

УДК 541.64:532.135

РЕОКИНЕТИКА ОТВЕРЖДЕНИЯ И ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ
ФЕНОЛ-УРЕТАНОВОЙ КОМПОЗИЦИИ.
СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

© 2001 г. И. Ю. Горбунова*, М. Л. Кербер*, И. Н. Балашов*,
С. И. Казаков*, А. Я. Малкин**

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125190 Москва, Миусская пл., 9

** Научно-исследовательский институт пластических масс им. Г.С. Петрова
111027 Москва, Перовский пр., 35

Поступила в редакцию 03.08.2000 г.
Принята в печать 15.01.2001 г.

Изучена кинетика отверждения фенол-уретановой композиции методами вискозиметрии, ДСК и динамического механического анализа и проведено сравнение результатов, полученных разными методами. Выведены уравнения, связывающие вязкость и степень превращения. Временные зависимости конверсии во всех случаях описываются уравнением второго порядка, однако константы этого уравнения для методов ДСК и динамического механического анализа не совпадают. Установлено, что метод ДСК перестает чувствовать изменения конверсии вскоре после точки гелеобразования. Однако модуль продолжает при этом расти, и температура стеклования, определяемая по механическому $\text{tg } \delta$, повышается на 40°C. После полного застекловывания системы модуль также перестает меняться. В связи с этим на последних стадиях отверждения изменения T_c являются, возможно, наиболее эффективным методом измерения степени превращения.

Многие свойства изделий из сетчатых полимеров определяются структурой, образующейся при отверждении полимерной сетки. В качестве характеристики сетки обычно используют оценку усредненной плотности химических сшивок. Вместе с тем известно [1], что эта величина зависит от метода ее измерения. Разные методы могут давать заметно различающиеся результаты. Особенно трудны такие измерения на заключительных стадиях реакции и в области затвердевания (застекловывания) реагирующей системы. Изотермическое затвердевание отверждаемых систем происходит всегда, если температура отверждения не превышает температуру стеклования сетки, достигшей полного, теоретически возможного отверждения [1]. Однократный акт образования химической связи дает один и тот же тепловой эффект на любой стадии реакции, однако может по-разному оказываться на изменениях динамического модуля упругости в начале реак-

ции, когда сетки еще практически нет, и на заключительных стадиях, когда ММ полимера изменяется при образовании новой сшивки очень сильно. На стадии затвердевания модуль упругости меняется незначительно, хотя в ряде случаев реакция отверждения еще далека от завершения и может, хотя и медленно, продолжаться.

В настоящее время распространенным методом изучения кинетики отверждения является ДСК [1–4]. Однако во многих случаях этот метод недостаточно чувствителен на последних стадиях процесса. В ряде случаев, когда метод ДСК уже не регистрирует тепловыделения, температура стеклования T_c реагирующей системы продолжает возрастать. Для рассматриваемой в настоящей статье системы возникает именно такая ситуация: T_c повышается на 40°C при практически полном отсутствии калориметрических изменений. Рост T_c в ходе изотермического отверждения и затвердевания может быть связан с двумя факторами: медленным увеличением конверсии и отжи-

E-mail: ksviatos@mtu-net.ru (Горбунова Ирина Юрьевна).

гом, т.е. изотермической структурной релаксацией системы [5]. Однако, по нашему мнению, структурная релаксация вряд ли способна привести к столь значительным изменениям T_c . Это значит, что, несмотря на отсутствие измеримых тепловых эффектов, реакция сеткообразования продолжается, что и объясняет, хотя бы частично, повышение T_c . При этом химические сшивки, появляющиеся на последних стадиях отверждения, могут быть весьма эффективными с точки зрения механических свойств и приводить к заметным изменениям модуля высокой эластичности сетки.

Цель настоящей работы – измерение и анализ кинетики отверждения фенол-уретановой композиции и сопоставление результатов, полученных различными, независимыми методами. Изучаемая система стеклуется в изотермическом процессе в выбранном нами температурном интервале отверждения. Однако реакция, по-видимому, продолжается и в стеклообразном (или почти стеклообразном) полимере, что приводит к существенному росту T_c . Эта ситуация отличает исследуемую систему от ряда других [1], в которых химическая реакция отверждения прекращается в застекловавшейся системе в силу диффузионных трудностей. Именно поэтому изучение кинетики отверждения выбранной композиции представляет интерес.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали фенолформальдегидный олигомер резольного типа. Состав реакционной системы: фенол 70.5 г, параформ 30 г, ацетат цинка 0.03 г, толуол 3.7 г, диоктилфталат 22.5 г.

