

УДК 665.939.5

А.П. Петрова¹, А.Ю. Исаев¹

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ КЛЕЯЩИХ СИСТЕМ

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-9-9-9

Показано влияние модификации карборанами на термическую стойкость клеящих систем на основе различных типов полимеров (фенолокаучуковых, фенолокремнийорганических, полиуретановых, элементарорганических). Приведены данные по влиянию строения карборановых групп (о- или м-карбораны), способы их введения в клеевые композиции на теплопрочностные характеристики клеевых соединений. Показано, что термическая деструкция карборансодержащих клеящих систем протекает по иному механизму, чем не содержащих карборановых групп аналогов. Особенностью карборансодержащих систем является их структурирование в области температур 250–500°C как на воздухе, так и в инертной среде, с участием карборановых фрагментов макромолекул с образованием новых, энергетически прочных химических межмолекулярных связей.

Ключевые слова: фенолформальдегидные олигомеры, кремнийорганические олигомеры, полиуретаны, клеящие системы, модификация, карбораны, клеи, термостойкость, теплопрочные характеристики.

The effect on the thermal stability of adhesive systems on the basis of various types of polymers (phenolrubber, organosilicon, polyurethane, organo-organic) their modification with carboranes. Data on the effect of the structure of carborane groups (o- or m-carboranes), methods of their introduction into adhesive compositions on the heat-resistance characteristics of glue compounds are given. It is shown that the thermal destruction of carborane-containing adhesive systems proceeds according to a different mechanism than analogous carborane-analogues. A feature of carborane-containing systems is their structuring in the 250–500°C region both in air and in an inert medium with the participation of carborane fragments of macromolecules with the formation of new, energetically strong chemical intermolecular bonds.

Keywords: phenol-formaldehyde oligomers, organosilicon oligomers, polyurethanes, adhesives, modification, carboranes, adhesives, heat resistance, heat-resistant characteristics.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

В работах [1–4] приводятся сведения о влиянии карборановых групп на термостойкость клеящих систем различной химической природы (фенолокаучуковых, фенолокремнийорганических, полиуретановых), свидетельствующие о существенном различии в поведении при нагревании карборансодержащих систем и их аналогов, не содержащих карборановых групп.

В связи с этим представляло интерес исследовать:

- феноменологическую природу повышения теплопрочностных свойств;
- основные химические процессы в системах при воздействии температур;
- влияние природы полимерной матрицы на уровень термо- и теплостойкости карборансодержащих клеящих систем.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 15.1. «Многофункциональные клеящие системы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [5–7].

Материалы и методы

Проведены исследования с применением олигомеров различной химической природы – фенолформальдегидных, кремнийорганических, полиуретановых.

Исследованы фенолформальдегидные олигомеры: резольный СФ-3021 «К», новолачный СФ-014 и карборансодержащий ФКФ, полученный соконденсацией 1,2-бис(оксифенил)карборана и формальдегида при мольном соотношении 1:2,5 в присутствии катализатора NaOH.

В работе исследовались также следующие продукты.

Полиэфиркарборанадипинат (продукт Д-20) синтезирован во ФГУП «ГНИИХТЭОС» и имеет следующие свойства: молекулярная масса 2500, содержание OH-групп 1,52%, содержание бора 30–35% (по массе).

Продукт ТМФТ, использованный в составе фенолокремнийорганических клеевых композиций, – тетракисметилфенилсилоксан, прозрачная жидкость (молекулярная масса 1500–2000) с температурой стеклования -40°C .

Продукт К-2104 – содержит 5% функциональных групп, 9,5–11,5% (по массе) бора, 20–23% (по массе) кремния; время желатинизации при $200\pm 3^{\circ}\text{C}$ составляет 6–7 мин.

Бис-(оксиметил)карбораны (продукт Д-18) – использовали орто- (О-Д-18) и мета-строение (М-Д-18) с содержанием 52–53% (по массе) бора и 16–18% (по массе) гидроксильных групп; температура плавления (не менее): 281°C (для О-Д-18) и 186°C (для М-Д-18).

Термогравиметрические испытания проводили на термоаналитической установке модульного типа производства швейцарской компании Mettler Toledo.

Анализ газообразных продуктов термоокислительной деструкции проводили на масс-спектрометре марки МИ-1305.

Пиролиз отвержденных композиций проводили на хроматографе со специальной приставкой для пиролиза.

ИК спектры снимали на спектрометре Perkin Elmer.

Результаты и обсуждение

Из данных, приведенных в работах [1–3], следует, что при нагревании до 900°C отвержденных фенолформальдегидных композиций потери массы достигают 80%, в то время как для аналогичных карборансодержащих систем – всего 3%. Для карборансодержащих фенолокаучуковых композиций потери массы начинаются при температуре 250°C , а при 400°C составляют 2,5% по сравнению с 35% у аналогичной композиции, не содержащей карборановых групп. Уменьшение массы фенолокремнийорганических композиций начинается при температуре 250°C , а при 900°C они деструктируют на 75%. Деструкция композиции, в которой вместо органического фенолформальдегидного олигомера использован карборанрезол ФКФ, начинается при 300°C , максимальные потери массы отмечены при 420°C (~8%), после чего масса композиции начинает увеличиваться и результирующее изменение массы при 900°C составляет ~4% (рис. 1).

Для полиуретанкарборанов заметная деструкция наблюдается при температуре 275°C , основные потери массы (~10%) относятся к начальному периоду деструкции (до температуры 350°C). Общие потери массы при нагревании до 600°C составляют 20% по сравнению с 80% для контрольной системы, не содержащей карборановых групп (рис. 2).

