

Сверхтермостойкие полимерные нанокompозиты на основе гетероциклических сеток: структура и свойства

© В.А. Берштейн¹, А.М. Файнлейб², П.Н. Якушев¹, Д.А. Кириленко¹, О.Г. Мельничук^{2,3}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Институт химии высокомолекулярных соединений НАНУ,
Киев, Украина

³ Национальный университет „Киево-Могилянская академия“,
Киев, Украина

E-mail: vbersht.polmater@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 19 марта 2019 г.

В окончательной редакции 19 марта 2019 г.

Принята к публикации 19 марта 2019 г.

Исследованы нанокompозиты на основе гетероциклической полимерной сетки, полученной из бисфталонитрила, и различного содержания (от 0.03 до 5 wt.%) модифицированных силикатных нанослоев монтмориллонита (ММТ). Наноструктура, термические, релаксационные и упругие свойства композитов охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDXS), динамического механического анализа (DMA) и термогравиметрического анализа (TGA). DMA- и TGA-измерения выполнялись в средах воздуха и азота в диапазоне температур от 20° до 600–900°С. В зависимости от содержания ММТ, наблюдалась различная степень его эксфолиации в матрице с образованием единичных нанослоев, тонких и „толстых“ пачек нанослоев ММТ. Показаны сильные эффекты торможения динамики матрицы наночастицами („constraining dynamics“) и резко выраженной динамической гетерогенности в переходе стеклования. Обнаружены возможности полного подавления последнего и сохранения неизменными упругих характеристик композитов при температурах от 20 до 600°С. Исследованные нанокompозиты проявляют уникально высокие для полимеров термические свойства. Достигаются температура стеклования 570°С и удовлетворительная термостабильность, с сохранением целостности материала до ~ 500°С в среде воздуха и до ~ 900°С в среде азота.

Ключевые слова: полимерные нанокompозиты, термостабильные материалы, гетероциклические сетки, монтмориллонит, наноструктура.

DOI: 10.21883/FTT.2019.08.47986.428

1. Введение

С развитием техники возрастают интерес и требования к легким высокотермостойким полимерным материалам, способным эксплуатироваться (иногда кратковременно) в экстремальных условиях (при температурах до 300–400°С и выше), в частности в авиации, в космосе, в ракетной технике, в микроэлектронике, в „горячих зонах“ различных конструкций. Основное направление в этом отношении — это создание нанокompозитов на основе комбинации термостойких матриц и неорганических наночастиц.

Наибольшей термостабильностью среди полимеров обладают гетероциклические полимеры (полиимиды, полибензимидазолы, полибензоксазины и др.), используемые на практике в основном до 200–250°С. Особый интерес в качестве матриц композитов представляют густосшитые гетероциклические сетки, получаемые полимеризацией нитрил ($-C\equiv N$)-содержащих соединений, в частности, на основе дициановых эфиров, способные к работе при температурах до ~ 300°С [1,2]. Однако, в последние годы ведущее положение в этой области занял класс густосшитых гетероциклических полимеров,

синтезируемых из бисфталонитрилов и открывающих перспективу использования нанокompозитов при температурах 300–400°С и выше [3].

Первые работы по синтезу фталонитрильных сетчатых полимеров были опубликованы Келлером с сотрудниками [4–6]. Недавние публикации по фталонитрильным нанокompозитам (с наночастицами графена [7], нитрида кремния [8], керамики [9], ZnO [10], кремнекислородных частиц POSS [11]), показали существенные эффекты усиления термических и механических свойств матрицы наночастицами и превосходство этих нанокompозитов над всеми другими термостабильными полимерными материалами. Однако, фундаментальные физические исследования этих композитов почти полностью отсутствуют.

Среди наночастиц, используемых для получения полимерных нанокompозитов, особое место занимают силикатные 2-D нанослои толщиной около 1 nm, получаемые расщеплением („эксфолиацией“) блоков минерала монтмориллонита (ММТ) в матрице. Этому способствуют большое соотношение геометрических размеров (high aspect ratio) 2-D нанослоев, их хорошие свойства, а также доступность в природе и низкая стоимость ММТ.