Реакцию образования резола проводили при 130°C в течение 4 ч с отгонкой воды через ловушку Дина–Старка. Затем систему охлаждали до 30–35°C, добавляли ДОФ и 0.05 мл PbCl₃ при активном перемешивании. Реакцию заканчивали после снижения содержания свободного фенола до 1%.

После получения смола представляла собой светло-желтую вязкую жидкость.

Дизоцианатный компонент представляет собой 85%-ный раствор 4,4'-дифенилметандизоцианата (ДФМИ) в толуоле. ММ дизоцианата равна 250. Его характеристики: температура плавления 40°C, температура кипения 195°C/5 мм рт. ст., температура замерзания –38°C, плотность (d_4^{50}) 1.823.

Реакцию отверждения проводили изотермически при 25–60°C.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изменение вязкости в процессе отверждения оценивали на ротационном вискозиметре “РеоТест-2” (Germany) с рабочим узлом конус-плоскость.

Изменение механических свойств исследовали на крутильном маятнике методом свободно-затухающих колебаний при номинальной частоте 1 Гц. Как обычно измеряли тангенс угла механических потерь $\tan \delta$ и динамический модуль упругости G' . По максимуму $\tan \delta$ находили также точку стеклования отверждаемого материала.

Тепловые эффекты реакции определяли методом ДСК на термографе “DuPont TA2000”. Процесс отверждения проводили при различных температурах (25–60°C), регистрируя количество выделяющегося тепла. За полную теплоту реакции Q_{\max} принимали величину, полученную при динамическом режиме отверждения со скоростью нагревания 3 град/мин.

Калориметрическую степень отверждения (конверсию) при изотермическом режиме рассчитывали по формуле

$$\beta_{cal} = Q(t)/Q_{\max}, \quad (1)$$

где $Q(t)$ – теплота процесса при изотермическом режиме отверждения.

Конечно, это не единственный возможный метод оценки тепловых эффектов реакции. Однако данный вариант калориметрии широко распространен в технологической практике благодаря простоте исполнения и хорошей воспроизводимости результатов измерений.

Изменение количества функциональных групп определяли методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре “Specord M-80”. Кинетику отверждения оценивали по изменению оптической плотности полос 2272 см⁻¹, отвечающей валентным колебаниям связи C=N в изоцианатной группе. В качестве внутреннего стандарта использовали полосу поглощения 1604 см⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вискозиметрия

Зависимости вязкости от времени были получены при различных температурах отверждения от 25 до 70°C. На значительном по времени начальном этапе процесса отверждения зависимость $\eta = f(t)$ удовлетворительно описывается экспоненциальным уравнением

$$\eta = \eta_0 \exp(k_\eta t), \quad (2)$$

которое выполняется по крайней мере до значений $\eta \sim 10^3$ Па с. Такая форма представления зависимости $\eta(t)$ удобна для проведения практических расчетов. Более того, можно условно характеризовать "технологическую" область переработки материала как область до достижения некоторого высокого уровня вязкости, например 10^3 Па с. Однако использование такого способа описания экспериментальных данных не позволяет определить истинное время желатинизации, которое формально отвечает условию $\eta \rightarrow \infty$, поскольку формула (2) не предполагает существования такого предела.

Температурная зависимость "вискозиметрической" скорости отверждения, характеризуемая значением константы k_η в уравнении (2) может быть представлена аррениусским уравнением. Это позволяет найти эффективную энергию активации E_η процесса отверждения. Для исследованного случая $E_\eta = 53$ кДж/моль.

Истинное время гелеобразования t^* определяемое из формального условия гелеобразования как время, при котором $\eta \rightarrow \infty$, находили экспоненцией к нулю временной зависимости отношения η_0/η в области резкого роста вязкости, как это было предложено в работе [6]. По полученным значениям времени гелеобразования также была построена зависимость $t^*(T)$ в координатах уравнения Аррениуса. Соответствующее значение энергии активации $E_{t^*} = 44$ кДж/моль, т.е. это величина того же порядка, что и E_η .

Использование t^* , как характерного параметра процесса структурирования, в сочетании с уравнением (2) позволяет построить обобщенную реокинетическую кривую отверждения. Для этого по уравнению (2) вычисляли вязкость η^* , отвечающую времени t^* , и параметры (η^* и t^*) использовали как нормирующие. Тогда оказывается, что зависимости η/η^* от t/t^* , наблюдаемые при различных температурах, образуют единую обобщенную зависимость (рис. 1).

Время гелеобразования t^* и кинетическая константа k_η в уравнении (2) связаны простой зависимостью $(t^*)^{-1} \sim k_\eta$ (рис. 2), и соотношение между ними выражается формулой $k_\eta t^* = 0.1$. Так как k_η и t^* зависят от температуры, то такое простое соотношение может выполняться только при отмеченной выше близости энергий активации процесса, вычисленных по t^* и k_η .

