

УДК 541.64:547.245

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИКРЕМНЕУГЛЕВОРОДОВ

© 2001 г. Н. И. Бакланова*, В. Н. Кулюкин*, И. А. Ворсина*, Н. З. Ляхов*,
Л. В. Жилицкая**, О. Г. Ярош**, М. Г. Воронков**

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук
630128 Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

**Институт химии Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

Поступила в редакцию 22.03.2000 г.

Принята в печать 02.08.2000 г.

Термолиз полидиметилсилэтина и полидиметилсилэтенсилэтина исследован в интервале температур до 1700°C методами инфракрасной и рамановской спектроскопии, спектроскопии ЯМР ^{13}C высокого разрешения в твердом теле, сканирующей микроскопии, термогравиметрического анализа. Непрерывная эволюция продуктов термолиза включает, во-первых, формирование фазы карбида кремния, кристаллизацию и переход β -модификации в α ; во-вторых, образование на ранних стадиях конденсированных ароматических структур, их расходование на завершение образования карбида кремния, упорядочение и последующую кристаллизацию углеродных фаз.

ВВЕДЕНИЕ

Термолиз кремнеорганических полимеров интенсивно изучают в течение последних 15 лет. Повышенный интерес к этому процессу обусловлен перспективностью использования продуктов термолиза для создания карбидокремниевой керамики, являющейся основой современных высокотемпературных материалов [1]. Полиненасыщенные кремнеуглеводороды представляют особый интерес, так как их термическое разложение происходит с высоким керамическим выходом. Было показано [2–4], что при термическом разложении макромолекул, содержащих двойные и тройные связи, происходит сшивание полимерных цепей, что приводит к образованию жесткого трехмерного остова, который препятствует реакциям фрагментации и обеспечивает высокий керамический выход.

Нами исследован термолиз полидиметилсилэтина $[(\text{CH}_3)_2\text{SiC}\equiv\text{C}]_n$ (I), полидиметилсилэтенсилэтина $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}]_n$ (II) с целью изучения взаимосвязи дизайна исходных молекул и свойств образующихся продуктов термолиза, а также стадий-

ности превращения высоконепредельных кремнеуглеводородов в керамический продукт.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез исходных полимеров описан нами ранее в работах [5, 6]. Их свойства представлены в табл. 1.

Термолиз осуществляли при температурах до 1000°C в кварцевом реакторе, присоединенном к вакуумной линии. Термолиз проводили в вакууме 1.33 Па либо в потоке аргона (скорость 1 л/ч, $p = 10^5$ Па), предварительно очищенном от следов кислорода. Навески полимера нагревали до заданной температуры со скоростью 2 град/мин, изотермически выдерживали в течение 3 ч, а затем охлаждали. Кроме того, проводили термолиз полимера II в другом режиме: длительная (в течение 8 и 100 ч) выдержка при 220°C в потоке аргона, и последующее интенсивное нагревание со скоростью 20 град/мин до 1000°C. Высокотемпературную обработку образцов выполняли в вакуумной печи при давлении 0.1 Па. Образцы выдерживали в течение 1 ч при заданной температуре и затем охлаждали в печи.

Спектры комбинационного рассеяния записывали на спектрометре RFS 100/S (“Bruker”), лазер

E-mail: baklanova@solid.nsk.su (Бакланова Наталья Ивановна).

Таблица 1. Свойства исходных полимеров

Поли- мер	Название	Элементарное звено	Элементный состав, % (вычислено/найдено)				Цвет	Керами- ческий выход, мас. %
			C	H	Si	O		
I	Полиди- метилсил- этин	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	58.53/57.84	7.32/7.34	34.15/32.48	0/2.34	Коричневый	72.0
II	Полиди- метилсил- этенсил- этин	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}-\text{CH}=\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2 \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2$	57.83/56.69	8.43/8.45	33.73/33.66	0/1.20	Бежевый	73.5 (56.0 при быстром нагревании)

Nd : YAG, длина волны возбуждающего излучения 1.06 мкм, мощность 100 мВт. Для каждого спектра было аккумулировано 200 сканов. ИК-спектры регистрировали на приборе "Specord IR-75" в виде таблеток с KBr в области 4000–400 см⁻¹. Спектры ЯМР ¹³C записывали при комнатной температуре на спектрометре MSL-400 ("Bruker"). Магнитное поле 9.4 Тл, время релаксации составило 30 с. Химические сдвиги измеряли по отношению к внешнему стандарту ТМС. Для каждого спектра было аккумулировано от 600 до 1200 сканов. ТГА-ДТА-анализ был выполнен в потоке Ar при скорости нагревания 10 град/мин в интервале 20–1000°C (дериватограф МОМ, Будапешт).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Продукты термолиза представляют собой твердые вещества от темно-коричневого до черного цвета. Образцы, полученные при термолизе полимеров при температуре ниже 300°C, растираются с трудом. Продукты термолиза, полученные при более высоких температурах, становятся хрупкими.

