

УДК 667.621

DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-45-50

М.А. Гусева<sup>1</sup>**ЦИАНОВЫЕ ЭФИРЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ (обзор)**

*Представлен обзор о циановых эфирах как перспективных материалах для получения полимерных связующих. Уделено внимание истории открытия цианатов и областям применения полимера как отдельного продукта, так и в смесевых композициях, а также рассмотрены возможности улучшения физико-механических характеристик композиционных материалов на основе полицианатов.*

**Ключевые слова:** термореактивные полимерные связующие, циановый эфир, полицианат, циклотримеризация, полициануратная сетка, бисмалеимиды, ФТ-смолы, эпоксины.

*A review of the cyanic esters as promising materials for producing polymeric binders is hereby presented. Attention is paid to the history of cyanates discovery and application areas of the polymer as an individual product, so in the blend compositions as well as the possibilities of improving the physical and mechanical characteristics of composite materials based on polycyanates were considered.*

**Keywords:** thermosetting polymer binders, cyanic esters, polycyanates, cyclotrimerisation, polycyanurate network, bismaleimides, PT resins, epoxies.

<sup>1</sup>Федеральное 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

Композиционные материалы – многокомпонентные системы, состоящие из пластичной основы (матрицы), армированной наполнителями, обладающими специфическими свойствами (прочность, жесткость, гибкость и т. д.). Полимерный композиционный материал (ПКМ) – материал, в котором одним из компонентов является органический полимер (полимерное связующее). Варьирование состава матрицы и наполнителя, их соотношение и другие характеристики позволяют получать широкий спектр материалов с требуемыми свойствами. Подбор оптимального соотношения между компонентами и регулирование их физико-химических характеристик обеспечивают получение материалов с требуемыми параметрами прочности, модуля упругости, абразивной стойкости и т. д. [1–5].

В настоящее время в производстве ПКМ применяют два больших класса полимерных связующих: термопластичные и термореактивные. Термопластичные полимеры характеризуются технологичностью переработки, высокой ударной вязкостью, трещиностойкостью. В отличие от них термореактивные полимерные связующие обладают повышенной прочностью и теплостойкостью.

Одним из актуальных направлений развития производства ПКМ последних десятилетий являются исследования в области новых термореактивных полимеров, обладающих повышенной термостойкостью. В отдельную область применения можно выделить линейные или шитые гетероароматические полимеры, способные без заметных изменений выдерживать длительное нагревание до температур >300°C. Повышению теплостойкости способствует образование сетки, меж-

узловыми фрагментами которой являются жесткие ароматические гетероциклы или элементоорганические радикалы. Для синтеза таких соединений служит реакция полициклотримеризации, позволяющая получать сетчатые полимерные структуры с одинаковыми межузловыми фрагментами и устойчивыми шестичленными ароматическими карбо- и гетероциклами в узлах сетки, например такое соединение, как циановый эфир (N≡C–O–R–) [6–10].

С одной стороны, связь «цианурат–кислород» химически эфирная и функционирует стерически как простой эфир, т. е. способствует упрочнению термореактивных пластмасс с помощью эффекта диссипации локализованного напряжения посредством пластической деформации. С другой – определяющей структурной особенностью может быть одноатомная связь между бензольными кольцами, соответственно низкая плотность сшивки и слабые диполи. Полициануратные сетки (PCN), обладающие уникальными физико-химическими свойствами (термостойкость и высокие температуры стеклования (>250°C), низкие диэлектрические константы, хорошая адгезия к проводящим материалам и композитам, огнестойкость), одностадийная реакция образования PCN, отсутствие побочных реакций и техническая простота оборудования делают PCN более перспективными по сравнению с другими термореактивными полимерами.