Поведение композиции, содержащей полиэфир с *м*-карборановыми группами, существенно отличается от композиции с *о*-карбораном: на кривой ДТА отсутствуют экзотфекты в области температур 550–600°C – общие потери массы при нагревании до 600°C меньше и составляют 13–14%.

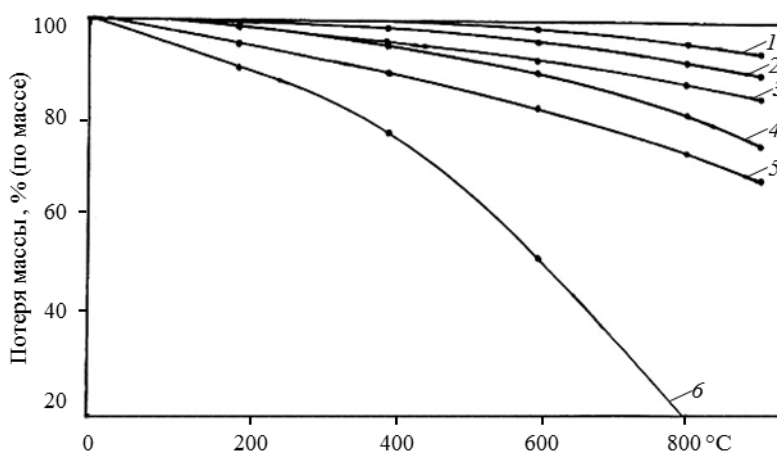


Рис. 1. Изменение в динамических условиях массы фенолформальдегидных композиций: 1 – ФКФ; 2 – СФ-014+М-Д-18; 3 – СФ-014+О-Д-18; 4 – СФ-3021 «К»+М-Д-18; 5 – СФ-3021 «К»+О-Д-18; 6 – СФ-3021 «К»; содержание продукта Д-18 составляет 23% (по массе)

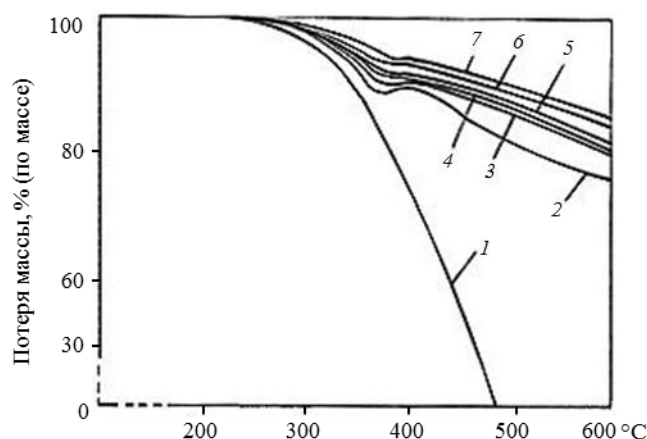


Рис. 2. Изменение в динамических условиях массы отвержденных полиуретановых систем на основе:

1 – полиэфирбутандиоладипината; 2 – полиэфиркарборансебацината (*о*); 3 – полиэфиркарбораназелаината (*о*); 4 – полиэфиркарборанадипината (*о*); 5 – полиэфиркарборанглутарата (*о*); 6 – полиэфиркарборансебацината (*м*); 7 – полиэфиркарборанадипината (*м*)

При нагревании силоксанового и карборансилоксанового отвержденных олигомеров до 900°C не выявлено существенного различия в их поведении. Однако при длительном воздействии повышенных температур различия ощутимы: полиметилфенилкарборансилоксан при воздействии температуры 400°C в течение 500 ч увеличил свою массу на 10%, в то время как метилфенилсилоксановый полимер уже после термостабилизации при 400°C в течение 200 ч существенно деструктировал – потери массы >30% (рис. 3).

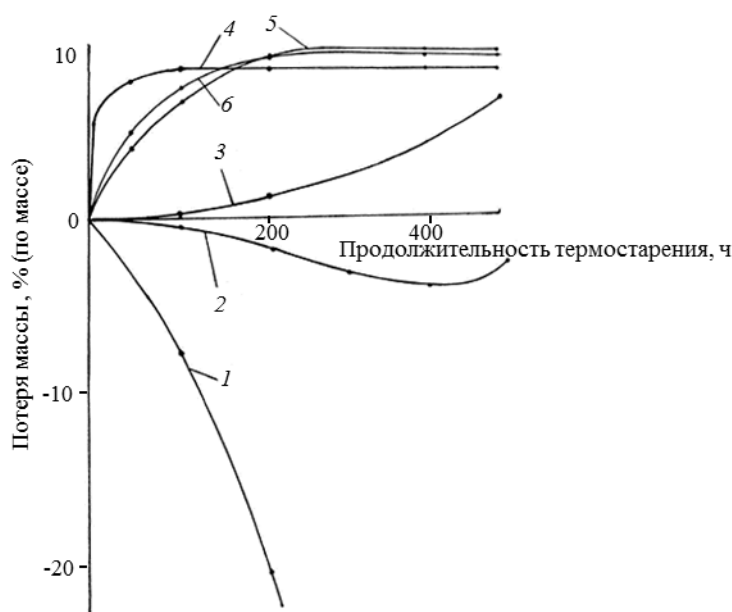


Рис. 3. Данные изотермического ТГА в воздушной среде при 400°C в зависимости от продолжительности экспозиции для композиции:

1 – К-9; 2 – 73% (по массе) К-9+27% (по массе) О-Д-18; 3 – 73% (по массе) К-9+27% (по массе) М-Д-18; 4 – К-2104; 5 – 63% (по массе) К-2104+37% (по массе) О-Д-18; 6 – 63% (по массе) К-2104+37% (по массе) М-Д-18

Различна и динамика изменения массы при термостарении карборансодержащих и не содержащих карборановых групп систем. Так, фенолокремнийорганическая композиция ТМФТ-СФ-302Г«К» наиболее интенсивно разлагается в интервале температур 400–500°C (скорость потери массы составляет 0,01%/°C), в то время как для карборансодержащей системы область интенсивного разложения практически отсутствует и максимальная скорость потери массы при тех же температурах составляет 0,0015%/°C. Область наибольшей интенсивности процесса потери массы для карборансодержащей системы сдвигается в область более низких температур (от 350°C) с максимумом при 450°C.

Фенолокаучуковые системы при изотермическом старении при температурах 250 и 400°C в первые 75–100 ч наиболее интенсивно уменьшают массу [8]; при более длительном нагревании наблюдается постепенное уменьшение или нарастание массы. Для фенолокаучуковых систем, содержащих 1,7-бис-(оксиметил)-м-карборан, после термостарения при температуре 250°C в течение 200 ч потери массы не зафиксированы, в то время как для композиции с 1,2-бис-(оксиметил)-о-карбораном они составили 4%. Еще больше эти различия проявляются при воздействии температуры 400°C – потери массы составили соответственно 45 и 25%. При температуре 500°C различие в их поведении менее существенное. Повышенная термостойкость системы с м-карборанами проявляется, вероятно, вследствие менее ярко выраженных вторичных термических превращений при 400°C [9, 10].

Для полиуретановых систем, не содержащих карборановых групп, характерно монотонное уменьшение массы при нагревании [11]. Аналогичные полиуретановые системы при температурах 300–400°C увеличивают массу, для них также характерно меньшее количество продуктов деструкции (рис. 4), а также различна кинетика их образования (рис. 5).

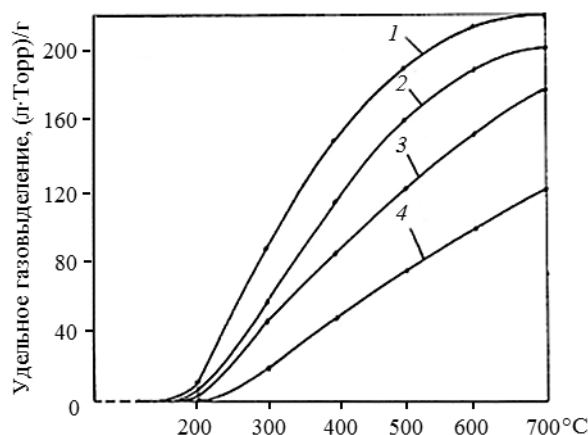


Рис. 4. Зависимость количества выделившихся газообразных продуктов при нагревании в вакууме от температуры для композиций:

1 – ПИЦ+полиэфирбутандиоладипинат; 2 – ПИЦ+полиэфиркарборансебацинат; 3 – ПИЦ+полиэфиркарборанадипинат (о); 4 – ПИЦ+полиэфиркарборанадипинат (м)

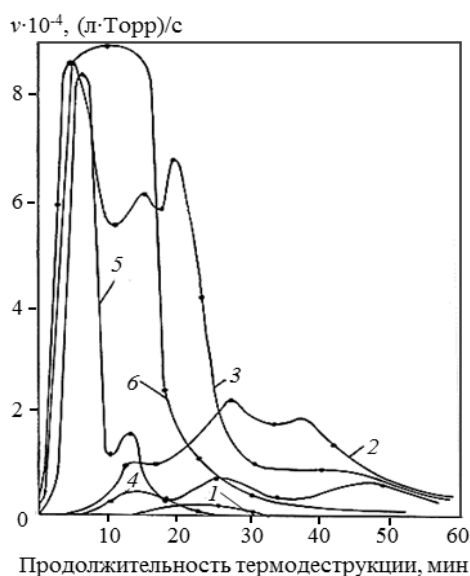


Рис. 5. Кинетика газовой выделения при термодеструкции в вакууме полиуретановых систем:

1–3 – на основе полиэфира карборанадипината при температурах 200, 400 и 700°C соответственно; 4–6 – на основе полиэфирбутандиоладипината при температурах 200, 400 и 700°C соответственно

Анализ образующихся в процессе термодеструкции карборансодержащих композиций летучих продуктов показал принципиальное различие в их составе в сравнении с не содержащими карборановых групп композициями (табл. 1–3). Для первых при температурах до 350°C основным продуктом деструкции является водород, начиная с 350°C в составе газообразных продуктов резко увеличивается содержание CH_4 , C_2H_6 , CO , CO_2 и практически отсутствуют тяжелые углеводороды. Выделение водорода свидетельствует об его отщеплении от карборановых групп и возможном образовании новых химических связей. Температура начала деструкции зависит от состава композиций. При наиболее низкой температуре (150°C) начинается деструкция фенолокаучуковых композиций, при этом основным компонентом продуктов деструкции также является водород. Летучие продукты деструкции карборансодержащих фенолокремнийорганических композиций содержат меньше бензола, чем не содержащие карборановых групп – соответственно 15,5 и 155 усл. ед.