На рис. 1 представлены результаты термогравиметрического анализа полимера I. Дериватограмма полимера II аналогична представленной на рисунке. На термограмме можно выделить несколько температурных зон. Эндотермический пик в области 100–150°C характерен для обоих соединений. Потеря массы образцов при этом незначительна и составляет 1–2% для полимера I и ~5% для полимера II. Она обусловлена, по-видимому, улетучиванием адсорбированных газов, воды и, возможно, кремнийсодержащих низкомолекулярных соединений. Так, при нагревании полимера II на холодных частях кварцевого реактора

образовался конденсат белого цвета в виде игольчатых кристаллов длиной до 1 см, отлично растворимых в гексане. Сильный экзотермический эффект наблюдается в области 280–400°C с двумя максимумами 300–310 и 330–350°C. Область 400–650°C для обоих полимеров характеризуется наибольшей потерей массы (~28%) и эндотермическим эффектом. Дальнейшее нагревание не приводит к какому-либо заметному газовыделению и термическим эффектам.

Предварительная длительная выдержка при 220°C в течение 8 или 100 ч и последующее интенсивное нагревание со скоростью 20 град/мин до 1000°C способствует уменьшению керамического выхода.

В табл. 2 представлены полосы поглощения, наблюдавшиеся в ИК-спектре исходного полимера II, а на рис. 2а – ИК-спектры полимера, обработанного при различных температурах. Отнесение полос проведено в соответствии с литературными

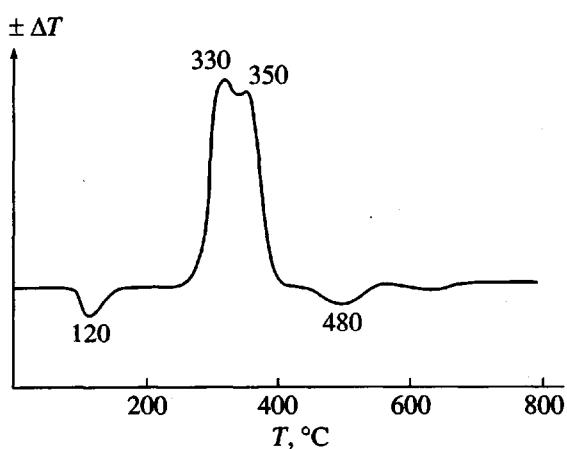


Рис. 1. Кривая ДТА полимера I.

Таблица 2. Основные полосы поглощения в ИК-спектре исходного полимера II

Волновое число, см ⁻¹	Интенсивность	Отнесение колебаний
3290	сл	$\nu_{\text{C}-\text{H}}$ ($\text{C}\equiv\text{CH}$)
2960	ср	$\nu_{\text{ac}}\text{CH}_3$
2900	ср	$\nu_c\text{CH}_3$
2800	сл	Обертон
2070	сл	$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$
1410	ср	δCH_3
1250	с	$\delta\text{Si}-\text{CH}_3$
1070	Плечо	$\text{Si}-\text{O}$
1050	с	ωCH

данными [7]. Следует отметить, что низкая интенсивность полосы 2070 см^{-1} , относящейся к валентному колебанию тройной связи в группировке $\text{SiC}\equiv\text{CSi}$, связана с ее симметричностью. Появление плеча 1070 см^{-1} может быть обусловлено валентным колебанием связи $\text{Si}-\text{O}$ вследствие незначительного загрязнения кислородом исходного полимера (табл. 1) [7, 8].

На рис. 2б представлены ИК-спектры образцов полимера II, выдержанных различное время при 220°C . В этих спектрах по сравнению с исходным наблюдается появление дополнительных широких полос в области $2000\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$. Полоса 1550 см^{-1} обусловлена колебанием ароматической двойной связи, 1700 см^{-1} – обертон частоты 840 см^{-1} , связанной, возможно, с колебаниями асимметрично дизамещенных алленов [7]; полоса $1940\text{--}1880 \text{ см}^{-1}$ – асимметричное валентное колебание связи $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ [2, 7]. Наиболее заметным отличием спектров является увеличение интенсивности полосы 1550 см^{-1} (100 ч), связанное с возрастанием числа ароматических фрагментов. При увеличении времени выдержки до 100 ч возрастает и число кумулированных связей, что способствует росту интенсивности широкой полосы $1850\text{--}1950 \text{ см}^{-1}$.

Повышение температуры термолиза полимеров приводит к дальнейшим изменениям в ИК-спектрах (рис. 2). Наблюдается исчезновение полосы 3290 см^{-1} (валентное колебание связи $\text{C}-\text{H}$ в группе $-\text{C}=\text{CH}$ [7]). При 400°C еще сохраняются кумулированные двойные углерод-углеродные связи,

однако повышение температуры до 500°C приводит к резкому уменьшению их числа, о чем свидетельствует исчезновение полосы $1880\text{--}1950 \text{ см}^{-1}$. Ароматический характер углеродных связей является, по-видимому, наиболее предпочтительным и устойчивым в продуктах разложения обоих полимеров, на что указывает сохранение полосы 1550 см^{-1} в спектрах вплоть до 800°C . В спектрах продуктов, полученных при температуре выше 800°C , отсутствуют характеристические полосы.

ИК-спектр кристаллического конденсата, образовавшегося в холодной части трубы при термолизе полимера II, идентичен спектру последнего. Это свидетельствует в пользу выделения на начальных стадиях термолиза полимеров кремнийсодержащих олигомеров.

