



УДК 678.6

МОДИФИКАЦИЯ ТРИАЗИНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Е.В. Прохорова

Р.Р. Мухаметов

кандидат технических наук

Сентябрь 2013

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

Статья подготовлена для опубликования в журнале «Труды ВИАМ»,
№9, 2013 г.

Е.В. Прохорова, Р.Р. Мухаметов

МОДИФИКАЦИЯ ТРИАЗИНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Обзор посвящен модификации циановых эфиров эпоксидными смолами и бисмалеимидами. Представлен предположительный механизм взаимодействия соединений, а также рассмотрено влияние состава исследуемых смесей и образующихся в результате отверждения структур на термические свойства полимерных матриц.

Ключевые слова: *циановый эфир, бисмалеимид, эпоксидная смола, оксазолидиноны, BT-смолы.*

E.V. Prokhorova, R.R. Mukhametov

MODIFICATION OF TRIAZINE-CONTAINING FORMULATIONS

The review is devoted modification of cyanate ester by adding epoxy resins and bismaleimides. In this paper was represented a proposed mechanism of the reaction of these compounds. In addition there was considered the influence of the mixtures composition and the resulting structures on the thermal properties of the polymer matrix.

Key words: *cyanate ester, bismaleimide, epoxy resin, oxazolidinones, BT-resins.*

В настоящее время циановые эфиры (ЦЭ) и их смеси с различными модификаторами вызывают обширный научный интерес благодаря ряду высоких эксплуатационных свойств отвержденных композиций на их основе. Сочетание таких характеристик, как низкая диэлектрическая проницаемость, механическая и термическая стабильность, радиационная устойчивость и низкое влагопоглощение, обеспечивает широкое применение композиций в электронике и аэрокосмической отрасли [1–7].

Отверждение ЦЭ может проходить как под действием температуры, так и в присутствии различных катализаторов [8, 9]. При этом за счет реакции циклотримеризации цианатных групп образуются полицианураты, характеризующиеся устойчивой сеткой триазиновых циклов (рис. 1), которая, в свою очередь, обеспечивает

термическую стабильность отвержденной полимерной матрицы в диапазоне температур от 190 до 400°C [10, 11]. Особенности реакции циклотримеризации ЦЭ были изучены ранее во многих работах [8, 9, 12–16].

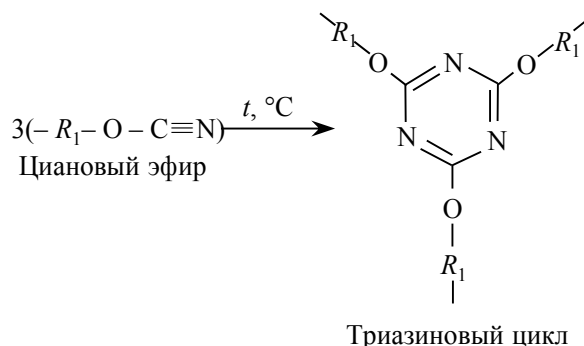


Рисунок 1. Реакция циклотримеризации цианового эфира

Чтобы получить заданные физико-механические и эксплуатационные характеристики композиций на основе ЦЭ, последние модифицируют добавлением соединений различной химической природы. Наибольшее распространение получили смеси ЦЭ с эпоксидами [17–22] и бисмалеинимидами [18, 19, 23–26]. Смеси ЦЭ с последними зачастую характеризуются значениями температуры стеклования T_c выше, чем для отвержденных немодифицированных ЦЭ, но, тем не менее, низкой трещиностойкостью. Для повышения вязкости разрушения ЦЭ композиции на их основе часто модифицируют посредством добавления термопластов с высокой температурой стеклования, таких как полисульфоны [23, 26] или полиэфиримиды [26, 27]. Это приводит к повышению трещиностойкости композиций без существенного падения температуры T_c . В качестве модифицирующих агентов также применяются высокомолекулярные соединения с активными концевыми группами [28, 29] либо используются смеси ЦЭ различного химического строения [30].