Теоретическая зависимость между вязкостью и временем гелеобразования непосредственно пе-

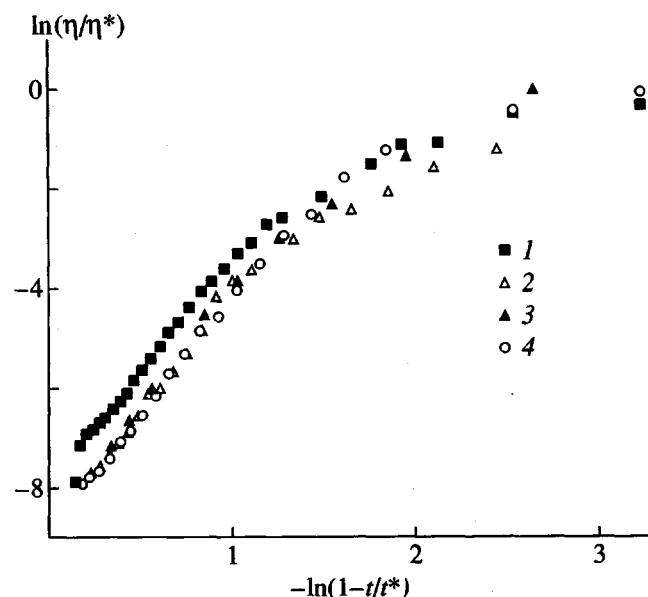


Рис. 1. Обобщенная зависимость приведенной вязкости от приведенного времени гелеобразования. Температура отверждения 25 (1), 30 (2), 45 (3) и 60°C (4).

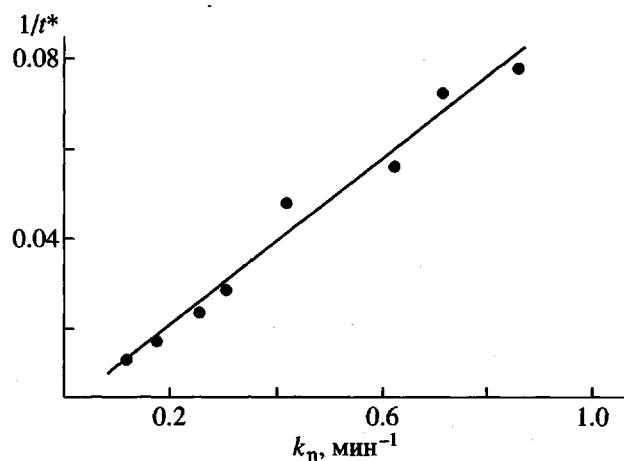


Рис. 2. Соотношение между обратным временем гелеобразования и константой скорости нарастания вязкости.

ред гелеобразованием описывается скейлинговым уравнением [7]

$$\eta/\eta_0 = (1 - t/t^*)^{-b}, \quad (3)$$

где t^* – время гелеобразования.

Оказалось, что зависимости $\eta(t)$ вблизи области гелеобразования действительно достаточно хорошо линеаризуются в координатах уравнения (3) при различных температурах отверждения. Значения

"скейлинговых" коэффициентов полученных прямых представлены ниже.

$T, ^\circ\text{C}$	25	30	35	45	60
b	1.07	1.29	2.08	2.82	4.35

Как известно, "скейлинговая" теория [8] предсказывает существование универсального значения $b = 0.7$. Эта универсальность есть следствие единого статистического механизма образования сетки. В действительности, как показано для очень многих случаев [9] и, как в частности, справедливо для системы, исследуемой в настоящей работе, наблюдаемые значения "скейлингового" параметра b значительно отличаются от универсального значения и могут варьироваться в зависимости от температуры и рецептуры композиции. Видимо, это обусловлено типичным для процессов отверждения отклонением от простой статистической модели образования сетки и гетерогенностью образующихся сетчатых структур [10].

ИК-спектроскопия

Для оценки глубины превращения при отверждении широко применяют метод ИК-спектроскопии [9, 10]. В частности, кинетику образования полиуретана успешно контролировали этим методом по расходу изоцианатных групп в работе [11]. Изменение степени превращения функциональных групп β_{IR} удовлетворительно описывается кинетическим уравнением второго порядка.

$$d\beta/dt = k_{IR}(1 - \beta)^2, \quad (4)$$

где β – степень превращения, оцениваемая указанным выше методом; k_{IR} – константа скорости, зависящая от температуры.

Следует отметить, однако, что метод ИК-спектроскопии для исследуемой системы перестает чувствовать изменение количества изоцианатных групп отверждаемого материала еще до достижения гель-точки после достижения степени превращения ~ 0.7 при температуре отверждения 25°C .