Изоцианаты были впервые синтезированы в 1849 г. французским химиком Ш.А. Вюрцем, с 1857 г. предпринимались первые попытки получить органические эфиры цианатов на основе взаимодействия фенолятов (алкоголятов) с галоген-

цианами. Однако циановые эфиры выделены не были, а основными продуктами реакции являлись эфиры циануровой кислоты. Первые цианаты получены в 1960 г. Р. Штрохом и Х. Гербером на основе ортозамещенных фенолов, и выделен первый арилцианат. В 1963 г. был описан эффективный синтез цианатов, который можно было легко осуществить в промышленных масштабах, который заключался в добавлении основания к фенолциангалогенидной смеси. Ряд полученных цианатов также включал бифункциональные арилцианатные мономеры. Однако этот метод был не эффективен для алкилцианатов, не стабилизированных галогензаместителями и их пространственным расположением. Почти одновременно в 1964 г. были опубликованы сведения о двух независимых и альтернативных синтезах для этил- и фенилцианатов, которые включали термолит промежуточных триазолов. С конца 1960-х гг. научно-исследовательские работы В.А. Панкратова и В.В. Коршака в Институте элементоорганических соединений РАН привели к развитию химии полимеров с элементоорганическими и неорганическими молекулярными цепями и новых классов линейных и сетчатых полимеров. На основе этих полимеров были разработаны материалы с высокими термическими и сорбционными характеристиками, конструкционные пластики, термостабильные композиты. Опубликован также ряд статей, посвященных синтезу и исследованию свойств нового класса тепло- и термостойких полимеров, полученных полициклотримеризацией циановых эфиров. Уделено было большое внимание изучению данной реакции, влиянию структуры полицианатов на их свойства, а также специфике этих полимеров, обусловленной регулярностью их строения [11–16].

С конца 1970-х гг. смолы цианового эфира, армированные стеклообразными и арамидными волокнами, широко используются в высокоскоростных многослойных печатных платах, а в качестве композиционных материалов – в строительной, электронной, авиационной и других областях промышленности. С 1990-х гг. опубликовано множество статей и обзоров, посвященных синтезу PCN, характеристикам, модификации и их практическому применению. Однако основная деятельность по данной тематике проходит в странах Европы и США. В литературе описывается много различных цианатных мономеров, в частности на основе бисфенолов, однако лишь немногие из них коммерциализированы. Одной из первых метод синтеза циангалогенидов запатентовала компания Bayer, а позже выпустила форполимер на основе дицианата бисфенола А в качестве смолы для армированных волокном композиционных материалов. В США эта смола получила название «триазин А» и продавалась на рынке компанией Mobay для изготовления печатных плат. Однако из-за расслоения плат с взрывом при

их пайке триазин А был снят с производства, а лицензия на патент передана компании Mitsubishi Gas Chemical Company. В дополнение к триазину А компания Mitsubishi Gas Chemical Co. выпустила на рынок форполимер на основе дицианбисфенола А и бисмалеимида метилendiанилина. Этот материал поступил в продажу в 1978 г. и получил название BT-смола. Ее основным применением стало улучшение производительности печатных плат. Через некоторое время после различных исследований цианатного мономера права на его производство переходят от фирмы Celanese Specialty Resin к компаниям Interez (1986 г.), Hi-Tek Polymers (1988 г.), Rhone-Poulenc (1989 г.), а затем Ciba-Geigy (1992 г.). До 1992 г. основное производство цианатов находилось в г. Луисвилле (США, штат Кентукки), где выпускали широкий спектр мономеров под маркой AroCy из различных прекурсоров бисфенолов высокой чистоты (>99%) для специального применения [17].