В данном обзоре будут рассмотрены особенности взаимодействия циановых эфиров с эпоксидными смолами и бисмалеинимидами, поскольку данные системы наиболее часто используются в промышленности для получения термостойких полимерных матриц.

Композиции циановых эфиров с эпоксидами

Несмотря на известные преимущества триазиновых матриц, до сих пор продолжается поиск путей совершенствования и способов удешевления композиций на их основе. Наиболее изученными в настоящее время остаются смеси циановых эфиров с эпоксидными смолами (ЭС). Этот факт во многом объясняется широким применением

эпоксидных смол в промышленности и рядом преимуществ смесей ЦЭ–ЭС над последними.

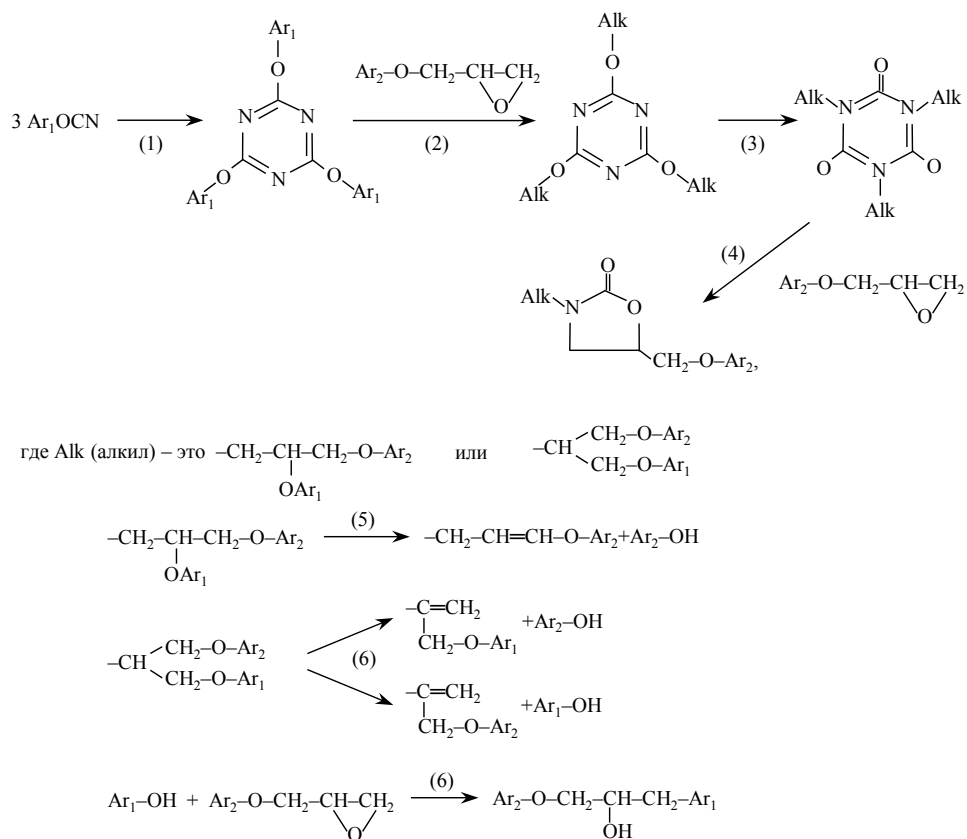


Рисунок 2. Предположительный механизм взаимодействия цианового эфира с эпоксидными смолами (Ar_1 , Ar_2 – ароматические углеводородные остатки)

Механизм некаталитического взаимодействия ЦЭ с ЭС исследуется уже давно. Реакция цианатной группы $-\text{OCN}$ с эпоксидной группой приводит к образованию оксазолидинонового цикла. В работах [15, 20, 21] был предложен механизм, включающий в себя возможные реакции взаимодействия ЦЭ с ЭС (рис. 2). Данный механизм был применен к реакции дицианового эфира (ДЦЭ) и ЭС в работе [22], где было установлено, что доминирующей реакцией в данной системе является тримеризация ДЦЭ, которая протекает быстрее, чем гомополимеризация эпоксидной смолы или образование оксазолидинонов. Также было отмечено, что модель, предложенная в работах [20, 21], не описывает экспериментальные данные при высоких конверсиях $-\text{OCN}$ -групп.