На рис. 3 представлены КР-спектры исходного полимера II и продуктов его термолиза при 800 и 1000°C . Как видно, самой интенсивной является узкая полоса 2109 см^{-1} , относящаяся к колебаниям $-\text{C}=\text{C}-$, которые в ИК-спектре, как отмечено выше, из-за симметричности связи проявляются в виде малоинтенсивной полосы. Нагревание обоих полимеров приводит к полному исчезновению в спектрах КР всех характеристических линий. Только в спектрах продуктов, полученных при 800°C , появляется широкая малоинтенсивная полоса сложного контура в области $1300\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$. Компьютерное разложение КР-спектров обоих полимеров приводит к трем широким полосам 1550 , 1450 и 1290 см^{-1} с шириной ~ 130 , 110 и 250 см^{-1} соответственно (рис. 3б). При дальнейшем нагревании полимеров I и II до 1000°C и выше в спектрах появляются дополнительные полосы (рис. 3в).

На рис. 4 приведены зависимости интегральной интенсивности КР-полос от температуры обработки полимеров. Видно, что повышение температуры обработки полимеров приводит сначала к падению интенсивности всех полос ($1200\text{--}1300^\circ\text{C}$), а затем к небольшому росту (1500°C). Дальнейшее повышение температуры до 1700°C вызывает вторичное падение интенсивностей (рис. 4).

На рис. 5 показана зависимость рамановских частот колебаний от температуры термолиза полимера II. Видно, что параметры полос, обусловленных sp^2 -гибридным состоянием углерода (1596 и 1278 см^{-1}), не претерпевают каких-либо существенных изменений в исследованном интервале температур. Частоты остальных полос спектра увеличиваются с повышением температуры до 1300°C , а затем уменьшаются.

На рис. 6 показаны спектры ЯМР ^{13}C полимера I при различных температурах. В спектре ЯМР

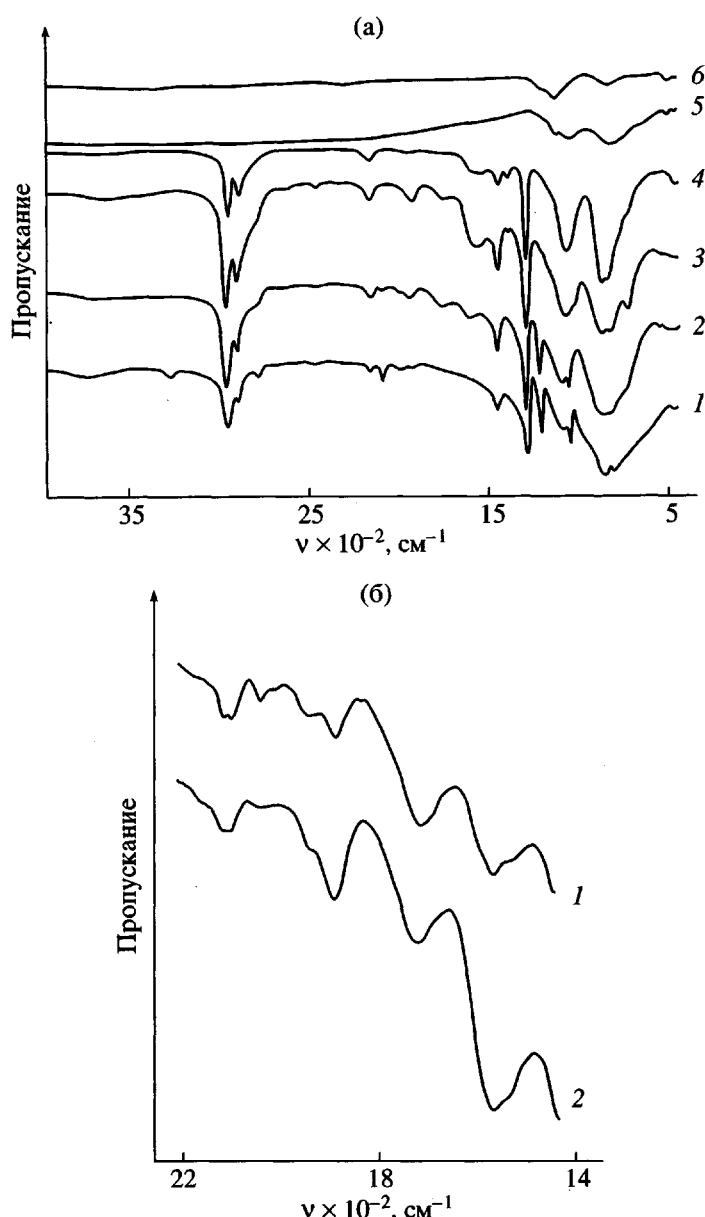


Рис. 2. ИК-спектры полимера II и продуктов его термолиза. а: 1 – исходный полимер, 2–6 – полимеры, подвергнутые термолизу при 300 (2), 400 (3), 500 (4), 700 (5) и 1000°C (6); б: термолиз при 200°C в течение 8 (1) и 100 ч (2).

^{13}C исходного полимера I присутствуют две узкие линии, характеризующие sp^3 -гибридизованный углерод метильных групп (1.3 м. д.) и sp -гибридизованный углерод молекулы полимера (111.1 м. д.). При нагревании полимера до 400°C его спектр ЯМР ^{13}C резко меняется: исчезает сигнал, соответствующий sp -гибридизованному углероду, и появляется широкий пик, указывающий на образование сильно искаженных и нарушенных по длинам связи и углам структуры. В спектре ЯМР ^{13}C продукта термолиза при 800°C становится за-

метным широкий сигнал (около 150 м. д.), который по мере увеличения температуры термолиза сдвигается к 120–130 м. д. и становится более симметричным. Пик, соответствующий углероду метильной группы, исчезает; при этом появляется довольно широкий асимметричный сигнал, обусловленный присутствием sp^3 -гибридизованных атомов углерода другого типа. Таким образом, при нагревании полимеров до ~800°C завершается термолитический переход кремнийорганического вещества в неорганическое [1, 4, 9, 10].