Калориметрия

Калориметрический метод наиболее часто используют для изучения изменения степени превращения в процессе отверждения. Как оказалось, изменение степени превращения β_{cal} исследуемой системы, определяемое методом ДСК, также удовлетворительно описывается уравнением второго порядка

$$d\beta/d\tau = k_{cal}(1 - \beta_{cal})^2 \quad (5)$$

Однако при этом значение константы k_{cal} не совпадает с величиной k_{IR} , входящей в кинетическое уравнение (4). Температурная зависимость k_{cal} , как обычно, описывается уравнением Аррениуса со значением эффективной энергии активации $E_{cal} = 66 \text{ кДж/моль}$, т.е. E_{cal} оказалась несколько (но не принципиально) выше, чем E_η и E_{η^*} .

Сопоставим результаты калориметрических и вискозиметрических измерений, установив соответствие между изменением вязкости и степени превращения.

В работе [10] предлагалось уравнение, связывающее вязкость со степенью превращения.

$$\eta/\eta_0 = \left[\frac{\beta^*}{\beta^* - \beta} \right]^{a+b\beta} \quad (6)$$

(β^* – конверсия в точке гелеобразования, $a = 3.5$ и $b = 2$ – эмпирические постоянные).

В работе [12] предложено уравнение несколько иной структуры

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0} = k \frac{\beta}{\beta^* - \beta} \quad (7)$$

Здесь β^* – степень отверждения в точке гелеобразования, k – постоянная.

Переколяционная теория предлагает следующее уравнение для описания реологических характеристик вблизи гель-точки:

$$\eta = k(1 - \beta/\beta^*)^{-s} \quad (8)$$

(s и k – константы).

В работах [13, 14] было предложено наиболее общее уравнение такого типа:

$$\eta = \eta_\infty(E_\eta/RT) \left(\frac{\beta^*}{\beta^* - \beta} \right)^{F(\beta)}, \quad (9)$$

где β^* – степень превращения в гель точке, $F(\beta)$ – некоторая функция степени превращения.

Исключение времени как параметра из временных зависимостей вязкости (уравнение (2)) и степени превращения β_{cal} , (кинетическое уравнение (4)) привело к соотношению

$$\ln \eta = a + k_\eta/k_{cal}(\beta/(1 - \beta)) \quad (10)$$

Здесь a – эмпирический коэффициент; k_η – константа уравнения (2); k_{cal} – константа скорости, определяемая по уравнению второго порядка для калориметрических данных.

Это выражение аналогично уравнению (7), за исключением того, что вместо значения степени

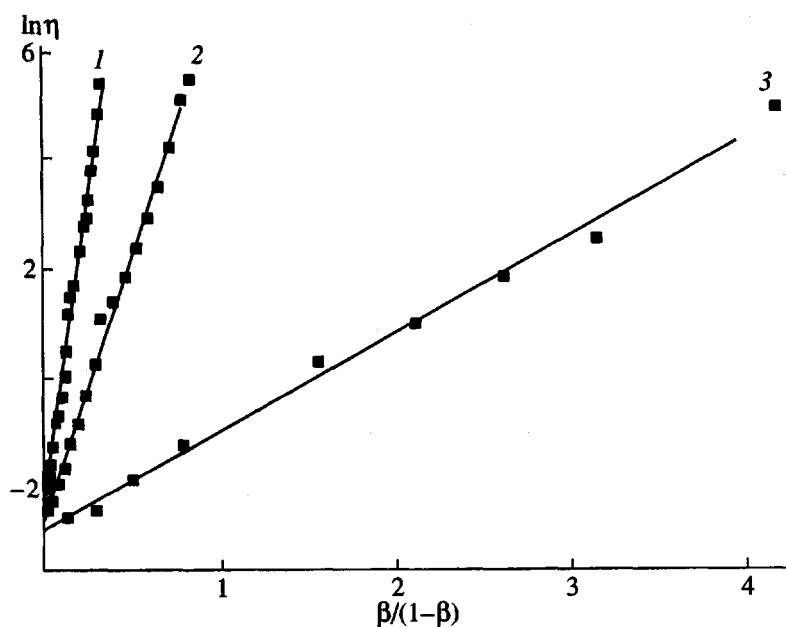


Рис. 3. Зависимость вязкости от степени отверждения при представлении кинетики отверждения уравнением второго порядка. Температура отверждения 30 (1), 35 (2) и 60°C (3).