Ряд исследований показывает значимость присутствия карбаматов, образующихся в результате реакции цианатной группы с молекулам воды [31, 32], поскольку карбаматы также могут реагировать с эпоксидными циклами. Помимо этого в данной системе карбаматы подвергаются разложению до производных фенола, образуя

реакционноспособные примеси. Исследования, посвященные влиянию соотношения компонентов системы на образующиеся структуры, показали, что в присутствии избытка эпоксидной смолы при достижении полной конверсии в смеси не обнаруживаются никаких следов остаточного цианата или циануратных производных. При соотношении ЦЭ–ЭС, равном 1:1 и более, в конечной системе присутствует существенное количество полицианурата.

Обобщение результатов, полученных при исследовании состава совместной полимеризации ЦЭ и ЭС с использованием катализатора и без него, позволило в работе [15] сделать вывод о том, что структура и состав отвержденной ЦЭ–ЭС системы трудно поддаются предсказанию и всецело зависят от исходных концентраций реагентов и от типа используемого катализатора.

В работе [33] исследован процесс отверждения диглицидилового эфира бисфенола А (ДГЭБА) 4,4'-диаминодифенилсульфоном (ДАФС) в присутствии ДЦЭ. Установлено, что ДЦЭ служит ускорителем реакции отверждения, при этом наблюдается увеличение температуры T_c и термической стабильности отвержденной полимерной матрицы. Продукты отверждения полифункциональной нафталинсодержащей ЭС и ДЦЭ показали повышенные значения T_c и более низкий коэффициент термического расширения по сравнению с показателями, присущими коммерческим эпоксидным системам [34]. При этом термическая стабильность, величина T_c и влагопоглощение отвержденной полимерной матрицы увеличивались с увеличением функциональности ЭС. Следует отметить, что наблюдалось повышение термической стабильности систем в присутствии ДЦЭ по сравнению с системами, отвержденными ДАФС. Добавление металлических катализаторов в эпоксицианатную систему ускорило циклотримеризацию ДЦЭ и полиэтерификацию ЭС. Исследователи [34] также обратили внимание на тот факт, что нафталинсодержащая система обладает низкой термической стабильностью по сравнению с эпоксидными смолами бисфенолов из-за стерических затруднений, препятствующих сшивке объемных колец нафталина. Присутствие гидрофобной связи в данной системе приводит к повышению влагопоглощения полимерной матрицы.

Высокое значение влагопоглощения эпоксидных матриц зачастую приводит к падению физико-механических свойств композиционных материалов на их основе и невозможности их эксплуатации при определенных климатических условиях. Известно, что эпоксицианатные смеси обладают большей стойкостью к поглощению влаги по сравнению с эпоксидными композициями, так как ЦЭ при добавлении к ЭС действуют

в качестве отверждающего агента, увеличивая при этом степень конверсии эпоксидных групп и, как следствие, плотность сшивки полимерной сетки [35]. Помимо этого известно, что влагопоглощение чистой триазиновой матрицы гораздо ниже сорбции воды эпоксидными. Исследователями установлено, что поглощение влаги в значительной степени может быть обусловлено сродством полярных функциональных групп в отвержденной матрице. При этом молекулы воды могут связываться как за счет водородных связей, так и в результате гидролиза остаточных сложноэфирных цианатных групп. Было выдвинуто предположение, что вода присутствует в свободном объеме полимерной матрицы в качестве пластификатора, приводя тем самым к понижению механических характеристик особенно при повышенных температурах эксплуатации. При этом степень снижения характеристик напрямую коррелирует с концентрацией поглощенной влаги [36]. В работе [37] исследовалось влияние времени и температурного режима отверждения цианатэпоксидной полимерной матрицы на влагопоглощение и вязкоупругие свойства последней. Установлено, что дополнительное отверждение при высоких температурах приводит к увеличению сорбции влаги, но в то же время к снижению коэффициента диффузии при увеличении плотности сшивки. При этом термостойкие композиции с высокой плотностью сшивки показывают большее падение температуры T_c в результате пластификации влагой по сравнению с системами, обладающими более низкой плотностью сшивки.

