



<https://doi.org/10.15407/polymerj.46.03.153>

UDC: 541.64:678.07:678.65

DIANA SHULZHENKO\* (ORCID: 0000-0002-5406-5235), ALEXANDER FAINLEIB\*\* (ORCID: 0000-0001-8658-4219)

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, 48 Kharkivske Highway, Kyiv 02155, Ukraine,

\*e-mail: shulzhenko\_d@nas.gov.ua

\*\*e-mail: fainleib@i.ua

## NANOCOMPOSITES BASED ON A HEAT RESISTANT POLYCYANURATE MATRIX

*The review article is devoted to a promising and rapidly developing class of thermosetting polymers – polycyanurates created from cyanate ester resins (CER), in particular, to the synthesis and characterization of the structure and physical properties of their nanocomposites obtained by in situ method using inorganic nanoparticles with an organo-functionalized surface. Cyanate ester resins are very easy to use, and the technology of their processing is close to the technology of manufacturing materials based on traditional epoxy resins. Due to their high heat resistance, cyanate ester resins are increasingly replacing epoxy materials, especially in high-tech industries. An important feature of the synthesis of nanocomposites based on polycyanurates is that almost all functionalized nanoparticles used in the published studies catalyze the high-temperature polycyclotrimerization of dicyanates into polycyanurates. Nanoparticles with reactive groups on a surface, such as hydroxy, phenolic, amine, epoxy, etc. are covalently embedded in the forming polymer network during the synthesis process due to their easy chemical interaction with cyanate groups of the cyanate ester resin. The chemical reactions to such hybridization have been thoroughly studied. This phenomenon prevents an aggregation of nanoparticles and leads to their effective distribution in a polymer matrix, which in turn ensures high performance of the resulting nanocomposites. A specific effect of ultra-low (<1 wt.%) nanofiller concentrations on the glass transition temperature, heat resistance and mechanical strength of the resulting nanocomposites has been established: the glass transition temperature of polycyanurate increases by 40–60 °C with the introduction of 0.01 to 1.00 wt.% of epoxy-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS), amino-SiO<sub>2</sub>, amino-POSS or amino-functionalized montmorillonite (MMT). Increasing the content of nanoparticles above ~2 wt.% usually leads to the opposite effect due to the formation of their aggregates. The areas of industrial application of nanocomposites based on polycyanurates are described. It has been shown that the valuable complex of thermal, dielectric, mechanical, and chemical properties of polycyanurates, as well as their ability for nanostructuring and all kinds of chemical modifications, due to the high reactivity of the cyanate groups of CER, contribute to the wide application of CER, polycyanurates and nanocomposites based on them in various fields of industry instead of traditional epoxy resins. In recent years, the use of CER, its composites and nanocomposites has increased significantly in the aerospace and defense industries, in the manufacture of electrical products and electronics, etc. CER-based products are used as potting resins, binders for carbon, glass and organic plastics, coatings, adhesives in aircraft, helicopters, satellites, antennas, gas turbines, microchips, etc.*

**Keywords:** cyanate ester resins, polycyanurates, nanocomposites, polyhedral oligomeric silsesquioxane, heat-resistance.

УДК 541.64:678.07:678.65

Діана Шульженко\*, Олександр Файнлейб\*\*

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна

\*e-mail: shulzhenko\_d@nas.gov.ua

Цитування: Shulzhenko Diana, Fainleib Alexander. Nanocomposites based on a heat resistant polycyanurate matrix. Polimernyi Zhurnal. 2024. 46, no. 3: 153–176. <https://doi.org/10.15407/polymerj.46.03.153>

© Publisher PH “Akadempriodyka” of the NAS of Ukraine, 2024. This is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons CC BY-NC-ND licence

## НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ТЕРМОСТІЙКОЇ ПОЛІЦІАНУРАТНОЇ МАТРИЦІ

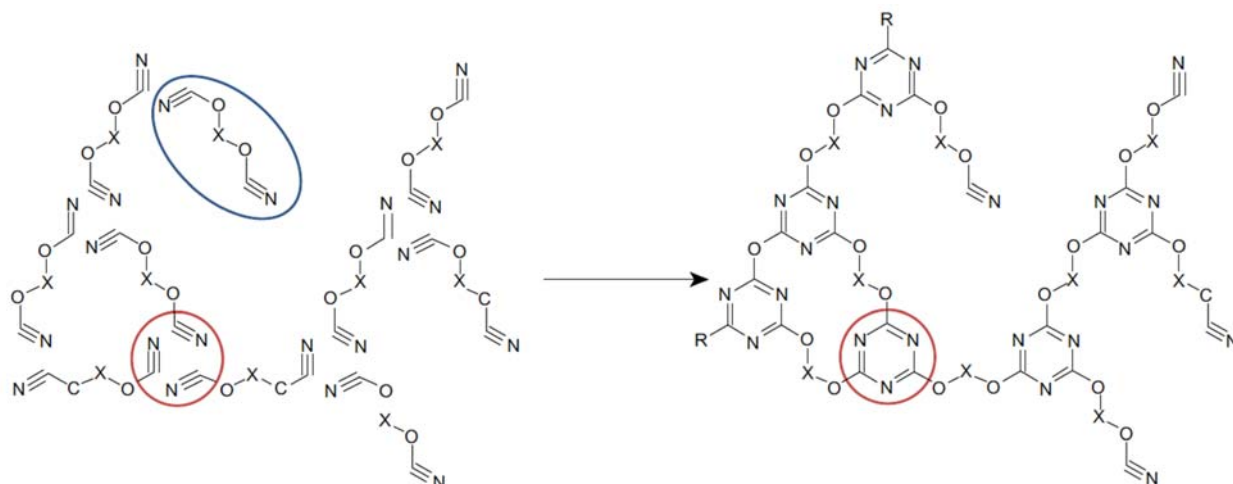
Оглядова стаття присвячена класу термореактивних полімерів з перспективою швидкого розвитку – поліціануратам (ПЦ), створеним на основі ціанатестерних смол (ЦЕС). Проаналізовано питання синтезу й характеристики структури та фізичних властивостей їхніх нанокompозитів, отриманих методом *in situ* з використанням неорганічних наночастинок з органофункціоналізованою поверхнею. ЦЕС технологічні при використанні, технологія їх переробки близька до технології виготовлення матеріалів на основі традиційних епоксидних смол. Завдяки їхній високій тепло- та термостійкості вони дедалі частіше замінюють епоксидні матеріали, особливо у високотехнологічних галузях техніки. Важливою особливістю синтезу нанокompозитів на основі ПЦ є те, що практично всі використані в дослідженнях функціоналізовані нанопоповнювачі каталізують поліциклотримеризацію диціанових естерів при синтезі ПЦ. Наночастинки, що мають на поверхні реакційноздатні групи, такі як гідроксильні, фенольні, амінні та епоксидні, у процесі синтезу ковалентно вбудовуються в полімерну сітку, що формується, за рахунок хімічної взаємодії з ціанатними групами ціанатестерної смоли. Хімічні реакції, які забезпечують таку гібридизацію, досконало вивчені. Це явище запобігає агрегації наночастинок і зумовлює ефективний розподіл їх у полімерній матриці, що, своєю чергою, забезпечує високі показники отриманих нанокompозитів. Установлено специфічний ефект надмалих (<1 мас.%) концентрацій нанопоповнювача на температуру склування, термостійкість і механічну міцність отриманих нанокompозитів: температура склування поліціануратної складової підвищувалась на 40–60 С при введенні від 0,01 до 1,00 мас.% епоксифункціоналізованого поліедрального олігомерного сілсесквіоксану (POSS), аміно-SiO<sub>2</sub>, аміно-POSS або амінофункціоналізованого монтморилоніту (ММТ). Збільшення вмісту наночастинок >2 мас.% здебільшого зумовлювало зворотний ефект через утворення агрегатів. Описано сфери практичного використання нанокompозитів на основі поліціануратів.

*Ключові слова:* ціанатестерні смоли, поліціанурати, нанокompозити, поліедральний олігомерний сілсесквіоксан, термостійкість.

### Вступ

Ціанатестерні смоли (ЦЕС) – це важливий клас термореактивних сполук, що викликають дедалі більший інтерес як матричні системи для інноваційних полімерних композитних матеріалів і серед інших областей застосування найкраще задовольняють високі вимоги аерокосмічної та мікроелектронної промисловості [1–7]. ЦЕС мономери (диціанові естери бісфенолів) та олігомери мають дві або більше реакційноздатні ціанатні групи  $-O-C\equiv N$ , які формують триазиновий цикл під час циклотримеризації з утворенням сильно розгалуженої густозшитої гетероциклічної полімерної сітки (рис. 1). Такі сітки демонструють унікальний комплекс властивостей, який включає високу температуру склування ( $T_{ck}$ ), значну термічну, хімічну й радіаційну стійкість, низькі діелектричні втрати, радіопрозорість, мале поглинання води, велику адгезію до металів та інших субстратів, а також відносно високі міцність і ударну в'язкість. Значний вміст ароматичних структур забезпечує вогнестійкість,

а також досить невелике утворення диму. Крім того, мономери й олігомери ЦЕС – це високотехнологічні сполуки, що легко переробляються завдяки здатності плавитися за низької температури. Вони доступні в широкому діапазоні фізичних форм (рідини, низькоплавкі тверді речовини, преполімери різної молекулярної маси), мають тривалий термін зберігання, відмінну сумісність з різноманітними армувальними матеріалами та з численними іншими термореактивними матеріалами і, отже, часто використовуються для модифікації фенольних і епоксидних смол (ЕС) [8–11], бісмалеїмідів (БМІ) [11–15] і бензоксазінів [15]. ЦЕС мають винятково низьку токсичність і під час термічного затвердіння не виділяють летких сполук. Завдяки привабливим властивостям ЦЕС і ПЦ їх дедалі частіше досліджують протягом останніх років. Численні новітні композитні системи були розроблені спеціально для високоефективних матричних матеріалів у авіаційній, космічній та електронній промисловостях. У цих галузях завдяки гарним термомеханічним і діелектричним властивостям



де: X – залишок бісфенолу.

Рис. 1. Схематичне зображення перших стадій поліциклотримеризації ЦЕС із формуванням ПЦ фрагментів [5]

і задовільній ефективності за високої температури ЦЕС дедалі частіше замінюють наразі використовувані матеріали (переважно ЕС). Сфера застосування варіюється від конструкційних композитів у літаках і супутниках до виробів, які піддаються високій температурі й механічному зношуванню (газові турбіни), до друкованих плат та інших електронних пристроїв [4, 6].

### 1. Синтез ПЦ

Типовою сировиною для синтезу ЦЕС є різні типи бісфенолів, наприклад бісфенол А, бісфенол Е, тетраметилбісфенол F, бісфенол М, гексафторбісфенол А, а також новолачні смоли, що містять  $-O-C\equiv N$ -групи. ЦЕС отримують шляхом взаємодії бісфенолу з бромціаном [1]. Затвердіння ЦЕС можна здійснювати як з використанням каталізаторів, так і без них. Типові температури затвердіння лежать у діапазоні від 150 до 300 °С (ступеневе або динамічне нагрівання). Типовими комерційними каталізаторами для посилення полімеризації ЦЕС є іони перехідних металів, такі як  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  або  $Ni^{2+}$  у вигляді карбоксилатів або хелатних комплексів, розбавлених фенольними сполуками [1–5]. Наприклад, типовим каталітичним комплексом є суміш  $Co^{2+}$  ацетилацетонату з нонілфенолом. Залежно від використаного каталізатора реалізується широкий діапазон технологічних можливостей, починаючи від швидкого затвердіння приблизно за 1 хв для реакційного лиття під тис-

ком до стабільних у часі препрегів, які можна зберігати до подальшої обробки, наприклад у формувальних пресах за  $T = 177-260$  °С [16].

### 2. Властивості ПЦ

Як видно з рис. 2, за загальним профілем властивостей ПЦ лежать між полімерами на основі БМІ та ЕС, тобто ПЦ придатні для заповнення технологічного розриву між цими полімерами. Відомо, що ПЦ відзначаються чудовими механічними властивостями: міцність на розтяг може досягати 70–90 МПа, модуль пружності ( $E'$ ) при розтязі – в межах 3,1 і 3,4 ГПа, а деформація на розрив становить ~2-5 % [16]. За комбінацією  $T_{ck}$  і деформації при розриві ПЦ, синтезовані з ЦЕС, перевищують відповідні значення для типових полімерів, отриманих на основі ЕС і БМІ. Крім того, порівняно з полімерами на основі ЕС, ПЦ демонструють кращі показники під час випробувань на горіння UL-94 (V-0). Більшість ПЦ демонструють втрату ваги лише за  $T > 400$  °С [17], при цьому найвищий коксовий залишок за  $T = 900$  °С (~ 62 %) у інертній атмосфері був отриманий для ПЦ на основі новолачної смоли, тоді як найнижчі коксові залишки (~ 30 %) зафіксовано для ПЦ на основі бісфенолу М і дициклопентадієнілціанатного естеру. ПЦ сітки мають низькі значення діелектричної проникності (2,6–3,1), крім того, коефіцієнти діелектричних втрат також досить низькі  $(1-6) \cdot 10^{-3}$ , що уможливує їх застосування в електронній промисловості.

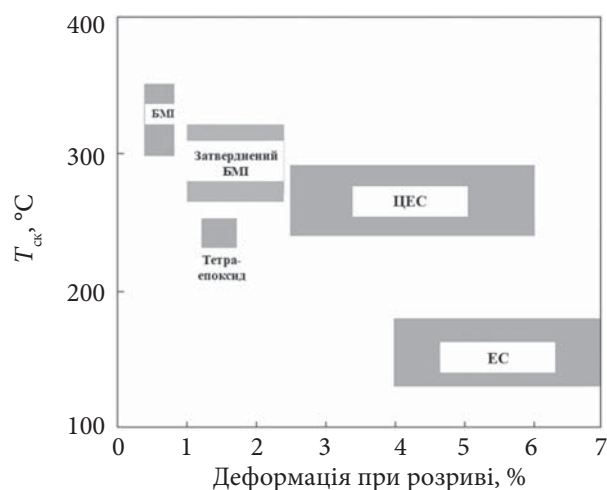


Рис. 2. Діапазон  $T_{ск}$  і деформації при розриві для полімерів на основі БМІ, ЕС та ЦЕС [1]

Основна проблема ПЦ – це крихкість і схильність до ушкоджень внаслідок удару, розлому або зсуву, тому було застосовано численні стратегії для підвищення міцності матеріалів на основі ПЦ. Ці стратегії включають методи *in situ* синтезу ПЦ з ЦЕС у комбінації з іншими полімерами, такими як реакційноздатні ЕС [1, 2], БМІ [1, 2], полідиметилсилоксани [5], каучуки [18–21], поліестери [22–24], поліетери [23–27] або інертні термопластичні полімери [1–4] тощо, а також шляхом кополімеризації складових системи або синтезом на їх основі ВПС чи напів-ВПС [23, 24, 28]. Ще одна важлива стратегія – це використання нанонаповнювачів, таких як монтморилоніт (ММТ), кремнезем, метали, оксиди металів, вуглецеві нанотрубки (ВНТ), графен, поліедральні олігомерні силсесквіоксани (POSS) [2–5].

Експериментальні результати, наразі опубліковані щодо ПЦ і ЦЕС [1–99], можна умовно поділити на чотири основні напрями: синтез нових мономерів; отримання суміші ЦЕС з іншими полімерними системами, термопластами з формуванням структур за принципом напів-ВПС і ВПС; кополімеризація ЦЕС мономерів з іншими типами мономерів, олігомерів, терморективних систем з формуванням ПЦ-вмісних сіток різної густини та еластичності; створення різних типів композитів і нанокompозитів на основі ПЦ, що містять мікро- та нанорозмірні включення/області/фрагменти/ на основі шаруватих

наночастинок, дисперсних або волокнистих зміцнюючих матеріалів тощо.

