

УДК 541.64:536.4

## ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЛИГЕРМАСИЛЭТИНА<sup>1</sup>

© 2002 г. Н. И. Бакланова\*, С. С. Шацкая\*, Т. М. Зима\*, Е. И. Беляева\*,  
Н. З. Ляхов\*, Н. О. Ярош\*\*, 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 04.09.2001 г.  
Принята в печать 17.12.2001 г.

Термическое разложение полигермасилэтина изучено в интервале 20–1000°C с помощью термогравиметрического, рентгенофазового, элементного анализа, инфракрасной и рамановской спектроскопии, а также сканирующей электронной микроскопии. Отличительной особенностью поведения германийсодержащего полимера, по сравнению с кремниевым аналогом, является, во-первых, более низкая температура сшивания полимера; во-вторых, нестабильность на воздухе продуктов, образующихся при 300–600°C; выделение кристаллической фазы германия в продуктах термолиза при 800°C; образование гексагональной модификации карбида кремния и графита в определенных условиях при температуре термолиза 1000°C.

### ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное изучение термолиза кремнийорганических полимеров обусловлено перспективностью использования их в качестве прекурсоров керамики. Механизму термолиза кремнийорганических полимеров посвящено большое количество публикаций, в том числе, несколько обзоров [1–4]. Гораздо меньше внимания уделено термическим свойствам и механизму разложения кремнийорганических полимеров, содержащих атомы германия в основной цепи. Между тем, они могут представлять определенный интерес не только как электропроводящие полимеры [5–7], но и как прекурсоры  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$  материалов для оптоэлектронной техники [8]. В работах [9, 10] сообщено об использовании соединений германия в композиционных соединениях с керамической матрицей, армированной волокнами Никалон.

Впервые синтез и некоторые свойства германийорганических полимеров, построенных из звеньев  $(\text{R}_2\text{GeC}\equiv\text{CC}\equiv\text{C})$  были описаны Коршаком и др. [11, 12]. Особенностью этих полимеров явилась высокая делокализация электронов в цепи, вследствие чего они оказались высокоомными полупроводниками при комнатной температуре. Такие полимеры гидролитически и термически стабильны и размягчаются в области 120–220°C. При их термолизе максимум выхода летучих продуктов лежит в интервале 450–550°C. Диацетиленовые полимеры германия, а также металлоорганические ацетиленовые полимеры, одновременно содержащие атомы кремния и германия в основной цепи, исследовались позже в работах [5, 6]. Было показано, что термолиз макромолекулярных соединений отличается высоким керамическим выходом (66–82%), который обусловлен жесткой трехмерной структурой, формирующейся в результате реакций сшивания молекул мостиками  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$  и (или)  $=\text{C}=\text{C}=$  и препятствующей процессам фрагментации. Керамический остаток содержал карбид кремния, значительное количество углерода и германий в виде кристал-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Сибирского отделения РАН (грант И-17).

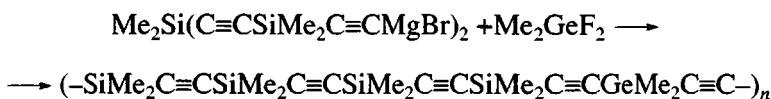
E-mail: baklanova@solid.nsc.ru (Бакланова Наталья Ивановна).

лической фазы. Благодаря делокализации  $\pi$ -электронов вдоль основной цепи, эти полимеры обладали электропроводящими свойствами.

Ранее подробно были описаны термические свойства полидиметилсилэтинов [13–15]. Цель настоящей работы – выяснить особенности поведения полигермасилэтина по сравнению с их кремниевыми аналогами. На начальном этапе исследований мы ограничились термогравиметрическим, элементным и рентгенофазовым анализом, ИК- и КР-спектроскопией, сканирующей электронной микроскопией.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез  $(-\text{SiMe}_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_2\text{C}\equiv\text{CGeMe}_2\text{C}\equiv\text{C}-)_n$  осуществляли следующим образом. К реактиву Иоичи, приготовленному из 2.43 г Mg, 10.9 г  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  и 13.6 г  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_2\text{C}\equiv\text{CH})_2$  в 100 мл ТГФ в качестве растворителя при перемешивании прибавляли по каплям 7 г  $\text{Me}_2\text{GeF}_2$  в 10 мл диэтилового эфира. После перемешивания в течение 0.5 ч смесь разлагали водой и 5%-ным раствором HCl. После обычной обработки и сушки прокаленным  $\text{CaCl}_2$  растворитель отгоняли при пониженном давлении. После этого летучие вещества отгоняли при разрежении  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  Па. Выход полимера 15.4 г (82.8%).



Полимер представляет собой аморфный порошок терракотового цвета, растворимый в хлороформе с образованием темно-желтых растворов.

Термолиз полимера проводили в кварцевом реакторе, присоединенном к вакуумной линии, в потоке аргона при атмосферном давлении. Перед началом нагревания образцы продували аргоном в течение 20 мин. Нагревание осуществляли со скоростью 2 град/мин, затем изотермически выдерживали при заданной температуре в течение 2.5 ч и охлаждали в токе аргона. Часть полимера оставляли для анализа, остальную часть снова помещали в реактор и нагревали до следующей температурной стадии.

