}^{-1}$
C2D	2.8 [59], 6.8 [92], 26.7 [91]	1.5 [57], -1.22 [90]
As <sub>n</sub>	47.2 [48], 16.2 [90]	0 [48], 8.31 [90]
Sb <sub>n</sub>	16.2 [90]	8.24 [90]
Bi <sub>n</sub>	17.2 [90]	11.6 [90]
Se <sub>n</sub>	74.1 [51], 72 [90]	17.9 [92], -3 [90]
Te <sub>n</sub>	29.3 [90], 27.5 [97]	2.0 [90], 1.7 [97]

\* Разброс данных для некоторых полимеров связан с различной степенью совершенства структуры образцов и содержанием примесей.

**Таблица 9.** Изотропная теплопроводность кристаллических полимеров и мономеров 1-ЕI при 300 К

Полимер	Структура	Тип образца*	$\lambda_{isotrop}$ Вт/м К
$C_n$	3D	м	712 (5) [101, 102]
$Si_n$	3D	м	150 (5) [101, 102, 104]
$Ge_n$	3D	м	51 (6) [101, 102, 104]
$B_n$	3D	м	26 [102]
$C_n$	2D	п	222 (10) [102]
$As_n$	2D	—	50 [102]
$Sb_n$	2D	—	22 [102]
$Bi_n$	2D	п	8.5 (5) [104]
$P_n$ (черный)	2D	п	13 [102]
$Se_n$	1D	п	1.4 (12) [102]
$Te_n$	1D	п	2.9 (6) [101, 102]
$S_8$	0D	п	0.24 (2) [102]

Примечание. Здесь и в табл. 10 и 11 в круглых скобках указано число объектов измерений различных авторов, по которым проведено усреднение.

\* м – монокристаллический образец, п – поликристаллический.

таллы, имеющих низкую концентрацию делокализованных электронов, определяется решеточной составляющей теплопроводности [101]. В связи с этим можно ожидать корреляцию теплопроводности с числом и прочностью химических связей между звеньями макромолекул.

В табл. 9 приведены значения изотропной теплопроводности кристаллических полимеров 1-ЕI и мономеров, пространственная иерархия которых охватывает весь диапазон структур от трехмерно-сшитых полимеров до мономеров.

Из приведенных данных следует закономерность, заключающаяся в увеличении теплопроводности полимера по мере роста концентрации химических узлов. Эта тенденция может быть выражена соотношением средних значений теплопроводности как

$$\lambda_{0D} : \lambda_{1D} : \lambda_{2D} : \lambda_{3D} \approx 1 : 10 : 100 : 1000$$

Интересно отметить, что наблюдаемая закономерность не связана с изменением коэффициента упаковки полимера  $d/M$  ( $d$  – плотность полимера,  $M$  – атомная масса мономерного звена), так как отношение  $d/M$  для указанных полимеров изменяется в пределах разброса данных, а изменения значений  $\lambda$  с увеличением степени химической сшивки заметно растет.

Наблюдаемая закономерность означает, что теплопроводность твердого тела осуществляется в основном вдоль цепи полимера – его продольными колебаниями.

Этот вывод подтверждается анизотропией теплопроводности линейных и планарных полимеров 1-ЕI по различным кристаллографическим осям,  $\lambda_{\parallel} \geq \lambda_{\perp}$  (табл. 10).

Другим фактором, оказывающим влияние на теплопроводность твердого тела, является совершенство его структуры, определяющее длину свободного пробега фононов, рассеивающихся при столкновении с дефектами кристалла или другими фононами. Следовательно, рассматривая аморфное тело, обладающее значительным количеством дефектов, можно ожидать, что теплопроводность полимера в стеклообразном состоянии должна быть существенно меньшей, чем в кристаллическом (табл. 11).

Анализируя представленные данные, можно заключить, что при аморфизации кристаллического полимера его теплопроводность уменьшается тем значительнее, чем ниже концентрация химических связей в полимере, и практически остается без изменения при аморфизации низкомолекулярного соединения – мономера.

Для сравнения там же приведены данные для высококристаллического ПЭ, которые вписываются в общую схему.

Исходя из того, что  $\lambda_{cristal}$  и  $\lambda_{glass}$  для  $S_8$  практически равны, можно заключить, что фононный механизм передачи тепловой энергии в низкомолекулярных соединениях не реализуется.