### 3. Нанокompозити на основі ПЦ

У цьому огляді літератури ми зупинилися переважно на створенні нанокompозитів на основі ПЦ і детальніше на нанокompозитах ПЦ, наповнених POSS. Натепер відомі роботи, в яких у композиціях з ЦЕС використовують такі наночастинок: фосфат алюмінію [29, 30], нітрид алюмінію [31–33], оксид алюмінію [34], борат алюмінію [35], кераміка, наприклад  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  [36] або вольфрамат цирконію [37, 38], терморозширений графіт [39], графен [40], оксид графену [41], ВНТ [33, 39, 40, 42–47], наночастинок кремнію [48], спінений кремнезем [49] або кремнезем, отриманий золь-гель методом [50–53], порожнисті трубки з кремнезему [54], POSS [55–61], органічно модифіковані наноглини – ММТ [62–67] або бентоніт [68, 69].

Максимальний вплив на механічні й термічні властивості полімерних нанокompозитів здебільшого досягається тоді, коли використовують наночастинок з органомодифікованою поверхнею. Як добре відомо, ціанатні групи реагують з такими функціональними групами як гідрокси-, аміно-, епоксигрупи тощо [1]. Щоб забезпечити якісне диспергування наночастинок під час формування ПЦ-матриці, використовують наночастинок із зазначеними поверхневими функціональними групами для ковалентного зв'язування їх з матрицею.

### 4. Нанокompозити ПЦ із ВНТ

Кінетичні особливості процесу поліциклотримеризації олігомеру диціанового естеру бісфенолу А (ДЦБА) за наявності мультистінних ВНТ (МСВНТ) були досліджені [45] за допомогою інфрачервоної спектроскопії з Фур'є-перетворенням (ФТІЧ-спектроскопії). Олігомер ДЦБА з конверсією ціанатних груп ~28 % отримували шляхом нагрівання мономеру ДЦБА за  $T = 150$  °C протягом 40 год. Процес поліциклотримеризації для всіх систем складався з таких стадій: 3 год за  $T = 180$  °C, 1 год за  $T = 210$  °C, 1 год за  $T = 230$  °C та 1 год за  $T = 250$  °C. Було виявлено, що навіть дуже невеликі кількості МСВНТ (0,01–0,10 мас.%) катализують реакцію поліциклотримеризації ДЦБА (рис. 3), що зумовлює утворення нанокompозиту ПЦ/МСВНТ. З графіка залежності конверсії ціанатного олігомеру від часу нагрівання видно, що при додаванні і збільшенні

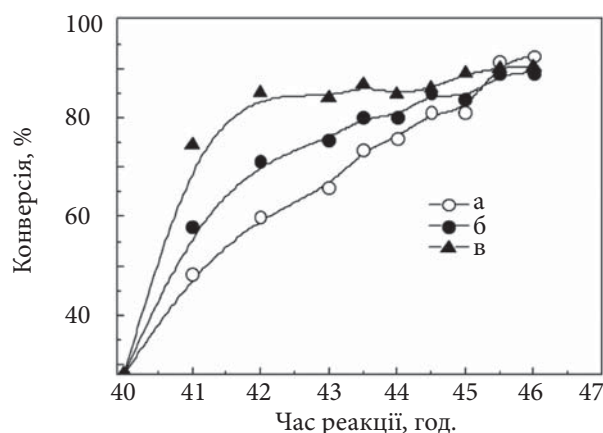


Рис. 3. Залежність конверсії ціанатних груп від часу реакції: а – ДЦБА; б – ДЦБА/МСВНТ (0,01 мас.%); в – ДЦБА/МСВНТ (0,10 мас.%) [45]

вмісту МСВНТ у системі зростає конверсія ціанатних груп. При цьому автори також зафіксували збільшення константи швидкості реакції поліциклотримеризації ДЦБА та значне зниження енергії активації цього процесу.

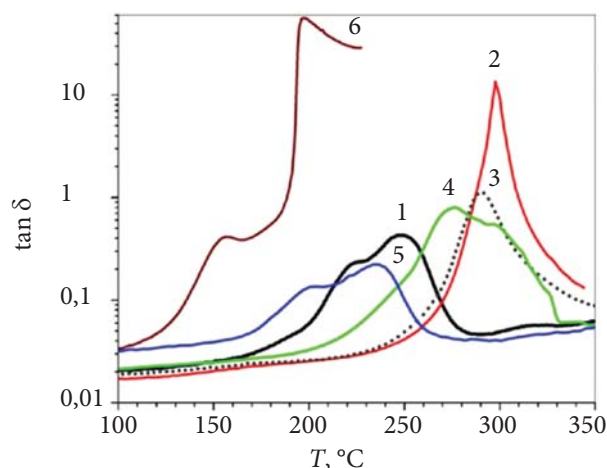
У роботі [46] були синтезовані наноккомпозити на основі ПЦ з ДЦБА та двох видів МСВНТ – вихідних МСВНТ і розпакованих МСВНТ (рМСВНТ); досліджено морфологію, термостійкість, теплофізичні й механічні властивості цих систем. Показано, що рМСВНТ чинять ефективніший каталітичний вплив на процес поліциклотримеризації ДЦБА порівняно з МСВНТ за рахунок більшої питомої площі поверхні рМСВНТ і більшої кількості полярних груп, таких як гідроксильна та карбоксильна, на поверхні нанонаповнювача. Методом ФТІЧ-спектроскопії підтверджено хімічне щеплення рМСВНТ до ПЦ сітки, що формується, за рахунок реакцій функціональних –ОН і –СООН-груп на поверхні рМСВНТ із ціанатними групами мономеру ДЦБА. Встановлено, що механічні властивості ПЦ сітки значно поліпшуються з додаванням МСВНТ і рМСВНТ, оскільки порівняно з індивідуальною ПЦ матрицею міцність на вигин і міцність на розрив зросли на 33,0 і 24,4 % відповідно для наноккомпозиту ПЦ/МСВНТ і на 76,3 та 50,9 % відповідно для наноккомпозиту ПЦ/рМСВНТ. Знайдено, що введення рМСВНТ у ПЦ матрицю значно підвищує термічну стійкість наноккомпозиту. Початкова температура деструкції ( $T_{д\text{поч}}$ ) наноккомпозиту ПЦ/МСВНТ

становила 338 °С, натомість  $T_{д\text{поч}}$  наноккомпозиту ПЦ/рМСВНТ – 391 °С, що на 53 °С вище, ніж у ПЦ/МСВНТ.

У статті [47] шляхом закріплення комплексу ЕТР ( $\text{Eu}(\text{TТА})_3\text{Phen}$ , де ТТА – це теноїлтрифторрацетон і Phen – це 1,10-фенантролін) на поверхні поздовжньо розпакованих ВНТ (рВНТ) були отримані люмінесцентні наночастинки ЕТР-рВНТ. ПЦ сітку синтезували з диціанового естеру бісфенолу Е (ДЦБЕ), а з ДЦБЕ за наявності 0,8 мас.% ЕТР-рВНТ отримували однорідну суміш, забезпечуючи потрібну кольоровість за умов люмінесценції. Дослідження показали, що використання ЕТР-рВНТ вирішує проблему агломерації ВНТ, поліпшує здатність до міжфазного зв'язування. Порівняно з затверділим індивідуальним ДЦБЕ міцність на розрив, міцність на вигин і ударна міцність зразків наноккомпозиту ДЦБЕ/ЕТР-рВНТ (0,8 мас.%) збільшилася на 94,6, 92,8 і 101,1 % відповідно. Рівень коксового залишку для ДЦБЕ/ЕТР-рВНТ становив 47,14 % за  $T = 800$  °С, температура максимальної швидкості реакції знижувалася на 67 °С, а часткове поглинання ультрафіолетового світла фіксувалося між 200 і 400 нм.

### 5. Наноккомпозити ПЦ із кремнеземом

У роботах [50–52] за допомогою комбінованого аналізу результатів електронної мікроскопії та рентгенівської спектроскопії було зафіксовано квазірегулярний розподіл атомів Si (тобто вузлів кремнезему субнанометрового розміру), за відсутності нанокластерів, у композиті на основі ДЦБЕ з 0,1 мас.% кремнезему, синтезованого золь-гель методом *in situ* з суміші 3-амінопропілтриметоксисилану й тетраетоксисилану. Наднизька кількість кремнезему та його ефективний розподіл у ПЦ матриці забезпечували істотний вплив на динаміку полімерної матриці, підсилюючи найбільш кардинально її термічні, релаксаційні та пружні властивості. Цей ефект був досягнутий також завдяки ковалентному вбудовуванню частинок  $\text{SiO}_2$  у структуру сітки, що формується, за рахунок реакції ціанатних груп з амінними й силанольними групами [50]. Такі матеріали за наднизького вмісту кремнезему можна розглядати як полімерні субнаноккомпозити. За більших концентрацій кремнезему, коли утворюються нанокластери та їхні агрегати, автори робіт [50–52] помітили негативний



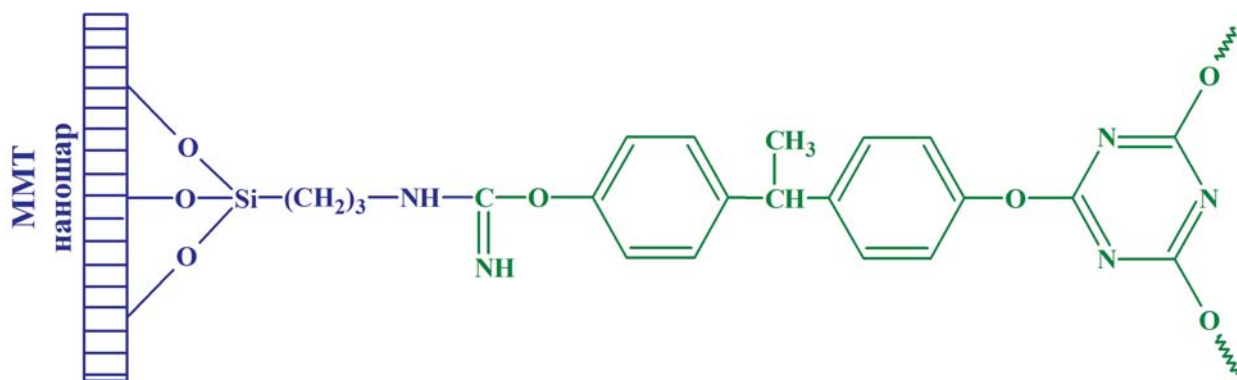
**Рис. 4.** Температурна залежність  $\tan \delta$  для ПЦ-матриці (з ДЦБЕ) і п'яти зразків ПЦ/SiO<sub>2</sub> субнаноккомпозитів за вмісту SiO<sub>2</sub>: 0 (1); 0,1 (2); 1,0 (3); 2,0 (4); 5,0 (5) і 10,0 мас. % (6) [51]

вплив наповнювача на властивості матриці. Специфічний перебіг склування ДЦБЕ/SiO<sub>2</sub> субнаноккомпозитів був зафіксований методами динамічного механічного аналізу (ДМА) та диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК). На рис. 4 наведено графіки залежності тангенса кута механічних втрат ( $\tan \delta$ ), від температури для індивідуальної ПЦ (ДЦБЕ) матриці і п'яти зразків субнаноккомпозитів ДЦБЕ/SiO<sub>2</sub>. Знову найбільший позитивний вплив включення кремнезему спостерігали для субнаноккомпозиту за вмісту 0,1 мас.% діоксиду кремнію, коли інтервал склування стає вузьким, його максимум зміщується з 248 до ~300 °С, а початок зміщується від ~170 до 250 °С. Ефект трохи зменшується за вмісту кремнезему 1,0 мас.%, тобто для наноккомпози-

ту, що містить окремі нанокластери. Утворення агрегатів кремнеземних кластерів призводить до вираженого негативного ефекту: інтервали склування для наноккомпозитів за вмісту 2, 5 і 10 мас.% кремнезему сильно розширені та зміщені в бік нижчих температур. В останньому випадку негативний ефект різко зростає: діапазон склування починається вже від  $T=100$  °С.

### 6. Наноккомпозити ПЦ із ММТ

У роботі [67] наведено результати фізичних досліджень наноструктури, динаміки, механічних і термічних властивостей наноккомпозитів ПЦ/аміно-ММТ на основі ДЦБЕ. Вміст наночарів 2D ММТ у цих композитах коливався від 0,01 до 5,00 мас.%, зразки аналізували методами трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ), енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС), спектроскопії середнього й далекого ІЧ-діапазонів, рентгенівського аналізу, ДСК, ДМА, термогравіметричного аналізу (ТГА) та іншими. Автори відзначили, що процес відшарування наночастинок ММТ посилювався зі зменшенням вмісту ММТ у композиті аж до утворення окремих наночарів для наноккомпозиту з 0,1 мас.% ММТ. Таке ефективно диспергування/розшарування автори пояснюють ковалентним прищепленням шарів ММТ до ПЦ сітки, що формується, за рахунок хімічної взаємодії аміногруп ММТ із ціанатними групами ДЦБЕ з подальшим формуванням ПЦ сітки шляхом процесу поліциклотримеризації надлишку  $-O-C\equiv N$ -груп. Автори виявили пришвидшувальний вплив ММТ на процес затвердіння ДЦБЕ (температура затвердіння знизилася на 65 °С) за рахунок утворення координаційного комплексу ДЦБЕ-ММТ під час реакції затвердіння. По-

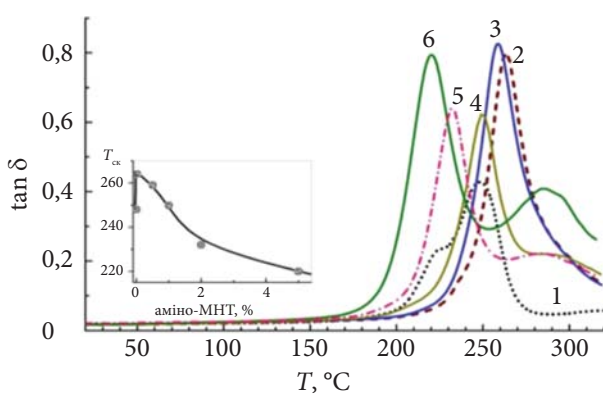


**Рис. 5.** Схематичне зображення хімічного прищеплення наночару аміно-ММТ до ПЦ сітки [67]

казано амбівалентний вплив наночарів ММТ на динаміку матриці,  $T_{ск}$  і термостабільність з найбільш позитивним ефектом за низьких і наднизьких концентрацій ММТ (0,025–0,500 мас.%). Виявлено аномальні склад і механічні властивості приповерхневих мікронних шарів наноккомпозитів ПЦ/аміно-ММТ.

Формування ізосечовинного зв'язку –NH–(C=NH)–O– (рис. 5) автори підтверджують появою на ФТІЧ-спектрах зразків наноккомпозитів плеча за  $\nu \sim 1645 \text{ см}^{-1}$ , яке відсутнє у спектрах вихідних компонентів.