Несмотря на многочисленные привлекательные особенности циановых смол, ведется непрерывный поиск по модернизации технологии их производства и снижению стоимости. Большое число научных работ и патентов посвящено матричной модификации и совместному отверждению этих систем. Например, фенолтриазинные смолы (ФТ-смолы), которые образуются термической циклотримеризацией циановых эфиров с новолаком и обладают термоокислительной стабильностью. Фенольные смолы сшиты короткими метиленовыми мостиками. Близость фенольных гидроксильных групп вызывает термоокислительную хрупкость этих метиленовых мостиков, и процесс разложения зависит от числа дигидроксифенилметановых групп. Однако ФТ-смола является сшитой, главным образом, триазинфенилэфирными связями, которые придают термоокислительную устойчивость и прочность системе. Несмотря на многочисленные выводы о превосходстве этих систем по сравнению с другими цианатами и фенолами, существует только несколько примеров их коммерческого использования. Возможно, причина в том, что смола обычно показывает негативное поведение при отверждении из-за катализа побочных примесей, адсорбированных на полимере в результате его синтеза. Кроме того, поглощенная влага также может способствовать изменению поведения при отверждении. Все это приводит к трудностям переработки материала и низким срокам годности.

Реакции циановых эфиров с различными функциональными группами, такими как амины, фенолы, эпоксины, гидроксиды, описаны во многих работах, среди них наиболее изучены реакции с эпоксидами [18]. Эпоксицианатные смеси нашли широкое коммерческое применение. Как правило, свойства эпоксидных смол улучшаются при совместном отверждении с циановыми эфирами, и смеси являются экономически более эффективны-

ми. Большинство их применяется в производстве ламинатов, огнестойких составов, в самолетостроении и полупроводниковых приборах. В работе [19] предложен механизм, согласно которому основные реакции, протекающие при совместном отверждении, включают тримеризацию цианата, введение глицидилового эфира в цианурат, изомеризацию алкилзамещенных циануратов, наращивание цепочки оксазолидинона и добавление фенолглицидилового эфира. Позже в работе [20] был обоснован механизм цианатэпоксидной реакции, предложенной в работе [19], используя модельные соединения и выделенные промежуточные продукты, а также влияние катализаторов. Хелаты титана приводят к большей жесткости продуктов и удлинению оксазолидиновых цепей без потери тепловых свойств. В работах [21, 22] при изучении механизма этого процесса установлено, что основной сшитый продукт реакции – рацемическая смесь энантиомеров, содержащая оксазолидиновые кольца, образованные из одного цианата и двух эпоксимолекул. Помимо оксазолидинона, также образуются химические частицы димеров цианата типа карбаматов, которые впоследствии могут взаимодействовать с эпоксидными группами. Как результат реакция между карбаматами, производными от цианата и эпоксидов, включая оксализидин, цианурат и дифенилглицидиловый эфир, приводит к сшивке между эпоксидами и циануратами. Изучение реакции отверждения в присутствии анионных (имидазола) и металлических (ацетилацетонатов меди и хрома) катализаторов показало небольшое отличие хода реакции по сравнению с некатализируемым процессом, хотя тип катализатора влияет на распределение продуктов в конце отверждения.

Бисмалеимидные системы (БМИ) доминируют над структурными полимерными матрицами на основе эпоксидов благодаря высокой термостойкости. Однако их недостатком является сложность в переработке. Немодифицированные БМИ обладают высокой жесткостью и хрупкостью из-за высокой степени сшивки. На практике для уменьшения плотности сшивания с сохранением характеристик при высоких температурах используют смеси различных БМИ и аминов. Смеси на основе бисмалеимидов с циановыми эфирами, известные как ВТ-смолы, запатентованы и имеют промышленное применение в качестве конструкционных материалов в авиации, в армированных пластиках, порошках для литья под давлением и т. д. – например, материал Skyflex фирмы Mitsubishi Gas Chemical Co. на основе 2,2'-бис-(4-цианатфенил)пропана (ВАСУ) и бис-(4-малеимидофенил)метана (ВММ). Общий механизм образования структуры ВТ-смол не установлен, однако предполагается, что компоненты подвергаются независимой полимеризации с образованием взаимопроникающей сетки (IPN) и температурное использование смеси ограничи-

вается нижней температурой стеклования компонентов. Одним из способов избежать этого – введение сетевых *linkers* для содействия сополимеризации, чтобы обеспечить частичную гомогенность сшитой IPN ВТ-матрицы с сопутствующим повышением температуры стеклования [17].