Таким образом, несмотря на тот факт, что исследование цианатэпоксидных систем ведется уже не одно десятилетие, данные смеси до настоящего времени актуальны и востребованы в промышленности. Цианатэпоксидные матрицы по сравнению с более ранними разработками, основанными на эпоксидных, показывают улучшенные значения ударной вязкости, низкое газовыделение, пониженное влагопоглощение и хорошую термическую устойчивость, при этом данные смеси являются более экономически эффективными (по сравнению с себестоимостью чистых ЦЭ). Низкие диэлектрические свойства данных смесей являются достаточными для применения композитов на их основе при конструировании обтекателей, микроволновых антенн, а также создания композиционных материалов иного назначения. Более высокая устойчивость системы к действию щелочей по сравнению с бисмалеинимидными, эпоксиаминными и полициануратными матрицами обеспечивает конструкционным материалам на ее основе превосходное сопротивление к гальванической коррозии. Из-за распространенного применения данных смесей в промышленности большинство исследований, посвященных данной теме, имеют патентный характер.

Композиции циановых эфиров с бисмалеинимидами

Композиции на основе бисмалеинимидов (БМИ), называемые ВТ-смолами (bismaleimide triazine resins), нашли широкое применение в производстве благодаря экономичности и высокой температурной устойчивости. При этом для немодифицированных бисмалеинимидов свойственна жесткость и хрупкость полимерной матрицы, что является следствием высокой плотности сшивки. Совместное использование ЦЭ с БМИ позволяет получать композиции, сочетающие в себе основные преимущества обоих компонентов – технологичность, термическую стабильность и высокие значения ударной вязкости.

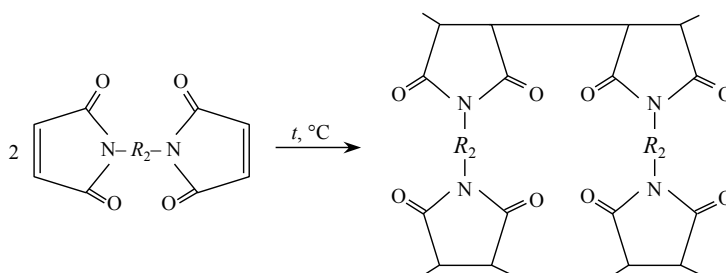


Рисунок 3. Схема гомополимеризации бисмалеинимида

Композиции на основе циановых эфиров и бисмалеинимидов известны уже не одно десятилетие. Исследователи, тем не менее, не сформировали общего мнения о процессах, происходящих при совместной полимеризации этих компонентов. Существует несколько возможных реакций в системе ЦЭ–БМИ. Это реакции гомополимеризации компонентов системы (рис. 1 и 3) с образованием взаимопроникающих сеток либо совместная полимеризация компонентов с образованием смешанных циклов. Более ранние исследования предполагали образование сшитых структур при совместном отверждении данных компонентов. Приведенная на рис. 4 схема описывает одну из возможных реакций, протекающих в системе ДЦЭ–БМИ, – взаимодействие цианатных групп с двойной связью малеинимидного кольца по типу реакции Дильса–Альдера [38], подробно изученную методами ИК и ДСК в работе [39]. Но в более поздних работах наличие совместной реакции в таких смесях не было подтверждено, так как не было получено достаточных доказательств образования структуры пиримидина в системе [40]. Возможность реакции ЦЭ с БМИ, приводящей к образованию пиримидиновых структур, была рассмотрена в работе [41] с помощью модельных соединений и ЯМР. Исследования показали наличие продуктов реакций гомополимеризации БМИ и циклотримеризации

ЦЭ, при этом никаких доказательств в пользу образования совместного продукта не было найдено.