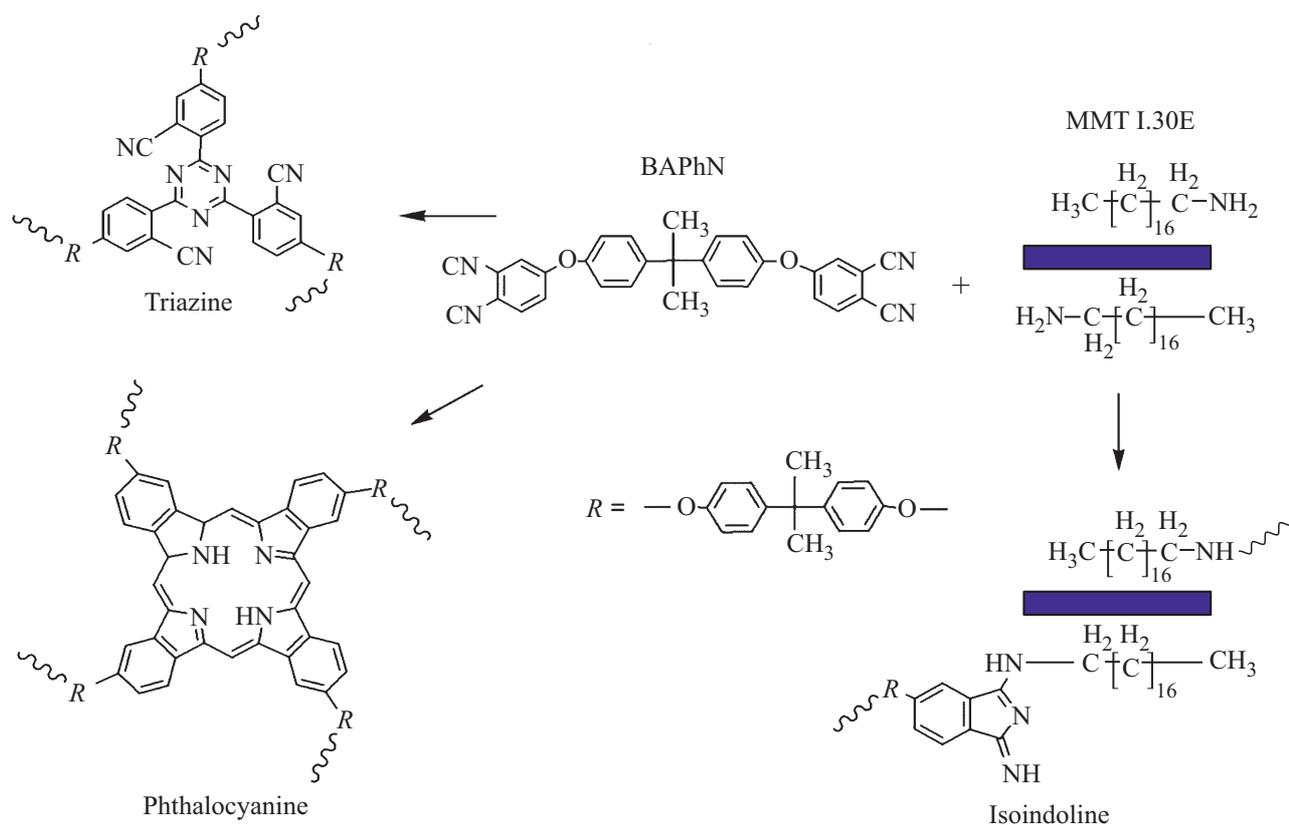


Рис. 1. Химические формулы исходного мономера BAPhN и гетероциклов — узлов образующейся полимерной сетки матрицы, а также схема гибридизации (прививки) матрицы с функционализированной наночастицей MMT.

Недавно [12] нами было выполнено комплексное физическое исследование структуры и свойств для серии фталонитрильных нанокompозитов с 0.5% кремнийсодержащих наночастиц различной природы (MMT, POSS) и поверхностной модификации. В настоящей работе исследовали наноструктуру, термические, релаксационные и упругие свойства фталонитрильных нанокompозитов с различным содержанием органо-модифицированных нанослоев MMT („амино-MMT“) — от 0.03 до 5 wt.%.

2. Объекты и методы исследования

Исследуемые нанокompозиты были синтезированы из мономера 2,2-бис[4-(3,4-дицианофенокси)фенил]пропана (бисфталонитрил бисфенола А, BAPhN), производства Завода химических реактивов в г.Шостка (Украина), и наночастиц органо-модифицированного монтмориллонита (MMT). Последний содержал 70–75 wt.% чистого MMT и 25–30 wt.% октадециламина и был получен от Nanosog Inc. (США) под маркой Nanomer® I.30E. Смеси BAPhN с MMT отверждали ступенчатым нагреванием в течение 8 h при 260°, 8 h при 280° и 10 h при 300°C. Подобным же образом синтезировали индивидуальный полимер (BAPhN матрица). Композиты, отвержденные при $T \leq 300^\circ\text{C}$, имели степень полимеризации (СП) групп $-\text{C}\equiv\text{N}$ матрицы равную

83–89%; неполнота полимеризации была обусловлена подавленной подвижностью и стерическими затруднениями для завершения этой реакции в полимерной сетке [12]. Ввиду этого проводили также доотверждение образцов нагреванием до 430°C со скоростью 3 grad/min непосредственно в установке DMA (см. ниже). Предельно достижимая при этом СП равнялась 95% [12]. Образцами служили пленки толщиной около 0.5 mm. Как показано спектроскопическими экспериментами в средней и дальней ИК области [12], полимеризованная матрица представляет собой густосшитую аморфную полимерную сетку сложного строения, включающую три вида гетероциклов — триазиновый, изоиндолиновый и фталоцианиновый. При этом основной вклад в молекулярное строение матрицы вносят макроциклы фталоцианина. „Встраивание“ функционализированных наночастиц MMT в матрицу обеспечивается высокой реакционной способностью групп $-\text{C}\equiv\text{N}$ мономера относительно аминных групп наночастиц. На рис. 1 показаны химические формулы мономера BAPhN и образующихся при полимеризации гетероциклов (узлов сетки), а также приведен пример гибридизации (прививки) матрицы с функционализированной наночастицей MMT.