Термогравиметрический анализ выполняли в потоке аргона при скорости нагревания 10 град/мин в интервале 20–1000°C (дивергограф МОМ, Будапешт). ИК-спектры регистрировали на приборе "Specord IR-75" в области 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ . Твердые образцы растирали в агатовой ступке на воздухе, смешивали с KBr, а затем прессовали в таблетки. Рентгенофазовый анализ был выполнен на приборе ДРОН-3, излучение  $\text{CuK}_{\alpha}$ . Электронно-микроскопические исследования проводили на приборе "Jeol JSM-T20". Спектры комбинационного рассеяния записывали на приборе RFS 100/S ("Bruker"). Длина волны лазерного возбуждения  $\lambda_0 = 1.06$  мкм, лазер Nd : YAG, мощность 100 мВт. Число сканов, аккумулированных для каждого спектра, составило

1000. Твердые образцы продуктов термолиза смешивали с KBr в соотношении 1 : 100. КР-спектры нормировали на 1 г. Для каждого записанного спектра осуществляли многократную процедуру подгонки с помощью программного обеспечения OPUS.

Определение германия в исходном полимере и продукте его термического разложения при 1000°C проводили методом атомной абсорбции по резонансному дублету 265.5 нм при спектральной ширине щели 0.2 нм на спектрометре "Сатурн-2М" в восстановительном пламени  $\text{C}_2\text{H}_2$ – $\text{N}_2\text{O}$ . Выбор метода анализа определялся достаточной точностью фотометрирования растворов ( $\pm 3$  отн.%), экспрессностью, широким интервалом рабочих концентраций (2–200 мкг/мл), миллиграммовым количеством исследуемого вещества.

Атомно-абсорбционный анализ германия в органических соединениях сравнительно мало изучен [16–18]. Авторы указывают на образование летучих соединений германия при разложении проб органического происхождения. В настоящей работе предлагается схема анализа с использованием автоклава, что, на наш взгляд, сводит потери германия к минимуму. Однако мы не исключаем возможности получения заниженных результатов по определению германия. Навеску образца 0.02–0.05 г помещали в автоклав. Разложение проводили в растворе, состоящем из 0.5 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 1 мл  $\text{HNO}_3$  и 1 мл HF,

в течение 3 ч при 100°C на водяной бане до получения прозрачного раствора. После охлаждения в пробу добавляли 0.1 мл концентрированной HCl, 0.1 мл 1 M раствора KCl, и доводили водой до 25 мл. Эталонные растворы готовили по методике, описанной в работах [16–18]. Было проведено пять параллельных определений содержания германия в исходном полимере и в продукте термолиза при 1000°C. Ошибка определения германия составляет  $\pm 0.2\%$ . Результаты элементного анализа исходного полимера. Вычислено, %: C 52.79; H 6.59; Ge 15.97; Si 24.64. Найдено, %: C 52.59; H 5.69; Ge 12.63; Si 24.67. Содержание германия, определенное в продукте термолиза до 1000°C, практически не изменилось и составило 12.60%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Твердые продукты термолиза представляют собой черные порошки, при растирании в ступке – коричневого цвета. В отличие от кремниевых аналогов, продукты термолиза полигермасилэтина для всех исследованных температур растираются легко. Они неустойчивы на воздухе и при хранении увеличивают вес. Продукты термолиза при 600°C самовозгораются на воздухе.

На рис. 1 представлены результаты термогравиметрического анализа. Эндотермический пик в области 120–160°C характеризует, по-видимому, удаление адсорбированных газов, потеря массы образцов при этом составляет 1–2%. В области 220–280°C наблюдается сильный экзотермический эффект, который сопровождается также незначительной потерей массы (1–2%). В области 400–700°C происходит интенсивное разложение полимера. Потери массы достигают при этом  $\sim 15\%$ .

На рис. 2 приведены спектры исходного полимера и продуктов его термолиза при различных температурах, а в табл. 1 дано отнесение полос поглощения [19], наблюдаемых в ИК-спектре исходного полимера. Повышение температуры обработки приводит к изменениям в спектре. Исчезает широкая полоса 3700–3300  $\text{cm}^{-1}$ , которую можно отнести к характеристическому поглощению свободных групп OH, а также групп OH, связанных водородными связями в самоассоциированных  $n$ -мерах или связанных с  $\pi$ -системой [20]. Кроме того, исчезают полоса 3280  $\text{cm}^{-1}$ , приписываемая колебаниям связи C–H в группе  $\text{C}\equiv\text{CH}$ , и

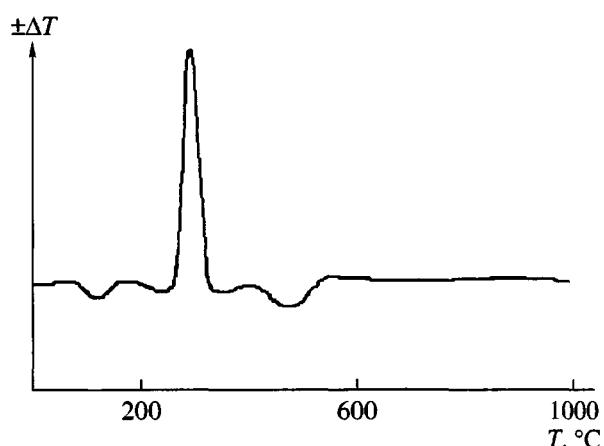


Рис. 1. Кривая ДТА полигермасилэтана (нагревание в Ar).