Таблица 1

**Количество и состав газообразных продуктов деструкции
полиуретановых композиций в вакууме**

Состав композиции	Температура деструкции, °С	Общее количество выделившихся газообразных продуктов, л·мторр	Удельное газовыделение, (л·торр)/г	Количество выделившихся газообразных продуктов, % (объемн.)					
				CO ₂	CO	H ₂	H ₂ O	CH ₄	C _n H _m
ПИЦ+полиэфиркарборан-адипинат	200	17,4	2,8	16	25	8	45	6	—
	400	398,8	63,0	7	13	77	1	2	—
	700	624,3	95,0	1	13	66	1	14	5
ПИЦ+полиэфирбутандиол-адипинат	200	32,2	5,4	18	28	22	26	6	—
	400	481,5	80,3	7	11	64	9	6	3
	700	754,6	112	—	—	—	—	—	H/y*

* Высокий выход тяжелых углеводородов, количество которых не удается установить (H/y) при данном методе испытания.

Таблица 2

**Состав газообразных продуктов, выделяющихся при термодеструкции
композиции, состоящей из СФ-3021 «К»+СКН-26-1,25+М-Д-18**

Температура деструкции, °С	Удельное газовыделение, см ³ /г	Состав газовой фазы, % (по массе)		Остальное
		H ₂	CH ₄	
150	1,8	100	—	—
200	8,5	93,8	Следы	CO, CO ₂
250	17,6	87,8	Следы	CO, CO ₂
300	49,1	90,8	1,5	CO, CO ₂ , C ₂ H ₆
350	65,3	88,2	2,2	CO, CO ₂ , C ₂ H ₆
400	83,2	66	3,9	CO, CO ₂ , C ₂ H ₆
450	119,0	59,0	11,5	CO, CO ₂ , C ₂ H ₆
500	167,4	43,4	13,2	CO, CO ₂ , C ₂ H ₆

Таблица 3

**Состав газообразных продуктов, выделяющихся при нагревании композиции,
состоящей из олигомера К-2104 и каучука СКН-26-1,25**

Температура деструкции, °С	Удельное газовыделение, см ³ /г	Состав газовой фазы, % (по массе)		Остальное
		H ₂	CH ₄	
200	1,05	Следы	—	—
300	2,4	22,3	Следы	Газообразные углеводороды с массой в а. е. м.: 27, 28, 29, 30, 39, 41, 42, 44
400	55	15,7	1,4	
500	121	28,8	20,9	

Анализ вторичных продуктов деструкции «кокса» позволил установить повышенное содержание в них бора и кислорода и пониженное – водорода, углерода и некоторых других элементов по сравнению с исходными карборансодержащими композициями (табл. 4 и 5). Это позволяет сделать вывод, что при термодеструкции сначала имеет место частичное разрушение наименее термостойкой части композиции, которое проходит при температурах, ниже температуры термохимических превращений с участием карборановых групп, затем следуют химические процессы, протекающие с их активным участием [12].

Таблица 4

Элементный состав «кокса», образующегося при нагревании композиции до 900°C

Композиция	«Коксовый» остаток, %	Содержание элементов, % (по массе)			
		C	H	B	Si
СФ-3021 «К»+СКН-26-1,25	8	88,2	6,6	—	—
СФ-3021 «К»+СКН-26-1,25+М-Д-18	32	56,5	5,8	13,9	—
СФ-3021 «К»+ТМФТ	16	73,3	5	—	2,69
СФ-3021 «К»+ТМФТ+О-Д-18	55	39	1,8	8,1	4,45
ФКФ-ТМФТ	85	48	4,4	24,7	8,89
Д-20+ПИЦ	80	38	2,8	21,1	—

Таблица 5

Элементный состав исходных композиций и «кокса», образовавшегося в результате их термоокислительной деструкции

Композиция	Режим термостарения	Содержание элементов, % (по массе)					
		B	C	Si	O	H	N
СФ-3021 «К»+ +СКН-26-1,25+ +М-Д-18	В исходном состоянии	8,75–9,14	67,56–67,75	—	11,63–13,01	7,3–7,7	3,58–3,74
	После термоста- рения при 200°C, в течение 500 ч	13,17–13,95	53,66–56,51	—	21,2–25,09	5,63–5,86	2,45–2,48
К-2104+СКН-26-1,25	В исходном состоянии	16,57–16,69	46,5	11,52–11,82	15,52–16,04	7,16–7,18	2,21–2,29
	После термоста- рения при 400°C, в течение 500 ч	17,07–17,17	10,78–11,75	10,60–10,62	55,2–56,33	4,34–4,38	0,88

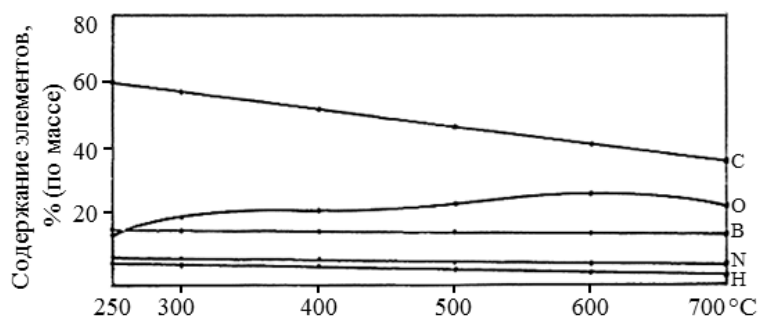


Рис. 6. Элементный состав коксового остатка карборансодержащей полиуретановой композиции после термообработки при различных температурах