**Таблица 10.** Анизотропия теплопроводности кристаллических полимеров 1-ЕI при 300 К

Полимер	$\lambda_{\parallel}$ , Вт/м К	$\lambda_{\perp}$ , Вт/м К	Полимер	$\lambda_{\parallel}$ , Вт/м К	$\lambda_{\perp}$ , Вт/м К
C 2D	2000 [101]	3.2 (3) [101, 104]	$Se_n$	4.5 (2) [101, 104]	0.62 [101]
$Bi_n$	9.7 [101]	6.0 [101]	$Te_n$	3.37 [104]	1.96 [104]

**Таблица 11.** Изотропная теплопроводность кристаллических и аморфных полимеров и мономеров 1-El при 300 К

Кристаллический полимер	Тип образца	$\lambda_c$ , Вт/мК	Аморфный полимер	$\lambda_g$ , Вт/м К	$\lambda_c/\lambda_g$
C 3 D	м	712(5)* [102]	C <sub>n</sub> *	2.9**[3] [104, 105, 106]	243
C 2 D	п	222(10) [102]	C <sub>n</sub> *	2.9**[3] [104, 105, 106]	76
B <sub>n</sub>	м	26.4(6) [102]	B <sub>n</sub>	1.5 [102]	17.2
Se <sub>n</sub>	м	1.4(12) [102]	Se <sub>n</sub>	0.55 (3) [102]	2.5
S <sub>8</sub>	п	0.27 [102]	S <sub>8</sub>	0.24 [102]	1.1
P <sub>4</sub>	—	—	P <sub>4</sub>	0.20 [102]	—
ПЭ	Поликристаллический (100%)	18.5 [65, с. 236]	ПЭ аморфный	3.5 [65, с. 236]	5.3

\* Аморфный углерод.

\*\* Средняя величина по следующим данным: 1.6 [104], 2–3 [105], 4.4–5.1 [106].

О степени влияния длины цепи соединения в разных фазовых состояниях на изотропную теплопроводность можно судить из соотношения этого параметра для трехмерно-сшитого полимера ( $\lambda_{3D}$ ) и мономера ( $\lambda_{0D}$ ) в кристаллическом ( $\lambda_{3D}/\lambda_{0D} = 2637$ ) и аморфном ( $22\lambda_{3D}/\lambda_{0D} = 221$ ) состояниях.

Рассматривая полимер как цепь осцилляторов, можно связать решеточную теплопроводность полимеров с температурой их плавления. Корреляция между указанными параметрами получена из соотношения между решеточной теплопроводностью, межатомным расстоянием и сжимаемостью твердого тела [107–109] на основе предположения, что плавление кристалла наступает, когда амплитуда тепловых колебаний атомов достигает одинаковой для всех твердых тел доли межатомного расстояния [98]

$$\lambda_{\text{изотроп}} T \approx B \rho^{2/3} T_f^{3/2} M^{-7/6} \quad (4)$$

Здесь  $B$  – постоянная, величину которой связана с природой химической связи [101, с. 173];  $M$  – атомная масса;  $\rho$  – плотность, г/см<sup>3</sup>;  $T$  – температура, К.

Проверка соотношения (22) с использованием данных табл. 9 показала, что для полимеров 2D и 3D соблюдается зависимость (рис. 8)

$$\lambda_{\text{изотроп}} = 1.6 \times 10^{-8} T_f^{3.2}$$

Ввиду того, что в основе теплопроводности и термического расширения полимеров лежат соответственно продольные и поперечные колеба-

тельные движения цепи, следует ожидать взаимосвязи между этими свойствами, что было показано теоретическим анализом [103] и экспериментальными данными [110]. Для ковалентных и ионных кристаллов, а также для полуметаллов получено соотношение [111]

$$\lambda_{\text{изотроп}} = \text{const} \alpha_{\text{изотроп}}^{-2}$$

(const – постоянная, зависящая от природы химической связи).