Наноструктуру композитов исследовали методами трансмиссионной электронной микроскопии (ТЕМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

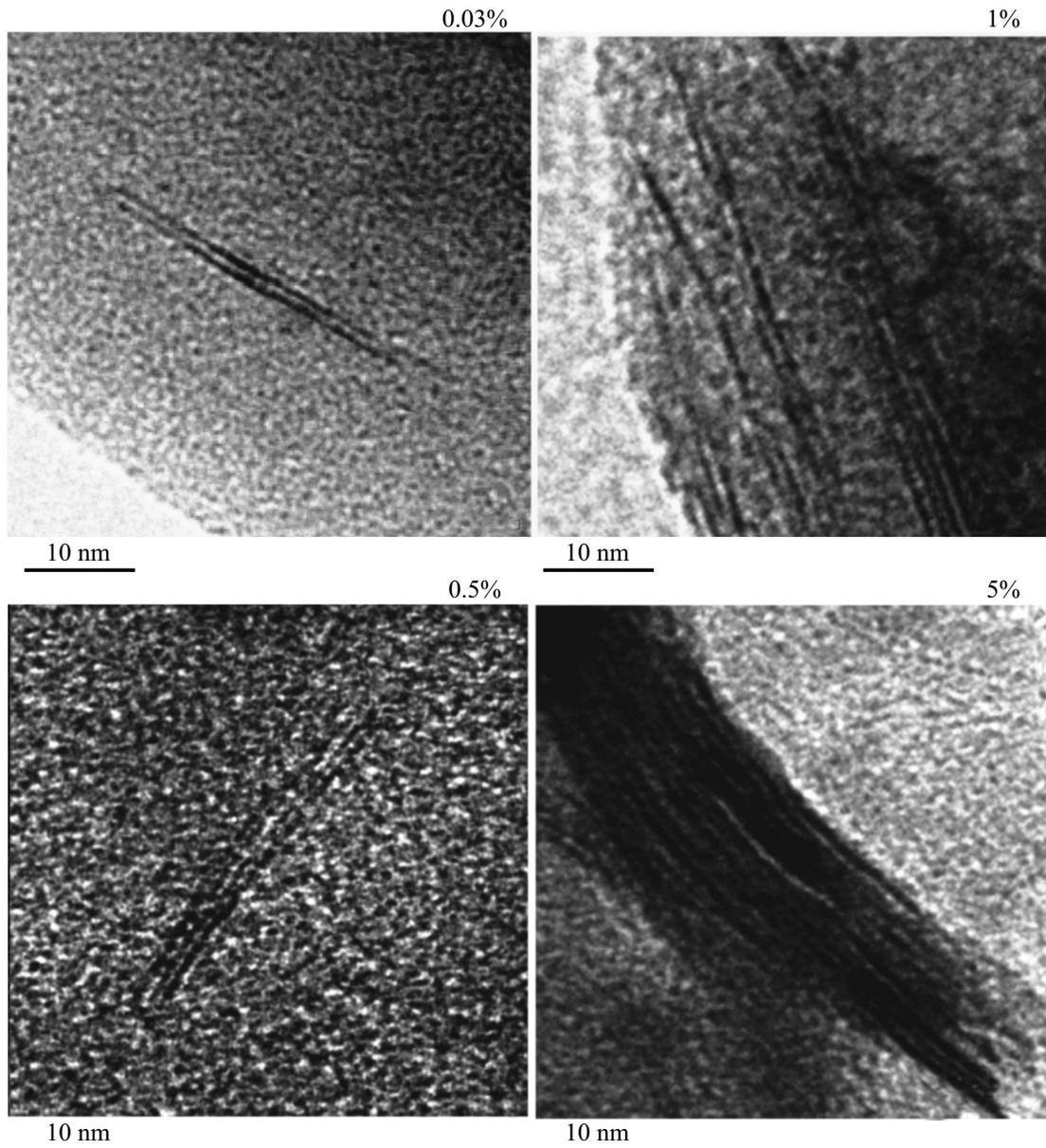


Рис. 2. ТЕМ микрофото VAPhN/MMT нанокомпозитов с 0.03, 0.5, 1 и 5 wt.% ММТ.

(EDXS). Для этого использовались микроскоп Jeol JEM-2100F (ускоряющее напряжение 200 kV, разрешение 0.19 nm) и энергодисперсионный X-ray спектрометр INCA (Oxford Instruments). EDX спектры получали при фокусировании электронного пучка на площадки диаметром 2 nm. С помощью ТЕМ оценивалась степень расщепления („экслоиации“) блоков нанослоев ММТ в композитах. Методом EDXS определяли элементный состав в нанобъемах образцов, в частности прямо подтверждали присутствие единичных нанослоев ММТ (элементов Si, Al и Mg). Ввиду хрупкости исследуемых материалов, использовалась специальная методика приготовления образцов для ТЕМ, описанная в [12,13].

Релаксационные, упругие и термические свойства нанокомпозитов оценивались методами динамического ме-

ханического анализа (DMA) и термогравиметрического анализа (TGA). DMA эксперименты выполнялись на спектрометре DMS 6100 (Seiko Instruments, Japan) при растяжении (частота 1 Hz) в температурном диапазоне от 20° до 570°С, при скорости нагревания 3 grad/min, на образцах с размером рабочей части 20 × 5 × 0.5 mm³. Определяли температурные зависимости динамического модуля E' , модуля механических потерь E'' и $\tan \delta = E''/E'$. Температура стеклования T_g оценивалась по максимумам пиков $\tan \delta$. TGA выполнялся на приборе TGA Q50 (TA Instruments, USA) в температурном диапазоне от 20° до 900°С, при скорости нагревания 20 grad/min. Масса образцов равнялась 10–20 mg. DMA и TGA опыты выполнялись в среде воздуха и в инертной среде (в потоке азота).