Методами ДМА та ДСК визначено особливості прояву склування в досліджуваних наноккомпозитах. На рис. 6 подані температурні залежності  $\tan \delta$ , отримані для індивідуальної ПЦ матриці на основі ДЦБЕ та серії наноккомпозитів ПЦ/аміно-ММТ за вмісту 0,025; 0,500; 1,000; 2,000 і 5,000 мас.% нанонаповнювача. Процес склування ( $\alpha$ -релаксації) індивідуальної матриці з максимумом за  $T_{ск} = 247 \text{ }^\circ\text{C}$  починається за  $T \approx 200 \text{ }^\circ\text{C}$  і завершується за  $T \approx 270 \text{ }^\circ\text{C}$ . Найкращий ефект від додавання аміно-ММТ, включаючи істотні зміни в положенні піка  $\alpha$ -релаксації було виявлено, знову ж таки, вже після введення 0,025 мас.% аміно-ММТ у ПЦ матрицю. Це зумовило підвищення на  $\sim 40 \text{ }^\circ\text{C}$  температури початку процесу склування, а власне  $T_{ск}$  досягла величини  $263 \text{ }^\circ\text{C}$ . Звичайно, це було пов'язано з оптимальною

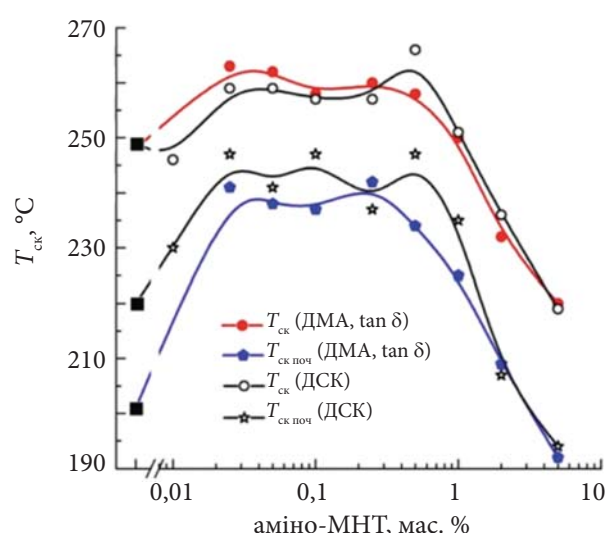


**Рис. 6.** Криві температурної залежності  $\tan \delta$  (дані ДМА, 1 Гц) для ПЦ матриці на основі ДЦБЕ та наноккомпозитів ПЦ/аміно-ММТ за вмісту: 0 – 1; 0,025 – 2; 0,5 – 3; 1 – 4; 2 – 5 та 5 % аміно-ММТ – 6. Вставка: залежність  $T_{ск}$  від вмісту аміно-ММТ (значення  $T_{ск}$  відповідають температурним максимумам на графіку  $\tan \delta$  versus  $T$ ) [67]

дисперсністю (розшаруванням) і більш рівномірним розподілом наночарів аміно-ММТ у матриці. Подібного ефекту було досягнуто під час введення 0,5 мас.% аміно-ММТ, але зовсім протилежний ефект спостерігали при збільшенні вмісту аміно-ММТ у наноккомпозитах до 1,0 мас.% і особливо до 2,0 і 5,0 мас.%. В останньому випадку  $T_{ск}$  знизилася до  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ , а інтервал склування починався вже за  $T=180 \text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 6).

Термічну поведінку отриманих наноккомпозитів ПЦ/аміно-ММТ також було досліджено методом ДСК. На рис. 7 подані комбіновані дані ДМА/ДСК як функції вмісту аміно-ММТ у наноккомпозитах.

Видно, що існує загальна тенденція зміни  $T_{ск}$  зі зміною вмісту аміно-ММТ у цих наноккомпозитах. Вона характеризується досягненням максимальних значень  $T_{ск}$  і початку  $T_{ск}$  вже за наднизького вмісту аміно-ММТ (0,025 мас.%). Максимальне підвищення, в межах  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , відбулося на початку склування. Практично однаковий позитивний ефект зареєстровано за різного вмісту наночастинок  $< 1,0 \text{ мас.}\%$ . Однак вищі концентрації аміно-ММТ призвели до істотних негативних ефектів через агрегацію наночастинок аміно-ММТ, яку було зафіксовано методами СЕМ і ТЕМ. Так за вмісту 5,0 мас.% аміно-ММТ  $T_{ск}$  наноккомпозиту була на  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  нижчою, ніж в індивідуальній матриці (рис. 7).



**Рис. 7.** Залежність  $T_{ск}$  наноккомпозитів ПЦ/аміно-ММТ на основі ДЦБЕ від вмісту ММТ (дані ДСК і ДМА). Чорні квадрати відповідають  $T_{ск}$  ПЦ матриці [67]

## 7. Структура та основні характеристики POSS

Синтез, хімічну будову створених POSS, а також їхні потенційні властивості широко досліджують впродовж останніх десятиліть, інтерес до них у науці і техніці значно посилюється останнім часом. Хімічна структура POSS відповідає загальній формулі  $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ , де R – це H, алкіл, алкен, арил, арилен тощо [70–72]. Жорсткий неорганічний каркас молекули POSS складається з 8, 10 або 12 атомів кремнію, з'єднаних через атоми кисню. Структури POSS містять як неорганічне ядро (кремній і кисень), так і органічні фрагменти, зокрема неполярні й полярні функціональні групи, тобто молекула POSS має органо-неорганічну гібридну структуру (рис. 8). Неорганічне ядро (Si–O–Si) забезпечує високі термічні та механічні властивості POSS, натомість органічні групи здатні забезпечувати потрібні функціональні варіації його наночастинок. Отже POSS як нанорозмірний гібридний матеріал має великий потенціал для створення нанокompatитів з контрольованими властивостями [70–72].

Молекулу POSS можна розглядати як найдрібнішу можливу наночастинку кремнезему, загалом гібридні структури POSS мають діаметр 1–3 нм з органічними замісниками. Наявність бічних органічних функціональних груп робить наночастинки POSS придатними до змішування (або суміщення) майже з усіма органічними мономерами і, отже, з полімерними матрицями, синтезованими на їх основі. Функціональні групи POSS можна класифікувати як інертні або реакційноздатні для фізичного або хімічного змішування з мономерами, олігомерами чи полімерами. POSS можуть бути синтезовані з однією чи більшою кількістю



Рис. 8. Схематичне зображення загальної структури наномолекули POSS [70]

реакційноздатних функціональних груп, придатних для полімеризації (гомополімеризації або кополімеризації з іншими мономерами), щеплення, змішування чи іншої модифікації [70–72].

Похідні POSS є легкими, пористими за своєю структурою, без запаху, нелеткими й екологічно безпечними. Введення POSS в органічні полімерні матриці дає змогу, як зазначалося вище, значно поліпшити термічні властивості ( $T_{\text{ск}}$ , термо- та вогнестійкість тощо) та механічні характеристики (міцність на розтяг, модуль пружності тощо) створених нанокompatитів [73]. Завдяки цим важливим технологічним властивостям POSS перспективні для гібридизації широкого асортименту комерційних високоєфективних термореактивних і термопластичних полімерів. Взагалі нанорозмірні молекули POSS можна вводити й диспергувати в полімерних матрицях простим нерекційним фізичним змішуванням чи методами реакційної кополімеризації. Крім того, якщо молекули POSS розчиняються в мономері, вони можуть бути введені у полімер методами *in situ* синтезу. Розділенню мікрофаз у POSS-вмісних полімерних нанокompatитах через агрегацію наночастинок POSS можна ефективно запобігти шляхом кополімеризації компонентів системи, тобто утворенням хімічної взаємодії між наночастинками POSS і полімерною матрицею [70].

## 8. Нанокompatити на основі ПЦ і поліедральних олігомерних силсесквіоксанів (POSS)

Нещодавно опубліковано кілька серій статей щодо синтезу й дослідження структури та властивостей високоєфективних нанокompatитів на основі ПЦ різної хімічної будови, наповнених органо-модифікованими POSS, таких як гідроксифункціоналізовані [74–77], амінофункціоналізовані [78, 79], епоксифункціоналізовані [80–85, 55, 60] POSS, POSS із ціанатними групами на поверхні (POSS–O–C≡N) [86], POSS, модифікованого бензоксазінілом (BZ-POSS) [87], POSS із діоксидом кремнію (POSS–SiO<sub>2</sub>) [88] тощо. Аналіз отриманих наукових результатів наведено нижче у підрозділах 8.1–8.4.

### 8.1. Нанокompatити ПЦ із POSS–O–C≡N, BZ-POSS або POSS–SiO<sub>2</sub>

Ariraman зі співавторами [86] показали, що діелектричні властивості ПЦ на основі ДЦБА



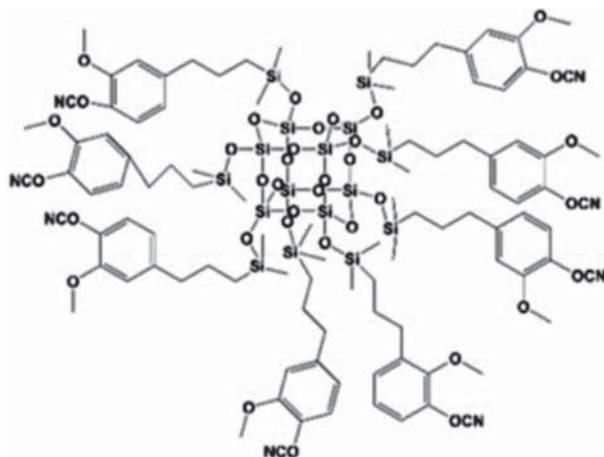


Рис. 9. Структурна формула POSS-O-C≡N [86]

можна значно поліпшити (зменшити його діелектричну проникність), якщо отримати кополімери ДЦБА з наночастинками POSS із ціанатними групами на поверхні (POSS-O-C≡N, рис. 9). Формування спільної органо-неорганічної ПЦ сітки відбувалося шляхом участі обох типів ціанатних груп у процесі поліциклотримеризації. Діелектричні показники зростали зі збільшенням відсотка POSS до співвідношення 30 мас.%. За подальшого збільшення вмісту POSS додаткового зниження діелектричної проникності не спостерігали, що автори пояснювали потенційною агрегацією наночастинок POSS [86].

Аналогічно діелектричні константи наноккомпозитів на основі ПЦ (з ДЦБА) були знижені за допомогою вбудовування наночастинок POSS, модифікованого бензоксазинілом (BZ-POSS) (рис. 10) [87]. Ефект POSS автори пояснили появою у ПЦ сітці органо-неорганічних гібридних фрагментів з нанопористою будовою, при цьому зменшення діелектричної проникності з 3,29 до 2,01 було пропорційне вмісту POSS до критичних 15 мас.%. Однак за вмісту >15 мас.% POSS діелектрична проникність знову зростала (до 2,40). Автори пояснили знайдені закономірності молекулярною симетрією основних компонентів сітки, що формується. За низького рівня BZ-POSS (≤15 мас.%), діелектричні властивості органо-неорганічної сітки зберігалися завдяки високій симетрії структурних елементів ПЦ сітки. Однак зі збільшенням вмісту BZ-POSS (до 30 мас.%), зростала кількість полярних

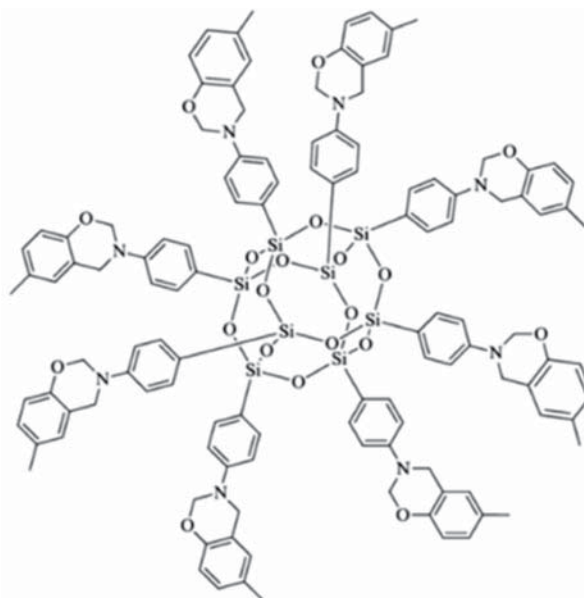


Рис. 10. Структурна формула BZ-POSS [87]

фенольних гідроксилів (унаслідок відкриття оксазинового циклу BZ) і полярного імінокарбонату (продукту взаємодії -O-C≡N-груп із фенольними групами) в наноккомпозиті, що призводило до вищих значень діелектричної проникності (до 2,40).

У роботі [88] синтезували продукт взаємодії POSS з діоксидом кремнію (POSS-SiO<sub>2</sub>), отриманим золь-гель методом, і використовували його як наноаповнювач для ПЦ на основі диціанового естеру дициклопентадієн бісфенолу (DCPDCE). Отриманий матеріал продемонстрував поліпшену термічну стабільність ( $T_{д\text{ поч}}$  зростала на 18 °С, а  $T_{д\text{ макс}}$  – на 10 °С для зразка за вмісту 1,0 мас.% POSS-SiO<sub>2</sub> порівняно з індивідуальною матрицею), знижений коефіцієнт діелектричних втрат (з 0,009 до 0,005 за частоти 10 МГц для зразка за вмісту 1,5 мас.% POSS-SiO<sub>2</sub> порівняно з індивідуальною матрицею) і вищу стійкість до тертя порівняно з немодифікованим матеріалом (коефіцієнт тертя зменшується з 0,38 до 0,26 для зразка за вмісту 1,5 мас.% POSS-SiO<sub>2</sub> порівняно з індивідуальною матрицею). Посилення властивостей залежало від вмісту наноаповнювача, було знайдено, що значного позитивного ефекту можна досягнути за низького вмісту аповнювача (від 0,25 до 1,50 мас.%). Автори пояснювали високу зносостійкість ефективним розподілом напруги, «ефектом кочення» прикріплених

наночастинок POSS-SiO<sub>2</sub> і хорошою адгезією між матрицею та нанопоповнювачем.

## 8.2. Наноккомпозити ПЦ із гідрокси-POSS

Гідроксильні групи здатні до хімічної взаємодії з ціанатними групами. Раніше цю взаємодію використовували для модифікації ПЦ олігоестерами [23–27] та олігоестерами [22–24]. Наночастинки гідрокси-POSS ефективно диспергуються в процесі *in situ* синтезу ПЦ за рахунок ковалентного вбудовування їх у сітку.

Автори роботи [74] синтезували наноккомпозити олігомерного ціанатного естеру PT-15 і трисиланолфеніл-POSS за співвідношення компонентів 99/1, 97/3, 95/5, 90/10 і 85/15 мас.%, і охарактеризували їх методами ФТІЧ-спектроскопії, рентгенівської дифракції (XRD), малокутового розсіювання нейтронів (МКРН), сканувальної електронної мікроскопії (SEM), ЕДРС, ТЕМ, ДМА і випробуванням на вигин. Встановлено, що частина трисиланолфеніл-POSS була диспергована у безперервній матриці PT-15 на молекулярному рівні, а решта POSS утворює агрегати. Більші агрегати утворюються за вищих концентрацій POSS. У композитах PT-15/POSS зафіксована наявність наночастинок, збагачених POSS. Значення модуля пружності при вигині ( $E'$ ), і  $T_{ск}$  для зразків PT-15/POSS наноккомпозитів за низького вмісту були вищі, ніж для індивідуальної матриці PT-15 у діапазоні температур 35–350 °С. Значення  $E'$  для всіх цих композитів (за винятком зразка POSS за вмісту 15 мас.%) були більші, ніж для індивідуальної смоли за  $T > T_{ск}$ . Отже за малого вмісту ( $\leq 5$  мас.%) трисиланолфеніл-POSS у PT-15, поліпшувалися значення  $E'$  та високотемпературні властивості цих композитів порівняно з індивідуальною матрицею PT-15. Міцність на вигин і  $E'$  при вигині підвищувалися завдяки введенню та ефективному диспергуванню POSS.

Динаміку затвердіння й утворення ПЦ сітки в наноккомпозитах ціанатного естеру PT-30 і трисиланолфеніл-POSS вивчали методами ДСК, модульованої ДСК (МДСК), ФТІЧ-спектроскопії та раманівської спектроскопії [75]. Введення POSS показало значний каталітичний ефект (зниження температури затвердіння й енергії активації) на реакцію затвердіння PT-30. Енергія активації PT-30 зменшувалася зі збільшенням вмісту POSS. Найбільший каталітичний ефект спостерігали за

вмісту 5,0 мас.% POSS. Утворення ціануратного кільця в PT-30 і його наноккомпозитах із POSS контролювали методами ФТІЧ-спектроскопії і спектрів комбінаційного розсіювання. Раманівські спектри показали, що –O–C≡N-групи смоли PT-30 спочатку переважно реагують з групою –OH у POSS з утворенням зв'язку –O–(C=NH)–O–, а потім відбувається поліцикло-тримеризація ціанатних груп з утворенням триазинових кілець і формуванням ПЦ сітки.