Анализ данных по теплопроводности и коэффициентам термического расширения полимеров показал (рис. 9), что между этими параметрами соблюдается соотношение

$$\lambda_{\text{изотроп}} = 1.3 \times 10^{-3} \alpha^{-1.9}$$

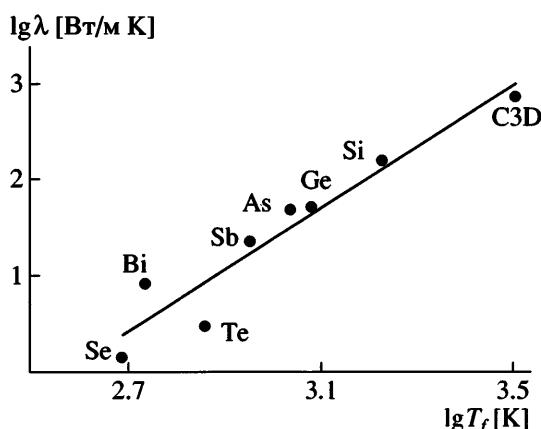


Рис. 8. Связь изотропной теплопроводности мономонометальных полимеров с температурой их плавления.

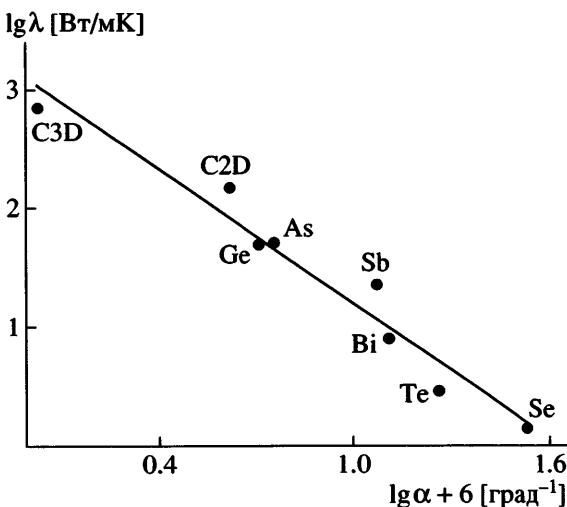


Рис. 9. Соотношение между коэффициентом термического линейного расширения и теплопроводностью моноэлементных полимеров в кристаллическом состоянии.

Таким образом, теплопроводность полимеров определяется степенью их химической связанности, кристалличностью и осуществляется по “материальной” цепи, тогда как термическое расширение происходит по межатомному, “ван-дер-ваальсову пространству” и находится в обратной зависимости от степени химической связанности.

Завершая рассмотрение термических свойств полимеров 1-Е1, следует обратить внимание на аномальное поведение В<sub>n</sub>, который, являясь трехмерно-сшитым полимером, обладает относительно высоким коэффициентом термического расширения, как линейные полимеры, теплопроводностью, как планарные, и твердостью, близкой к твердости трехмерно-сшитого полимера – алмаза. В аморфном состоянии его твердость даже превышает твердость в кристаллическом состоянии.

Такие свойства бора связаны, видимо, с его необычной структурой, состоящей из густо сшитых полиэдров, связанных между собой относительно редкими химическими связями, и свидетельствуют о принципиальной возможности конструирования материалов, сочетающих в себе столь “ненсовместимые” свойства, рассмотренные выше.

#### Механические свойства

Общепринято, что мерой теоретической прочности твердого тела с низкой энергией вязкого

разрушения является энергия, затрачиваемая на образование новой поверхности, сопровождающееся разрывом его химических и физических связей [112, 113].

В качестве тщательно разработанных и широко используемых методов определения прочности, близкой к теоретической, используют измерение микротвердости царапанием (по Моосу,  $H_M$ , десятибалльная минералогическая шкала) и вдавливанием в поверхность твердого тела индентора, размеры которого меньше среднего расстояния между поверхностными дефектами (по Бринеллю,  $H_B$ , кг/мм<sup>2</sup>) и [114–116].

Указанные параметры связаны между собой уравнением Хрущова

$$H_M = 0.675 H_B^{1/3}$$

Показано, что микротвердость твердого тела зависит от релаксационных и упругих характеристик [60, с. 190, 115] и может быть рассмотрена с позиций энергетической теории [16] и теории свободного объема [17].

Согласно другой, известной эвристической теории, микротвердость по Моосу определяется валентностью составляющих его элементов  $n$  и межатомным равновесным расстоянием  $r_{eq}$  [16, с. 27, 364, 114, 116, 117]:

$$H_M = \text{const} n^2 r_{eq}^{-m}$$

Здесь  $m$  – показатель степени, имеющий для различных неорганических соединений значения 2–15 [16, 114, 118].

Основываясь на том, что потеря механической устойчивости связана с разрывом химических и физических взаимодействий в полимере, нами проведена корреляция между их величиной и микротвердостью. Наиболее отчетливо такая корреляция прослеживается для полимеров 2D и 3D (рис. 10).