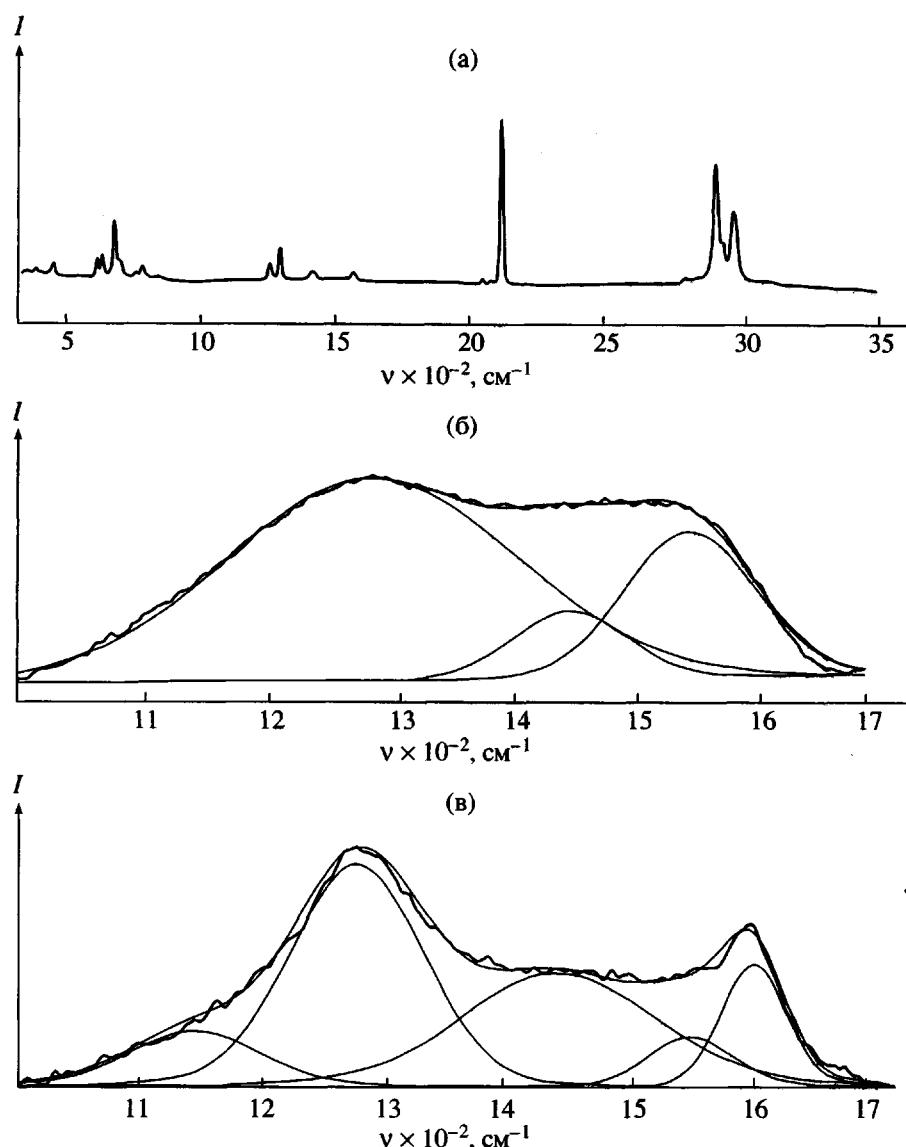


Рис. 3. ИК-спектры полимера II, исходного (а), а также обработанного при 800 (б) и 1000°C (в).

Широкий сигнал ЯМР ^{13}C с хим. сдвигом около 120–130 м. д. ранее наблюдался в спектрах углей и металлургического кокса [11–13]. Появление второго сигнала, как уже отмечено, связано с присутствием sp^3 -гибридизованного углерода. Асимметричность сигнала позволяет утверждать наличие различных политипов карбида кремния в керамическом продукте. Ранее нами было показано, что спектр ЯМР ^{29}Si продукта термолиза полимера I ($T = 1200^\circ\text{C}$ и выше) дает хим. сдвиги, соответствующие различным модификациям карбида кремния: $\beta\text{-SiC}$ и $\alpha\text{-SiC}$ [10, 14, 15]. Различия между политипами карбида кремния также проявляются в спектрах ЯМР ^{13}C . Так, при термолизе полимера II при 1700°C в керамическом продукте кроме $\beta\text{-SiC}$ фазы присутствует 15R-SiC политип

(рис. 7). Особенностью этого спектра является присутствие сигнала с хим. сдвигом 36.7 м. д., который может быть обусловлен наличием в конечном продукте незначительного количества алмазоподобного углерода. Действительно, для синтетического алмазного порошка наблюдается линия с хим. сдвигом 35 м. д. Эти данные согласуются с теми, которые были приведены в работе [16] для кристаллического алмаза.