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Наноструктура композитов

На рис. 2 представлены характерные TEM фото нанокомпозитов, содержащих 0.03, 0.5, 1 и 5 wt.% MMT. Видно, что эти нанокомпозиты проявляют сильно различающиеся характеристики расслоения (эксфолиации) MMT в аморфной фталонитрильной матрице. Наибольшая степень эксфолиации, вплоть до единичных нанослоев MMT толщиной ~ 1 nm или двухслойных образований наблюдается при 0.03% MMT. В композитах с 0.5% MMT эксфолиация приводит к возникновению преимущественно трех-четырёх-слойных пачек MMT. Наиболее интересная картина эксфолиации MMT в матрице наблюдается для нанокомпозита с 1% MMT. В этом случае можно видеть на 100 nm фото одновременно совершенно разные степени эксфолиации MMT: единичные нанослои, двухслойные образования и пятидесяти-слойные пачки MMT. Степень эксфолиации резко

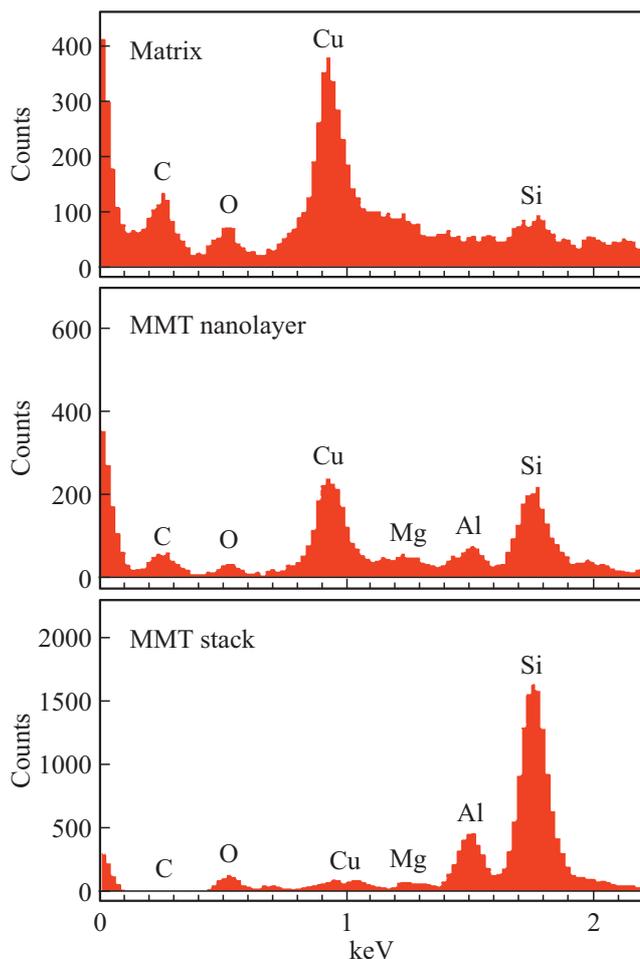


Рис. 3. Характерные EDX спектры VAPhN/MMT нанокомпозитов, полученные с площадок диаметром 2 nm при фокусировании электронного пучка на матрице, единичном нанослое MMT и на пачке нанослоев MMT. Сигнал от Cu не относится к образцу (см. текст).

понижалась с ростом содержания MMT до 2 и особенно до 5% в нанокомпозитах. В первом случае тонкие MMT пачки преобладали в нанокомпозите, а во втором — наблюдалось образование пачек MMT толщиной около 5 и 20–30 nm (рис. 2).

На рис. 3 приводятся типичные EDX спектры, полученные при фокусировании электронного пучка на площадку диаметром около 2 nm разных участков нанокомпозита — матрицы, единичного нанослоя MMT и пачки нанослоев MMT. Эти спектры, включающие сигналы от основных элементов MMT (Si, Al, Mg), полностью согласуются с данными TEM, например, подтверждают, что темные линии на TEM фото отвечают, действительно, нанослою MMT толщиной около 1 nm. При анализе спектров рис. 3 следует отметить три момента. Во-первых, ширина электронного пучка несколько превышает толщину единичного нанослоя MMT и поэтому его EDX спектр неизбежно содержит также сигнал от элементов полимерной матрицы (C, O). Наиболее четкое изображение нанослоя в TEM и соответственно наиболее сильный сигнал основных элементов MMT в EDX спектре наблюдаются при ориентации нанослоя параллельно электронному пучку. Естественно, пачки нанослоев MMT обеспечивают более сильные сигналы элементов MMT в EDX спектрах. Во-вторых, можно видеть небольшой сигнал элементов MMT в EDX спектре матрицы. Это объясняется тем, что электронный пучок может пересекать под тупым углом нанослой MMT, неразличимые методом TEM. И, в-третьих, наблюдаемый всегда пик меди в EDX спектрах не имеет отношения к исследуемым нанокомпозитам: этот сигнал возникает от медной сетки — держателя образца.