Полученная зависимость описывается для полимеров 3D соотношением

$$H_M = E_c^{1.1}$$

или в соответствии с уравнением (3):

$$H_M = 166 r_{eq}^{-1.7}$$

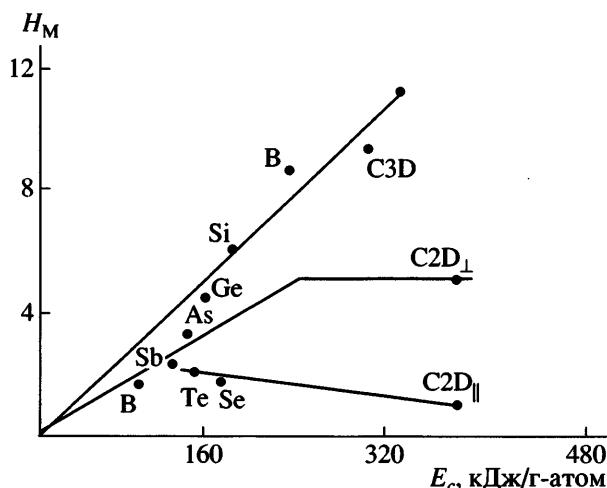


Рис. 10. Корреляция между микротвердостью и энергией химических связей моноэлементных полимеров.

Из приведенных данных следует корреляция между  $H_M$  и энергией химической связи не только полимеров 3D, но и планарных полимеров. При этом следует отметить, что меньшие значения микротвердости монокристаллов планарных полимеров ( $As_n$ ,  $Sb_n$ ,  $Bi_n$ ) при тех же значениях  $E_c$ , что и для полимеров 3D, определяются вкладом более слабых межслоевых взаимодействий. Особенно сильно это проявляется на графите при измерениях микротвердости вдоль и перпендикулярно слоям. Аналогичная картина имеет место для других планарных полимеров с направленной ковалентной связью, например  $(BN)_n$  [91].

При установлении корреляции микротвердости линейных полимеров с энергией их химических связей, было обнаружено не только отсутствие зависимости между этими параметрами, но и противоположная тенденция – уменьшение  $H_M$  по мере роста направленности ковалентной связи, аналогично зависимости  $T_f - E_c$  для полимеров 1D.

Микротвердость твердого тела связана и с другой ее характеристикой – модулем упругости при одноосном растяжении ( $K_p$ )

$$H_B = 1/6\gamma K_p$$

Здесь  $\gamma$  – постоянная Грюнайзена, равная

$$\gamma = 1 + \mu/1 - 2\mu,$$

где  $\mu$  – коэффициент Пуассона.

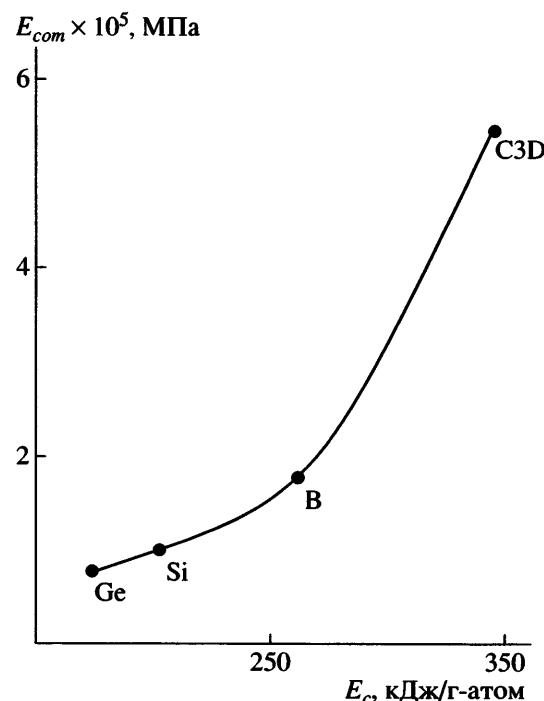


Рис. 11. Корреляция объемного модуля упругости трехмерно-сшитых моноэлементных полимеров с энергией химической связи.