Два типи нових фосфоровмісних POSS, що містили відповідно гідроксильні групи (P-POSS) або епоксидні групи (E-POSS), були синтезовані, охарактеризовані методами ІЧ-спектроскопії та ядерного магнітного резонансу (ЯМР) і використані для отримання наноккомпозитів на основі DCPDCE [76]. Досліджено їх вплив на кінетику затвердіння, діелектричні, механічні, вогнезахисні й термічні властивості та водопоглинання отриманих композитів. Результати показали, що додавання модифікованого POSS може полегшити реакцію затвердіння DCPDCE. Наноккомпозити на основі DCPDCE, що містили модифіковані POSS, продемонстрували чудову вогнезахисну здатність порівняно з індивідуальним ПЦ на основі DCPDCE. Автори зафіксували, що додавання лише невеликої кількості (1,5 мас.% P-POSS або 2,5 мас.% E-POSS) змінює показник UL-94V ПЦ(DCPDCE) з V-2 на V-0. Композит із P-POSS продемонстрував кращі вогнезахисні й термічні властивості, ніж композит з E-POSS. Однак композит, наповнений E-POSS, мав кращі діелектричні властивості й гірше водопоглинання.

Автори роботи [77] синтезували фторований полігідроксіетер із поліедральним олігомерним силсесквіоксаном (FPHE-POSS) шляхом регулювання слабко поляризованих груп фтору та ядер POSS у лінійному ланцюзі полігідроксіетеру, який потім використали для отримання наноккомпозитів на основі ДЦБА для комплексної оптимізації механічних, термічних і діелектричних властивостей. Було досліджено специфічний вплив груп фтору, POSS і гнучких ланцюгів на різні характеристики ПЦ.

Встановлено, що FPHE-POSS може значно поліпшити термостабільність ПЦ завдяки додатковому внеску термостійкого жорсткого скелета POSS і знизити діелектричну

константу. Зокрема для зразка ПЦ/FPHE-POSS за вмісту 6,0 мас.% FPHE-POSS значення діелектричної константи знизилася з 3,11 до 2,48 (за частоти 1 МГц), підвищилися значення ударної міцності до 24,59 кДж/м<sup>2</sup> (на 65,0 %) і  $T_{ск}$  до 307,6 °С (на 18,8 °С) порівняно з індивідуальною ПЦ матрицею. Ця робота запропонувала чудову стратегію подолання неузгодженості між діелектричними, термічними й механічними властивостями ПЦ за допомогою використання слабо поляризованого та гнучко-твердого лінійного олігомеру. Отримані гібридні наноккомпозити придатні до подальшого застосування у мікроелектронній промисловості завдяки покращеним показникам комплексних характеристик.

### 8.3. Наноккомпозити ПЦ із епоксид-POSS

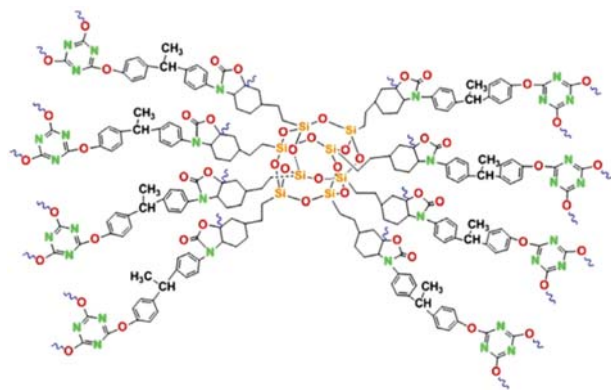
Хімічна реакція між ціанатними та епоксидними групами досконало вивчена. Під час взаємодії ціанатної групи з оксирановим циклом формується 5-членний оксазоліновий гетероцикл, який може ізомеризуватися в оксазолідиновий цикл [1, 2, 89]. Надлишок епоксидної смоли може реагувати з ціануратними циклами, що формуються з ціанату, перетворюючи їх в ізоціануратні, і згодом в оксазолідинові цикли [1, 2, 89]. Кополімери ЦЕС і ЕС використовують у конструкціях аерокосмічного призначення, в мікроелектроніці як термостійкі клеї, покриття, заливальні компаунди, зв'язуючі для вугле-, скло- й органічних пластиків. Епоксид-POSS знайшли ефективне застосування в наноккомпозитах на основі ПЦ [80–85, 55, 60].

Автори [80] синтезували серію органо-неорганічних гібридів на основі ДЦБА за різного вмісту (0, 5, 10, 15 і 20 мас.%) епоксифункціоналізованого POSS (POSS-Ер). Для оцінювання впливу POSS-Ер на кінетику полімеризації ДЦБА визначено час гелеутворення. Досліджено міцність гібридів на удар і згин. Мікроморфологічні, динамічні механічні й термічні властивості гібридів вивчали методами СЕМ, ДМА й ТГА відповідно. Показано, що POSS-Ер подовжує час гелеутворення ЦЕС. Наноккомпозит ПЦ/POSS-Ер за співвідношення компонентів 90/10 мас.% продемонстрував не тільки оптимальну міцність на удар, а й оптимальну міцність на вигин. Результати ДМА гібридних композитів показали тенденцію до зниження значення  $E'$  у склоподібному стані,

але до збільшення  $E'$  у гумоподібному стані (за  $T > T_{ск}$ ). Результати ТГА показали, що зразок ПЦ/POSS-Ер за співвідношення компонентів 90/10 мас.% також мав найкращу термічну стабільність.  $T_{д поч}$  для нього становила 426 °С, що на 44 °С вище, ніж у базового ПЦ на основі ДЦБА.

Експериментальні дані свідчать про те, що позитивні ефекти можуть бути досягнуті навіть за невеликого вмісту POSS. Було показано [60, 61], що наднизький вміст POSS (<<1 мас.%) зумовлює значні зміни характеристик полімерних наноккомпозитів:  $T_{ск}$  підвищилася на 20–50 °С (порівняно з ненаповненим ПЦ), пружні властивості та стійкість до повзучості за високих температур були поліпшені, термостійкість в атмосфері інертного газу за температури до 400 °С також була підвищена.

Загальною метою комплексного фізичного дослідження [55, 60, 61, 81–85] було знайти зв'язок між структурою, динамікою матриці й термічними, релаксаційними та пружними властивостями наноккомпозитів ДЦБЕ/ЕСН-POSS. Для цього використовували такі методи як ТЕМ, ФТІЧ-спектроскопія, спектроскопія у далекому ІЧ-діапазоні, метод малокутового рентгенівського розсіювання (МКРР), ЕДРС, ДМА, ДСК, ТГА й лазерно-інтерферометрична спектроскопія швидкості повзучості. Затвердіння сумішей ДЦБЕ/ЕСН-POSS проводили нагріванням за швидкості 0,5 °С/хв у температурному діапазоні 25–300 °С [55, 60]. За цих умов відбувалася повна полімеризація ціанатного мономеру з утворенням полімерної сітки, про що свідчило зникнення у ФТІЧ-спектрах смуг поглинання ціанатних груп за  $\nu$ -2237 і 2266 см<sup>-1</sup>. Методом ФТІЧ-спектроскопії автори зафіксували кілька відомих послідовних і паралельних хімічних реакцій, які відбувалися за високої температури: 1) поліциклотримеризація мономеру ДЦБЕ в ПЦ сітку; 2) реакція ціанатних груп з епоксидними групами наночастинок ЕСН-POSS із утворенням оксазолінових циклів; 3) часткова ізомеризація останніх в оксазолідинові цикли; 4) реакція деяких утворених ціануратних циклів з епоксидними групами з утворенням ізоціануратних циклів; 5) хімічна взаємодія ізоціануратних циклів з епоксидними групами ЕСН-POSS з утворенням оксазолідинових циклів. Беручи до уваги великий надлишок ціанату, найімовірніше



**Рис. 11.** Схематичне зображення гібридної ПЦ (ДЦБЕ)/ECH-POSS сітки [60]

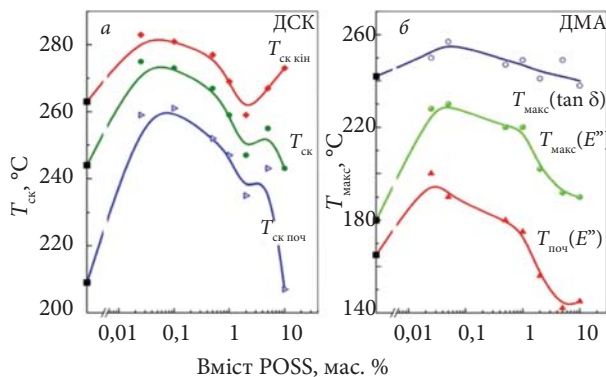
реалізуються реакції 1–3 і структура отриманої сітки, показана схематично на рис. 11. Автори використовували епоксидциклогексил-(ECH)-функціоналізований POSS за вмісту 0,01–10,0 мас.% у ДЦБЕ.

Методами ТЕМ, МКРР і ЕДРС було встановлено диспергування ECH-POSS на молекулярному рівні для зразків, що містили 0,01–1,00 мас.% нанонаповнювача. Було зроблено висновок, що кожна наночастинка ECH-POSS ковалентно вбудована в структуру ПЦ-матриці, що унеможливило агрегування з іншими частинками. За більшого вмісту ECH-POSS фіксували агрегацію з утворенням окремих нанодоменів і кластерів.

На рис. 12 показана тенденція зміни характерних  $T_{ск}$  зі змінами вмісту наночастинок ECH-POSS у дослідженій серії нанокompatитів під час вимірювання методами ДСК і ДМА. Знову фіксували значне підвищення  $T_{ск}$  після введення наднизького вмісту POSS (0,025–0,050 мас.%), також високі значення за низького вмісту POSS <1 мас.% і переважно протилежна тенденція за більших концентрацій POSS (2–10 мас.%): значення  $T_{ск}$  наближалися до характеристик індивідуальної матриці ПЦ.

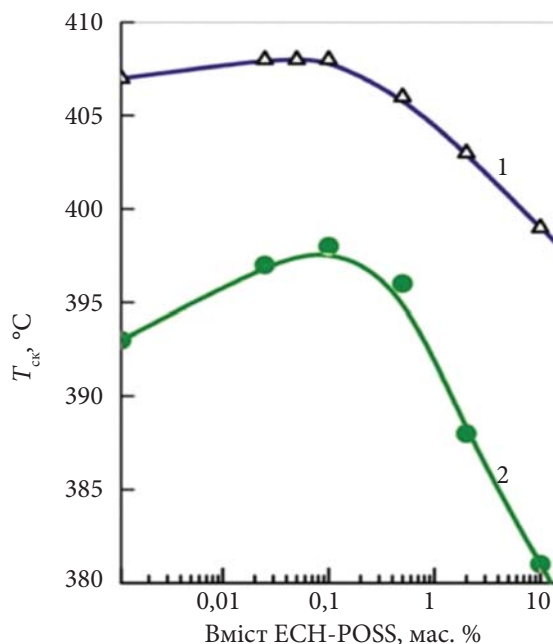
Отже найвагомим результатом наведеної серії експериментів слід вважати максимальний позитивний вплив на динамічні характеристики ПЦ матриці її структурування надмалою кількістю 3D наночастинок, а саме 0,025 мас.% ECH-POSS.

Автори [55] встановили, що ПЦ на основі олігомерів, наприклад РТ-30, демонструють



**Рис. 12.** Залежність  $T_{ск}$  нанокompatитів ПЦ/ECH-POSS на основі ДЦБЕ від вмісту ECH-POSS визначена методами: а – ДСК (нагрівання за  $\nu = 20$  °C/хв); б – ДМА ( $\tan \delta$  або модуль втрат  $E''$ , 1 Гц) [55]

очевидну перевагу над сіткою, синтезованою з мономеру ДЦБЕ. Пік релаксації склування затверділої матриці на основі РТ-30 характеризується дублетом з двома  $T_{ск}$  за 392 і 407 °C. Дублетний характер цього піка, ймовірно, був пов'язаний з процесом пост-затвердіння, який певною мірою відбувався під час ДМА експерименту (за  $\nu = 3$  °C/хв). Крім того, жорсткість ПЦ сітки істотно зростає через заміну мономеру ДЦБЕ на олігомер РТ-30 під час синтезу



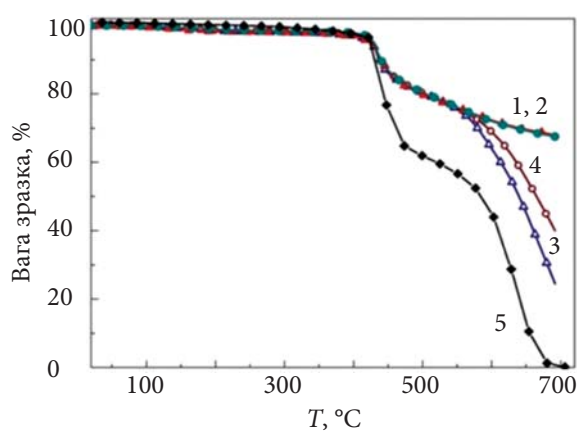
**Рис. 13.** Залежність  $T_{ск}$  нанокompatитів на основі олігомеру РТ-30 від вмісту ECH-POSS. Значення  $T_{ск}$  були визначені як температури максимуму дублетів: 1, 2 – у високо- та низькотемпературному діапазоні [55]

матриці: за  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  значення  $E'$  збільшилися приблизно з 2 до 4 ГПа. За  $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$  значення  $E'$  для ПЦ на основі ДЦБЕ було значно нижче ( $< 0,1$  ГПа), тоді як для затверділої матриці на основі РТ-30  $E' \approx 2$  ГПа. На рис. 13 показані  $T_{\text{СК}}$  як функції вмісту ECH-POSS в отриманих наноккомпозитах на основі олігомеру РТ-30.

Видно, що ковалентне вбудовування наночастинок ECH-POSS за малих концентрацій (0,025–0,500 мас.%) у ПЦ сітку на основі РТ-30 призвело до підвищення  $T_{\text{СК}}$  сітки, що автори пояснюють дисперсією наночастинок на молекулярному рівні та хімічним вбудовуванням їх у структуру ПЦ сітки з формуванням додаткових неорганічних вузлів. Введення ж більшої кількості наповнювача мало зворотний ефект, пов'язаний із підвищенням гетерогенності й дефектності ПЦ сітки.

Водночас наднизькі добавки POSS, починаючи з 0,01 мас.%, показали позитивний вплив на термічну стабільність ПЦ сітки.

На рис. 14 подані дані термогравіметричного аналізу (ТГА), отримані в інтервалі температур 20–700  $^{\circ}\text{C}$  в атмосфері азоту або повітря для ПЦ матриці та для наноккомпозиту ПЦ/ECH-POSS (0,5 %) на основі РТ-30 [55]. Дані характеризують термічну стабільність і стійкість до термоокиснювальної деструкції відповідно. Для порівняння також подана крива ТГА для наноккомпозиту ПЦ/ECH-



**Рис. 14.** Криві ТГА, отримані (за  $\nu = 20\text{ }^{\circ}\text{C/хв}$ ) в азотному (1, 2) та повітряному (3–5) середовищах, для ненаповненої матриці ПЦ на основі РТ-30 (1, 3) та РТ-30/ECH-POSS (0,5 мас.%) наноккомпозиту (2, 4). Для порівняння крива (5) наведена для наноккомпозиту ДЦБА/ECH-POSS (0,5 мас.%) ДЦБЕ [55]

POSS (0,5 мас.%) на основі мономеру ДЦБЕ. З рис. 14 видно, що ці матеріали цілком стабільні за цих умов до  $T \sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , незалежно від природи середовища (незначна втрата маси пов'язана з видаленням поглиненої води). Перша стадія деградації починається за  $T = 420\text{--}430\text{ }^{\circ}\text{C}$ , і процес триває до  $T \sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$  також незалежно від природи навколишнього середовища й вмісту добавки ECH-POSS (рис. 14, криві 1–4).