Циановые эфиры обладают хорошей прочностью, присущей симметричным триазинам, связанным через эфирные связи. Однако требуется дальнейшее улучшение ударной вязкости для определенного технического применения систем, которое может быть достигнуто смешением цианатов с различными функциональными и нефункциональными добавками, например с эластомерами и термопластами. Такой подход включает модификацию с силоксанами, бутадиенакрилонитрильными каучуками с различными функциональными группами, промышленными термопластами – главным образом полисульфоном и полиэфиркетонами. Необходимым является тщательный контроль гетерогенной морфологии для достижения максимальной прочности. Параметры растворимости компонентов смеси и кинетика фазового разделения имеют большое влияние на фазовое поведение и механические характеристики. Прочность зависит от морфологии микрофазного разделения и размеров фазовых доменов, которые также зависят от структуры и концевых групп добавок. Упрочняющие агенты не только повышают прочность, но и придают материалу сопротивление растрескиванию.

Гидроксифункциональный полиариленэфирсульфон придает цианатной матрице жесткость без потери высокой температуры стеклования. Гидроксифункциональный полиариленэфир приводит к контролируемой микрофазно разделяемой морфологии, достигаемой при различных циклах отверждения, в противоположность нефункциональному полимеру того же строения и молекулярной массы. Термопластичный полиэфиримид успешно используется для повышения прочности цианатной матрицы при промышленном применении. В работе [23] изучена смесь двух мономеров циановых эфиров (1,1'-бис(4-цианатофенил)этан и ВАСУ) с несколькими изначально смешивающимися армированными добавками. На основе фазовых диаграмм установили, что каучуковые смеси на основе бутадиенакрилонитрилов имеют максимальную критическую температуру растворимости, в то время как полиэфирсульфоны показывают минимальную температуру. Во время изотермического отверждения фазовое разделение с каучуками имело место до точки гелеобразования, а с полиэфирсульфоном вместе с гелеобразованием. Значения температуры и вязкости, при которых происходит фазовое разделение, очень важны для конечной морфологии смеси. Реактивные добавки ускоряют процесс отверждения и модифицируют структуру полимера. В работе [24] изучено отверждение цианатов на примере ВАСУ полисульфо-

ном и бромид полисульфоном с концевой цианатной группой. Межфазное сцепление и размер домена изменяли с помощью введения различного содержания полисульфона, влияя на вязкость разрушения и строение смесей. Установлено, что оптимальное содержание цианатных групп в смеси ВАСУ+полисульфон составляет 70% (по массе). Рост поверхностного сцепления между двумя фазами увеличивает трещиностойкость образцов. Повышение поверхностного натяжения между матрицей полисульфона и частицами ВАСУ способствовало увеличению вязкости разрушения и площади зоны повреждения. Механизм разделения фаз и, как следствие, морфология зависят не только от состава смеси, но и от температуры отверждения и вязкости среды. При отверждении ВАСУ с содержанием <10% полисульфона разделение фаз имеет место путем зарождения и роста частиц термопласта. Тогда как при содержании >20% полисульфона фазовое разделение происходит по спинадальному распаду, формируя структуру частиц ВАСУ. При добавке 15% термопластичного компонента наблюдается комбинация двух механизмов.

В то время как у высокомолекулярных полисульфонов проявляется разделение фаз, низкомолекулярные аналоги могут смешиваться и изменять температуру стеклования PCN. С помощью кинетических исследований реакции взаимодействия ВАСУ с низкомолекулярным термопластом показано изменение температуры стеклования композиции в виде кривой S-формы. Изучение модельных соединений методами УФ и ИК спектроскопии позволяет предположить возможное полярное взаимодействие между неподеленной парой электронов атома азота триазинового кольца и *p*-орбиталью фениленового кольца соседних сульфоновых связей [17].