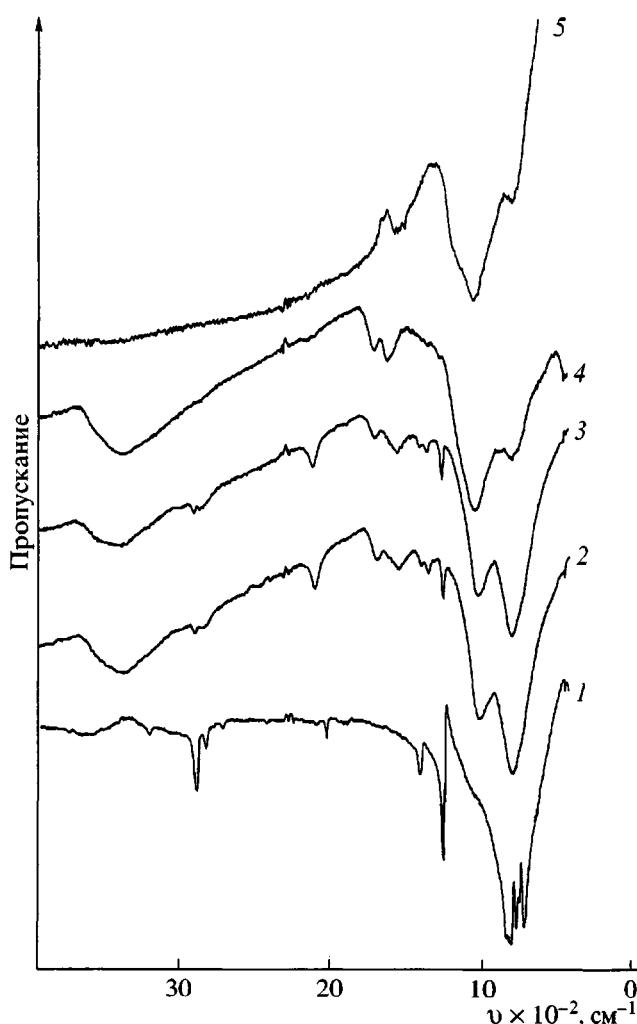


Рис. 2. ИК-спектры исходного полимера (1) и полимера, прогретого при 200 (2), 400 (3), 600 (4) и 1000°C (5).

**Таблица 1.** Основные полосы поглощения в ИК-спектрах полимера и продуктах его термолиза

Волновое число, см <sup>-1</sup>	Интенсивность	Отнесение колебаний
3600–3800	Слабая	v(OH)
3280	»	v(CH) в (C≡CH)
2950	Средняя	v <sub>a</sub> (CH <sub>3</sub> )
2900	»	v <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )
2800	Слабая	Обертон
2040	»	v(C≡C) в (C≡CH)
1410	Средняя	δ <sub>a</sub> (Si—CH <sub>3</sub> )
1250	Сильная	δ <sub>s</sub> (Si—CH <sub>3</sub> )
1050	Средняя	ω(CH <sub>2</sub> )
700–900	Сильная	δ(Si—C)

2040 см<sup>-1</sup>, относящаяся к тройной связи в монозамещенной группировке C≡CH. При этом появляется полоса 2130–2120 см<sup>-1</sup>, характерная для дизамещенных ацетиленов. Повышение температуры также вызывает уменьшение интенсивности деформационных и валентных колебаний группы CH<sub>3</sub>. Кроме уже упомянутой полосы 2130–2120 см<sup>-1</sup>, в спектрах продуктов термолиза при 200°C мы наблюдали появление дополнительных полос: 1350 см<sup>-1</sup> (мостиковые колебания CH<sub>2</sub> группировки) и двух широких размытых полос ~1700 и 1550 см<sup>-1</sup>. Первая из них связана с присутствием карбонильной группы, образующейся, по-видимому, при контакте промежуточных продуктов термолиза с атмосферой, а вторая – с присутствием ароматических фрагментов. Высокая интенсивность полос поглощения деформационных колебаний в области 900–700 см<sup>-1</sup> (рис. 2) также может свидетельствовать об образовании соединений с ароматическими фрагментами в структуре [20].

При 400–600°C происходит дальнейшее преобразование структуры: исчезновение полосы 2120 см<sup>-1</sup> (тройная дизамещенная связь) и появление полосы ~1620 см<sup>-1</sup> (двойная связь C=C). Рост температуры сверх 600°C вызывает исчезновение алифатических связей C—H. Так как при этом увеличивается интенсивность полосы 1620 см<sup>-1</sup>, можно предполагать, что количество ненасыщенных углерод-углеродных связей растет за

счет процесса дегидрирования и восстановления тройных связей до C=C.

На рис. 3а и 3б представлены КР-спектры исходного образца и продуктов термолиза при 150°C. Характерной особенностью КР-спектра исходного полимера является присутствие очень интенсивной и узкой линии 2116 см<sup>-1</sup>. При незначительном повышении температуры появляются новые признаки: v = 1007 и 1462 см<sup>-1</sup>. Рост температуры обработки до 200°C в значительной степени изменяет спектр – характеристические линии исчезают и вместо них появляются широкие полосы в области 1100–1700 см<sup>-1</sup>.

На рис. 3в приведен КР-спектр продукта, полученного при 200°C. Компьютерное разложение спектра позволяет выделить в нем четыре линии в области 900–1700 см<sup>-1</sup> с максимумами при ~1200, ~1380, ~1500 и ~1560 см<sup>-1</sup>. Повышение температуры термолиза до 1000°C приводит к появлению новых полос и изменению положения указанных выше (1180, 1300, 1450, 1560 и 1600 см<sup>-1</sup>), а также к изменению соотношения интенсивностей (рис. 3г).