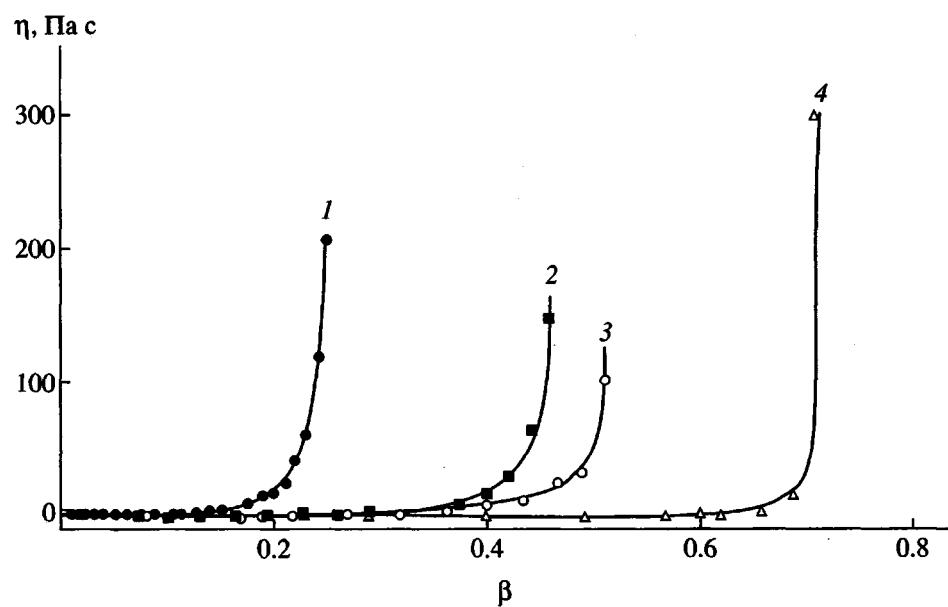


Рис. 4. Зависимость вязкости от степени превращения при температуре отверждения 30 (1), 35 (2), 45 (3), 55°C (4).

превращения в момент гелеобразования β^* принято $\beta^* = 1$.

На рис. 3 представлена зависимость вязкости от степени превращения в координатах уравнения (10). Как видно, таким способом действительно удается адекватно описать зависимость вязкости от степени превращения в широком диапазо-

не значений η и β , но не в области приближения к точке гелеобразования.

Интересно, однако, сопоставить зависимость $\eta(\beta)$ при изменении температуры вплоть до области гелеобразования (рис. 4). Самое интересное здесь – очень сильная зависимость критической степени превращения β_{kp} при которой наблюда-

Сопоставление "вискозиметрического" времени гелеобразования t^* , "калориметрических" степени превращения β_{cal}^* в точке гелеобразования и времени окончания реакции t_{cal} при различных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	$t^*, \text{мин}$	$t_{cal}, \text{мин}$	β_{cal}^*
30	75	90	0.25
35	57	63	0.48
40	42	47	0.51
45	21	38	0.48
55	14	28	0.58
60	11	17	0.8

ется очень резкий рост вязкости от температуры. Согласно известным статистическим теориям гелеобразования [15], при равной реакционной способности реакционноспособных групп величина β^* зависит только от геометрии образующейся сетки (или функциональности реагентов), но не от температуры. В то же время известны экспериментальные данные, свидетельствующие о зависимости степени превращения в момент гелеобразования от температуры [16]. Для исследуемой системы этот эффект хорошо виден из рис. 4, где показано, что резкий рост вязкости при различных температурах происходит при существенно различных значениях β .

В работе [17] аналогичные по смыслу данные объясняются образованием в процессе отверждения сетки с лабильными физическими связями. При этом критическая степень превращения β_{kp} , в области резкого повышения вязкости должна быть меньше, чем в точке гелеобразования. Однако представляется, что резкая зависимость β_{kp} от температуры по крайней мере в исследуемой системе является скорее следствием существенной гетерогенности сетки химических связей. Об этом свидетельствует большой массив экспериментальных данных, полученных для различных отверждаемых систем и обсуждавшихся в работе [10]. Этот эффект сродни упомянутому выше непостоянству показателя b в скейлинговом уравнении (3).

В таблице приведены основные численные результаты, полученные вискозиметрическим и калориметрическим методами. При этом t^* – время гелеобразования, определяемое вискозиметрическим методом экстраполяцией зависимости $\eta(t)$ к $\eta \rightarrow \infty$; t_{cal} – время отверждения, отвечающее мо-

менту полного исчерпания (исчезновения) теплового эффекта реакции по ДСК, а β_{cal}^* – соответствующая этому моменту степень превращения.

Динамический механический анализ

Процесс отверждения не завершается в точке гелеобразования. Об этом свидетельствуют, например, калориметрические данные. Еще более наглядные результаты дает изучение процесса отверждения исследуемой композиции после точки гелеобразования методом динамического механического анализа (DMA). Были получены зависимости модуля упругости G' и тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ от времени отверждения при различных температурах (рис. 5). Хорошо известно, что в модели идеальной сетки, находящейся в области высокоэластического состояния, модуль упругости прямо пропорционален плотности поперечных связей в сетчатом полимере. Тогда при исследовании реокинетики процесса образования сетчатого полимера величина модуля упругости характеризует степень протекания реакции отверждения. В большинстве реальных случаев, однако, отверждение проводят не только в области высокоэластического состояния вдали от температуры стеклования. Вместе с тем изменение модуля упругости остается чувствительным способом слежения за изменением структуры (свойств) материала при отверждении.