В 1990-х гг. в работах [25, 26] был расширен подход к полициануратам, что позволило добавить ряд методов для получения, например, пористых материалов. Также был описан способ получения пены на основе PCN с использованием циклогексана. Циановый мономер предварительно растворяли в циклогексане, чтобы предотвратить фазовое разделение (содержание порообразователя ограничивали 20% (по массе)). Данные ИК Фурье спектроскопии подтвердили образование отвержденной PCN сетки, содержащей значительное количество остаточных реакционноспособных цианатных групп. Установили, что формирование пористой структуры в полностью отвержденном полицианурате приводит к исчезновению дуплета цианового мономера на спектрах ИК Фурье, увеличению температуры стеклования и уменьшению плотности образцов. Микрофотографии, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, подтвердили присутствие взаимосвязанной пористой структуры с круглыми порами диаметром от 10 до 20 мкм.

Несмотря на большое число работ о комплексных исследованиях взаимодействия «структура–свойства» для пористых пленочных материалов на основе терморективных объектов, существуют некоторые ограничения их промышленного применения. Например, мембраны на основе полиэтилентерефталата обладают низкой химической стойкостью при повышенных температурах. Главный недостаток пористых материалов на основе полиимидов и полиариленов – метод их синтеза, который состоит из нескольких стадий, требует использования растворителей и удаления низкомолекулярных продуктов реакции. Наоборот, получение PCN исключает вышеописанные недостатки и приводит к образованию материала, обладающего хорошими специфическими свойствами. Один из вариантов получения пористого пленочного материала на основе PCN – образование трековых мембран с наноразмером пор. Образцы пленок толщиной 30–50 мкм из полицианурата, модифицированного полиокситетраметилгликолем (PTMG), облучают  $\alpha$ -частицами и проводят травление треков в 5%-ном спиртовом растворе гидроксида калия при 70°C. Образование нанопористой структуры образцов с узким распределением размера пор и их геометрически регулярной формой подтверждается данными электронной сканирующей микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Средний размер пор составляет 30–40 нм, а их максимальный размер – не более 80 нм [14, 27].

Полицианураты характеризуются прекрасными термическими, механическими и электрическими свойствами, хотя и имеют промежуточное положение по характеристикам между мультифункциональными эпоксидами и бисмалеимидами. Однако, несмотря на это, полицианураты обладают выраженной хрупкостью, что ограничивает возможности для их более широкого применения. В научной литературе описывается два механизма по устранению этого недостатка: образование гибридных гибких PCN цепей и получение нанокомпозитов на основе PCN. В работе [27] рассмотрена динамика в матричных межфазных слоях в нанокомпозитах на основе модифицированных PCN. Доказано развитие микропластичности в модифицированных PCN при низких температурах как результат локального уменьшения плотности шивки и увеличения свободного объема в системе. Описаны механизмы повышения прочности в материалах на основе PCN: трещиностойкость под влиянием развития некоторых релаксационных процессов и релаксации напряжений под нагрузкой; препятствие трещинообразованию благодаря укрепляющему воздействию наночастиц, например малых количеств SiO<sub>2</sub>.

За последние десятилетия научное сообщество обратило пристальное внимание на использование углеродных нанотрубок (УНТ) в композиционных материалах. Опубликован ряд работ по

нанокompозитам, основанным на полициануратах и УНТ, как одностенных (ОУНТ), так и многостенных (МУНТ). Впервые нанокompозиты на основе полициануратов и ОУНТ были получены в 2005 году совмещением 0,5% (по массе) ОУНТ в ацетоне с дициановым эфиром бисфенола А с последующим диспергированием ультразвуком. Полученная суспензия показала стабильность хранения в течение 2 мес без фазового разделения. Модуль упругости рассчитывался из линейной корреляции для чистого полицианурата и композита полицианурат+ОУНТ с содержанием нанотрубок 0,54% (по массе), установлено увеличение на 127% жесткости композита по сравнению с жесткостью чистого полицианурата [28].