На рис. 4а представлена зависимость положения G-полосы (~1600 см<sup>-1</sup>) от температуры обработки. Следует отметить, что небольшой сдвиг G-полосы в высокочастотную область обусловлен, по-видимому, усилением ароматического характера углерода, выделяющегося при разложении. Значительное уменьшение Δ (полная ширина на полувысоте) D-полосы (~1290 см<sup>-1</sup>) при температурах 600–1000°C связано, по-видимому, с упорядочением выделяющейся углеродной фазы (рис. 4б).

Продукты термической обработки полимера при различных температурах проявляют разную морфологию. Однако во всех случаях удается обнаружить признаки, указывающие на их ламеллярную структуру. Исходный полимер состоит из частиц со слоистой структурой (рис. 5а). Его нагревание до 150°C и последующее охлаждение приводят к образованию фибриллярной и пластинчатой структуры (рис. 5б и 5в). Дальнейшее термическое воздействие на полимер (400–800°C) вызывает образование интересной структуры, которая напоминает “розы” (рис. 5г и 5д). Из рисунка видно, что эти “розы” размером в несколько десятков микрон собраны в крупные “букеты”. В образце, полученном при 800°C, наблюдаются новообразования в виде застывших капель (рис. 5д). При повы-

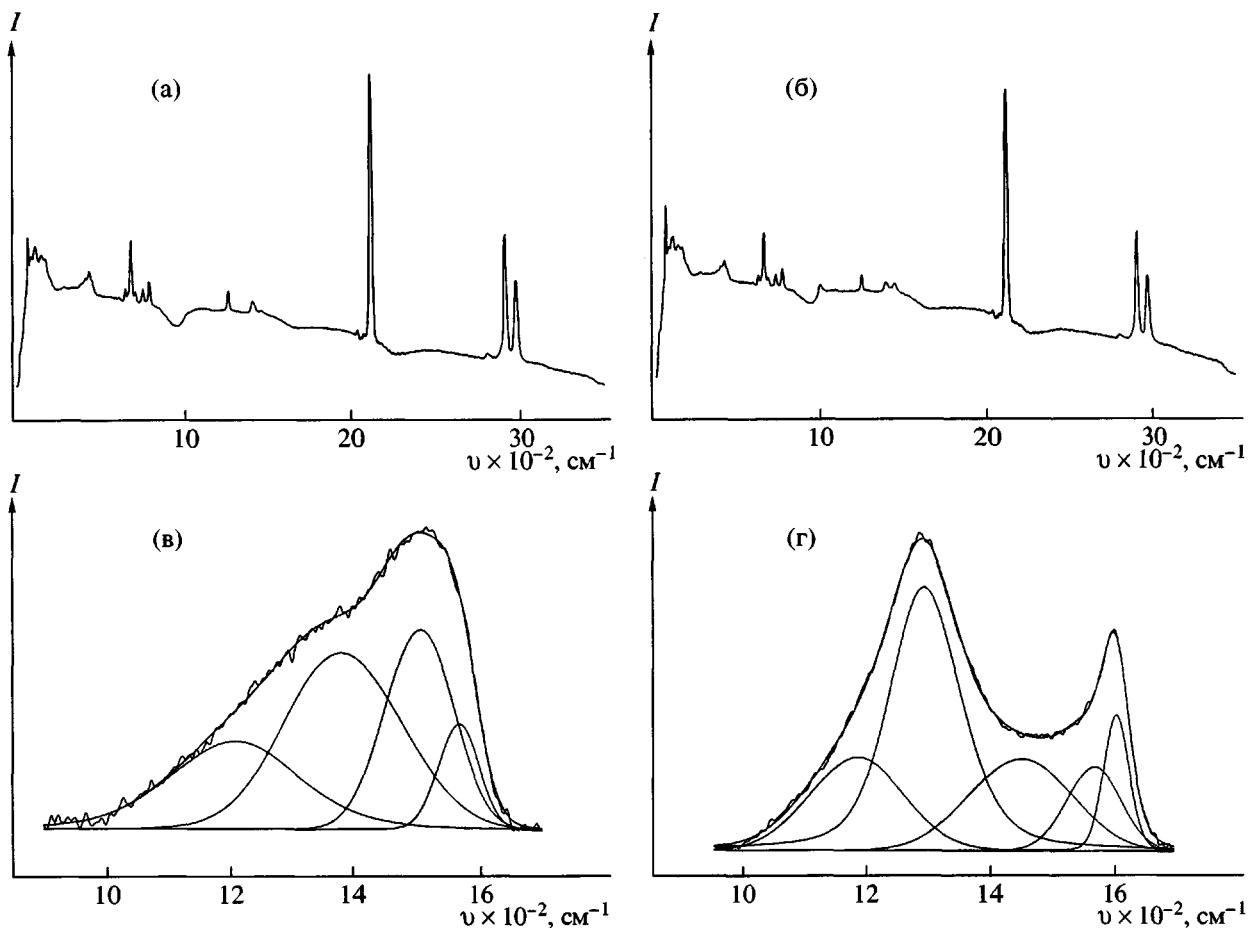


Рис. 3. КР-спектры исходного полимера (а) и полимера прогретого в Ar при 150°C (б), 200 (в) и 1000°C (г).

шении температуры они не растекаются, имеют округлую форму, становятся крупнее при возрастании температуры до 1000°C. Выдерживание образца при 1000°C вызывает “распрямление лепестков” и образование протяженной слоистой структуры (рис. 5ж). Отметим, что подобную картину, а именно, образование “букета роз” наблюдали в работе [21].