3.2. Динамический механический анализ нанокомпозитов

Результаты, полученные методом DMA, представлены на рис. 4 и 5 и в таблице. Рис. 4 представляет характерные $\tan \delta(T)$ и $E'(T)$ зависимости, полученные для доотвержденных пленок чистой VAPhN матрицы и трех нанокомпозитов с 0.03, 1 и 5% MMT. В таблице приводятся значения температур стеклования T_g , полученные для доотвержденных образцов всех исследованных композитов как температуры максимумов пиков на кривых $\tan \delta(T)$.

Для отвержденных образцов, т.е. при первом сканировании до 430°C, DMA дает значения $T_g \approx 380$ –390°C как для чистой матрицы, так и для нанокомпозитов; примером такого релаксационного спектра является кривая 1 на рис. 5. Следовательно, в этом случае влияние нанослоев MMT на динамику матрицы оказывается пренебрежимо малым. Для доотвержденных образцов, т.е. после повышения степени полимеризации матрицы от 89 до 95% [12], релаксационные спектры образцов с густосшитой гетероциклической матрицей кардинально изменялись. В целом эти нанокомпозиты характеризуются резким повышением T_g (в пределе почти на 200°).

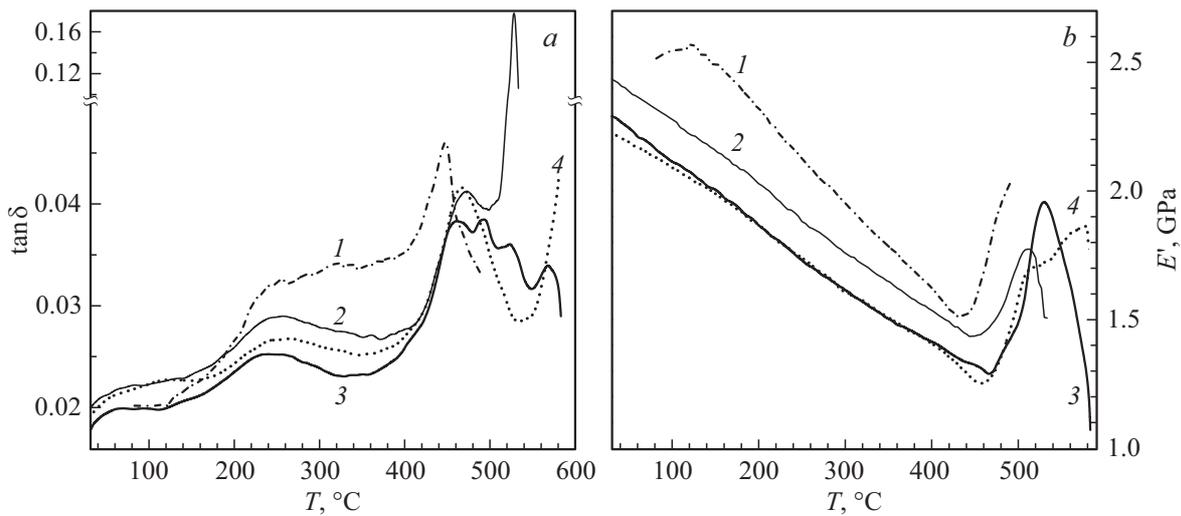


Рис. 4. Данные DMA (1 Hz): зависимости $\tan \delta(T)$ (a) и $E'(T)$ (b), полученные для доотвержденных образцов чистой матрицы VAPhN (1) и для VAPhN/MMT нанокомпозитов с 0.03 (2), 1 (3) и 5 wt.% ММТ (4).

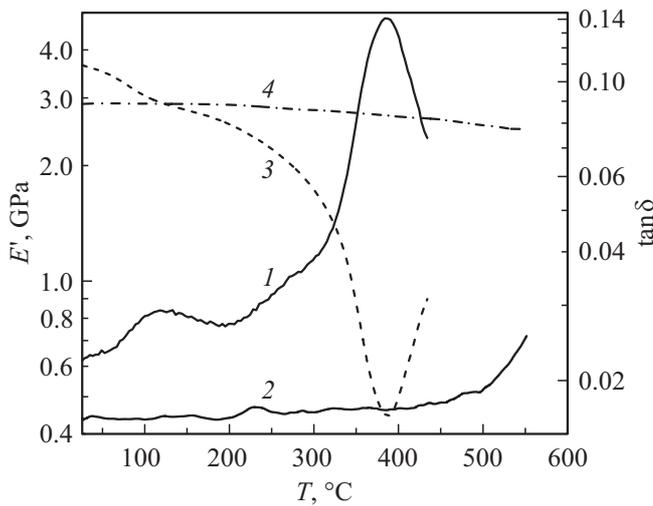


Рис. 5. Данные DMA (1 Hz): зависимости $\tan \delta(T)$ (1, 2) и $E'(T)$ (3, 4), полученные для отвержденного образца нанокомпозита VAPhN/MMT (0.5%) при первом сканировании в среде воздуха (1, 3) и при повторном сканировании в среде азота после нагревания в этой инертной среде до 570°C (2, 4).

Это указывает на сильный эффект подавления наночастицами динамики полимерной матрицы. Кроме того, наблюдается весьма низкий уровень механической потери, в основном не более 0.02–0.05 во всем исследованном диапазоне температур — от 20° до ~ 600°C. В целом основная релаксационная область перехода стеклования простирается от ~ 400° до 570°C. Кроме того, в спектрах отчетливо регистрируются широкие перекрывающиеся области релаксаций при температурах 50–100° и 200–250°C.