Полицианураты имеют высокую плотность сшивки полимерной сетки, поэтому для получения композитов нужно проводить полициклотримеризацию циановых эфиров непосредственно в присутствии УНТ при температуре ~390–570 К. Физические и химические свойства нанокompозитов с УНТ регулируются уровнем дисперсности нанотрубок в матрице. Таким образом, лучшие механические свойства показывают образцы, где УНТ диспергированы до индивидуальных нанотрубок. Присутствие агрегатов УНТ в смеси приводит к уменьшению эффективного влияния нанонаполнителя на конечные свойства материала [29, 30]. В работе [31], опираясь на результаты механических тестов композитов PCN с различными МУНТ, сделан вывод, что морфология УНТ (индивидуальные или в пучках) и присутствие функциональных групп на поверхности нанотрубок влияют на механические свойства материала.

Нанокompозиты, армированные функциализированными и нефункциализированными пучками МУНТ, имеют выше величину модуля упругости и ударной прочности, чем образцы с МУНТ в виде отдельных нанотрубок. Этот факт объяснен малой запутанностью пучков МУНТ и низким содержанием агломератов, подтверждающийся данными сканирующей электронной микроскопии. Найдено также, что нанокompозиты с функциализированными пучками МУНТ имеют лучшие физико-механические свойства, чем аналогичные образцы с нефункциализированными пучками и одиночными МУНТ. Повышение физико-механических свойств нанокompозитов, полученных с функциализированными пучками и одиночными МУНТ, в работе [31] связывают с увеличением поверхностной адгезии между компонентами посредством химических реакций аминогрупп, привитых к поверхности нанотрубок, с цианатными группами, образующими PCN. Этот вывод основывается на данных ИК Фурье спектроскопии, которые показали уменьшение интенсивности полосы NH-групп ( $\lambda \approx 610 \text{ см}^{-1}$ ) в течение синтеза полициануратной матрицы в присутствии углеродных нанотрубок. Кроме того, введение нанотрубок улучшило термическую стабильность полученных композитов, особенно с функциализированными пучками МУНТ, однако температура стеклования всех образцов не слишком отличалась от температуры стеклования неармированной PCN. Данный факт связан с уменьшением плотности сшивки PCN-сетки, вызванной введением УНТ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
2. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники //Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
3. Лукина Н.Ф., Деметьева Л.А., Куцевич К.Е. Клеевые препреги на основе тканей Pocher – перспективные материалы для деталей и агрегатов из ПКМ //Труды ВИАМ. 2014. №6. Ст. 10 (viam-works.ru).
4. Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Кондрашов Э.К., Лебедева Т.А. Лакокрасочные материалы с пониженным содержанием вредных и токсичных компонентов для окраски агрегатов и конструкций из ПКМ //Труды ВИАМ. 2013. №8. Ст. 05 (viam-works.ru).
5. Донецкий К.И., Коган Д.И., Хрульков А.В. Использование технологий плетения при производстве элементов конструкций из ПКМ //Труды ВИАМ. 2013. №10. Ст. 04 (viam-works.ru).
6. Ткачук А.И., Гребенева Т.А., Чурсова Л.В., Панина Н.Н. Термопластичные связующие. Настоящее и будущее //Труды ВИАМ. 2013. №11. Ст. 07 (viam-works.ru).
7. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В., Коган Д.И. Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструктивных волокнистых ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 38–42.
8. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Ким М.А., Бабин А.Н. Расплавные связующие для перспективных методов изготовления ПКМ нового поколения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 260–265.
9. Железняк В.Г., Мухаметов Р.Р., Чурсова Л.В. Исследование возможности создания термореактивного связующего на рабочую температуру до 400°C //Авиационные материалы и технологии. 2013. №S2. С. 58–61.
10. Зеленский Э.С., Куперман А.М. и др. Армированные пластики – современные конструкционные материалы //Российский химический журнал. 2001. Т. XLV. №2. С. 56–74.