В общем случае степень превращения определяют методом DMA по формуле

$$\beta_G = (G - G_0)/(G_\infty - G_0), \quad (11)$$

где G – зависящий от времени модуль упругости, G_0 – начальный модуль упругости, G_∞ – конечный модуль упругости полностью отверженного образца, предположительно остающегося в высокоэластическом состоянии. Однако в исследуемых в настоящей работе ситуациях материал стеклуется в процессе отверждения. Тогда конечный модуль упругости G_∞ оказывается намного больше, чем модуль высокоэластичности, и зависимость тангенса угла механических потерь от времени проходит через максимум (рис. 5), что свидетельствует о релаксационном переходе (стекловании) в системе.

Метод ДСК теряет чувствительность вскоре после точки гелеобразования (этот момент отмечен на рис. 5 стрелкой) t^* , определяемой, как было описано выше, по моменту, когда $\eta \rightarrow \infty$. Метод ИК-спектроскопии также чувствителен на начальной стадии отверждения. Однако, когда степень превращения по ДСК и ИК-спектроско-

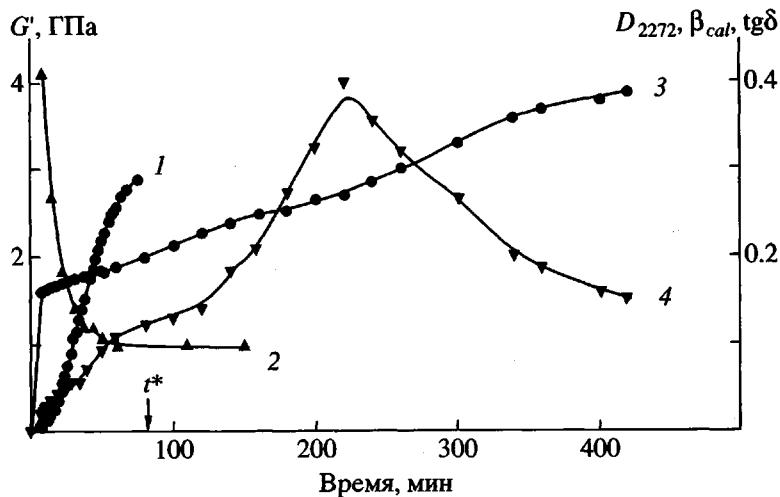


Рис. 5. Временные зависимости степени превращения β_{cal} , полученные методом ДСК (1), интенсивности полосы поглощения D_{2272} – метод ИК-спектроскопии (2), модуля упругости G' (3) и тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ (4). Температура отверждения 30°C.

ции уже практически не меняется (по крайней мере в пределах чувствительности использовавшейся экспериментальной техники), модуль продолжает расти. При этом температура стеклования в процессе отверждения продолжает изменяться очень значительно, и это вряд ли можно объяснить только как следствие релаксационных процессов. Как видно из рис. 5, завершение реакции (определенное калориметрически), наблюдается вскоре после точки гелеобразования (определенной вискозиметрически), задолго до стеклования системы (определенной по максимуму $\tan \delta$).

Исходя из известной недостаточной чувствительности калориметрического метода на поздних стадиях отверждения, за меру степени превращения было предложено [4] принимать изменение температуры стеклования T_c отверждаемой системы. Изменение T_c может быть обусловлено весьма различными процессами [1]. Например, T_c термопластичных полимеров может изменяться при отжиге вследствие изменения свободного объема. Однако для термореактивных полимеров изменение T_c все же в доминирующей степени определяется возрастанием плотности сшивки (или в более общем смысле изменением структуры сетки попечных связей в отверждаемой системе).

Теоретическое уравнение, связывающее изменение температуры стеклования со степенью сшивания, было получено в работе [18]

$$\frac{T_c - T_{c0}}{T_{c0}} = \frac{(C_1 - C_2)\beta}{1 - (1 - C_2)\beta}, \quad (12)$$

где T_{c0} – температура стеклования несшитого олигомера, C_1 и C_2 – постоянные, β – текущая степень превращения.