По мере увеличения температуры нагревания в «коксе» увеличивается содержание бора и кислорода и уменьшается содержание углерода и водорода, что показано на примере полиуретановой композиции на основе полиэфиркарборанадипината (о) и ПИЦ (рис. 6). ИК спектроскопические исследования показали уменьшение интенсивности полосы валентных колебаний В–Н-групп (2600 см^{-1}) по мере увеличения температуры нагревания, появление полосы валентных колебаний в области $1400\text{--}1500\text{ см}^{-1}$, характерной для В–О-группы, и увеличение интенсивности полосы валентных колебаний в области $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$, которая может относиться к образованию В–С-связи. После термоокислительной деструкции при температуре 300°C в течение 500 ч в ИК

спектре образовавшегося «кокса» полностью исчезает полоса валентных колебаний В–Н-групп и одновременно увеличивается интенсивность полос валентных колебаний В–О- и В–С-групп (рис. 7 и 8).

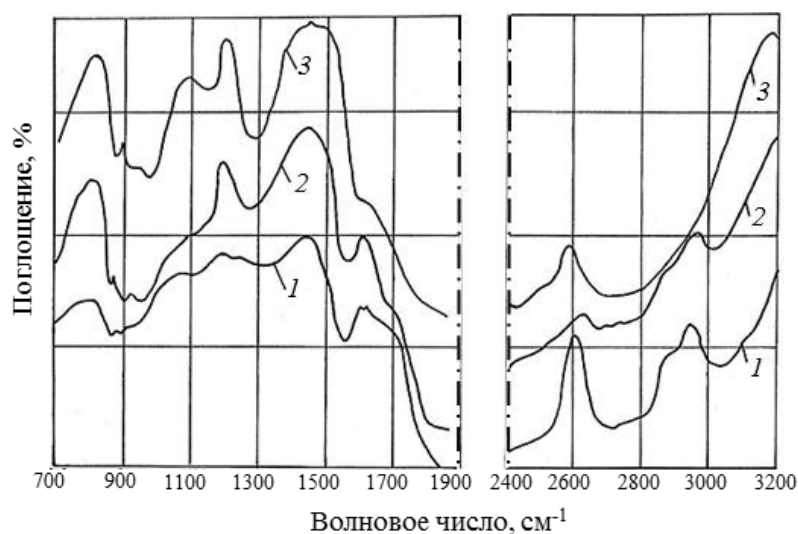


Рис. 7. ИК спектры продуктов деструкции композиций СФ-3021 «К»+М-Д-18+СКН-26-1,25 (1, 2) и К-2104+СКН-26-1,25 (3) после нагревания на воздухе по режимам 200°C, 500 ч (1); 300°C, 500 ч (2) и 400°C, 500 ч (3)

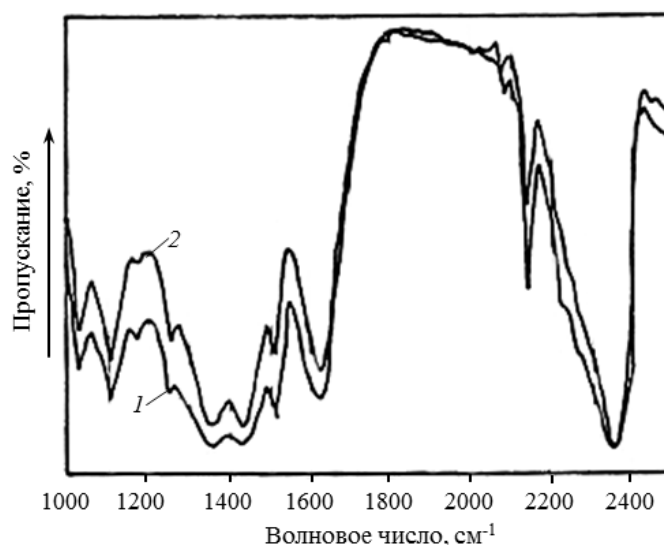


Рис. 8. ИК спектры системы «полиэфиркарборан Д-20–полиизоцианат» после термообработки по режимам 350°C, 30 мин (1) и 400°C, 30 мин (2)

На скорость выделения водорода при термодеструкции карборансодержащих композиций влияет их состав [13]. Нагревание на воздухе до температуры 300°C композиции с 1,2-бис-(оксиметил)-о-карбораном сопровождается выделением 0,1 М водорода на моль соединения, что в ~10 раз больше, чем для карборанрезола. Это связано с тем, что наличие в этом соединении легко окисляемых CH_2 -групп приводит к тому, что

процессы окисления в нем протекают чрезвычайно интенсивно. Это подтверждает тот факт, что наличие в полимерной цепи алифатических фрагментов приводит к существенному уменьшению термостойкости клеящих систем по сравнению с системами, в которых используются ароматические производные карборана. Этот вывод можно проиллюстрировать также на примере анализа газообразных продуктов термодеструкции и «кокса» двух композиций, одна из которых состоит из олигомера СФ-3021 «К», каучука СКН-26-1,25 и М-Д-18, во второй вместо олигомера СФ-3021 «К» использован олигометилфенилкарборансилоксан. Сравнение удельного газовыделения и состава газообразной фазы этих композиций показывает, что в диапазоне температур 200–500°C газовыделение второй композиции несколько меньше и в газообразных продуктах деструкции в 2,5–3 раза меньше содержание водорода и титана. Это указывает на то, что по мере повышения термостойкости композиции меняется природа химических процессов с участием карборановых групп, главным образом за счет образования густосетчатых структур с постепенным формированием неорганической матрицы.