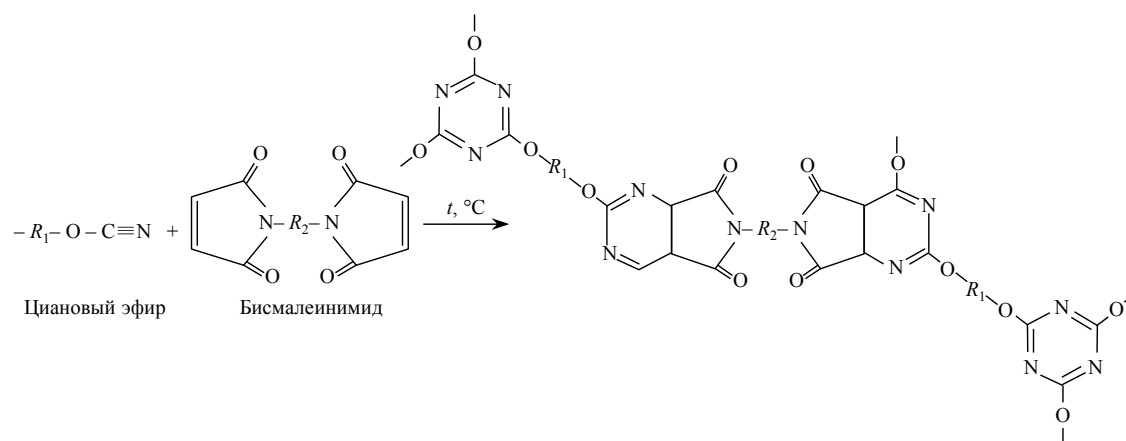


Рисунок 4. Схема предположительной реакции цианового эфира с бисмалеинимидом

Предположение об отсутствии совместной реакции ЦЭ с БМИ привело к выводу, что в данной системе имеет место образование взаимопроникающих сеток. При этом данные системы могут обладать двумя температурами T_c , что говорит о фазовом разделении компонентов. Этого можно избежать добавлением сшивающих агентов, имеющих в своей структуре непердельные связи, к примеру, аллилфениловых цианатов, катализирующих совместную реакцию в процессе отверждения. Последнее приводит к гомогенизации смеси и, как следствие, наличию одной температуры T_c и повышению термической стабильности полимерной матрицы [42, 43]. Работа [44] была посвящена исследованию действия на ЦЭ–БМИ систему такого сшивающего агента, как пропенилфункционализированный циановый эфир. Исследование физико-механических свойств модифицированных таким образом смесей показало увеличение прочности при изгибе и сжатии относительно немодифицированных компонентов системы, но введение сшивающего агента привело к падению модуля упругости. Последнее можно объяснить образованием менее регулярных структур в результате перекрестных сшивок полимерной сетки. При этом добавление функционализованного ЦЭ в смесь приводит к более высоким механическим свойствам при разрушении без потери в значении температуры T_c .