Соотношение между T_c и β_{cal} для исследуемой системы в координатах уравнения ДиБенедетто удовлетворительно ложится на прямую (рис. 6),

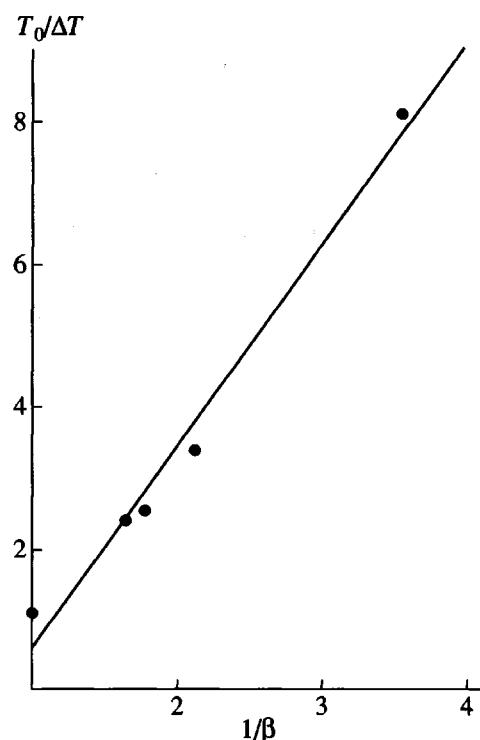


Рис. 6. Зависимость температуры стеклования от степени превращения β_{cal} в координатах уравнения (12).

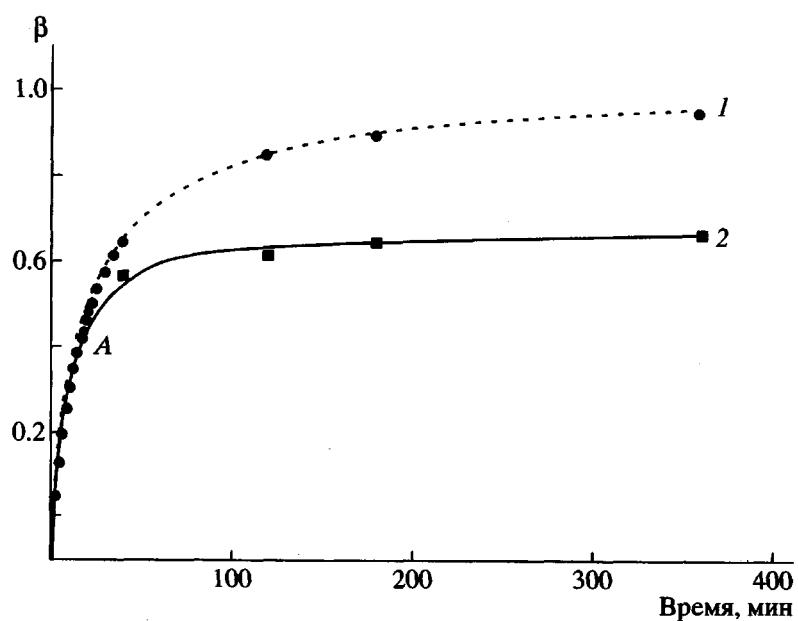


Рис. 7. Временные зависимости степени превращения β_{cal} , рассчитанные по уравнению (5) (1) и по изменению температуры стеклования (2). До момента А точки представляют экспериментальные данные, после – расчетные величины. Температура отверждения 45°C.

поэтому можно полагать, что при глубоких степенях превращения возможно определять степень превращения по изменению T_c . На рис. 7 составлены степень превращения, рассчитанная по уравнению второго порядка (5), и определенная по изменению температуры стеклования. Как видно, метод ДСК дает удовлетворительные результаты, но лишь до степени превращения порядка 0.55 (точка А на рис. 7).

Одним из очевидных показателей степени отверждения является значение модуля упругости полностью отверженного образца в высокоэла-

стическом состоянии (модуля высокоэластичности (G'_∞)). Рисунок 8 представляет корреляцию между температурой стеклования образцов, отверженных при различных температурах, и G'_∞ . Эта зависимость линейна, что также подтверждает возможность использования температуры стеклования как параметра, характеризующего степень завершенности процесса отверждения.

ВЫВОДЫ

Методами вискозиметрии, ДСК и ДМА исследовали процесс отверждения фенолуретановой композиции. Отверждение проводили ниже температуры стеклования полностью отверженной системы. Получены уравнения, связывающие вязкость и степень превращения. Временные зависимости степени превращения, оцениваемые различными методами, описываются уравнением второго порядка, однако константы этого уравнения и величины энергии активации для методов ДСК и ДМА не совпадают. Если сравнивать изменения степени превращения, определяемые методами ДСК и ДМА, то оказывается, что метод ДСК становится недостаточно чувствительным вскоре после момента гелеобразования: тогда, когда степень превращения, оцениваемая по ДСК, практически перестает изменяться, модуль упругости продолжает расти и при этом температура стеклования в процессе отверждения также изменяется весьма значительно. Если система