Как показывают данные рентгенофазового анализа, исходный полимер рентгеноаморфен. В рентгенограмме продукта, полученного при 800°C, появляются узкие пики (рис. 6). В соответствии с данными [22] их можно приписать металлическому германию. Повышение температуры термолиза до 1000°C приводит к возрастанию интенсивности рентгеновских пиков германия. В продуктах термолиза при 800 и 1000°C обнаруживается также рентгеноаморфный углерод, о чем свидетельствуют широкие гало в области малых и средних углов (рис. 6). Рентгенограмма продукта, полученного

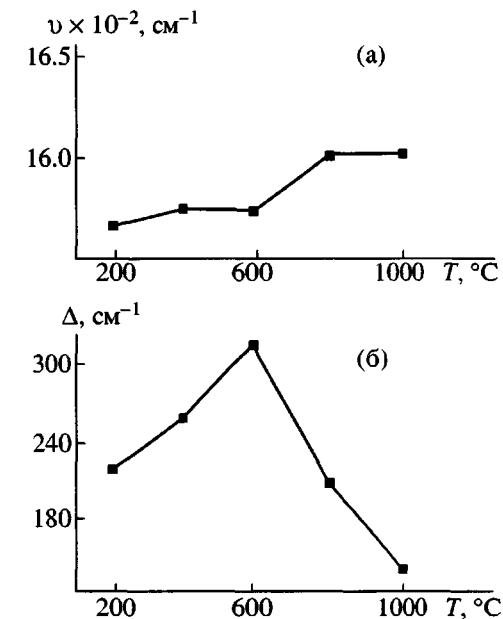
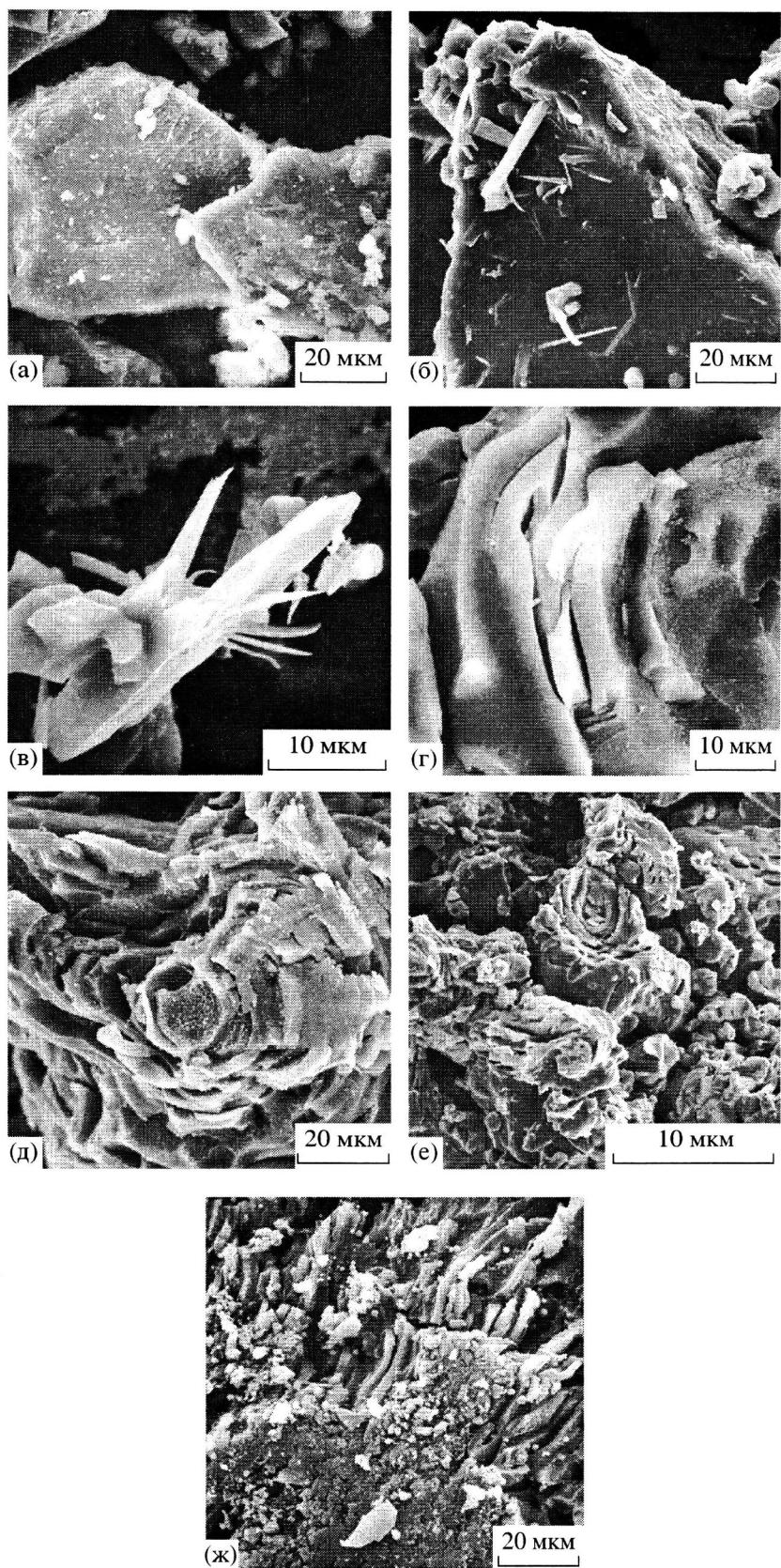


Рис. 4. Температурная зависимость положения G-полосы (а) и полной ширины на полувысоте D-полосы (б).