11. Прохорова Е.В., Мухаметов Р.Р. Модификация триазиновых композиций //Труды ВИАМ. 2013. №9. Ст. 06 (viam-works.ru).
12. Мухаметов Р.Р., Долгова Е.В., Меркулова Ю.И., Душин М.И. Получение термостойких полимерных матриц по реакции полициклотримеризации циановых эфиров //Клеи. Герметики. Технологии. 2014. №5. С. 10–14.
13. Gauthier M. Thermosets: Eng. Mat. Handbook Desk Edition. 1995. 250 p.
14. Mamunya Ye., Lurzhenko M. Advances in progressive thermoplastic polymers, perspectives and application //Technopress. 2012. 425 p.
15. Панкратов В.А., Виноградова С.В., Коршак В.В. Синтез полицианатов полициклотримеризацией ароматических и элементоорганических циановых эфиров //Успехи химии. 1977. Т. XLVI. №3. С. 530–564.
16. Панкратов В.А., Чеснокова А.Е. Полициклотримеризация цианамидов //Успехи химии. 1989. Т. LVIII. №9. С. 1528–1548.
17. Hamerton I. Chemistry and technology of cyanate ester resins. Springer. 1994. 357 p.
18. Bauer J., Bauer M. Kinetic Structural Model for the Network Build-Up During the Reaction of Cyanic Acid Esters with Glycidyl Ethers //J. Macromol Sci Chem. 1990. №27. P. 97–116.
19. Bauer J., Bauer M. Kinetic structural model for the network build-up during the reaction of cyanic acid esters with glycidyl ethers. 2. Application of DCBA/DGEBA-systems //Acta Polymerica. 1990. V. 41. №10. P. 535–538.
20. Shimp D.A., Wentworth J.E. /In: 37-th Int. SAMPE Symp. 1992. P. 293–295.
21. Fyfe C.A. et al. NMR investigations of the possible cross reactions between cyanate and epoxy resins //J. Polym. Sci. Polym. Chem. 1994. V. 32. №12. P. 2203–2221.
22. Grenier-Loustalot M.F., Lartigau C. Influence of the stoichiometry of epoxy-cyanate systems (non-catalyzed and catalyzed) on molten state reactivity //J. Polym. Sci. Polym. Chem. 1997. V. 35. №15. P. 3101–3115.
23. Pascault J.-P. et al. Toughened plastics II – novel approaches in science and engineering //Am. Chem. Soc. Advances in Chemistry Series. 1996. Washington. 252:177. P. 275–291.
24. Hwang J.W. et al. Toughening of cyanate ester resins with cyanated polysulfones //Polymer. 1997. V. 38. №8. P. 1835–1843.
25. Hedrick J.L. et al. Microporous polycyanurate networks //J. Polym. Sci. Polym. Chem. 1996. V. 34. №14. P. 2879–2888.
26. Kiefer J. et al. Microporous Cyanurate Networks via Chemically Induced Phase Separation //Macromolecules. 1996. V. 29. №26. P. 8546–8548.
27. Fainleib O.B. Thermostable Polycyanurates: Synthesis, Modification, Structure and Properties //Nova science publishers inc. 2011. 354 p.
28. Hopkins A. Preparation and characterization of single wall carbon nanotube-reinforced polycyanurate nanocomposites //Polym. Prepr. 2005. V. 46. P. 787–788.
29. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов //Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. №3–4. С. 24–42.
30. Гуняев Г.М., Каблов Е.Н., Алексашин В.М. Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 5–11.
31. Fang Z. et al. Structure and properties of multiwalled carbon nanotubes/cyanate ester composites //Polym. Eng. Sci. 2006. V. 46. P. 670–679.