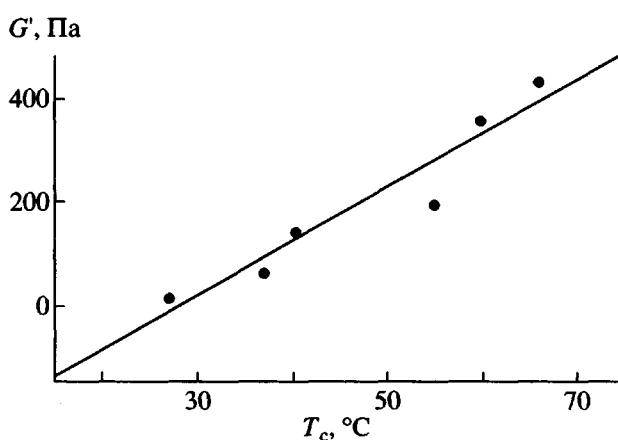


Рис. 8. Соотношение между температурой стеклования и модулем высокоэластичности отверженного материала.

стеклуется в процессе отверждения, то степень превращения невозможно найти методом DMA. Поэтому на последних стадиях процесса отверждения, вероятно, наиболее целесообразно, определять степень превращения по изменению температуры стеклования системы. Рост температуры стеклования также коррелирует с изменением модуля высокомодульности отверженного материала.

Авторы выражают благодарность Б.А. Розенбергу и Э.Ф. Олейнику за плодотворное обсуждение работы и ценные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oleinik E.F. // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 80. P. 49.
2. Wisanrakkit G., Gillham J.K. // J. Appl. Polym. Sci. 1990. V. 41. P. 2885.
3. Wisanrakkit G., Gillham J.K. // J. Coating Technology. 1990. V. 62. № 783, P. 35.
4. Wang X., Gillham J.K. // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 46. P. 2127.
5. Пономарева Т.И., Джавадян Э.А., Альянова Е.Е., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Механика композитных материалов. 1989. № 1. С. 92.
6. Malkin A.Ya., Kulichikhin S.G., Kerber M.L., Gorbunova I.Yu., Murashova E.A. // Polym. Eng. Sci. 1997. V. 37. № 8. P. 1322.
7. Adam M., Delsanti D. // Macromolecules. 1985. V. 18. P. 2285.
8. Malkin A.Ya., Kulichikhin S.G. // Adv. Polym. Sci. 1991. V. 101. P. 218.
9. St John N.A., George G.A. // Polymer. 1992. V. 33. № 13. P. 2679.
10. Mijovic J., Andjelic S., Yee C.F.W., Bellucci F., Nicolais L. // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 2797.
11. Головко Л.И., Румянцев Л.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 7. С. 1258.
12. Хусид Б.М., Власенко Н.О. // Phys.-Chem. Mechanics. 1993. V. 22. P. 10.
13. Gonzalez-Romero V.M., Macosko C.W. // J. Rheology. 1985. V. 29. № 3. P. 259.
14. Richter E.B., Macosko C.W. // Polym. Eng. Sci. 1980. V. 20. № 14. P. 921.
15. Hou T.H., Huang J.Y.Z., Hinkley J.A. // J. Appl. Polym. Sci. 1990. V. 41. № 3/4. P. 819.
16. Serrano D., Peyrelasse J., Boned C., Harran D., Monje Ph. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1989. V. 25. P. 55.
17. Джавадян И.А., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 4. С. 624.
18. DiBenedetto A.T. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. 1969. V. 3. P. 69.

Cure Rheokinetics and Change in Properties of a Phenol-Urethane Composition: Comparison of Results Obtained by Different Methods

I. Yu. Gorbunova*, M. L. Kerber*, I. N. Balashov*, S. I. Kazakov*, and A. Ya. Malkin**

*Mendeleev University of Chemical Technology,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125190 Russia

**Petrov Plastics Institute,
Perovskii proezd 35, Moscow, 111027 Russia

Abstract—The cure kinetics of a phenol–urethane composition was studied by the techniques of viscometry, DSC, and dynamic mechanical analysis, and the results obtained by these techniques were compared. Equations were derived to relate the viscosity and the degree of conversion. Time dependence of the conversion is described by a second-order equation in all cases, although the coefficients to this equation are different for the DSC and the dynamic mechanical analysis results. The DSC technique was found to become insensitive to a change in conversion shortly after the gel point. However, the modulus continued to grow, and the glass transition temperature determined from the mechanical loss tangent $\tan\delta$ increased by 40°C . After complete vitrification of the system, the modulus also ceased to change. To monitor a variation in T_g in the last curing steps was assumed to be probably the most effective method for measuring the degree of conversion.