**Рис. 5.** Электронно-микроскопические снимки исходного полимера (а) и полимера, нагреветого при 150 (б, в), 400 (г), 800 (д, е) и 1000°С (ж).

в условиях, исключающих доступ воздуха к продуктам термолиза на промежуточных стадиях, резко отличается. В ней присутствуют линии, которые можно отнести к кристаллическому германию,  $\alpha$ -SiC, графиту и другим углеродным формам (табл. 2).

Суммируя результаты изучения термолиза полигермасилэтина, можно выделить следующие особенности, которые отличают его термолитическое поведение от поведения кремниевого аналога. Во-первых, германиевый полимер не размягчается, температура сшивки на  $\sim 100^\circ\text{C}$  ниже, чем для кремниевого аналога. Во-вторых, продукты термолиза при  $300$ – $600^\circ\text{C}$  крайне неустойчивы на воздухе, о чем свидетельствует не только разогревание, но и постоянное увеличение массы продуктов при выдерживании на воздухе. В-третьих, ИК- и КР-спектры продуктов термолиза германийсодержащего полимера и его кремниевого аналога существенно различаются; это выражается в отсутствии ряда полос поглощения в области  $1500$ – $1900 \text{ cm}^{-1}$  и наличии полос поглощения групп OH. В-четвертых, продукты разложения кремниевых аналогов рентгеноаморфны вплоть до  $1000^\circ\text{C}$  [13–15]. В отличие от этого, в рентгенограмме исследованного полимера фаза германия регистрируется в продуктах термолиза при  $800^\circ\text{C}$ . Кроме того, уже при  $1000^\circ\text{C}$  в определенных условиях наблюдается образование высокотемпературной модификации  $\alpha$ -SiC и графита.

Как и в случае полиненасыщенных кремний-органических полимеров [14, 15], термогравиметрический анализ указывает на две стадии трансформации аналогичного полимера, включающего атомы германия и кремния. Первая из них соответствует “сшивке” полимерных молекул при  $250^\circ\text{C}$  и протекает почти без потери массы. Особенностью этой стадии для изученного полимера является образование ароматических фрагментов и  $\text{CH}_2$ -мостиков, тогда как для кремниевого полимера, кроме указанных выше, возникают двойные конъюгированные и кумуленовые связи [5, 6, 14, 15]. Таким образом, уже на стадии образования трехмерного остова германий оказывает сильное воздействие на систему, формируя определенным образом эту сетку.

Еще большее различие в поведении обоих типов полимеров проявляется на второй стадии, а именно, при  $200$ – $800^\circ\text{C}$ . Появление углеродной фа-

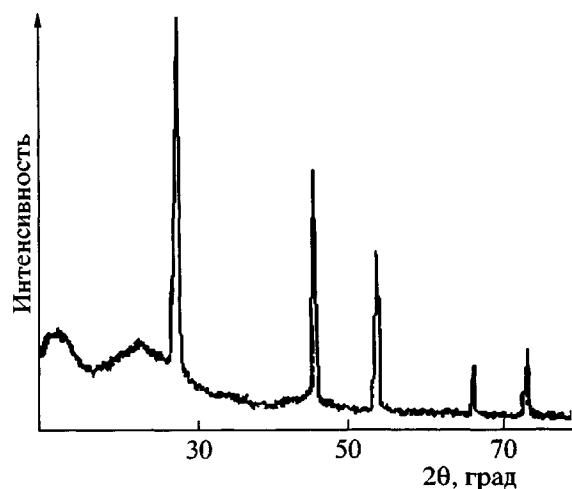


Рис. 6. Рентгенограмма продукта, полученного нагреванием полимера при  $800^\circ\text{C}$ .

зы регистрируется в КР-спектрах продуктов разложения германиевого полимера уже при  $200^\circ\text{C}$ , тогда как для Si-аналога – при  $800^\circ\text{C}$  [14, 15]. Интенсивность валентных и деформационных колебаний группы  $\text{CH}_3$  в ИК-спектрах продуктов термолиза при  $400^\circ\text{C}$  мала, а при  $600^\circ\text{C}$  эти колебания исчезают вовсе. Таким образом, термолитический переход органического вещества в неорганический продукт для германиевого полимера завершается уже при  $600^\circ\text{C}$ .

Продукты разложения характеризуются высокой реакционной способностью по отношению к кислороду воздуха, что вызывает их возгорание. Вследствие их бурного взаимодействия с кислородом воздуха образуются кислородсодержащие структуры, появление которых регистрируется ИК-спектрами. Так, в ИК-спектре для продукта при  $400^\circ\text{C}$  проявляются полосы  $\sim 1620$ – $1630$  и  $1710 \text{ cm}^{-1}$ , которые можно приписать конъюгированным и неконъюгированным карбонилам  $\text{Ar}-\text{CO}-\text{Ar}$  и ароматическим эфирам  $\text{Ar}-\text{O}-\text{CO}-\text{Ar}$ . Таким образом, наличие атома германия в основной цепи полимера приводит к снижению его термостойкости. Так как средние значения энергии диссоциации связей непереходных элементов одной группы периодической системы с углеродом уменьшаются с увеличением атомного номера [23], следует ожидать, что германийсодержащие элементы структуры, образующиеся при нагревании, менее устойчивы, чем их кремниевые аналоги. Прочность связи меняется не только при переходе от кремния к германию, но и в ряду металлы-углерод по мере уменьше-