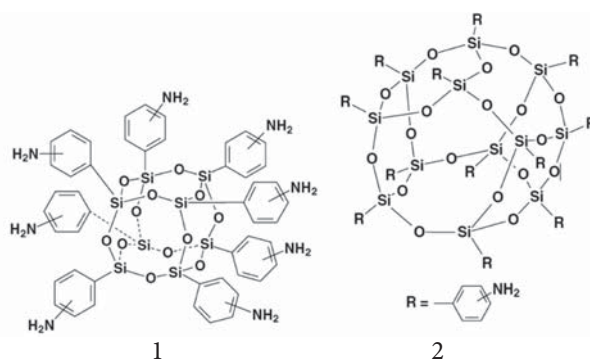
На цьому етапі втрачається  $\sim 20\%$  маси для наноккомпозиту на основі РТ-30, але приблизно до 40 % для наноккомпозиту на основі ДЦБЕ (рис. 14, крива 5).

Сприятливий ефект POSS-модифікації сильно залежав від жорсткості ПЦ сітки та зменшувався в ряду ДЦБЕ  $<$  ДЦБА  $<$  6F-ДЦБА  $<$  РТ-30, тобто POSS-модифікація виразніше поліпшувала властивості матеріалу на менш жорстких сітчастих структурах [61].

Як інший приклад ДЦБА мономер, модифікований 4 мас.% гліцидил-POSS, був застосований як термореактивна матриця для кремнеземного волокна. Отримані композити продемонстрували чудові діелектричні й механічні властивості [90].

#### 8.4. Наноккомпозити ПЦ з аміно-POSS

Найбільшу реакційну здатність щодо ЦЕС мають аміні групи. Відома, наприклад, модифікація ціанатних естерів каучуками з кінцевими аміногрупами, що вирішує проблему високої крихкості ПЦ сіток [1, 2]. На відміну від інших функціональних груп, які реагують із ціанатами лише за високих температур, первинні аміни здатні взаємодіяти з ціанатами за  $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$  з формуванням ізосечовинних зв'язків [91].



**Рис. 15.** Хімічна будова октаамінофеніл( $T_8$ )POSS (1) і додекаамінофеніл( $T_{12}$ )POSS (2) [92]

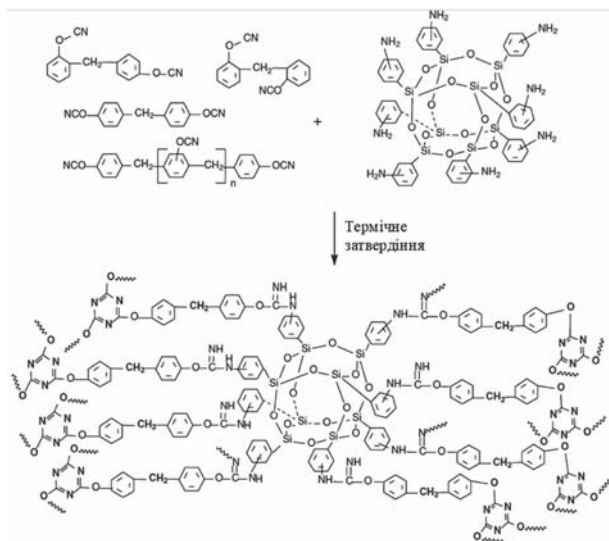


Рис. 16. Схематичне зображення хімічної структури нанокompозиту PT-15/POSS-1 [92]

Cho зі співавторами у роботі [92] синтезували октаамінофеніл( $T_8$ )POSS-1 і додекаамінофеніл( $T_{12}$ )POSS-2 (рис. 15), хімічна будова яких була доведена й охарактеризована, а потім ці POSS були введені у термореактивну ЦЕС марки PT-15 на основі бісфенолу F і були синтезовані нанокompозити PT-15/POSS-1 і PT-15/POSS-2 різного складу (99/1, 97/3 і 95/5 мас.%). При синтезі спочатку POSS-1 або POSS-2 розчиняли у тетрагідрофурані (ТГФ), інтенсивно перемішуючи до отримання прозорого розчину (0,5 г/мл). Потім додавали PT-15, інтенсивно перемішуючи, з тим видаляли ТГФ у вакуумній шафі (за тиску 300–350 мм рт. ст.) за  $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 16 год. Отримані суміші PT-15/POSS були прозорі щоразу. Синтез зразків нанокompозитів проводили за таким температурним режимом: 1 – нагрівання PT-15/POSS до  $T=188\text{ }^\circ\text{C}$  і витримання за цієї температури протягом 120 хв; 2 – підвищення температури до  $250\text{ }^\circ\text{C}$  за  $\nu = 5\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ ; 3 – витримання зразків за  $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 180 хв. Зразки нанокompозитів залишалися прозорими, візуально можна було помітити відсутність поділу фаз. Автори вважають, що за  $T < 60\text{ }^\circ\text{C}$  аміногрупи POSS реагують з ціанатними групами PT-15 із формуванням зв'язку –NH–C(=NH)–O–, а за  $T \geq 165\text{ }^\circ\text{C}$  відбувається процес поліциклотримеризації ціанатних груп з формуванням триазинових циклів і вбудовуванням наночастинок POSS у структуру сфор-

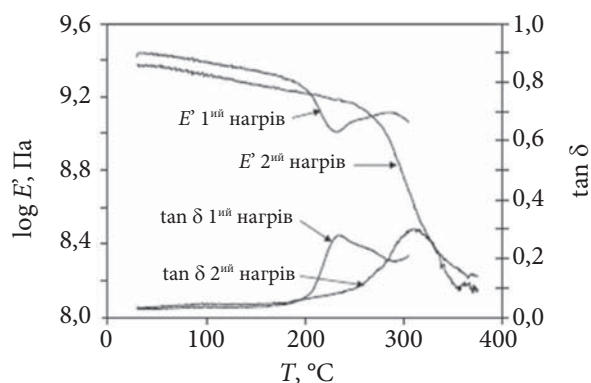


Рис. 17. Криві температурних залежностей  $E'$  для нанокompозиту складу PT-15/POSS-2 (99/1 мас.%) для двох циклів нагрівання [92]

мованої гібридної сітки (рис. 16).

Зразки, попередньо витримані за  $T = 188\text{ }^\circ\text{C}$ , були досліджені методом ДМА (при вигинній зразка за частоти 10 Гц). Встановлено, що після другого циклу нагрівання зразка PT-15 за вмісту 1 мас.% POSS-2,  $T_{\text{СК}}$  полімеру зростала завдяки доотвердненню ЦЕС складової (рис. 17). Також було виявлено, що  $T_{\text{СК}}$  нанокompозиту за вмісту 1 мас. % POSS-2 знижувалась до  $T_{\text{СК}} = 310\text{ }^\circ\text{C}$  порівняно з індивідуальною матрицею PT-15 ( $T_{\text{СК}} = 325\text{--}330\text{ }^\circ\text{C}$ ) (рис. 18). На жаль, автори роботи [92] не пояснили цей ефект. Можна припустити, що за такої концентрації POSS у системі містилася значна кількість його наночастинок, кожна з яких мала 8 первинних аміногруп, здатних до хімічної взаємодії з ціанатними групами PT-15, унаслідок

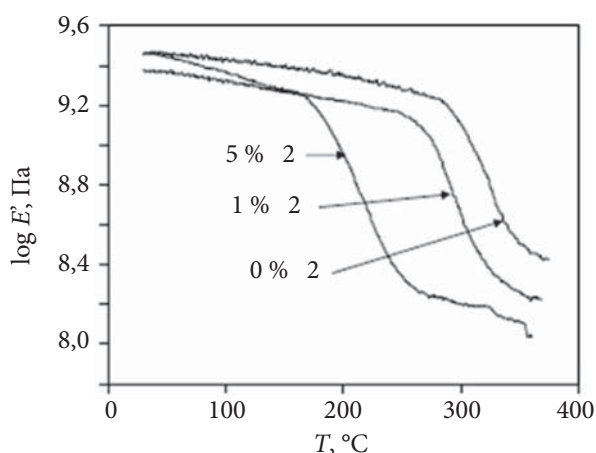


Рис. 18. Вплив вмісту POSS-2 на температурну залежність  $E'$  для PT-15/POSS-2 нанокompозитів (другий цикл нагрівання) [92]

Таблиця 1.  $E'$ , значення  $T_{ск}$ , густина та відсоток екстракції для ПЦ на основі PT-15, наноккомпозитів PT-15/POSS-1 і PT-15/POSS-2 [78]

Зразок, мас.%/мас.%	$T_{ск}$ , °C <sup>a</sup>	$E'$ , ГПа <sup>a</sup> за $T=40$ °C	$E'$ , МПа <sup>a</sup> за $T=350$ °C	Густина, г/см <sup>3</sup>	Відсоток екстракції, мас.%
PT-15	305 (303)	1,50 (2,12)	86,8 (121,9)	1,279	0,30
PT-15/POSS-1 (99/1)	336 (342)	1,61 (2,43)	197,5 (229,6)	1,279	0,29
PT-15/POSS-1 (97/3)	300 (294)	2,12 (2,69)	144,8 (171,3)	1,275	0,35
PT-15/POSS-1 (95/5)	258 (261)	1,41 (2,25)	118,4 (143,6)	1,267	0,32
PT-15/POSS-2 (99/1)	323 (328)	1,96 (2,01)	139,2 (185,3)	1,283	0,65 <sup>b</sup>
PT-15/POSS-2 (97/3)	320 (329)	2,01 (2,68)	142,9 (203,5)	1,282	1,86 <sup>b</sup>
PT-15/POSS-2 (95/5)	331 (349)	1,85 (2,62)	184,4 (254,6)	1,283	3,01 <sup>b</sup>
PT-15/POSS-2 (90/10)	333 (352)	1,66 (2,51)	209,4 (269,5)	1,282	5,38 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Значення після першого циклу нагрівання та третього (в дужках);

<sup>b</sup>ГЧ-спектри екстрагованого матеріалу (золь фракція) відповідають непрореагованому POSS-2

чого формувалася ПЦ сітка більш дефектна і, отже, з меншою  $T_{ск}$ . Автори зафіксували також, що введення і збільшення вмісту POSS у PT-15 знижує температуру поліциклотримеризації PT-15 завдяки каталізу цього процесу аміногрупами POSS.

Liang K. зі співавторами у роботі [78] також синтезували дві серії наноккомпозитів ціанатного естеру PT-15, що містили октаамінофеніл( $T_8$ ) POSS-1 або ціанопропілгептациклопентил( $T_8$ ) POSS-2. Ці наноккомпозити складу PT-15/POSS (99/1, 97/3 та 95/5 мас.%/мас.%) були охарактеризовані методами XRD, ТЕМ, ДМА, ФТІЧ-спектроскопії тощо. Величина  $T_{ск}$  синтезованого PT-15/POSS-1 наноккомпозиту за вмісту 1 мас.% POSS-1 різко зроста порівняно з індивідуальним PT-15, але введення 3 і 5 мас.% POSS-1 у PT-15 знижували  $T_{ск}$  відповідних наноккомпозитів (табл. 1). Усі зразки наноккомпозитів демонстрували вищі значення  $E'$  за  $T > T_{ск}$  порівняно з індивідуальним ПЦ на основі PT-15, але ці значення зменшилися зі збільшенням вмісту POSS у наноккомпозитах з 1 до 5 мас.% (табл. 1). Інтенсивність піків модуля втрат ( $E''$ ) зменшилася, а їхня ширина збільшилася після введення POSS. Дані XRD, ТЕМ та ФТІЧ-спектроскопії підтвердили молекулярний рівень дисперсії POSS-1 через хімічне прищеплення молекул октаамінофеніл( $T_8$ ) POSS-1 до ПЦ сітки, що формує безперервну фазу. Аміногрупи POSS-1 реагували з ціанатними групами PT-15 за нижчої температури з формуванням продукту, який містив ізосечовинні фрагменти й ціанатні групи. При підвищенні температури відбувалося затвердіння ціанатного естеру через реакцію поліциклотримеризації з вбудовуванням POSS у ПЦ сітку, що формується. Автори дійшли висновку, що POSS-2, на відміну від POSS-1, практично

не реагував із ціанатними групами через низьку розчинність у PT-15. Автори зафіксували у зразках, що містили 1–10 мас.% POSS-2, фазовий розподіл із формуванням агрегатів POSS-2 у ПЦ матриці (рис. 19). Утім значення  $T_{ск}$  і  $E'$  ( $T > 285$  °C) цих наноккомпозитів зростали зі збільшенням вмісту POSS-2 (табл. 1).

У роботі [93] нами було досліджено реакцію поліциклотримеризації індивідуального ДЦБЕ (при синтезі ПЦ) і ДЦБЕ за наявності реакційноздатного амінопропілізобутил POSS (APIB-POSS, 0,1 мас.%) з однією первинною аміногрупою. Хімічна структура й основні фізичні характеристики використаних компонентів наведені в табл. 2. Методом ДСК встановлено кінетичні закономірності синтезу зразків, а методом ТГА – їхні термічні характеристики. Кінетичні дослідження проводили з використанням DSC 25 TA Instruments в атмосфері азоту шляхом нагрівання реакційних компо-

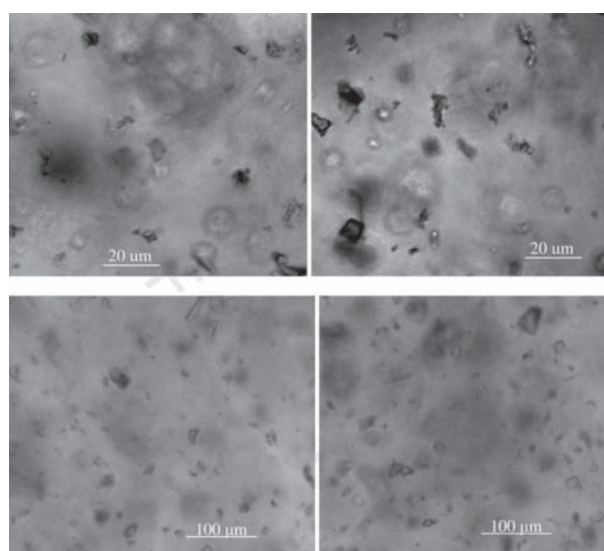
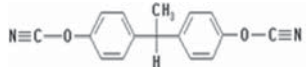
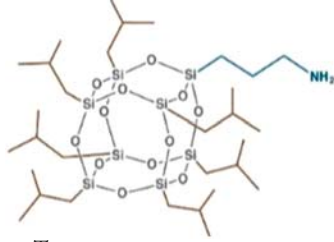


Рис. 19. Конфокальні оптичні мікрофотографії композиту PT-15/POSS-2 (99/1 мас.%/мас.%) [78]

Таблиця 2. Хімічна структура та фізичні характеристики компонентів [93]

Назва	Хімічна структура	Фізичні характеристики
ДЦБЕ		$M = 264 \text{ г·моль}^{-1}$ $T_{\text{пл}} = 29 \text{ }^\circ\text{C}$ $T_{\text{кип}} > 240 \text{ }^\circ\text{C}$ $\rho_{20^\circ\text{C}}^{\text{D420}} = 1.18 \text{ г·см}^{-3}$ $\eta = 75 \text{ мПа·с}$
АРІВ-POSS		$M = 875 \text{ г·моль}^{-1}$ $T_{\text{д}5\%} = 221 \text{ }^\circ\text{C}$ $\rho_{20^\circ\text{C}}^{\text{D420}} = 1.16 \text{ г·см}^{-3}$ $d = 1\text{-}3 \text{ нм}$

де:  $M$  – молекулярна маса;  $T_{\text{пл}}$  – температура плавлення;  $T_{\text{кип}}$  – температура кипіння;  $\rho_{20^\circ\text{C}}$  – густина;  $\eta$  – динамічна в'язкість.