Микрофотографии исходного полимера II и продуктов его термолиза, а также микрофотографии сублимата, образующегося на холодных частях реактора при термической обработке полимера II, представлены на рис. 8. Можно предположить, что структуры исходного полимера и продуктов его термической обработки обладают

надмолекулярной организацией (рис. 8а и 8б) [17]. Высокоориентированная структура сохраняется для продуктов термолиза полимера II, образующихся при 800°C (рис. 8в). Изменение состава и строения прекурсора сопровождается процессами газовыделения и развития пористости (рис. 8г). С повышением температуры обработки поры соединяются между собой трещинами. Аналогичная картина наблюдается и для продуктов разложения полимера I. Рост температуры приводит к уплотнению продуктов термолиза. Так, плотность исходного полимера II, определенная пикнометрическим методом, составила 1.0 г/см³, плотность образца, полученного при 1000°C в атмосфере аргона, 1.99 г/см³.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из анализа данных ДТА следует, что начальная стадия термолиза кремнийорганических полимеров с ненасыщенными связями сопровождается значительным выделением тепла в интервале 300–380°C. На этой стадии протекает процесс структурирования, возникновения фрагментов с полисопряженными связями, увеличивается жесткость макромолекул, усиливается межмолекулярное взаимодействие, ограничивающее свободу движения молекул. Процесс "сшивки" полимерных молекул осуществляется посредством конъюгируемых двойных, кумулированных связей, а также CH₂-мостиков, о чем свидетельствует появление дополнительных полос в ИК-спектрах продуктов термолиза при этих температурах. Одновременно с процессом сшивания макроцепей происходит их деструкция, вследствие чего наблюдается незначительное выделение газообразных продуктов реакции и появление в холодных частях реактора конденсата в виде игольчатых кристаллов. Вопрос о природе конденсата требует специального исследования. Здесь можно лишь отметить, что, по-видимому, он представляет собой низкомолекулярные кремнийорганические соединения, которые образовались либо при синтезе полимеров, либо при их разложении [18].

Основой керамических продуктов, образующихся при разложении полимеров I и II, является фаза β-SiC. Ее появление, согласно данным рентгеновской дифракции, становится заметным при 1000°C [9, 10]. Следует однако заметить, что формирование фазы карбида кремния начинается при гораздо более низких температурах. Так, в спектре ЯМР ²⁹Si продукта термолиза полимера I при 400°C появляется широкий сигнал, который отвечает структурным единицам SiC₄ [9]. В ходе термолиза происходит упорядочение положения

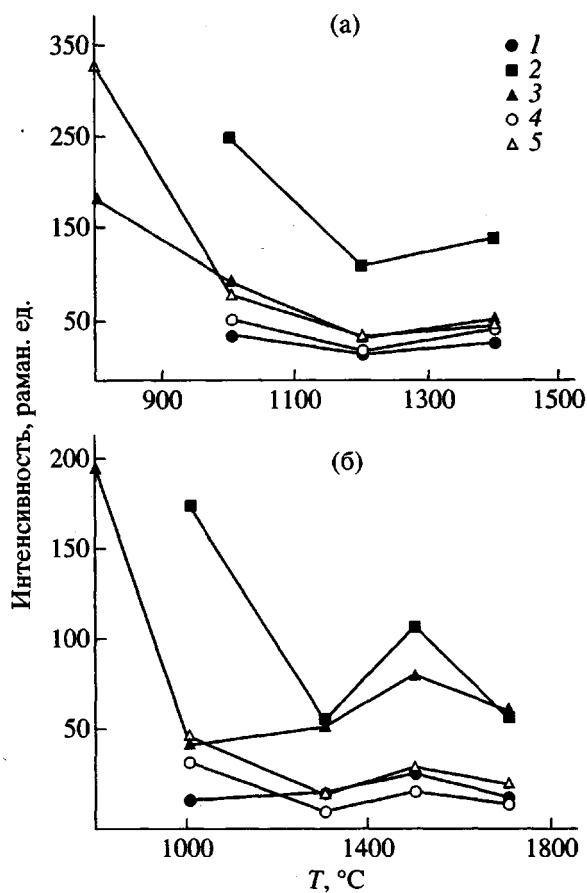


Рис. 4. Зависимость интегральной интенсивности КР-полос от температуры обработки полимеров I (а) и II (б). Полосы: а – 1150 (1), 1292 (2), 1450 (3), 1530 (4) и 1597 см⁻¹ (5); б – 1150 (1), 1282 (2), 1445 (3), 1552 (4) и 1598 см⁻¹ (5).

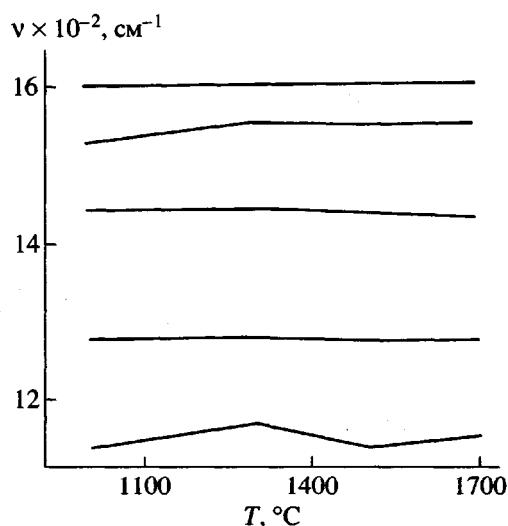


Рис. 5. Температурная зависимость рамановских частот колебаний.