**Таблица 2.** Межплоскостные расстояния  $d$  продуктов термолиза полимера при 1000°C

Значения $d$ , Å		Отнесение*
литературные данные	экспериментальные данные	
3.33–3.36	3.81	Углерод
3.27	3.33	Графит
2.66	2.62	H-SiC
2.57	2.58	$\beta$ -SiC
2.52	2.52	$\beta$ -SiC, H-SiC
2.35	2.34	H-SiC
2.00	2.01	Ge
2.03	2.03	Графит
1.91	1.91	Углерод
1.71	1.71	Германий
1.67	1.65	Графит
1.54	1.54	H-SiC
1.52	1.52	Графит, $\beta$ -SiC
1.48	1.48	Углерод
1.41	1.42	Германий
1.42	1.42	H-SiC
1.37	1.35	H-SiC
1.33	1.32	H-SiC
1.31	1.31	H-SiC, $\beta$ -SiC
1.30	1.30	Германий
1.27	1.27	Углерод

\* Отнесение сделано согласно JCPDS данным: графит, 23-64;  $\beta$ -SiC, 29-1129; H-SiC; 29-1126; 29-1127; германий, 4-0545.

ния  $s$ -характера в гибридных углеродных орбиталах связанного с металлом радикала.

Согласно работе [24], прочность связи металл–углерод уменьшается в ряду  $sp$  (ацетилиниды)  $> sp^2$  (арилы)  $> sp^3$  (алкилы). По мере проте-

кации реакций сшивания, которые сопровождаются переходом структур с тройными углерод–углеродными связями (ацетилиниды) в структуры с ароматическими и насыщенными связями, прочность связи Si–C, Ge–C, будет падать. В случае связи Ar–Si возможна дополнительная стабилизация связи  $\equiv$ Si–C<sub>ap</sub> или  $\equiv$ Si–CH<sub>2</sub>–C<sub>ap</sub> за счет электронных взаимодействий  $d$ -орбиталей атома кремния с  $\pi$ -орбиталями ароматического ядра [25].

Как было отмечено ранее, вторая стадия трансформации полигермасилэтина – это его термический распад с образованием углеродной фазы. Вопрос о природе углеродной фазы является довольно сложным. Связано это с тем, что КР-спектроскопия углеродных материалов не позволяет однозначно толковать их микроструктуру [26–28]. Присутствие так называемой разупорядоченной линии в КР-спектрах ( $D$ -полоса  $\sim 1300$  см<sup>-1</sup>) обусловлено понижением симметрии графитовой решетки вблизи краев. По мере увеличения температуры связь германия со слоями графитоподобной структуры ослабевает, а связи германий–германий и углерод–углерод в слоях усиливаются. Это приводит, с одной стороны, к формированию фазы германия, а с другой, – к переходу аморфной структуры углерода в турбостратную. В пользу упорядочения углеродной фазы свидетельствует и уменьшение ширины  $D$ -полосы (рис. 4б). Все преобразования протекают в границах наследуемой надмолекулярной структуры, при этом в твердой матрице быстрее растет размер ароматических слоев, о чем свидетельствует небольшое увеличение частоты колебания ароматической связи C=C в спектре КР по мере увеличения температуры обработки. Азимутальное упорядочение и рост высоты пакетов, состоящих из ароматических слоев, затруднены. Этому препятствует наличие термически прочных связей между углеродными слоями. Такого рода связи могут быть реализованы боковыми углеродными цепочками полиновой или кумуленовой природы [29, 30]. Присутствие кремния в структуре обеспечивает дополнительную стабилизацию за счет взаимодействия  $\pi$ -орбиталей углерод–углеродных связей с  $d$ -орбиталями атома кремния. Взаимодействие промежуточных продуктов с кислородом воздуха при ступенчатом нагревании приводит также к стабилизации системы за счет образования прочных связей Si–O–C, сивающих ароматические слои между собой и

препятствующих тем самым графитизации углерода.

Непрерывный процесс нагревания в инертной атмосфере исключает такое взаимодействие, поэтому развиваются процессы не только ароматизации, но и графитизации. Как отмечено выше, в рентгенограмме продукта, полученного при непрерывном нагревании в Ar до 1000°C, присутствуют линии дополнительной структурной упорядоченности, а именно, 3.82, 1.91, 1.26 Å. Период 3.82 Å, возможно, является удвоенным периодом отражения 1.91 и утроенным периодом отражения 1.26 Å. Дополнительные "аномальные" рефлексы наблюдали ранее Сладков и др. [31] в рентгенограммах исходных и термообработанных антрацитов. Они приписали их кристаллическим неграфитоидным структурам. Можно предположить, что в продукте термолиза германийсодержащего полимера присутствуют кристаллические фрагменты углерода, строение которых отлично от графита и алмаза. Наличие гало в области малых углов указывает на образование также рентгеноаморфной углеродной фазы.

Фаза металлического германия, которая появляется в продуктах разложения полимера как при ступенчатом, так и при непрерывном нагревании до 1000°C, обнаруживает себя на микрофотографиях в виде застывших капель (рис. 5д). Выделение германия в виде капель обусловлено тем, что германий образует значительные краевые углы смачивания (110–120°) на карбиде кремния [32, 33]. Интересной особенностью изученного нами полимера является образование при температурах ниже 1000°C в условиях непрерывного нагревания в атмосфере аргона наряду с кубической фазой также высокотемпературной фазы гексагонального SiC (табл. 2). Напомним, что при разложении кремниевого аналога и германийсодержащего полимера в условиях ступенчатого нагревания, наблюдается образование только кубического карбида кремния [14, 15].