зицій за швидкості  $5 \text{ }^\circ\text{C/хв}$  у температурному діапазоні  $25\text{--}350 \text{ }^\circ\text{C}$ . Були визначені такі основ-

ні кінетичні та теплофізичні характеристики зразків: температурне положення максимуму

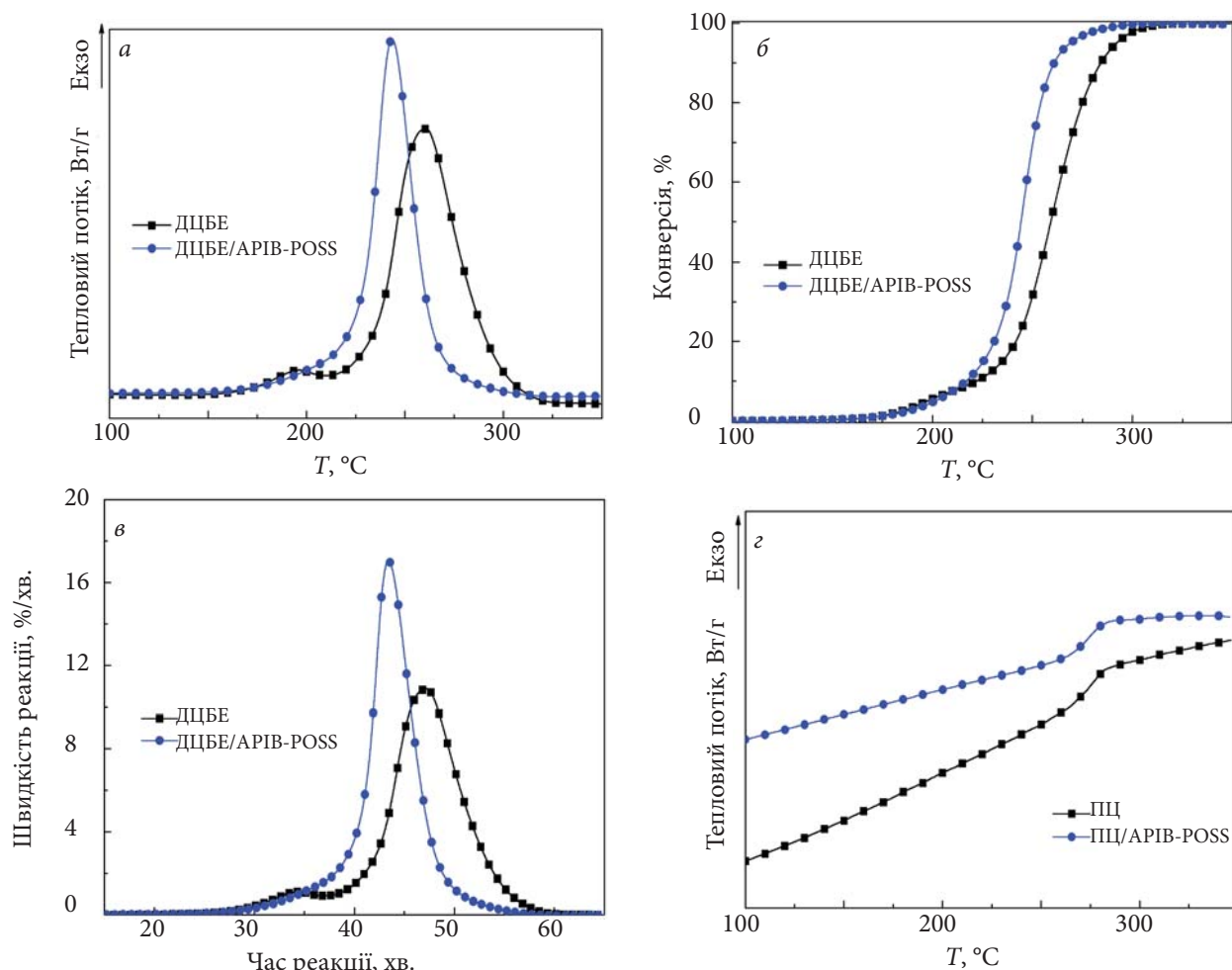


Рис. 20. ДСК дані для індивідуального ДЦБЕ та ДЦБЕ/АРІВ-POSS (вказано на графіках): а – термограми процесу поліциклотримеризації ДЦБЕ; б – криві температурної залежності конверсії –OC≡N-груп ДЦБЕ; в – криві швидкості поліциклотримеризації ДЦБЕ; г – термограми (2-й скан) для індивідуального ПЦ і ПЦ/АРІВ-POSS нанонакомпозиту [93]



Таблиця 3. Кінетичні параметри поліциклотримеризації індивідуального ДЦБЕ та за вмісту 0,1 мас.% АРІВ-POSS [93]

Зразок	$T_{\text{макс-екзо}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{заг}}^{\text{p}}$ Дж/г	$\tau_i/\tau_{\text{кін}}, \text{хв}$	$W_{\text{макс}}, \%/ \text{хв}$	$\tau_{\text{макс}}, \text{хв}$	$\tau_{\text{заг}}, \text{хв}$
ДЦБЕ	261	842	23/61	10,9	47	38
ДЦБЕ/АРІВ-POSS	243	691	20/56	17,0	43	36

екзотерми ( $T_{\text{макс-екзо}}$ ), загальна ентальпія реакції ( $\Delta H_{\text{заг}}$ ); тривалість індукційного періоду ( $\tau_i$ ), час закінчення реакції ( $\tau_{\text{кін}}$ ) і загальна тривалість реакції ( $\tau_{\text{заг}}$ ); максимальна швидкість реакції ( $W_{\text{макс}}$ ) і час ( $\tau_{\text{макс}}$ ), коли  $W = W_{\text{макс}}$ . Для визначення значень  $T_{\text{ск}}$  було проведено друге ДСК-сканування зразків за швидкості нагрівання  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$  у температурному діапазоні  $50\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$ .

Встановлено, що як для індивідуального ДЦБЕ, так і для ДЦБЕ/АРІВ-POSS реакція поліциклотримеризації починається за  $T > 150\text{ }^\circ\text{C}$  і завершується за  $T > 300\text{ }^\circ\text{C}$ . Обидві криві мають екстремальний характер (проходять через максимум,  $T_{\text{макс-екзо}}$ , рис. 20а), при цьому для зразка ДЦБЕ/АРІВ-POSS величина  $T_{\text{макс-екзо}}$  на  $18\text{ }^\circ\text{C}$  нижча порівняно з індивідуальним ДЦБЕ ( $T_{\text{макс-екзо}} = 243$  і  $261\text{ }^\circ\text{C}$  відповідно, табл. 3). Крім того, вся кінетична крива зразка ДЦБЕ/АРІВ-POSS зміщена в бік нижчих температур (рис. 20а); це свідчить про те, що поліциклотримеризація ДЦБЕ тут потребує менше енергії і починається, відбувається й закінчується за нижчих температур. Слабке

плече, яке спостерігали для обох зразків за  $T \sim 165\text{--}215\text{ }^\circ\text{C}$ , очевидно, пов'язане з утворенням на перших стадіях реакції проміжних ди-, три- та інших олігомерів ДЦБЕ [1]. Розраховано, що для зразка ДЦБЕ/АРІВ-POSS ентальпія реакції  $\Delta H_{\text{заг}}$  на  $151\text{ Дж/г}$  менша порівняно з індивідуальним ДЦБЕ ( $\Delta H_{\text{заг}} \sim 691$  і  $842\text{ Дж/г}$  відповідно, табл. 3). Все це свідчить про значний вплив нанонаповнювача на кінетику реакції поліциклотримеризації ДЦБЕ навіть за такого малого ( $0,1\text{ мас.}\%$ ) вмісту нанонаповнювача.

Отримані дані щодо температурної залежності конверсії ціанатних груп ДЦБЕ (рис. 20б) і швидкості реакції (рис. 20в) підтверджують каталітичний вплив АРІВ-POSS на поліциклотримеризацію ДЦБЕ, оскільки порівняно з індивідуальним ДЦБЕ для зразка ДЦБЕ/АРІВ-POSS індукційний період реакції ( $\tau_i$ ) на  $\sim 3\text{ хв}$  коротший, максимальна швидкість реакції  $W_{\text{макс}}$  вища на  $\sim 6,1\text{ } \%/ \text{хв}$ , час досягнення максимальної швидкості реакції  $\tau_{\text{макс}}$  менший на  $\sim 4\text{ хв}$  тощо (табл. 3).

Наведені закономірності автори роботи [93] пов'язують з хімічною взаємодією аміно-

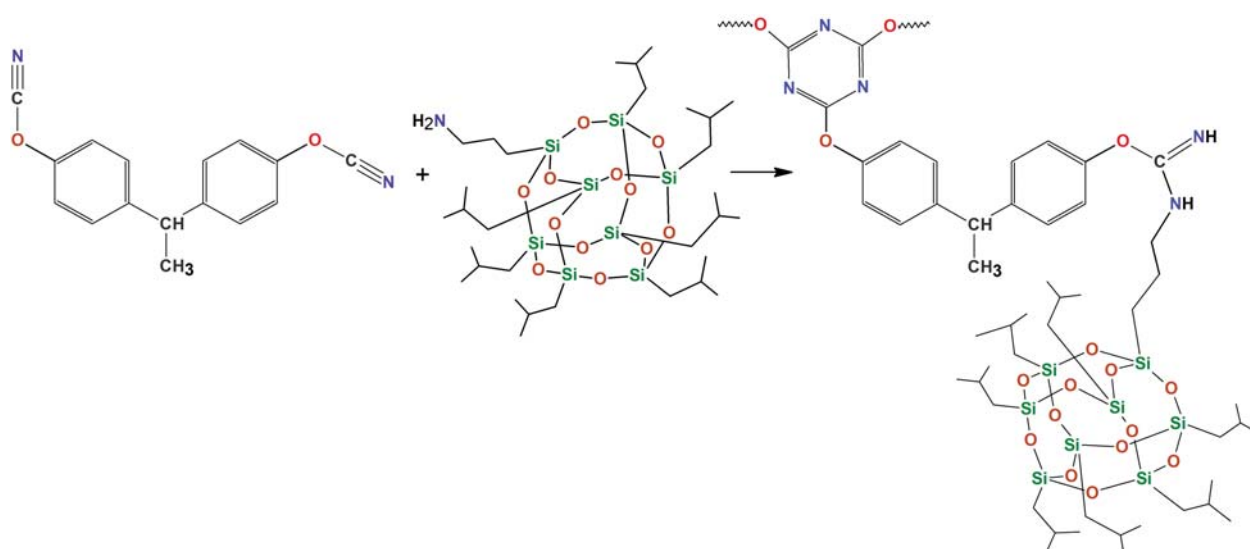


Рис. 21. Схематичне зображення вбудовування наночастинок АРІВ-POSS у ПЦ (з ДЦБЕ) сітку, що формується [93]

Таблиця 4. Теплофізичні характеристики (дані ДСК) індивідуальної ПЦ сітки та ПЦ/АРІВ-POSS нанокompозиту [93]

Зразок	$T_{ck}, ^\circ C$	$T_{ck(поч)}/T_{ck(кін)}, ^\circ C/^\circ C$	$\Delta C_p, Дж/г$
ПЦ	273,6	265/283	0,333
ПЦ/АРІВ-POSS	274,2	265/282	0,258

груп АРІВ-POSS з ціанатними групами ДЦБЕ під час синтезу зразків (рис. 21), що зумовлює вбудовування наночастинок АРІВ-POSS у ПЦ-сітку і формування гібридної органо-неорганічної ПЦ/АРІВ-POSS сітки.

Досліджено також вплив АРІВ-POSS на величину  $T_{ck}$ . Встановлено, що зразки ПЦ і ПЦ/АРІВ-POSS мають високі значення  $T_{ck}$  (~273,6 і 274,2 °C відповідно, рис. 20г, табл. 4). З одного боку, вбудовування каркасних наночастинок АРІВ-POSS до ПЦ сітки і, отже, поява додаткових неорганічних фрагментів має гальмувати рухливість і зменшувати релаксацію кінетичних сегментів полімерних ланцюгів гібридної ПЦ/АРІВ-POSS сітки, що зазвичай збільшує величину  $T_{ck}$ . Зменшення величини стрибка теплоємності  $\Delta C_p$  на 75 Дж/г (тобто на ~23 %), зафіксоване для зразка ПЦ/АРІВ-POSS (табл. 4), як відомо, підтверджує збільшення щільності гібридної ПЦ/АРІВ-POSS сітки (порівняно з ПЦ). Проте, з іншого боку, поява додаткових лінійних органічних фрагментів, що містять ланки ізосечовини (рис. 21), очевидно, сприяє підвищенню сегментальної рухливості гібридної сітки та знижує її  $T_{ck}$ . Автори роботи [93] вважають, що сумарний ефект цих двох конкуруючих процесів визначає кінцеві зна-

чення  $T_{ck}$ , близькі для індивідуального ПЦ і ПЦ/АРІВ-POSS нанокompозиту (табл. 4).

### 9. Промислове застосування композиційних матеріалів на основі ПЦ

ПЦ використовують в електроніці, аерокосмічній, транспортній, військовій і промисловій сферах як матриці для композитів, покриттів, адгезивів і заливальних компаундів. Хоча вони мають сприятливе поєднання властивостей, використання ПЦ, через їхню порівняно високу вартість, наразі обмежується переважно високоєфективним застосуванням у тих сферах економіки, де вартість є другорядною проблемою. Отже типовою сферою використання ПЦ є структурні частини в аерокосмічній галузі. Багато первинних і вторинних структур у військових літаках виготовляються з композитів на основі ПЦ, наприклад композиційні частини винищувача Dassault Rafale вироблені на основі стійких до дії високої температури ПЦ [5]. Іншими прикладами застосування композитів ПЦ у літаках є повітроводи або критичні електричні компоненти поблизу двигуна, де вони піддаються впливу високої температури (до 235 °C). Деякі найважливіші електронні компоненти авіаційних турбін Airbus A380 виконано на основі друкованих плат з ціанатноестерних зв'язуючих (рис. 22а, б), які працюють за  $T > 250$  °C [94]. Композити ПЦ також використовують при виготовленні деталей для високошвидкісних автомобілів, таких як боліди Формули-1, або, наприклад, систем глушників для мотоциклів [95].