Поскольку можно предположить, что в процессе деструкции карборансодержащих композиций образуются связи $>\text{B}-\text{O}$, представляло интерес исследовать, как протекает этот процесс в инертной среде. С этой целью проведены испытания фенолокремнийорганической композиции, состоящей из олигомеров ТМФТ и ФКФ, в среде аргона. Исследования показали, что в инертной среде процессы протекают медленнее, чем на воздухе, однако характер их не изменяется: отмечено образование $>\text{B}-\text{O}$ -связей при температуре на $\sim 50^\circ\text{C}$ выше, чем на воздухе (рис. 9 и 10). Общие потери массы в инертной среде выше, чем на воздухе – при нагревании композиции до 900°C соответственно 10,5 и 3% (по массе). Это свидетельствует о том, что на воздухе процессы образования $>\text{B}-\text{O}$ -связей проходят более активно, чем в инертной среде, причем в последнем случае они протекают путем связывания карборановой группой кислорода, выделяющегося при деструкции кислородсодержащих групп, а также за счет взаимодействия бора с кислородом полимерной цепи (в силу большого сродства бора к кислороду).

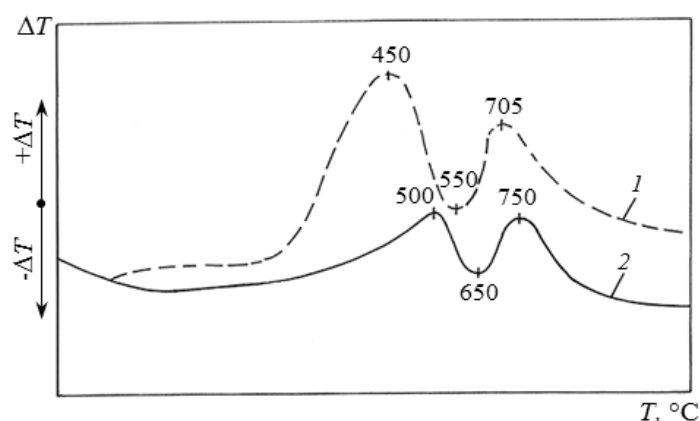


Рис. 9. Кривые ДТА отвержденной композиции ТМФТ–ФКФ на воздухе (1) и в инертной среде (2)

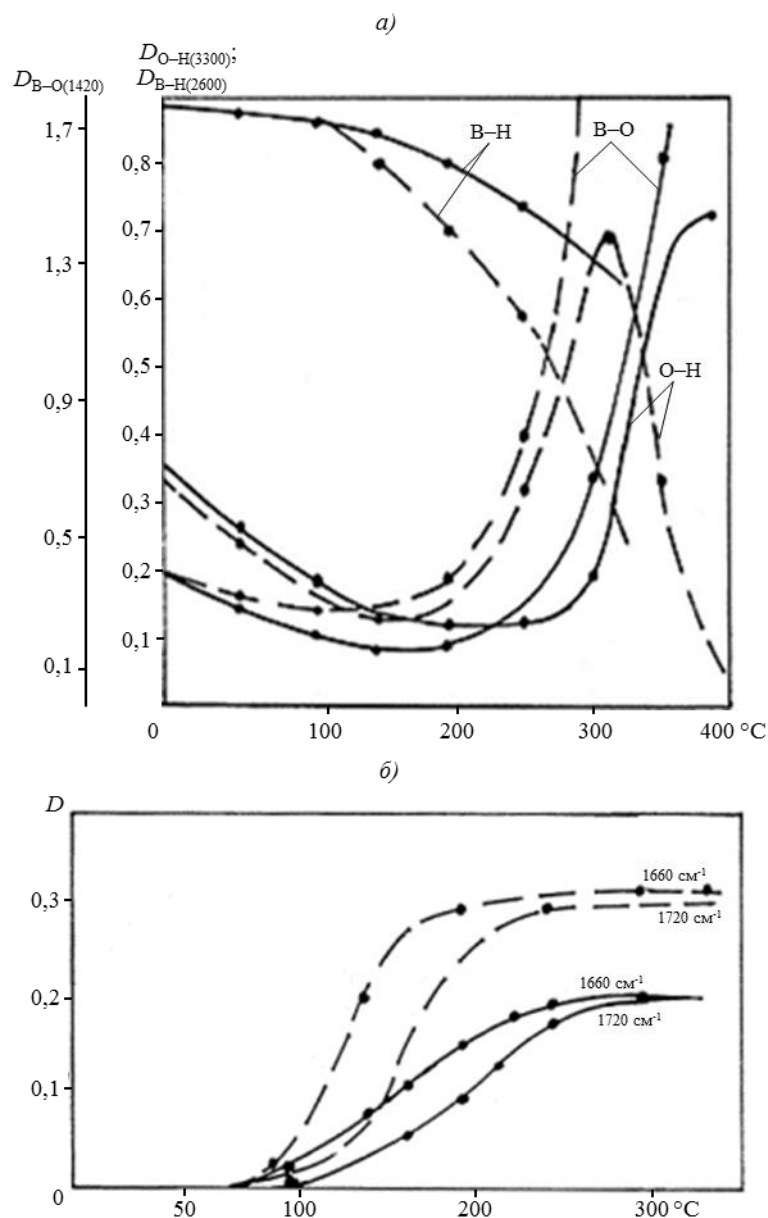


Рис. 10. Изменение оптических плотностей (D) полос валентных колебаний при 2600 cm^{-1} (B-H), при 3300 cm^{-1} (O-H), при 1420 cm^{-1} (B-O) (а) и $>\text{C=O}$ (б) при нагревании композиции ТМФТ–ФКФ в среде аргона (—) и на воздухе (---)