Для трехмерно-сшитых полимеров, микротвердость которых коррелирует с энергией химической связи, можно, используя табличные данные, получить соотношение между объемным модулем упругости  $E_V$  (МПа) [119, с. 158] и энергией химической связи (кДж/г-атом) (рис. 11).

$$E_V = 1.5 E_c^{2.9}$$

Таким образом, на основании проведенного анализа можно прийти к выводу о возможности описания ряда упругих свойств полимеров 3D такими фундаментальными параметрами, как энергия ковалентной связи и межатомное равновесное расстояние.

В заключение заметим, что, несмотря на формальный характер некоторых корреляций, не всегда отражающих механизм явлений, они, тем не менее, оказываются достаточно удобными для практической работы.

Следует также подчеркнуть, что с целью создания общей картины формирования свойств неорганических материалов необходимо с точки зрения изложенных подходов рассмотрение и других классов неорганических высокомолеку-

лярных соединений, например, неорганических полиоксидов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meyer K.H. Natural and Synthetic High Polymers. New York: Interscience, 1952.
2. Берлин А.А., Парини В.П. // Успехи химии. 1949. Т. 28. № 5. С. 546.
3. Коршак В.В., Мозгова К.К. // Успехи химии. 1959. Т. 28. № 7. С. 783.
4. Неорганические полимеры / Под ред. Стоун Ф., Грэхем В. М.: Мир, 1965.
5. Бартенев Г.М. Строение и механические свойства неорганических стекол. М: Стройиздат, 1966.
6. Черкинский Ю.С. Химия полимерных неорганических вяжущих веществ Л.: Химия, 1967.
7. Сиенко М., Плейн Р., Хестер Р. Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1968.
8. Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений. М.: Мир, 1971.
9. Ionic Polymers / Ed. by Holiday L. London: Appl. Sci. Publ. Ltd, 1975.
10. Ray N.H. Inorganic Polymers. London; New York; San Francisco: Acad. Press, 1978.
11. Тарасов В.В. Проблемы физики стекла. М.: Стройиздат, 1979.
12. Сайфулин Р.С. Неорганические полимерные материалы. М.: Химия, 1983.
13. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986.
14. Ropp R.C. Inorganic Polymer Glasses. Amsterdam: Elsevier, 1992.
15. Герасимов В.В. Неорганические полимерные материалы на основе оксидов кремния и фосфора. М.: Стройиздат, 1993.
16. Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука, 1975.
17. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982.
18. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987.
19. Привалко В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л.: Химия, 1986.
20. Иржак В.И., Королев Г.В., Соловьев М.В. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 2. С. 179.
21. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химические свойства и строение полимеров. М.: Химия, 1983.
22. Linke D. // Proc. XI th Int. Congr. Glass. Prague, 1977. V. 1. P. 149.
23. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.: Изд-во АН СССР, 1945.
24. Ормонт Б.Ф. // Докл. АН СССР. 1956. Т. 106. № 4. С. 687.
25. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высшая школа, 1973.
26. Pauling L. Nature of Chemical Bond and Structure of Molecules and Crystals and Introduction to Modern Structural Chemistry. Ithaca; New York: Cornell Univ. Press, 1960.
27. Полинг Л. Общая химия. М.: Мир, 1974.
28. Fielchenfeld H. // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. № 9. P. 1133.
29. Gordy W. // J. Chem. Phys. 1947. V. 15. № 5. P. 305.
30. Glockler G. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 7. P. 1242.
31. Evans R.S., Huheey J.E. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. № 2. P. 383.
32. Lonsdale K. // Phil. Trans. Faraday. Soc. A. 1947. V. 240. P. 219.
33. Мортимер К. Теплоты реакций и прочность связей. М.: Мир, 1964.
34. Sanderson R.T. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. V. 28. № 8. P. 1553.
35. Веденеев В.И., Гурвич Л.В., Кондратьев В.Н., Медведев В.А., Франкевич Е.Л. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
36. Компелл Т. Прочность химических связей. М.: Изд-во иностр. лит., 1956.
37. Bernal J.D. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1924. V.106. P. 749.
38. Trezbiatowski W. // Roszniki Chem. 1937. V. 17. P. 73.
39. Bragg W.L. // Philos. Mag. 1920. V. 40. P. 169.
40. Эмсли Дж. Элементы. М.: Мир, 1993.
41. Эдисон У. Аллотропия химических элементов. М.: Мир, 1966.
42. Slater J.C. // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. № 10. P. 3199.
43. Franklin J.L., Lumpkin H.E. // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 1023.
44. Krebs H. // Angew. Chem. 1958. V. 70. P. 15.