Інші аерокосмічні програми містять структурні частини для супутників, антени, відбива-

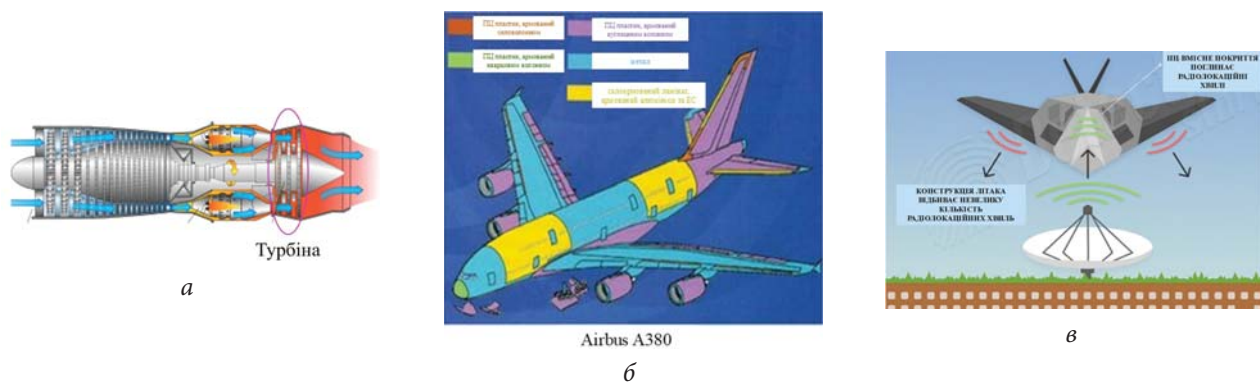
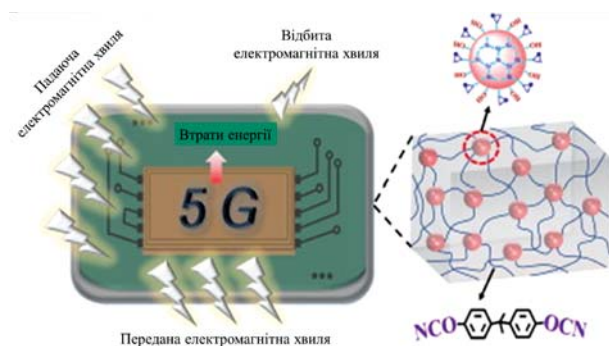


Рис. 22. Використання композитів на основі ПЦ в аерокосмічній галузі: а – турбіна літака [96]; б – Airbus A380 [97]; в – технології STEALTH [98]



**Рис. 23.** Високоєфективні електронні пакувальні матеріали на основі ПЦ, що містять гіперрозгалужений полісилоксан Si–O–C, для використання в електроніці й мікроелектроніці [99]

чі, оптичні елементи, надточні детектори, підкладки сонячних панелей. Наприклад, НАСА розробило космічні носії для транспортування вантажів у космос із використанням вуглепластиків на основі ПЦ із ЦЕС. Застосовуючи такі посилені, але легкі композити, можна зменшити витрати на запуск завдяки меншій вазі й досягти кращої стабільності розмірів порівняно з металами. Порівняно з системами на основі ЕС, ЦЕС проявляють меншу схильність до утворення мікротріщин, особливо коли їх зміцнюють додаванням незначних кількостей відповідного наповнювача. Крім того, ЦЕС демонструють набагато кращу стійкість до іонізуючого випромінювання порівняно з іншими високоєфективними полімерами; вони можуть витримувати дози опромінення до 10<sup>9</sup> рад іонізуючого випромінювання [95], а також у STEALTH технологіях завдяки створенню «прозорих» для мікрохвиль композитів (рис. 22в).

Однак, мабуть, найважливіша нині з комерційного погляду галузь застосування – це виробництво електронних і напівпровідникових пристроїв з низькими діелектричними втратами. Приблизно 70 % високошвидкісних друкованих плат виробляють на основі ЦЕС [1, 2, 5]. Для застосування в мікроелектронній промисловості низькі діелектрична проникність і коефіцієнт дисипації ЦЕС мають важливе значення. Ці особливі діелектричні властивості дають змогу забезпечити кращі електричні характеристики, вищу швидкість сигналу й менші втрати потужності порівняно з іншими матеріалами [5]. Отже одним із найпоширеніших застосувань ЦЕС є ламінування друкованих схем у високошвидкісних багат шарових платах високої щільності [1, 5] (рис. 23).

Дедалі ширше застосовують композиційні матеріали й наноматеріали на основі ЦЕС і ПЦ при виготовленні деталей літаків (рис. 22), таких як підлога, стеля і стіни, що мають жорсткі вимоги щодо вогнестійкості й димовиділення під час горіння, як високоєфективні порошокві покриття, автомобільна електроніка (навігаційні системи), як матеріали наступного покоління для приладів високої напруги (наприклад генератори тощо), як екрануючі матеріали на атомних станціях (завдяки їхній надзвичайній стійкості до випромінювання), як високоякісні фрикційні матеріали та як адгезиви, особливо для високотемпературного швидкого склеювання [95].

Отже стрімкий розвиток найсучасніших галузей промисловості потребує продовження досліджень у галузі створення й вивчення високоєфективних, з цінним і контрольованим комплексом властивостей, наноккомпозитів на основі сітчастих поліціануратів.

## REFERENCES

1. Chemistry and technology of cyanate ester resins / I. Hamerton (Ed.) – London: Chapman & Hall, 1994: 357. ISBN 978-3-527-62927-5.
2. Nair C.P.R., Mathew D., Ninan K.N. (2001). Cyanate Ester Resins, Recent Developments. In book: New Polymerization Techniques and Synthetic Methodologies. Advances in Polymer Science /Ed.: Springer, Berlin, Heidelberg, 2001: 1–99. ISBN 978-3-540-41435-3. [https://doi.org/10.1007/3-540-44473-4\\_1](https://doi.org/10.1007/3-540-44473-4_1).
3. Thermostable Polycyanurates: Synthesis, Modification, Structure, and Properties / A. Fainleib (Ed.) – New York: Nova Science Publisher, 2010: 362. ISBN 978-1608769070.
4. Handbook of Thermoset Resins / D. Ratna (Ed.), Shrewsbury: iSmithers, 2009: 410. ISBN: 978-1-84735-410-5.
5. Kandelbauer A. Cyanate Ester Resins, Chapter 11. In book: Handbook of Thermoset Plastics. 4<sup>nd</sup> / H. Dodiuk (Ed.), Elsevier Inc., 2022: 587–617. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821632-3.00004-X>.

6. High-temperature polymer nanocomposites based on heterocyclic networks from nitrile monomers / V.A.Bershtein, P.N. Yakushev (Ed.), Cham: Springer Nature, 2023: 177. ISBN 978-3-031-32942-5. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-031-32943-2>.
7. McConnell V.P. Resins for the Hot Zone, Part II: BMIs, CEs, benzoxazines and phthalonitriles. CW, High Perform. Compos., September, 2009, **21**: 49–54. Available online: <https://www.compositesworld.com/articles/resins-for-the-hot-zone-part-ii-bmis-ces-benzoxazinesand-phthalonitriles> (accessed on 18 August 2009).
8. Pietrowicz S., Four A., Jones S., Canfer S., Baudouy B. Thermal conductivity and Kapitza resistance of cyanate ester epoxy mix and trifunctional epoxy electrical insulations at superfluid helium temperature. Cryogenics, 2011, **52**: 100–104. <https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2011.12.002>.
9. Jayakumari L.S., Sampath P.S., Sarodajevi M. Synthesis and characterization of bis(4-cyanato-3,5-dimethylphenyl) anisylmethane/epoxy/glass fiber composites. J. Appl. Polym. Sci., 2009, **112**: 2579–2587. <https://doi.org/10.1002/app.29882>.
10. Yuan L., Liang G., Gu A. The thermal and dielectric properties of high performance cyanate ester resin/microcapsules composites. Polym. Degrad. Stab., 2011, **96**: 84–90. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.10.013>.
11. Sarodajevi M., Jayakumari L.S., Thulasiraman V., Anuradha G., Sampath P.S. Structural characterization and mechanical and thermal properties of new cyanate / epoxy and cyanate/BMI blends and composites. In book: Polyimides and other high temperature polymers: synthesis, characterization and applications. K.L. Mittal (Ed.), Leiden: Koninklijke Brill, 2009: 119–44. ISBN: 978 9004 170 803. <https://doi.org/10.1163/ej.9789004170803.i-424.49>.
12. Lin R.H., Lee A.C., Lu W.H., Lin C.W. Catalyst effect on cure reactions in the blend of aromatic dicyanate ester and bismaleimide. J. Appl. Polym. Sci., 2004, **94**: 345–54. <https://doi.org/10.1002/app.20922>.
13. Thunga M., Lio W.Y., Akinc M., Kessler M.R. Adhesive repair of bismaleimide/carbon fiber composites with bisphenol E. Compos. Sci. Technol., 2011, **71**: 239–245. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.11.021>.
14. Wu G., Kou K., Li N., Shi H., Chao M. Electrically conductive adhesive based on bismaleimide-triazine resin filled with microcoiled carbon fibers. J. Appl. Polym. Sci. 2013, **128**: 1164–1169. <https://doi.org/10.1002/app.38348>.
15. Fainleib A.M. Copolymers and interpenetrating polymer networks of thermoreactive nitrogen-containing resins. Mini review. Polimernyi Zhurnal, 2020, **42**, no. 4: 245–253. <https://doi.org/10.15407/polymerj.42.04.245>.
16. Kessler M., Nicolais L., Borzacchiello A. Cyanate ester resins In book: Wiley encyclopedia of composites. L. Nicolais, A. Borzacchiello (Ed.), Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2011: 20121–20215. ISBN: 978-0-470-12828-2.
17. Ramirez M.L., Walters R., Lyon R.E., Savitski E.P. Thermal decomposition of cyanate ester resins. Polym. Degrad. Stab., 2002, **78**, no. 1: 73–82. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00121-0](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00121-0).
18. Uhlig C., Bauer J., Bauer M. Toughening of highly cross-linked polycyanurates with epoxy- and phenol-terminated butadiene-acrylonitrile rubbers. Macromol. Symp., 1995, **93**: 69–79. <https://doi.org/10.1002/masy.19950930111>.
19. Uhlig C., Bauer J., Bauer M. Rubber toughening of polycyanurates. Polym. Mater. Sci. Eng., 1995, **71**: 748–749.
20. Porter D. S., Bhattacharjee S., Ward T. C. Thermally stable elastomeric tougheners for polycyanurate thermosetting systems. Polym. Mater. Sci. Eng., 1998, **79**: 186–187.
21. Fainleib O.M., Grigoryeva O.P. Structure and properties of crosslinked poly(bisphenol A)cyanurate modified by methylethylketone oligoisoprene diacylhydrozone. Polimernyi Zhurnal, 2008, **30**, no. 1:14–20. (in Ukrainian).
22. Fainleib A., Grenet J., Garda M.R., Saiter J.M., Grigoryeva O., Grytsenko V., Popescu N., Enescu M. C. Poly(bisphenol A)cyanurate network modified with poly(butylene glycol adipate). Thermal and mechanical properties. Polym. Degrad. Stab., 2003, **81**, no. 3: 423–430. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00127-7](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00127-7).
23. Fainleib A., Grigoryeva O., Pissis P. Modification of polycyanurates by polyethers, polyesters and polyurethanes. Hybrid and interpenetrating polymer networks, Chapter 24. In book: Chemical and Biological Kinetics. New horizons. E.B. Burlakova, A.E. Shilov, S.D. Varfolomeev, G.E. Zaikov (Ed.), Leiden-Boston: VSP International Publ., 2005: 405–437. ISBN 978-0-429-07079-2. <https://doi.org/10.1201/b12072-25>.
24. Fainleib A., Grigoryeva O., Pissis P. Modification of polycyanurates by polyethers, polyesters and polyurethanes. Hybrid and interpenetrating polymer networks, Chapter 3. In book: Focus on natural and synthetic polymer science. C. Vasile, G.E. Zaikov (Ed.), New York: Nova Science Publishers, 2006, 49–84. ISBN 978-1-600-21115-7
25. Fainleib A., Grigoryeva O., Hourston D. Synthesis of inhomogeneous modified polycyanurates by reactive blending of bisphenol A dicyanate ester and polyoxypropylene glycol. Macromol. Symp., 2001, **164**: 429–442. [https://doi.org/10.1002/1521-3900\(200102\)164:1<429::AID-MASY429>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/1521-3900(200102)164:1<429::AID-MASY429>3.0.CO;2-I).
26. Fainleib A., Hourston D., Grigoryeva O., Shantalii T., Sergeeva L. Structure development in aromatic polycyanurate networks modified with hydroxyl-terminated polyethers. Polymer, 2001, **42**: 8361–8372. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00333-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00333-0).
27. Fainleib A.M., Grigoryeva O.P., Hourston D.J. Structure-properties relationships for bisphenol A polycyanurate

- network modified with polyoxytetramethylene glycol. *Int. J. Polym. Mat.*, 2002, **51**: 57–75. <https://doi.org/10.1080/00914030213025>.
28. Grigoryeva O., Fainleib A., Sergeeva L. Thermoplastic polyurethane elastomers in interpenetrating polymer networks, Chapter 12. In book: *Handbook of condensation thermoplastic elastomers*, S. Fakirov (Ed.), Weinheim: WILEY-VCH, 2005: 325–354. ISBN 978-3-527-30976-4. <https://doi.org/10.1002/3527606610.ch12>.
29. Sun Z., Huang P., Gu A., Liang G., Yuan L., Dai S. Novel high performance wave-transparent aluminum phosphate/cyanate ester composites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, **123**: 1576–1583. <https://doi.org/10.1002/app.34695>.
30. Sun Z., Gu A., Liang G., Dai S., Yuan L. Novel aluminum phosphate/cyanate ester composites: thermodegradation behaviors and kinetic analyses. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, **113**: 3427–3435. <https://doi.org/10.1002/app.30060>.
31. Ling W., Gu A., Liang G., Yuan L., Liu J. Dynamic mechanical properties of aluminum nitride/cyanate ester composites for high performance electronic packaging. *Polym. Adv. Technol.*, 2010, **21**: 365–370. <https://doi.org/10.1002/pat.1436>.
32. Zhang M., Gu A., Liang G., Yuan L. Preparation of high thermal conductive aluminum nitride/cyanate ester nanocomposite using a new macromolecular coupling agent. *Polym. Adv. Technol.*, 2011, **23**: 1503–1510. <https://doi.org/10.1002/pat.2073>.
33. Mi Y.N., Liang G., Gu A., Zhao F., Yuan L. Thermally conductive aluminum nitride\_multiwalled carbon nanotube/cyanate ester composites with high flame retardancy and low dielectric loss. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52**: 3342–3353. <https://doi.org/10.1021/ie3029569>.
34. Sheng X., Akinc M., Kessler M.R. Creep behavior of bisphenol E cyanate ester/alumina nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A*, 2010, **527**: 5892–5899. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.05.060>.
35. Tang Y., Liang G., Zhang Z., Han J. Performance of aluminum borate whisker reinforced cyanate ester resin. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, **106**: 4131–4137. <https://doi.org/10.1002/app.26118>.
36. Shen Y., Gu A., Liang G., Yuan L. High performance  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ /cyanate ester composites with excellent dielectric properties and thermal resistance. *Compos. Part A* 2010, **41**: 1668–1676. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.08.002>.
37. Badrinarayanan P., Kessler M.R. Zirconium tungstate/cyanate ester nanocomposites with tailored thermal expansivity. *Compos. Sci. Technol.*, 2011, **71**: 1385–1391. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.05.004>.
38. Badrinarayanan P., Rogalski M.K., Kessler M.R. Carbon fiber reinforced cyanate ester/nano  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  composites with tailored thermal expansion. *Appl. Mater. Interfaces* 2011, **4**: 510–517. <https://doi.org/10.1021/am201165q>.
39. Zhang X., Liang G., Chang J., Gu A., Yuan L., Zhang W. The origin of the electric and dielectric behavior of expanded graphite-carbon nanotube/cyanate ester composites with very high dielectric constant and low dielectric loss. *Carbon*, 2012, **50**: 4995–5007. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.06.027>.
40. Wang X., Jin J., Song M. Cyanate ester resin/graphene nanocomposite: curing dynamics and network formation. *Eur. Polym. J.* 2012, **48**: 1034–1041. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.03.012>.
41. Lin Y., Song M., Stone C.A., Shaw S.J. A comprehensive study on the curing kinetics and network formation of cyanate ester resin/clay nanocomposites. *Thermochim. Acta*, 2013, **552**: 77–86. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.11.009>.
42. Wang B., Liang G., Jiao Y., Gu A., Liu L., Yuan L. Two-layer materials of polyethylene and a carbon nanotube/cyanate ester composite with high dielectric constant and extremely low dielectric loss. *Carbon*, 2013, **54**: 224–233. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.11.033>.
43. Yuan W., Chan-Park M.B. Covalent cum noncovalent functionalizations of carbon nanotubes for effective reinforcement of a solution cast composite film. *Appl. Mater. Interfaces*, 2012, **4**: 2065–2073. <https://doi.org/10.1021/am300038d>.
44. Han C., Gu A., Liang G., Yuan L. Carbon nanotubes/cyanate ester composites with low percolation threshold, high dielectric constant and outstanding thermal property. *Compos. Part A*, 2010, **41**: 1321–1328. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.05.016>.
45. Fainleib A., Bardash L., Boiteux G. Catalytic effect of carbon nanotubes on polymerization of cyanate ester resins. *eXPRESS Polym. Lett.*, 2009, **3**: 477–482. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2009.59>.
46. Yang N., Qi X., Di Yang, Zhang W., Chen M., Wang Y., Huang L., Wang J., Wang S., Mao S., Grigoryeva O., Strizhak P., Fainleib A., Tang J. Improved mechanical, anti-UV irradiation and imparted Luminescence properties of Cyanate Ester Resin/unzipped Multiwalled Carbon Nanotubes/Europium nanocomposites. *Materials*, 2021, **14**: 4244. <https://doi.org/10.3390/ma14154244>.
47. Hu Z., Zhao D., Wang Y., Gong X., Huang L., Wang J., Wang S., Mao S., Grigoryeva O., Strizhak P., Fainleib A., Tang J. The created excellent thermal, mechanical and fluorescent properties by doping  $\text{Eu}^{3+}$ -complex-anchored carbon nanotubes in polycyanate resins. *Nanomaterials*, 2022, **12**, no. 12: 2040. <https://doi.org/10.3390/nano12122040>.
48. Sun W., DeLeo'n E., Ma C., Tan X., Kessler M.R. Novel Si/cyanate ester nanocomposites with multifunctional