Рис. 4 показывает единственный пик стеклования с максимумом $T_g = 446^\circ\text{C}$ для индивидуальной матрицы. Абсолютно иные релаксационные спектры наблюдаются

для нанокомпозитов с разным содержанием ММТ. Их общая черта — значительный рост T_g , вплоть до 570°C, вследствие частичного подавления молекулярной динамики матрицы наночастицами („constrained dynamics effect“, см. например обзорные статьи [14,15]) и несходные, усложненные спектральные контуры, имеющие в области перехода стеклования в основном дублетную структуру или три-четыре перекрывающихся пика (таблица и рис. 4). Последнее указывает на возникновение в переходах стеклования нанокомпозитов различной и резко выраженной динамической гетерогенности, которая объясняется присутствием в матрице композита нанообъемов с относительно слабым влиянием нанослоев ММТ ($T_g \approx 460^\circ\text{C}$) и более сильным и различным их воздействием ($T_g \approx 470, 500, 520, 530\text{--}540$ и 570°C , см. таблицу и рис. 4). Видно, что „встраивание“ в матрицу всего 0.03% ММТ (единичных нанослоев) приводит к небольшому подавлению динамики (росту T_g от 446 до 460°C) в основной части матрицы и возникновению дополнительного узкого пика при 529°C, характеризующего, по-видимому, T_g нанообъемов матрицы на межфазных границах, т.е. примыкающих к индивидуальным нанослоям ММТ. Релаксационная картина усложняется в

Температура стеклования доотвержденных VAPhN/MMT нанокомпозитов (DMA, 1 Hz)

ММТ (wt.%)	$T_g, ^\circ\text{C}$
0	446
0.03	460, 529
0.1	460, 500, 540
0.5	455, 540
1	460, 493, 520, 570
2	460, 539
5	470

случае нанокомпозита с 0.1% ММТ (три пика в переходе стеклования). При введении 0.5% ММТ наблюдалась дублетная структура пика стеклования с максимумами при 455 и 540°C, а у нанокомпозита с 1% ММТ переход стеклования проявлялся в виде четырех перекрывающихся релаксационных пиков с максимумами при 460, 493, 520 и 570°C. Интересно, что в последнем случае динамическая гетерогенность хорошо коррелирует с наноструктурой этого композита: как было показано выше (рис. 2), в пределах 100 nm ТЕМ фото наблюдалось несколько степеней эксфолиации блоков ММТ (единичные нанослои, двух-, пяти- и десятислойные пачки). Однако, при 2 и особенно 5% ММТ в композите релаксационная картина в переходе стеклования „упрощается“: в первом случае регистрируется дублет при 460 и 539°C, а при 5% ММТ — только пик при 470°C. Последний результат может быть интерпретирован со структурной точки зрения. В этом случае в композитах присутствуют преимущественно нанобъемы, обогащенные „толстыми“ пачками ММТ, и нанобъемы, относительно свободные от наночастиц (рис. 2). В такой структуре роль межфазных слоев, их влияние на рост T_g могут, действительно, оказаться на много меньшими, чем в композитах с малым содержанием ММТ. Уместно отметить, что в недавних работах [16–18] мы обнаружили эффекты особенно большого положительного влияния сверхмалых концентраций кремнийсодержащих наночастиц (в том числе ММТ [16]) на динамику матрицы, полученной из дициановых эфиров бисфенолов, родственной матрице, исследованной в данной работе.

Для доотвержденных образцов нанокомпозитов динамический модуль $E' \approx (2.2–2.5)$ GPa при 30°C, медленно понижается с ростом температуры и несколько повышается при $T > (430–450)$ °C (максимальная температура при первом сканировании). Затем, однако, величина модуля E' вновь уменьшается при температурах $T > 500$ °C вследствие термоокислительной деструкции материалов. Отметим, что модуль композита VAPhN/MMT (0.5%) при 500°C оказался не ниже, чем при 30°C.

Интерес представляет сравнительный анализ высокотемпературного поведения исследуемых композитов в среде воздуха и в инертной, бескислородной атмосфере (в потоке N_2). Это важно, например, при их возможном использовании в аэрокосмической области (работоспособность при высоких температурах, хотя бы и кратковременная). Рис. 5 представляет данные DMA, полученные при нагревании отвержденного нанокомпозита VAPhN/MMT(0.5%) на воздухе до 430°C и для этого же образца, прогретого предварительно в среде азота от 20 до 570°C, а затем испытанного также в азоте. Необычный для полимеров, удивительный результат наблюдался в последнем случае: это полное подавление релаксационного спектра, исчезновение перехода стеклования и, особенно, постоянство модуля $E' \approx 3$ GPa в температурном диапазоне от 20 до 600°C.