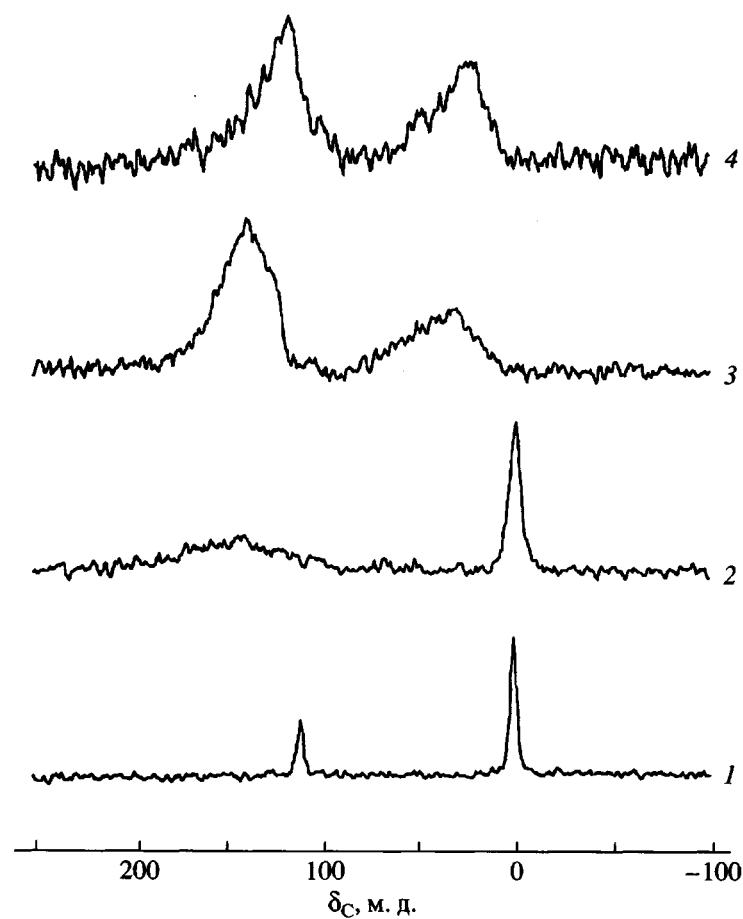


Рис. 6. Спектры ЯМР ¹³C исходного полимера I и продуктов его термолиза.

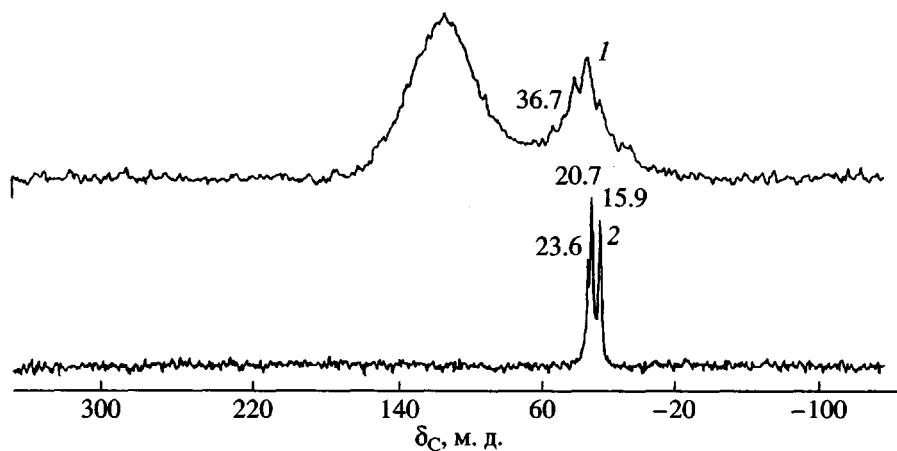


Рис. 7. Спектры ЯМР ¹³C продукта термолиза полимера II при 1700°C (1) и SiC (2).

атомов кремния, и при 1200°C хим. сдвиг соответствует сдвигу, характерному для товарного β-SiC. Нагревание до более высоких температур приводит к появлению в продукте термолиза α-SiC по-

литиков. На их присутствие указывают сигналы в спектрах ЯМР ²⁹Si и ЯМР ¹³C (рис. 6), а также рентгенограммы продуктов разложения обоих полимеров [9, 10].

Поведение углеродных атомов в процессе нагревания полимеров оказывается более сложным. Незначительное нагревание (220°C) вызывает реакции внутри- и межмолекулярной циклизации и ароматизации (полоса 1550 cm^{-1} в ИК-спектре). Выдержка в течение 100 ч при 220°C приводит к повышению интенсивности этой полосы, что вызвано предпочтительным формированием ароматических структур с последующим возрастанием их конденсированности. Об этом свидетельствует также появление очень широкого и слабого сигнала в спектре ЯМР ^{13}C продукта термолиза при 400°C , обусловленного атомами углерода, находящимися в sp^2 -гибридизованном состоянии. Возрастание интенсивности сигнала, его сдвиг к положению 120–130 м. д. и более симметричная форма по мере увеличения температуры термолиза позволяют предположить, что ароматический характер связи в образующейся углеродной фазе усиливается. Следует отметить, что стабильность образующихся в ходе низкотемпературных (ниже 600°C) превращений структурных фрагментов $\text{Si}(\text{CH}_3, \text{CH}_3)-\text{C}_{\text{ap}}$ или $\text{Si}(\text{CH}_3, \text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}_{\text{ap}}$ может быть обусловлена электронными взаимодействиями d -орбиталей атома кремния с π -орбиталями ароматического ядра [19]. Нагревание до 800°C вызывает деградацию метильных групп (рис. 2 и 6) и образование пространственно-сетчатого остова SiC. При этом весь углерод включается в формирование углеродной подрешетки керамического продукта и свободной углеродной фазы.