С целью получения полимерной сетки с поперечными сшивками была изучена смесь ДЦЭ и БМИ в присутствии сшивающего агента, содержащего в своей структуре как цианатную группу, так и малеинимидный цикл – *p*-цианатофенилмалеинимид [40]. Таким образом было достигнуто смешение фаз полимеризованного БМИ и триазиновых циклов. Совместное отверждение соединений было исследовано

методами ДСК и ДМА. Анализ термограмм ДСК показал наличие двух отдельных экзотермических пиков реакции компонентов системы как в присутствии, так и в отсутствии катализатора – дибутилдилауриата олова. По данным ДМА, исследователями был сделан вывод, что разложение отвержденных матриц проходит в два этапа, что, по-видимому, соответствует термическому разложению полицианурата и полибисмалеинимида. Увеличение бисмалеинимидного компонента не изменило начальной температуры разложения, но привело к уменьшению скорости термической деградации при более высоких температурах. При этом первоначально разложению подвергается триазиновая сетка, а затем уже сетка полибисмалеинимида. Также было отмечено, что повышение содержания малеинимидной части в смеси привело к снижению механических свойств при растяжении, но повысило прочность при изгибе и трещиностойкость отвержденных полимерных матриц, а также наблюдалось увеличение сорбции влаги. Использование сшивающего агента привело к увеличению температуры T_c относительно значения T_c для несшитой смеси с тем же соотношением компонентов. Тем не менее однозначного подтверждения протекания совместной реакции компонентов при введении сшивающего агента в работе приведено не было.

Циановые эфиры, как известно, обладают хорошими диэлектрическими и механическими свойствами, что является необходимым требованием к полимерной матрице структурных композитов для аэрокосмической промышленности. Однако по теплофизическим характеристикам отвержденные циановые эфиры уступают бисмалеинидам. Как уже упоминалось, отвержденные бисмалеинимиды известны благодаря высокой термической стабильности матрицы, но к их недостаткам можно отнести хрупкость и низкую трещиностойкость. Циановые эфиры характеризуются высокой технологичностью и превосходной ударной вязкостью, хотя их термическая стабильность значительно уступает бисмалеинидам. Использование цианат-бисмалеинимидных композиций позволяет получать полимерные матрицы, обладающие технологическими преимуществами обоих компонентов смеси. К приоритетным свойствам ВТ-смол относятся химическая стойкость, стабильность размеров, низкие диэлектрическая проницаемость и влагопоглощение, которые определяют их использование в конструкционных материалах для авиастроения, при производстве армированных пластиков, печатных плат и полупроводниковых герметиков.

В данной работе рассмотрены особенности взаимодействия циановых эфиров с наиболее распространенными их модификаторами – эпоксидными смолами и

бисмалеинимидами. Отмечено, что структура и состав отвержденной цианатэпоксидной системы трудно поддаются предсказанию и всецело зависят от исходных концентраций реагентов и от типа используемого катализатора. При этом было установлено, что циановые эфиры служат ускорителями реакции отверждения, что приводит к увеличению температуры T_c и термической стабильности отвержденной полимерной сетки вследствие повышения степени конверсии эпоксидных групп и, как следствие, плотности сшивки полимерной матрицы. Последний факт приводит также к повышению влагостойкости цианатэпоксидных матриц (по сравнению с полимерными матрицами немодифицированных эпоксидов).