Термостойкость карборансодержащих полиуретановых композиций зависит от строения полиэфиркарборанов. Сравнение данных по газовыделению (табл. 6) и масс-спектрометрического анализа (рис. 11) композиций, в состав которых входят полиэфиркарбораны различного строения, показывает, что увеличение числа метиленовых групп между реакционноспособной и карборановой группами приводит к уменьшению термической стойкости композиции и не влияет на их поведение при температурах до 300 $^{\circ}\text{C}$. Для композиции, содержащей в своем составе полиэфиркарборансебацнат, потери массы при нагревании до 600 $^{\circ}\text{C}$ составили 25% по сравнению с 20% – для композиции с полиэфиркарборанадипинатом. Общее количество выделившихся газообразных продуктов при нагревании до 500 $^{\circ}\text{C}$ составило соответственно 204 и 180 (л·Торр)/г. Для

композиции на основе полиэфиркарборансебацината характерно более высокое содержание водорода в продуктах деструкции.

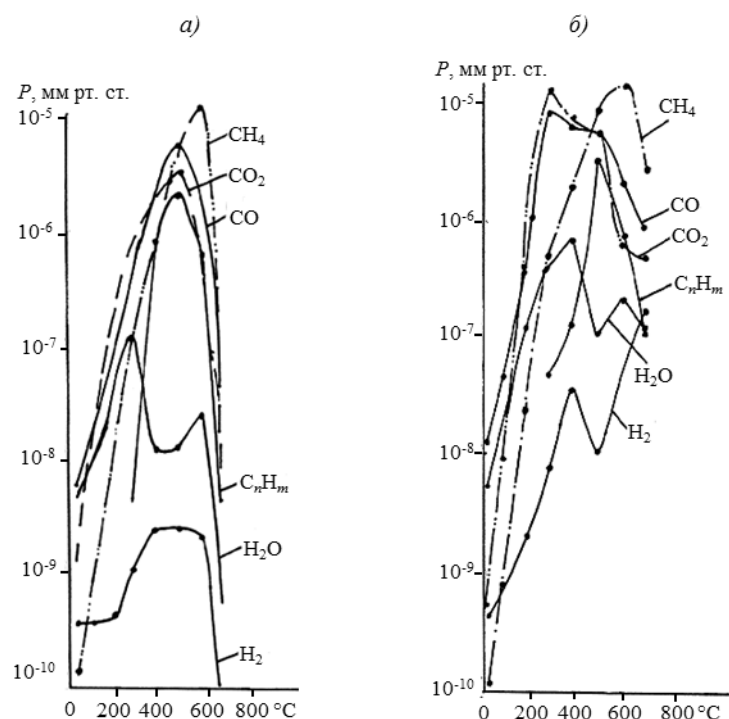


Рис. 11. Результаты масс-спектрометрического исследования композиции на основе полиэфиркарборанадипината (а) и полиэфиркарборансебацината (б)

Таблица 6

**Количество выделившихся газообразных продуктов
при деструкции карборансодержащих полиуретановых систем,
содержащих различные полиэфиркарбораны**

Температура термообра- ботки, °С	Общее газовыделение, л·мторр		Удельное газовыделение, (л·Торр)/г	
	композиция с по- лиэфиркарборан- адипинатом	композиция с по- лиэфиркарборан- себацинатом	композиция с по- лиэфиркарборан- адипинатом	композиция с по- лиэфиркарборан- себацинатом
200	22,8	88,6	2,1	7,2
300	527,9	644,1	48,9	52,4
400	358,1	670,9	33,2	54,6
500	456,1	608,2	42,2	49,4
600	331,3	288,1	30,7	23,4
700	247,7	212,8	22,9	17,3
Общее количество			180	204,3

Для полиуретановых карборансодержащих композиций специфичными являются высокие тепловые эффекты, имеющие место в процессе нагревания на воздухе (рис. 12). Кривые ДТА этих композиций, содержащих полиэфиркарбораны (о), характеризуются наличием экзотермических эффектов в интервале температур 300–400°С с максимумами при 350°С, а также при 550–650°С с максимумами при 600°С. Экзотермические эффекты при температурах 300–400°С сопровождаются увеличением массы образцов, что является косвенным подтверждением протекания термоокислительных процессов с участием карборановых групп. Экзотермический эффект при температурах 550–650°С можно объяснить перестройкой о-карборана в м-карборан, что подтверждается

данными ДТА полиуретановой композиции с полиэфиркарборанадипинатом (*м*), для которой не зафиксирован экзотермический эффект при этих температурах. Следует отметить также, что для этой композиции максимальная температура термодеструкции сдвигается в область более высоких температур на $\sim 30^\circ\text{C}$. Общее количество выделяющегося тепла при нагревании композиций до 600°C , определенное кулонометрическим методом, составило 60–80 ккал/г – для композиции с полиэфиркарборанадипинатом (*о*) и 20–25 ккал/г – для композиции с полиэфиркарборанадипинатом (*м*). Характерно, что при повторной термообработке (после нагревания до 300°C) экзотермические эффекты в композиции отсутствуют.