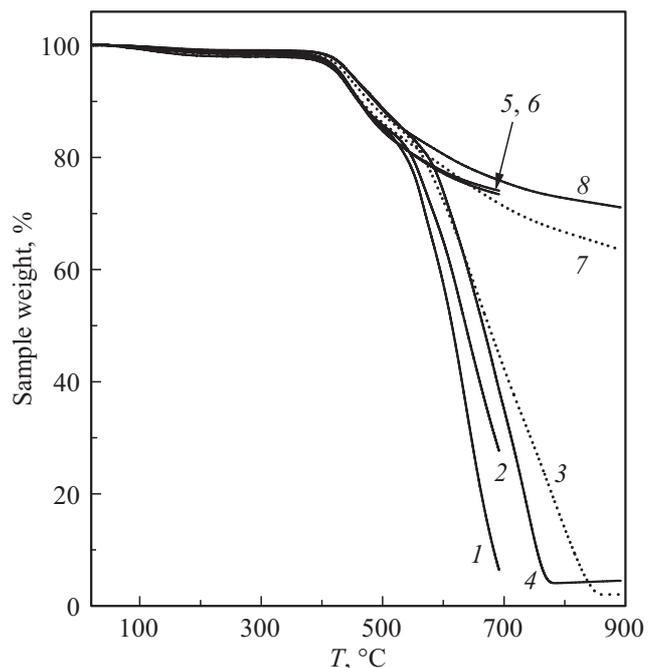


Рис. 6. Данные TGA, полученные в средах воздуха (1–4) и азота (5–8) для доотвержденных образцов чистой VAPhN матрицы (1, 5) и VAPhN/MMT нанокомпозитов с 0.5 (2, 6), 2 (3, 7) и 5 wt.% ММТ (4, 8).

4. Термогравиметрический анализ нанокомпозитов

Для чистой VAPhN матрицы и трех нанокомпозитов с 0.5, 2 и 5% ММТ методом TGA исследовались термостабильность и термоокислительная деструкция в диапазоне температур от 20 до 700–900°C. Опыты выполнялись соответственно в инертной среде в потоке азота и в окислительной воздушной атмосфере. Полученные результаты, представленные на рис. 6, указывают на исключительно высокую термостабильность исследуемых полимерных материалов. Видно, что все четыре материала сохраняют стабильность до ~350°C; потеря массы до 2% отвечает десорбции влаги. Небольшая деградация начинается с 430°C, с потерей 5% массы, причем на этой стадии процесс практически не зависит от характера среды до температуры ~550°C. При этой температуре удаляется до 20% массы, хотя полностью сохраняется целостность материалов. На кривых TGA эта температура отвечает „точке бифуркации“ — началу резкого расхождения кривых для сред воздуха и азота. В первом случае идет интенсивный процесс термоокислительной дегградации, а в инертной среде дальнейшие деструктивные процессы слабо выражены. В итоге для чистой матрицы при ~700°C остаточная масса равнялась 7% при нагревании в среде воздуха и 73% в среде азота (рис. 6).

На рис. 6 представлены также данные TGA, полученные для нанокомпозитов с 0.5, 2 и 5% ММТ (в случае двух последних композитов измерения проводились до

900°C). При измерениях в инертной среде не отмечалось значительного различия термической стабильности чистой матрицы и нанокompозитов, хотя все же наибольшей стабильностью обладал нанокompозит с 5% ММТ. В этом случае после нагревания до 900°C остаточная масса равнялась 71% и при этом пленки композита также сохраняли целостность. В то же время введение нанослоев ММТ приводило к заметному повышению стабильности материала в среде воздуха. Так, при нагревании до ~ 700°C остаточная масса возрастала от 7% в случае чистой матрицы до 45% для композита с 2% ММТ. Заметим, что опыты выполнялись на пленочных образцах толщиной 0.5 mm. Естественно предположить, что в случае толстых нанокompозитных деталей влияние окислительной (воздушной) среды может быть менее значительным, чем в наших опытах.

Эффект усиления термической стабильности ММТ-содержащих полимерных нанокompозитов в воздушной среде, наблюдавшийся и ранее (см. обзор [19]), имеет, очевидно, сложную природу. Влияние ММТ обусловлено изменениями кинетики окислительной деструкции вследствие проявления барьерного эффекта, частичного подавления динамики матрицы, ограничения диффузии кислорода и др.

Сверхвысокая термостабильность исследуемых нанокompозитов в инертной среде азота определяется ведущей ролью исключительно термостойких фталоцианиновых гетероциклов. Действительно, с одной стороны, TGA ММТ-содержащих нанокompозитов с матрицей на основе дициановых эфиров бисфенолов (содержит только триазиновые гетероциклы и бензолные кольца) указывает на весьма интенсивную деградацию их в среде азота уже при 430–500°C [16]. С другой стороны, ИК спектроскопический анализ VAPhN/ММТ(5%) нанокompозита до и после нагревания в среде азота до 900°C показал: в результате высокотемпературного пиролиза происходит резкое уменьшение содержания (разрушение) триазиновых и изоиндолиновых гетероциклов и образование из продуктов пиролиза дополнительных наиболее термостойких фталоцианиновых макроциклов

5. Заключение

1. Синтезирована серия гибридных полимерных нанокompозитов на основе густосшитых гетероциклических сеток, полученных полимеризацией бисфталонитрила бисфенола А, с введением различных количеств (0.03–5.0 wt.%) реакционноспособных amino-ММТ нанослоев.

2. Выполнен комплексный анализ методами TEM, EDXS, DMA и TGA их наноструктуры, термических, релаксационных и упругих свойств в температурном диапазоне от 20 до 600–900°C в окислительной воздушной атмосфере и в инертной среде азота.

3. В зависимости от содержания ММТ в композите, наблюдались различные степени эксфолиации блоков ММТ в матрице — от единичных нанослоев толщиной

около 1 nm до тонких и „толстых“ пачек таких нанослоев.