В обзоре рассмотрены исследования, подтверждающие протекание отверждения ВТ-смола с образованием взаимопроникающих сеток без совместной реакции цианового эфира и бисмалеинимида. При этом в ряде исследований показано, что аллилфункциональные циановые эфиры могут выступать в качестве сшивающего агента и тем самым способствовать взаимодействию компонентов системы. Это приводит к частичной фазовой гомогенизации сшитой матрицы и способствует увеличению температуры T_c . В общем случае добавление бисмалеинимида к циановому эфиру приводит к увеличению термостойкости отвержденных композиций, но в то же время наблюдается повышение сорбции влаги полимерными матрицами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В., Коган Д.И. Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструкционных волокнистых ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 38–42.
2. Fan J., Hu X., Yue C. Dielectric properties of self-catalytic interpenetrating polymer network based on modified bismaleimide and cyanate ester resins //J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 2003. V. 41. P. 1123–1134.
3. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
4. Herr D., Nikolic N., Schultz R. Chemistries for High Reliability in Electronics Assemblies //High Perform. Polym. 2001. V. 13. P. 79–100.
5. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Ким М.А., Бабин А.Н. Расплавные связующие для перспективных методов изготовления ПКМ нового поколения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 260–265.
6. Новоттник М. Высокотемпературные электронные модули на основе органических плат //Технологии в электронной промышленности. 2009. №8. С. 51–55.
7. Лукина Н.Ф., Дементьева Л.А., Петрова А.П., Сереженков А.А. Конструкционные и термостойкие клеи //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 328–335.
8. Hamerton I. Chemistry and technology of cyanate ester resins. London: Chapman & Hall. 1994. 357 p.
9. Fainleib A., Bardash L., Boiteux G. Catalytic effect of carbon nanotubes on polymerization of cyanate ester resins //Express Polym. Lett. 2009. V. 3. №8. P. 477–482.
10. Ramirez M.L., Walters R., Savitski E.P., Lyon R.E. Thermal decomposition of cyanate ester //Polymer Degradation and Stability. 2002. V. 78. P. 73–82.
11. La Delfa G., Voigt W., Abgottspon M. High temperature and flame retardant cyanate ester resins for aerospace applications. 2010. www.lonza.com.
12. Коршак В.В. Основные особенности полициклотримеризации //ВМС. Сер. А. 1974. Т. XVI. №5. С. 926–941.
13. Gupta A., Macosko C.W. Characterization and modeling of rigid branched polycyanates //Macromolecules. 1993. V. 26. P. 2455–2463.

14. Панкратов В.А., Виноградова С.В. Политриазины //Успехи химии. 1972. Т. XLI. №1. С. 117–149.
15. Reghunadhan Nair C.P., Mathew D., Ninan K.N. Cyanate Ester Resins, Recent Developments //Adv. Polym. Sci. 2001. V. 155. P. 1–99.
16. Chen Y.-T., Macosko C.W., Kinetics and rheology characterization during curing of dicyanates //J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 62. P. 567–576.
17. Hardenable cyanate compositions: pat. 8,030,431 B2 US; опубл. 04.10.2011.
18. Homogeneous bismaleimide-triazine-epoxy compositions useful for manufacture of electrical laminates: pat. WO 2010/075006 A1. US; опубл. 01.07.2010.
19. Dinakaran K., Alagar M., Suresh Kumar R. Preparation and characterization of bismaleimide/1,3-dicyanatobenzene modified epoxy intercrosslinked matrices //Eur. Polym. J. 2003. V. 39. P. 2225–2233.
20. Bauer M., Bauer J., Ruhman R., Kuhn G. Reaktionen polyfunktioneller Cyansäureester mit polyfunktionellen Glycidethern. 2. Reaktionsmodell //Acta Polym. 1989. V. 40. P. 397–401.
21. Bauer J., Bauer M. //J. Macromol. Sci. Chem. A. 1990. V. 27. P. 97.
22. Shimp D.A., Wentworth J.E. //37-th Int. SAMPE Symp. March 9–12. 1992. P. 293.
23. Harismendy I., Del Rio M., Valea A., Gavalda J., Mondragon I. Effects of the cure cycle and thermoplastic content on the final properties of dicyanate ester/polysulfone Semi-IPNS //J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 83. P. 1799–1809.
24. Ganesan A., Muthusamy S. Mechanical properties of high temperature cyanate ester/BMI blend composites //Polymer Composites. 2009. V. 30. №6. P. 782–790.
25. He Sh., Liang G., Yan H., Wang J., Yang L. Thermal and mechanical evaluation of cyanate ester resin modified with bismaleimide and diallyl phthalate //Polymers for Advanced Technologies. 2010. V. 21. №9. P. 640–645.
26. Harismendy I., Del Rio M., Marieta C., Gavalda J., Mondragon I. Dicyanate ester–polyetherimide semi-interpenetrating polymer networks. II. Effects of morphology on the fracture toughness and mechanical properties //J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 80. P. 2759–2767.
27. Kim Y.-S., Kim S.-C. Properties of Polyetherimide/Dicyanate Semi-interpenetrating Polymer Network Having the Morphology Spectrum //Macromolecules. 1999. V. 32. P. 2334–2341.
28. Chang J.-Y., Hong J.-L. Polycyanurates modified with hydroxyl-terminated or cyanated poly(ether sulfone) //Polymer. 2001. V. 42. P. 1525–1532.