45. Pitzer K.S. // J. Am. Chem. Soc. 1948. V. 70. P. 214.
46. Moffit W.E. // Trans. Far. Soc. 1948. V. 44. P. 987.
47. US Bureau of Standards. Circular 500. JANAF Thermochemical Tables Dow Chemical Co. Midland Michigan.
48. Taylor J.B., Bennet S.L., Heiding R.D. // J. Phys. Chem. Solids. 1965. V. 26. P. 69.
49. Hippel A.R. van // J. Chem. Phys. 1948. V. 14. № 4. P. 372.
50. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1972.
51. Collin R.L. // Acta Crystallogr. 1952. V. 5. P. 431; 1956. V. 9. P. 539.
52. Cucka P., Barrett C.S. // Acta Crystallogr. 1962. V. 15. P. 865.
53. Ормонт Б.Ф. Структура неорганических веществ. М.: Гос. изд-во тех. и теорет. лит-ры, 1950.
54. Barrett C.S., Cucka P., Haefner K. // Acta Crystallogr. 1963. V. 16. P. 451.
55. Глазов В.М., Айвазов Л.А. Энтропия плавления металлов и полупроводников. М.: Металлургия, 1980.
56. Резницкий Л.А. Химическая связь и превращения оксидов. М.: МГУ, 1991.
57. Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир, 1965.
58. Физико-химические свойства элементов. Справочник / Под ред. Самсонова Г.В. Киев: Наукова думка, 1965.
59. Поповкин Б.А // Краткая химическая энциклопедия. М.: Изд-во Советская энциклопедия, 1965. С. 306.
60. Van Krevelen D.B. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
61. Brennan R.O. // J. Chem. Phys. 1952. V. 29. № 1. P. 40.
62. Нагорный В.Г. Конструкционные углеродные материалы. М.: Металлургия, 1985. С. 32.
63. Голутвин Ю.М. Теплоты образования и типы химической связи в неорганических кристаллах. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
64. Phinney F.S. // Science. 1954. V. 120. P. 393.
65. Bundy F.P. // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. № 3. P. 618.
66. Glockler G. // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. № 2. P. 159.
67. Haaland D.M. // Carbon. 1976. V. 14. P. 357.
68. Глазов В.М., Чижевская С.Н., Глаголева И.Н. Жидкие полупроводники. М.: Наука, 1967.
69. Ватолин Н.А., Пастухов Э.А. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. М.: Наука, 1980.
70. Bunn C.W. // J. Polym. Sci. 1955. V. 16. P. 323.
71. Губанов А.И. // Журн. техн. физики. 1959. Т. 27. № 11. С. 2510.
72. Фрумкина Ф.М., Овчинникова В.С. Строение и свойства жидких металлов Справочник. М.: Металлургия, 1974.
73. Полтавцев Ю.Г. Структура полупроводниковых расплавов. М.: Металлургия, 1984.
74. Белащенко Д.К. Явление переноса в жидких металлах и полупроводниках. М.: Атомиздат, 1970.
75. Stout N.D. // High Temp. Science. 1973. V. 5. P. 243.
76. Глазов В.М., Айвазов Л.А. Энтропия плавления металлов и полупроводников. М.: Металлургия, 1980.
77. Регель А.Р. // Ученые записки. Ленингр. гос. пед. ин-та им. А.Н. Герцена. Л., 1958. № 197. С. 187.
78. Бочвар А.А., Кузнецов Г.М. // Докл. АН СССР. 1954. Т. 98. № 2. С. 227.
79. Уббелоде А.Р. Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969.
80. Kauzmann W. // Chem. Rev. 1948. V. 43. P. 219.
81. Boyer R.F. // Int. Conf. Phys. Chemistry. 1952.
82. Boyer R.F. // J. Appl. Phys. 1954. V. 25. P. 825.
83. Beaman R. // J. Polym. Sci. 1952. V. 9. № 5. P. 470.
84. Lee W.A., Knight G.J. // Brit. Polym. J. 1970.
85. Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970.
86. Шульце А. Металлургия. 1939. № 4–5. С. 113.
87. Donald I.W., Davies H.A. // J. Non-Cryst. Solids. 1978. V. 30. P. 77.
88. Bondi A. Condensation and evaporation of Solids. London; New York; Paris: Pergamon Press, 1964.
89. Tobolsky A.V., Mac Night W., Beevers R.V., Gupta V.D. // Polymer. 1963. № 4. P. 423.
90. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974.
91. Курдюмов А.В., Малоголовец В.Г., Новиков Н.В., Пилянцевич А.Н., Шульман Л.А. Полиморфные модификации углерода и нитрида бора. Справочник. М.: Металлургия, 1994.