4. Прослежена взаимосвязь между наноструктурой и свойствами нанокompозитов. Обнаружены сильные эффекты торможения динамики матрицы („constrained dynamics effect“) вследствие доотверждения (более полной полимеризации) матрицы и „встраивания“ в матричную сетку нанослоев ММТ. Последний эффект контролируется площадью межфазных слоев. Температура стеклования отвержденных образцов T_g (DMA) равнялась 380–390°C. В результате доотверждения она повышалась в случае индивидуальной матрицы до 446°C и до 460–570°C для нанокompозитов. Показано возникновение резко выраженной динамической гетерогенности в переходе стеклования нанокompозитов.

5. Наиболее существенное влияние воздушной среды, обусловленное началом термоокислительной деструкции нанокompозитов, начинается с температур ~ 500°C. Введение 2% ММТ частично ингибирует этот процесс: остаточная масса при ~ 700°C возрастает от 7% для чистой матрицы до 45% для нанокompозита.

6. Высокотемпературная обработка и последующее испытание нанокompозита в среде азота приводит к полному подавлению перехода стеклования, уникальному для полимеров сохранению постоянства величины модуля упругости $E' \approx 3$ ГПа в диапазоне температур от 20° до 600°C и к сохранению целостности материала в бескислородной среде до ~ 900°C. Последнее объясняется сверхвысокой термостабильностью фталоцианиновых гетероциклов в инертной атмосфере.

7. Благодаря необычайно высокой термической стабильности и другим важным свойствам, исследованные нанокompозиты имеют очевидную перспективу их применения в экстремальных температурных условиях в аэрокосмической технике, микроэлектронике и др.

Благодарности

TEM и EDXS эксперименты выполнялись с использованием оборудования Федерального ЦКП, поддержанного Минобрнауки России (Уникальный идентификатор проекта RFMEFI62117X0018). TGA эксперименты выполнялись с использованием оборудования ЦКП Института химии высокомолекулярных соединений ИХВ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins / Ed. I. Hamerton. Chapman and Hall, Glasgow (1994). 362 c.
- [2] Thermostable Polycyanurates: Synthesis, Modification, Structure and Properties / Ed. A.M. Fainleib. Nova Science Publishers, N.Y. (2010). 362 c.

- [3] M. Derradji, J. Wang, W.B. Liu. Phthalonitrile resins and composites. Properties and applications. Elsevier, N.Y. (2018). 404 с.
- [4] T.M. Keller, A. Va. Phthalonitrile resin from diphthalonitrile monomer and amine. 4,408,035, US Patent (1983).
- [5] T.M. Keller, T. Price. J. Macromol. Sci. A **18**, 931 (1982).
- [6] T.M. Keller. J. Polymer Sci. A **26**, 3199 (1988).
- [7] Y. Lei, G. Hu, R. Zhao, H. Guo, X. Zhao. J. Phys. Chem. Solids **73**, 1335 (2012).
- [8] M. Derradji, N. Ramdani, T. Zhang, J. Wang, Z. Lin, M. Yang, X. Xu, W. Liu. Mater. Lett. **149**, 81 (2015).
- [9] M. Derradji, J. Wang, W.B. Liu. Mater. Lett. **182**, 380 (2016).
- [10] M. Derradji, N. Ramdani, L.-D. Gong, A. Henniche, W.B. Liu. Polymers Adv. Technol. **27**, 882 (2016).
- [11] X. Li, B. Yu, D. Zhang, J. Lei, Z. Nan. Polymers **9**, 334, 1 (2017).
- [12] V.A. Bershtein, A.M. Fainleib, P.N. Yakushev, D.A. Kirilenko, K.G. Gusakova, D.I. Markina, O.G. Melnychuk, V.A. Ryzhov. Polymer **165**, 39 (2019).
- [13] D.A. Kirilenko, A.T. Dideykin, A.E. Aleksenskiy, A.A. Sitnikova, S.G. Konnikov, A.Ya. Vul'. Micron **68**, 23 (2015).
- [14] E.P. Gannelis, R. Krishnamourt, E. Manias. Adv. Polymer Sci. **138**, 108 (1999).
- [15] V.A. Bershtein, P.N. Yakushev. Adv. Polymer Sci. **230**, 73 (2010).
- [16] V.A. Bershtein, A.M. Fainleib, L.M. Egorova, K.G. Gusakova, O.P. Grigoyeva, D.A. Kirilenko, S.G. Konnikov, V.A. Ryzhov, P.N. Yakushev, N. Lavrenyuk. Nanoscale Res. Lett. **10**, 165, 1 (2015).
- [17] V.A. Bershtein, A.M. Fainleib, D.A. Kirilenko, P.N. Yakushev, K.G. Gusakova, N. Lavrenyuk, V.A. Ryzhov. Polymer **103**, 36 (2016).
- [18] V.A. Bershtein, A.M. Fainleib, K.G. Gusakova, D.A. Kirilenko, P.N. Yakushev, L.M. Egorova, N. Lavrenyuk, V.A. Ryzhov. Eur. Polymer J. **85**, 375 (2016).
- [19] A. Leszczynska, J. Njuguna, K. Pielichowski, J.R. Banerjee. Thermochim. Acta **454**, 1 (2007).

Редактор Т.Н. Василевская