Как уже отмечено, в КР-спектрах продуктов термолиза полимеров I и II присутствуют полосы сложного контура, которые разлагаются на три составляющие для $T = 800^{\circ}\text{C}$, а для $T = 1000^{\circ}\text{C}$ и выше – на пять составляющих полос. Появление этих полос, очевидно, связано с образованием сильно разупорядоченной углеродной фазы, состоящей из sp^3 - и sp^2 -гибридизованного углерода [20–25]. В связи с этим можно напомнить, что в спектрах КР конденсированных многоядерных ароматических углеводородов присутствуют интенсивные полосы в области 1100 – 1600 cm^{-1} [21, 26]. Это позволяет предположить, что углеродная фаза, выделяющаяся при разложении предкерамических полимеров, по своей структуре близка к химическим структурам, состоящим из конденсированных бензольных колец. На это указывает также присутствие интенсивной линии со сдвигом 120–130 м. д. в спектре ЯМР ^{13}C пиролизованного полимера.

Значительное падение интегральных интенсивностей всех КР полос в спектрах продуктов термолиза полимеров I и II наблюдается при 800 – 1000°C и продолжается до 1200 – 1300°C . Можно

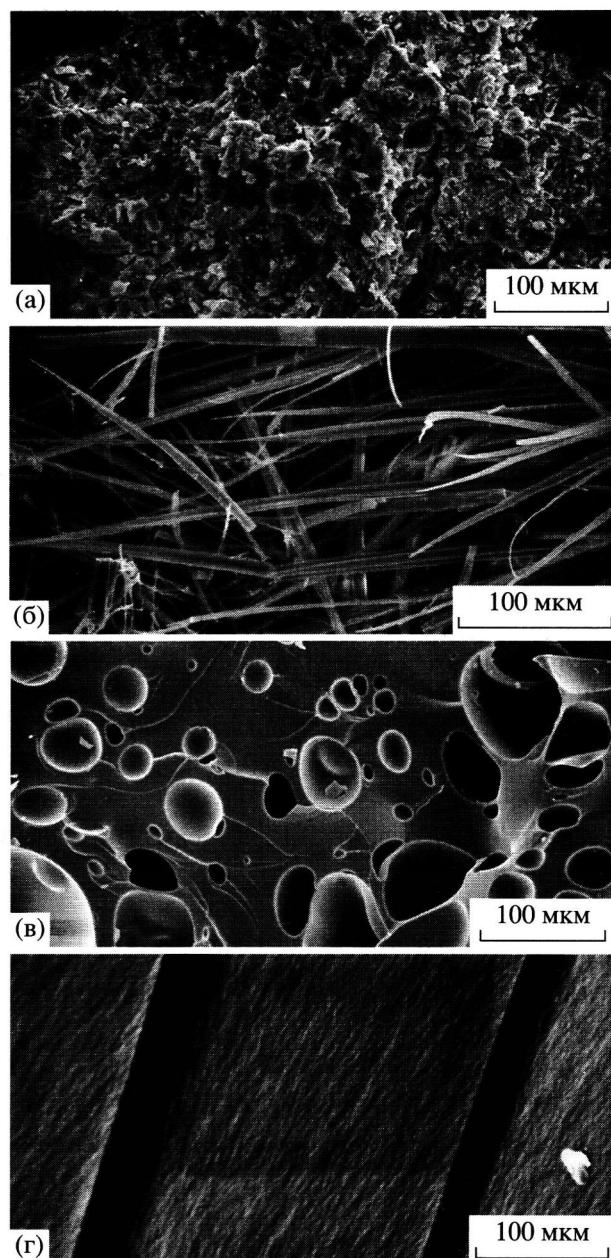


Рис. 8. Электронно-микроскопические снимки полимера (а), продуктов его термолиза (б, в) и конденсата (г).

предположить, что это вызвано образованием из конденсированных ароматических структур новых мостиков Si–C–Si и дальнейшим формированием и упорядочением структуры SiC. В пользу этого предположения свидетельствует, во-первых, тот факт, что в этой области температур продолжается выделение H_2 в результате конденсации остаточных CH-групп. Во-вторых, наблюдается рост интенсивностей рентгеновских пиков фазы β -SiC [9, 10]. В-третьих, происходит локальное упо-

рядочение окружения атомов кремния в карбидной структуре (спектры ЯМР ^{29}Si и ЯМР ^{13}C).

Как было отмечено выше, с увеличением температуры термолиза в спектре КР не наблюдается сдвига частоты колебания при 1598 cm^{-1} , при этом частота полосы 1278 cm^{-1} несколько увеличивается. Такое поведение полосы 1278 cm^{-1} приписывают усилиению ароматического характера углерод-углеродных связей [27]. Значения интегральных интенсивностей в КР-спектрах продуктов термолиза полимеров I и II для последнего оказывается выше. Это может быть обусловлено большим содержанием свободного углерода в керамическом продукте, по сравнению с полученным из полимера I. Керамический выход при термолизе полимеров I и II в значительной степени определяется режимом нагревания. Более интенсивное нагревание приводит к уменьшению выхода (табл. 1). Ранее сообщали, что при медленном нагревании сетчатых полимеров в большей степени протекают процессы ассоциации, чем деструкции [28]. Такое соотношение синтез – деструкция при медленном нагревании обусловлено дополнительным сшиванием участков цепей полимерных молекул.