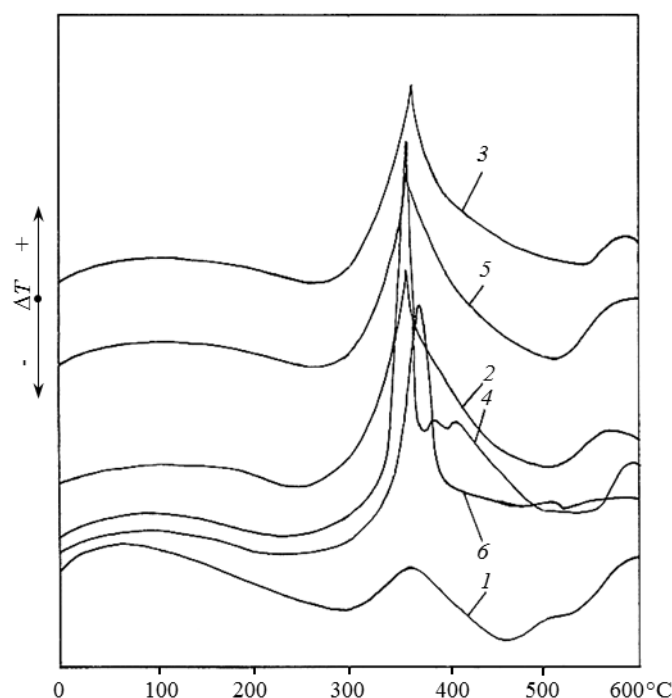


Рис. 12. Кривые ДТА полиуретановых систем:

1 – полиэфирбутандиоладипинат; 2 – полиэфиркарборансебацинат; 3 – полиэфиркарбораназелаинат; 4 – полиэфиркарборанадипинат (*о*); 5 – полиэфиркарборанглутарат; 6 – полиэфиркарборанадипинат (*м*)

Заключения

Проведенные исследования позволили установить, что термическая деструкция карборансодержащих клеящих систем протекает по иному механизму [14, 15], чем аналогичных не содержащих карборановых групп клеев. Особенностью карборансодержащих систем является структурирование их в области температур $250\text{--}500^\circ\text{C}$ как на воздухе, так и в инертной среде, с участием карборановых фрагментов макромолекул с образованием новых, энергетически прочных химических межмолекулярных связей $>\text{B-O}$, $>\text{B-C}$ и, возможно, B-B , причем полимеры с *м*-карборановыми фрагментами структурируются заметно активнее, что может быть связано как с большей сегментальной подвижностью этих полимеров, так и с меньшей глубиной протекающих параллельно деструктивных реакций. Наличие энергетически прочной сетчатой структуры и повышенный выход «жюкса» обусловлены взаимодействием атомов бора карборановых групп или продуктов их деструкции с кислородом воздуха или химически связанным в макромолекулах, а также с углеродом, и удерживанием летучих продуктов деструкции в матрице сетчатого полимера. Способ введения карборановых групп влияет на уровень

термо- и теплостойкости. Для получения клеев с максимальными термо- и теплостойкостью в качестве их основы следует использовать полимеры и олигомеры, в которые карборановые группы введены в процессе синтеза. Модификация известных клеев мономерными карборановыми соединениями, вступающими в химическое взаимодействие с компонентами клеев при отверждении, уступая первому способу по уровню достигаемой термо- и теплостойкости, обеспечивает получение клеев, более доступных с точки зрения сырьевой базы. Использование в клеящих системах полимеров, в которых карборановые группы имеют ароматическое обрамление, способствует повышению их термо- и теплостойкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петрова А.П. Повышение термостойкости клеящих систем на основе фенолформальдегидных олигомеров при модификации карборанами // Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №1. Ст. 03. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 27.06.2017).
2. Петрова А.П., Лаптев А.Б. Термическая устойчивость карборансодержащих клеящих систем на основе фенолформальдегидных олигомеров // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. №7. С. 2–6.
3. Петрова А.П. Повышение термостойкости полиуретановых клеящих систем при модификации карборанами // Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №1. Ст. 04. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 27.06.2017).
4. Петрова А.П., Лаптев А.Б. Термическая устойчивость карборансодержащих полиуретановых клеящих систем // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. №8. С. 2–5.
5. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
6. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение в XXI веке. Перспективы и задачи // Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2002: юбил. науч.-технич. сб. М.: МИСИС–ВИАМ, 2002. С. 23–47.
7. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 231–242.
8. Шарова И.А., Петрова А.П. Обзор по материалам международной конференции по клеям и герметикам (WAC-2012, Франция) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №8. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.06.2017).
9. Граймс Р. Карбораны. Пер. с англ. / под ред. А.Ф. Жигача. М.: Мир, 1974. 264 с.
10. Петрова А.П., Валецкий П.М. Фенольно-каучуковые карборансодержащие клеи с собственным ферромагнетизмом // Клеи. Герметики. Технологии. 2007. №4. С. 6–10.
11. Липатова Т.Э., Бакало Л.А. Кинетика и механизм реакций образования полиуретанов // Успехи химии полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1972. С. 195–213.
12. Лукина Н.Ф., Дементьева Л.А., Петрова А.П., Сереженков А.А. Конструкционные и термостойкие клеи // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 328–335.
13. Валецкий П.М., Петрова А.П. Полимерные клеи на основе карборансодержащих соединений // Клеи. Герметики. Технологии. 2005. №3. С. 2–5.
14. Петрова А.П. Магнитопроводящие клеевые композиции на основе карборансодержащих соединений // Клеи. Герметики. Технологии. 2006. №11. С. 3–4.
15. Петрова А.П., Лаптев А.Б. Фенольно-каучуковые клеи, модифицированные карборанами // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. №6. С. 2–6.