29. Remiro P.M., De La Caba K., Mondragon I., Riccardi C.C. Influence of Phenoxy Addition on the Curing Kinetics for Uncatalyzed and Catalyzed Cyanate Ester Resin //J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 118. P. 2869–2880.
30. Rakesh S., Sarojadevi M. Synthesis and characterization of cyanate ester and its blends with bisphenol dicyanate ester //Chemistry & Chemical Technology. 2008. V. 2. №4. P. 239–247.
31. Grenier-Loustalot M.F., Lartigau C., Grenier P. A study of the mechanisms and kinetics of the molten state reaction of non-catalyzed cyanate and epoxy-cyanate systems //Eur Polym J. 1995. V. 31. P. 1139–1153.
32. Grenier-Loustalot M.F., Lartigau C. Influence of the stoichiometry of epoxy-cyanate systems (non-catalyzed and catalyzed) on molten state reactivity //J. Polym. Sci. Polym. Chem. 1997. V. 35. P. 3101–3115.
33. Kim B.S. Effect of cyanate ester on the cure behavior and thermal stability of epoxy resin //J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 65. P. 85–90.
34. Wang C.S., Lee M.C. Synthesis, characterization, and properties of multifunctional naphthalene-containing epoxy resins cured with cyanate ester //J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 73. P. 1611–1622.
35. Karad S.K., Jones F.R., Attwood D. Moisture absorption by cyanate ester modified epoxy resin matrices. Part I. Effect of spiking parameters //Polymer. 2002. V. 43. P. 5209–5218.
36. Wright W.W. The effect of diffusion of water into epoxy resins and their carbon-fibre reinforced composites //Composites 1981. V. 12. P. 201–205.
37. Karad S.K., Attwood D., Jones F.R. Moisture Absorption by Cyanate Ester Modified Epoxy Resin Matrices. Part IV. Effect of Curing Schedules //Polymer Composites. 2003. V. 24. №4. P. 567–576.
38. Киселев В.Д., Коновалов А.И. Факторы, определяющие реакционную способность реагентов в обычной и катализируемой реакциях Дильса–Альдера //Успехи химии. 1989. Т. LVIII. №3. С. 383–416.
39. Hong J.Z., Wang C.K., Zin R.H. Cure kinetics of different molar ratios of 4,4'-bismaleimidodiphenylmethane and bisphenol A dicyanate //J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 53. P. 105–112.
40. Nair C.P.R., Francis T., Vijayan T.M., Krishnan K. Sequential interpenetrating polymer networks from bisphenol A based cyanate ester and bismaleimide: Properties of the neat resin and composites //J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 74. P. 2737–2746.

41. Barton J.M., Hamerton I., Jones J.R. The synthesis, characterisation and thermal behaviour of functionalised aryl cyanate ester monomers //Polym. Int. 1992. V. 29. P. 145–156.
42. Owusu O.A., Martin G.C., Grotto J.T. Catalysis and kinetics of cyclotrimerization of cyanate ester resin systems //Polym. Eng. Sci. 1992. V. 32. P. 535–541.
43. Owusu O.A., Martin G.C., Grotto J.T. Analysis of the curing behavior of cyanate ester resin systems //Polym. Eng. Sci. 1991. V. 31. P. 1604–1609.
44. Barton J.M., Hamerton I., Jones J.R., Stedman J.C. Mechanical properties of tough, high temperature carbon fibre composites from novel functionalized aryl cyanate ester polymers //Polymer. 1996. V. 37. P. 4519–4528.