- properties. *Compos. Sci. Technol.* 2012, **72**: 1692–1696. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.06.023>.
49. Goertzen W.K., Kessler M.R. Thermal expansion of fumed silica/cyanate ester nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, **109**: 647–653. <https://doi.org/10.1002/app.28071>
  50. Lin R.H., Lin C.W., Lee A.C., Chen Y.H., Yen F.S. Highly crosslinked nanocomposites of aromatic dicyanates/SiO<sub>2</sub> via the sol-gel method. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, **103**: 1356–1366. <https://doi.org/10.1002/app.25433>.
  51. Bershtein V., Fainleib A., Gusakova K., Kirilenko D., Yakushev P., Egorova L., Lavrenyuk N., Ryzhov V. Silica subnanometer-sized nodes, nanoclusters and aggregates in cyanate ester resin-based networks: structure and properties of hybrid subnano- and nanocomposites. *Eur. Polym. J.*, 2016, **85**: 375–389. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.10.047>.
  52. Bershtein V., Fainleib A., Kirilenko D., Yakushev P., Gusakova, Lavrenyuk N., Ryzhov V. Incorporating silica into cyanate ester-based network by sol-gel method: Structure and properties of subnano- and nanocomposite. *AIP Conference Proceedings*, 2016, **1736**: 020045 (p. 1-4). <https://doi.org/10.1063/1.4949620>.
  53. Bershtein V., Fainleib A., Kirilenko D., Yakushev P., Gusakova K., Lavrenyuk N., Ryzhov V. Dynamics and properties of high performance amorphous polymer subnanocomposites with ultralow silica content and quasi-regular structure. *Polymer*, 2016, **103**: 36–40. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.09.020>.
  54. Zhuo D., Gu A., Liang G., Hu J.T., Yuan L. Preparation and properties of hollow silica tubes/cyanate ester hybrids for high frequency copper-clad laminates. *J. Mater. Sci.*, 2011, **46**: 1571–1580. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4964-8>.
  55. Bershtein V., Fainleib A., Yakushev P., Kirilenko D., Egorova L., Grigoryeva O., Ryzhov V., Starostenko O. High performance multi-functional cyanate ester oligomer-based network and epoxy-POSS containing nanocomposites: structure, dynamics, and properties. *Polym. Comp.*, 2020, **41**: 1900–1912. <https://doi.org/10.1002/pc.25506>.
  56. Lu T., Liang G., Guo Z. Preparation and characterization of organic-inorganic hybrid composites based on multiepoxy silsesquioxane and cyanate resin. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, **101**: 3652–3658. <https://doi.org/10.1002/app.22743>.
  57. Zhang Z., Gu A., Liang G., Yuan L., Zhuo D. A novel hyperbranched polysiloxane containing epoxy and phosphaphenanthrene groups and its multifunctional modification of cyanate ester resin. *Soft Mater.*, 2013, **11**: 346–352. <https://doi.org/10.1080/1539445X.2012.658941>.
  58. Starostenko O., Grigoryeva O., Fainleib A., Saiter J.M., Youssef B., Grande D. Effect of epoxy-functionalized POSS on thermal stability of polycyanurate based nanocomposites. *Polimernyi Zhurnal*, 2014, **36**, no. 3: 233–244. (*in Russian*).
  59. Grigoryeva O.P., Starostenko O.N., Gusakova K.G., Fainleib A.M., Saiter J.M., Youssef B., Grande D. Effect of epoxy-functionalized POSS on chemical structure and viscoelastic properties of polycyanurate based nanocomposites. *Polimernyi Zhurnal*, 2014, **36**, no. 4: 341–351. (*in Russian*). <https://doi.org/10.1002/masy.201300174>.
  60. Bershtein V., Fainleib A., Egorova L., Grigoryeva O., Kirilenko D., Konnikov S., Ryzhov V., Starostenko O., Yakushev P., Yagovkina M., Saiter J.-M. The impact of ultra-low amounts of introduced reactive POSS nanoparticles on structure, dynamics and properties of densely cross-linked cyanate ester resins. *Eur. Polym. J.*, 2015, **67**: 128–142. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.03.022>.
  61. Bershtein V., Fainleib A., Yakushev P., Egorova L., Grigoryeva O., Ryzhov V., Starostenko O. Thermostable cyanate ester resins and POSS-containing nanocomposites: influence of matrix chemical structure on their properties. *Polym. Adv. Tech.*, 2016, **27**, no. 3: 339–349. <https://doi.org/10.1002/pat.3645>.
  62. Li Z., Chen Y., Liu Y., Teng C., Chen S., Cui W. Enhanced dielectric and mechanical properties of epoxycyanate ester resin by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and OMMT. *J. Mater. Sci. Mater. Electron*, 2020, **31**: 8536–8545. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03389-5>.
  63. Fainleib A., Bei I. Influence of montmorillonite on curing kinetics of dicyanate ester of bisphenol A. *Reports of the NAS of Ukraine*, 2006, no. 7: 157–161. (*in Russian*).
  64. Fainleib O.M., Shtompel V.I., Bei I.M. Nanocomposites based on polycyanurate and montmorillonite. *Synthesis and structure. Voprosy khimii i khim.technologii*, 2006, no. 4: 92–97. (*in Russian*).
  65. Anthoulis G.I., Kontou E., Fainleib A., Bey I., Gomza Yu. Synthesis and characterization of polycyanurate/montmorillonite nanocomposites. *J. Polym. Sci., Part. B., Polym. Phys.*, 2008, **46**: 1036–1049. <https://doi.org/10.1002/polb.21436>.
  66. Bershtein V.A., Fainleib A. M., Pissis P., Bei I. M., Dalmas F., Egorova L. M., Gomza Yu. P., Kriptou S., Maroulos P., Yakushev P.N. Polycyanurate – organically modified montmorillonite nanocomposites: structure-dynamics-properties relationships. *J. Macromol. Sci., Part. B., Polym. Phys.*, 2008, **47**, no. 3: 555–575. <https://doi.org/10.1080/00222340801955545>.
  67. Bershtein V., Fainleib A., Egorova L., Gusakova K., Grigoryeva O., Kirilenko D., Konnikov S., Ryzhov V., Yakushev P., Lavrenyuk N. The impact of ultra-low amounts of amino-modified MMT on dynamics and properties of densely cross-linked cyanate ester resins. *Nanoscale Res. Lett.*, 2015, **10**: 165 (p. 1–15). <https://doi.org/10.1186/s11671-015->

- 0868-5.
68. Feng Y., Fang Z., Mao W., Gu A. Study on the structure and properties of cyanate ester/bentonite nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2005, **96**: 632–637. <https://doi.org/10.1002/app.21470>.
69. Yu D.H., Wang B., Feng Y., Fang Z.P. Investigation of free volume, interfacial, and toughening behavior for cyanate ester/bentonite nanocomposite by positron annihilation. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, **102**: 1509–1515. <https://doi.org/10.1002/app.24428>.
70. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymer nanocomposites. From synthesis to applications / T. Sabu and S. Lakshmi Priya (Ed.) – Elsevier, 2021: 576. ISBN 978-0-128-21347-6.
71. Applications of polyhedral oligomeric silsesquioxanes. C. Hartmann-Thompson (Ed.), Springer Science & Business Media (Vol.3), 2011: 420. ISBN 978-9-048-13786-2.
72. Moein A., Kebritchi A. New Insights into the structure, properties, and applications of polyhedral oligomeric silsesquioxane. *Review. Silicon*, 2023, **15**: 5845–5875. <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02494-4>.
73. Kuo S.W., Chang F.C. POSS related polymer nanocomposites. *Prog. Polym. Sci.*, 2011, **36**: 1649–1696. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.05.002>.
74. Liang K., Li G., Toghiani H., Koo J.H., Pittman Jr.C.U. Cyanate ester/polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites: synthesis and characterization. *Chem. Mater.*, 2006, **18**: 301–312. <https://doi.org/10.1021/cm051582s>.
75. Lin Y., Jin J., Song M., Shaw S.J., Stone C.A. Curing dynamics and network formation of cyanate ester resin/polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites. *Polymer*, 2011, **52**: 1716–1724. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.02.041>.
76. Tang C., Yan H., Li S., Bai L., Lv Q. Effects of novel polyhedral oligomeric silsesquioxane containing hydroxyl group and epoxy group on the dicyclopentadiene bisphenol dicyanate ester composites. *Polymer Testing*, 2017, **59**: 316–327. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.02.014>.
77. Zhou Y., Zhang Z., Wang P., Ma X. High -performance and low-dielectric cyanate ester resin optimized by regulating the structure of linear polyhydroxy ether modifier. *Compos. - A: Appl. Sci. Manuf.*, 2022, **162**: 107136. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2022.107136>.
78. Liang K., Toghiani H., Li G., Pittman Jr.C.U. Synthesis, morphology, and viscoelastic properties of cyanate ester/polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2005, **43**: 3887–3898. <https://doi.org/10.1002/pola.20861>.
79. Chandramohan A., Dinkaran K., Kumar A.A., Alagar M. Synthesis and characterization of epoxy modified cyanate ester POSS nanocomposites. *High Perform. Polym.*, 2012, **24**: 405–417. <https://doi.org/10.1177/0954008312441640>.
80. Zhang Z., Liang G., Wang X. Epoxy-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane/cyanate ester resin organic-inorganic hybrids with enhanced mechanical and thermal properties. *Polym Intern.*, 2014, **63**: 552–559. <https://doi.org/10.1002/pi.4557>.
81. Starostenko O., Bershtein V., Fainleib A., Egorova L., Grigoryeva O., Sinani A., Yakushev P. Thermostable polycyanurate polyhedral oligomeric silsesquioxane hybrid networks: synthesis, dynamics and thermal behavior. *Macromol. Symp.*, 2012, **316**: 90–96. <https://doi.org/10.1002/masy.201250612>.
82. Pat UA № 70478. MPK C08G 73/00 Method of producing polycyanurate. A.M. Fainleib, O.P. Grigoryeva, O.M. Starostenko, V.A. Bershtein, P.N. Yakushev, B. Youssef, J.-M. Saiter. *Oprilyudneno* 11.06.2012. *Byul.no.11*.
83. Baikova L., Pesina T., Sakseyev D., Fainleib A., Bershtein V. Hybrid cyanate ester resin-based nanocomposites: increased indentation size effect due to anomalous composition of micron subsurface layer. *Polym. Test.*, 2016, **53**: 15–18. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.05.001>.
84. Bershtein V.A., Fainleib A.M., Yakushev P.N., Kirilenko D.A., Melnychuk O.G. Super-heat-resistant polymer nanocomposites on the base of heterocyclic networks: structure and properties. *Physics of the Solid State*, 2019, **61**, no. 8: 1494–1501. <https://doi.org/10.1134/S1063783419080080>.
85. Yakushev P.N., Bershtein V.A., Fainleib A.M., Kirilenko D.A., Melnychuk O.G. Ultra-heat resistant nanocomposites based on heterocyclic networks: structure, properties, origin of thermal stability. *J. Physics. Conference Series*, 2021, **2103**: 012113. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2103/1/012113>.
86. Ariraman M., Sasikummar R., Alagar M. Cyanate ester tethered POSS/BACY nanocomposites for low k dielectrics. *Polym. Adv. Technol.*, 2016, **27**: 597–605. <https://doi.org/10.1002/pat.3724>.
87. Zhang S., Yan Y., Li X., Fan H., Ran Q., Fu Q., Gu Y. A novel ultra low-k nanocomposite of benzoxazinyl modified polyhedral oligomeric silsesquioxane and cyanate ester. *Eur. Polym. J.*, 2018, **102**: 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.03.013>.
88. Zhang M., Yan H., Liu C., Zhang J. Preparation and characterization of POSS-SiO<sub>2</sub>/cyanate ester composites with high performance. *Polym. Comp.*, 2015, **36**: 1840–1848. <https://doi.org/10.1002/pc.23091>.

89. Fainleib A.M., Shantaliy T.A., Pankratov V.A. Copolymers of cyanate esters and composite materials based on them. *Compos. Polim. Mat.*, 1991, no. 49: 39–53. (in Russian).
90. Li W., Huang W., Kang Y., Gong Y., Ying Y., Yu J., Zheng J., Qiao L., Che S. Fabrication and investigations of G-POSS/cyanate ester resin composites reinforced by silane-treated silica fibers. *Comp. Sci. Technol.*, 2019, **173**: 7–14. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.01.022>.
91. Bauer J., Bauer M. Curing of Cyanates with Primary Amines. *Macromol. Chem. Phys.* 2001, **202**, no. 11: 2213–2220. [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(20010701\)202:11<2213::AID-MACP2213>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20010701)202:11<2213::AID-MACP2213>3.0.CO;2-B).
92. Cho H., Liang K., Chatterjee S., Pittman Jr.C.U. Synthesis, morphology, and viscoelastic properties of polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites with epoxy and cyanate ester matrices. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 2005, **15**: 541–553. <https://doi.org/10.1007/s10904-006-9008-0>.
93. Shulzhenko D., Starostenko O., Grigoryeva O., Michely L., Fainleib A., Grande D. Curing kinetics of cyanate ester resin in the presence of different inorganic nanoparticles and thermal properties of the nanocomposites synthesized. 2022 IEEE 12<sup>th</sup> International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP), Krakow, Poland, 2022, pp. 1-4, <https://doi.org/10.1109/NAP55339.2022.9934391>.
94. Tsiamis A., Iredale R., Backhouse R., Hallett S. R., Hamerton I. Liquid processable, thermally stable, hydrophobic phenolic triazine resins for advanced composite applications. *ACS*, 2019, **1**, no. **6**: 1458–1465. <https://doi.org/10.1021/acscpm.9b00212>.
95. Sommer M. Tailor-made composite performance properties for high temperature applications, presented at AVK Tagung Essen, Germany, September 14, 2010.
96. Petrescu R. V., Aversa R., Akash B., Bucinell R., Corchado J., Apicella A., Petrescu F. I. T. Modern propulsions for aerospace-A review. *J. Aircr. Spacecr. Technol.*, 2017, **1**: 1–8. <https://doi.org/10.3844/jastsp.2017.1.8>.
97. Minocha A. Advanced manufacturing techniques in aerospace engineering. *Darpan International Research Analysis*, 2024, **12**: 50–68. <https://doi.org/10.36676/dira.v12.i3.56>
98. Invisible aircraft: how does stealth technology work? [Electronic resource]. [https://www.detective-store.com/blog\\_en/invisible-aircraft-how-does-stealth-technology-work/](https://www.detective-store.com/blog_en/invisible-aircraft-how-does-stealth-technology-work/).
99. Liu R., Yan H., Zhang Y., Yang K., Du S. Cyanate ester resins containing Si-O-C hyperbranched polysiloxane with favorable curing processability and toughness for electronic packaging. *J. Chem. Eng.*, 2022, **433**: 133827. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133827>.

Received 26.09.2024