Авторы благодарят В.Г. Костровского и И.А. Ворсину за съемку КР- и ИК-спектров.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Laine R.M., Babonneau F. // Chem. Mater. 1993. V. 5. № 3. P. 260.
2. Richter R., Roewer G., Bohme U., Busch K., Babonneau F., Martin H.P., Muller E. // Applied Organometal. Chem. 1997. V. 11. № 2. P. 71.
3. Interrante L.V., Liu Q., Rushkin I., Shen Q. // J. Organometal. Chem. 1996. V. 521. № 1. P. 1.
4. Seyferth D., Wiseman G.H., Schwark J.M., Yu Y.F., Poutasse Ch.A. // Inorganic and Organometallic Polymers / Ed. by Zeldin M., Wynne K.J., Allcock H.R. // Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 360. Washington, DC: Am. Chem. Soc. 1988, P. 143.
5. Brefort J.L., Corriu R.J.P., Gerbier Ph., Guerin C., Henner B.J.L., Jean A., Kuhlman Th. // Organometallics. 1992. V. 11. № 7. P. 2500.
6. Brefort J.L., Corriu R.J.P., Guerin C., Henner B.J.L. // J. Organometal. Chem. 1994. V. 464. № 1. P. 133.
7. Фомин А.М., Васнева Н.А., Лежава Л.Д., Сладков А.М. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 2. С. 143.
8. Sturm J.C. // MRS Bull. 1998. V. 23. P. 60.
9. Colombe Ph., Bruneton E., Lagrange J.L., Mouchon E. // J. Eur. Ceramic Soc. 1996. V. 16. № 2. P. 301.
10. Karlin S., Colombe Ph. // Composites. B. 1998. V. 29. № 1. P. 41.
11. Лунева Л.К., Сладков А.М., Коршак В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. № 1. С.170.
12. Лунева Л.К., Васнева Н.А., Сладков А.М., Коршак В.В. // Журн. общ. химии. 1975. Т. 45. № 5. С. 1036.
13. Baklanova N.I., Kulyukin V. N., Lyakhov N.Z., Zhilitskaya L.V., Yarosh O.G., Voronkov M.G. // J. Mater. Process. Manufac. Sci. 1998. V. 6. № 4. P. 295.
14. Baklanova N.I., Kulyukin V. N., Lyakhov N.Z., Turkina G.Yu., Yarosh O.G., Voronkov M.G. // J. Mater. Synth. Process. 1997. V. 5. № 6. P. 443.
15. Baklanova N.I., Kulyukin V. N., Kostrovsky V.G., Lyakhov N.Z., Terskhikh V. V., Turkina G.Yu., Zhilitskaya L.V., Yarosh O.G., Voronkov M.G. // J. Mater. Synth. Process. 1999. V. 7. № 5. P. 289.
16. Назаренко В.А. Аналитическая химия элементов. Германий. М.: Наука, 1973.
17. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. Л.: Химия, 1983.
18. Симонова В.И. Атомно-абсорбционные методы определения элементов в породах и минералах. Новосибирск: Наука, 1986.
19. Socrates G. Infrared Characteristic Group Frequencies. New York: Wiley, 1980.
20. Русыянова Н.Д. Углехимия. М.: Наука, 2000.
21. Liu P., Moudrakovski I.L., Liu J., Sayari A. // Chem. Mater. 1997. V. 9. № 11. P. 2513.
22. Power Diffraction Files. JCPDS, International Center for Diffraction Data, 1998.

23. Грибов Б.Г., Домрачев Г.А., Жук Б.В. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений. М.: Наука, 1981.
24. Jaffe H.H., Doak G.O. // *J. Chem. Phys.* 1953. V. 21. № 1. P. 196.
25. Осадчев А.Ю., Григорьев А.И., Андреева Н.А., Шаманин В.В., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. С.417.
26. Wang Y., Alsmeyer D.C., McCreery R.L. // *Chem. Mater.* 1990. V. 2. № 3. P. 557.
27. Vidano R., Fishbach D.B. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1978. V. 61. № 1. P. 13.
28. Баранов А.В., Бехтерев А.Н., Бобович Я.С., Петров В.И. // *Оптика и спектроскопия.* 1987. Т. 62. № 5. С. 1036.
29. Касаточкин В.И. // *Структурная химия углерода и углей.* М.: Наука, 1969.
30. Franklin R. // *Acta Cryst.* 1950. V. 3. № 1. P. 107.
31. Мельниченко В.М., Гилязов У.Ш., Самойлов В.С., Никулин Ю.Н., Сладков А.М. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1982. № 10. С. 2203.
32. Баковец В.В. // *Неорган. материалы.* 1976. Т. 12. № 9. С. 1686.
33. Найдич Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах. Киев: Наукова думка, 1972.

## Thermal Transformations of Poly(germasylethyne)

**N. I. Baklanova\*, S. S. Shatskaya\*, T. M. Zima\*, E. I. Belyaeva\*, N. Z. Lyakhov\*,  
N. O. Yarosh\*\*, 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 Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,  
ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia

**Abstract**—The thermal degradation of poly(germasylethyne) was studied in the 20–1000°C range using the methods of thermogravimetry, X-ray powder diffraction, elemental analysis, IR and Raman spectroscopy, and scanning electron microscopy. The germanium-containing polymer differs from its silicon-containing analog, first, by a lower crosslinking temperature and, second, by the instability of thermolysis products formed at 300–600°C in air, by the evolution of the crystalline phase of germanium in the products of thermolysis at 800°C, and by the formation of a hexagonal modification of silicon carbide and graphite under certain conditions of thermolysis at 1000°C.