92. Славинский М.П. Физико-химические свойства элементов. М.: Изд-во лит-ры по черной и цветной металлургии, 1952.
93. Погодин С.А. // Краткая химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1965. Т. III. С. 348.
94. Handbook of Chemistry and Physics / Ed. by Hodgman C.D., Weast R.C., Selby S.M. Cleveland, Ohio: Chemical Rubber Publishing Co., 1959.
95. Крейн О. Е. // Краткая химическая энциклопедия. М.: Изд-во Советская энциклопедия, 1965. Т. IV. С. 1125.
96. Зломанов В.П. // Краткая химическая энциклопедия. М.: Изд-во Советская энциклопедия, 1965. Т. V. С. 490.
97. Straumanis M.A., Aka Z.E. // J. Appl. Phys. 1952. V. 23. P. 330.
98. Lindemann F.A. // Phys. Z. 1910. V. 11. P. 609.
99. Gruneisen E. // Ann. Phys. 1912. V. 4. P. 39, 257.
100. Нешпор В.С. // Физика металлов и металловедение. 1959. Т. 7. № 4. С. 559.
101. Драбл Дж., Голдсмид Г. Термопроводность полупроводников. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
102. Охотин А.С., Боровикова Р.П., Нечаева Т.В., Пушкинский А.С. Термопроводность твердых тел. М.: Энергоатомиздат, 1984.
103. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. Л.: Наука, 1972.
104. Физические величины. Справочник / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991.
105. Noda T., Imagaki M., Yanado S. // J. Non-Cryst. Solids. 1969. V. 1. P. 285, 303.
106. Фиалков А.С. Углерод. Межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект пресс, 1997.
107. Dugdale J.S., MacDonald D.K.S. // Phys. Rev. 1951. V. 98. P. 1751.
108. Lawson A.W. // J. Phys. Chem. Solids. 1957. V. 3. P. 154.
109. Keyes R.W. // Phys. Rew. 1959. V. 115. P. 564.
110. Жузе В.П. // Докл. АН СССР. 1954. Т. 99. С. 711.
111. Конторова Т.А. // Журн. техн. физики. 1956. Т. 26. № 9. С. 2021.
112. Griffith A.A. // Phys. Trans. Roy. Soc. A. 1921. V. 221. P. 163.
113. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
114. Поваренных А.С. Твердость минералов. Киев: Изд-во АН УССР, 1963.
115. Юшкин Н.П. Механические свойства минералов. М.: Наука, 1974.
116. Момт Б.В. Испытание на твердость микровдавливанием. М.: Изд-во лит-ры по черной и цветной металлургии, 1960.
117. Гольдшмидт В.М. Основные идеи геохимии. М.: Госхимиздат, 1933. Вып. 1. С. 166, 181.
118. Friedrich E. // Fortsch. Chem. Phys. 1926. V. 18. № 12. P.12.
119. Кумтель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978.

## Monoelemental Polymers: Structure and Properties

A. Yu. Shaulov

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia  
e-mail: ajushaulov@yandex.ru

**Abstract**—Monoelemental polymers with various chemical constitutions and different spatial structures (linear  $\text{Te}_n$ ,  $\text{Se}_n$ , and  $\text{S}_n$ ; planar graphite  $\text{C}_n$ , black phosphorus  $\text{P}_n$ ,  $\text{As}_n$ ,  $\text{Sb}_n$ , and  $\text{Bi}_n$ ; and chemically bonded three-dimensional diamond  $\text{C}_n$ ,  $\text{B}_n$ ,  $\text{Si}_n$ , and  $\text{Ge}_n$ ) were summarized and categorized as a class of covalent macromolecular compounds. Quantitative expressions relating the thermal (melting point, thermal expansion coefficient, heat conductivity) and elastic (microhardness, bulk compression modulus of elasticity) properties of polymers to the energy of intra- and intermolecular interactions and the equilibrium length of chemical bond in the crystalline and glassy states are given. A numerical correlation between the spatial structure of polymers and their thermal and elastic properties was obtained. The hypothetical melting point of diamond at normal pressure was calculated as  $T_f = 3155$  K.