Авторы благодарят В.В. Терских за съемку спектров ЯМР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Laine R.M., Babonneau F. // Chem. Mater. 1993. V. 5. № 3. P. 260.
2. Corriu R.J.P., Leclercq D., Mutin P.H., Planex J.M., Vioux A. // Organometallics. 1993. V. 12. № 2. P. 454.
3. Toreki W., Creed N.M., Batich C.D. // Polymer. Prepr. 1990. V. 31. P. 611.
4. Corriu R.J.P., Gerber Ph., Guerin Ch., Henner B.J.L., Jean A., Mutin P.H. // Organometallics. 1992. V. 11. № 7. P. 2507.
5. Ярош О.Г., Туркина Г.Ю., Витковский В.Ю., Албанов А.И., Страшникова Н.В., Воронков М.Г. // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. № 9. С. 2039.
6. Воронков М.Г., Ярош О.Г., Жилицкая Л.В., Албанов А.И., Витковский В.Ю. // Металлоорган. химия. 1991. Т. 4. № 2. С. 368.
7. Socrates G. Infrared Characteristic Group Frequencies. Chichester; New York; Brisbane; Toronto: Wiley, 1980.
8. Лазарев А.Н., Игнатьев И.С., Тенишева Т.Ф. Колебания простых молекул со связями Si–O. Л.: Наука, 1980.
9. Baklanova N.I., Kulyukin V.N., Lyakhov N.Z., Zhilitskaya L.V., Yarosh O.G., Voronkov M.G. // J. Mater. Process. Manufact. Sci. 1998. V. 6. № 4. P. 295.
10. Baklanova N.I., Kulyukin V.N., Lyakhov N.Z., Turkina G.Yu., Yarosh O.G., Voronkov M.G. // J. Mater. Syn. Process. 1997. V. 5. № 6. P. 443.
11. Fyfe C.A. Solid State NMR for Chemists. Ontario: C.F.C. Press, 1983.
12. Dudley R.L., Fyfe C.A. // Fuel. 1982. V. 61. P. 651.
13. Bartuska V.J., Maciel G.E., Schaefer J., Stejskal E.O. // Fuel. 1977. V. 56. P. 354.
14. Dupree R., Kohn S.C., Henderson C.M.B., Bell A.M.T. // NATO ASI Ser. 1992. V. 386. P. 421.
15. Dupree R. Encyclopedia of NMR. Ed. by Grant D.M., Harris R.K. New York: Wiley, 1996.
16. Henrichs P.M., Cofield M.L., Young R.H., Hewitt J.M. // J. Magn. Reson. 1984. V. 58. № 1. P. 84.
17. Каш Г. Разрушение полимеров. М.: Мир, 1981.
18. Richter R., Roewer G., Bohme U., Busch K., Babonneau F., Martini H.P., Mullert E. // Appl. Organometallic. Chem. V. 11. № 2. P. 71.
19. Осадчев А.Ю., Григорьев А.И., Андреева Н.А., Шаманин В.В., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. С. 417.
20. Tuinstra F., Koenig J.L. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. № 3. P. 1126.
21. Makamizo M., Kammerbeck R., Walker P.L., jr. // Carbon. 1974. V. 12. № 3. P. 259.
22. Gogotsi Yu.G., Nickel K.G., Bahloul-Hourlier D., Merle-Mejean Th., Khomenko G.E., Skjerlie K.P. // J. Mater. Chem. 1996. V. 6. № 4. P. 595.
23. Gogotsi Yu.G., Jeon In.-D., McNallan J. // J. Mater. Chem. 1997. V. 7. № 9. P. 1841.
24. Visscher G.T., Nesting D.C., Badding J.V., Bianconi P.A. // Science. 1993. V. 260. P. 1496.
25. Yarbrough W.A., Messier R. // Science. 1990. V. 247. P. 688.
26. Raman/Infrared Atlas of Organic Compounds / Ed. by Schrader B. Weinheim: Verlagsgesellschaft, 1989.
27. Karlin S., Colombar Ph. // Composites. B. 1998. V. 29. № 1. P. 41.
28. Шленский О.Ф., Афанасьев Н.В., Шаликов А.Г. Терморазрушение материалов. М.: Энергоатомиздат, 1996.

Thermal Transformations of Unsaturated Poly(silicohydrocarbons)

N. I. Baklanova*, V. N. Kulyukin*, I. A. Vorsina*, N. Z. Lyakhov*, L. V. Zhilitskaya,
O. G. Yarosh**, and M. G. Voronkov****

**Institute of Solid-State Chemistry and Mineral Processing, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Kutateladze 18, Novosibirsk, 630128 Russia*

** *Institute of Organic Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia*

Abstract—Thermolysis of poly(dimethylsilethyne) and poly(dimethylsilethenesilethyne) was studied at temperatures up to 1700°C by the methods of IR and Raman spectroscopy, high-resolution solid-state ^{13}C NMR spectroscopy, scanning electron microscopy, and thermogravimetric analysis. A continuous evolution of the thermolysis products includes, first, the formation of a silicon carbide phase, crystallization, and β – α transition, and, second, the formation of condensed aromatic structures at the initial stages, the consumption of these groups to accomplish the formation of silicon carbide, and the ordering and subsequent crystallization of carbon phases.