

УДК 543.572.3:544.42:547.236

В.Ю. Крамаренко

**КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ТРИМЕРИЗАЦИИ ГЕКСАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭПОКСИД—ТРЕТИЧНЫЙ АМИН**

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии в неизотермическом режиме исследован процесс отверждения гексаметилендиизоцианата в присутствии каталитической системы эпоксид—третичный амин. Предложен алгоритм расчетов и кинетическая модель, основанная на использовании изоконверсионного подхода. Показано, что простые кинетические модели не дают удовлетворительных результатов описания кинетики блочной циклотримеризации, которая может быть хорошо представлена в рамках уравнения Шестака–Бергрена.

Циклотримеризация изоцианатов находит широкое применение в химии гетероциклических полимерных сеток благодаря возможности получения термостойких материалов различного прикладного назначения. В настоящее время представлено и систематизировано в форме обзорных публикаций большое количество информации относительно использования различных катализаторов и каталитических систем для осуществления этой реакции [1—3]. Одной из таких каталитических систем является смесь эпоксидных соединений и третичных аминов. Высокая селективность образования полиизоциануратов, а также возможность проведения циклотримеризации в сравнительно мягких условиях предопределили повышенный интерес к этой каталитической композиции.

Анализируя проблемы, связанные с изучением кинетики формирования полиизоциануратов, можно согласиться с выводами авторов [3], что практический интерес к циклотримеризации значительно опередил исследования механизма этого процесса и поиск адекватных кинетических моделей. Как следствие, существует большое количество противоречивых данных относительно кинетических особенностей этой реакции даже при использовании модельных систем.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) является популярным методом исследования кинетики терморепактивных полимерных композиций благодаря возможности непрерывного автоматического фиксирования экспериментальных данных, что имеет существенное преимущество по сравнению с приемами, связанными с от-

бором проб через определенные промежутки времени [4—6]. Использование метода ДСК для решения кинетических задач может быть осуществлено в форме как изотермических, так и неизотермических экспериментов. Несмотря на различное отношение к этим двум группам методов, неизотермические приемы имеют следующие преимущества: непрерывное исследование в полном интервале температур; возможность получения полной информации о кинетике с использованием единственного образца [6]. Поскольку рост температуры в неизотермическом эксперименте опережает растущее значение температуры стеклования, исключается ситуация, связанная с переходом образца в стеклообразное состояние, сопровождающееся неполным протеканием реакций отверждения терморепактивных систем.

Существует ряд способов математической обработки результатов при использовании различных вариантов термического анализа, которые представлены как в сравнительно ранних [4, 7], так и в более поздних публикациях [6, 8—10]. Полное решение кинетической задачи сводится к определению так называемого кинетического триплета, включающего дифференциальную  $f(\alpha)$  или интегральную  $g(\alpha)$  форму кинетического уравнения, обусловленную механизмом химического процесса, а также значения предэкспоненциального множителя ( $A$ ) и энергии активации ( $E$ ), определяющие температурную зависимость константы скорости  $k(T)$  в соответствии с уравнением Аррениуса:

$$k(T) = A \exp(-E/RT). \quad (1)$$

Дифференциальное кинетическое уравнение для изотермических условий имеет следующий вид:

$$d\alpha/d\tau = k(T) \cdot f(\alpha_i), \quad (2)$$

где  $\alpha_i$  — степень завершенности реакции к моменту времени  $\tau_i$ .

Преобразование и интегрирование уравнения (2) позволяет перейти к интегральной форме кинетического уравнения:

$$\int_0^{\alpha_i} d\alpha/f(\alpha_i) = k(T) \int_0^{\tau_i} d\tau \quad \text{или} \quad g(\alpha_i) = k(T) \cdot \tau_i. \quad (3)$$

Для неизотермического эксперимента, осуществляемого при постоянной скорости нагревания  $\beta = dT/d\tau = \text{const}$ , преобразование уравнений (2) и (3) может быть представлено как:

$$g(\alpha_i) = \frac{A}{\beta} \int_{T-T_0}^{T_i} \exp(-E/RT) dT, \quad (4)$$

где  $T_0$  — температура, отвечающая условию  $\alpha_i=0$ .

Решение интеграла правой части уравнения (4) может быть найдено только в приближенном виде путем разложения в ряд:

$$g(\alpha_i) = \frac{AE}{\beta R} [\exp(-E/RT_i)] \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^{i+1} i! \left(\frac{RT_i}{E}\right)^{i+1}. \quad (5)$$

Это решение, называемое основным аналитическим уравнением (ОАУ) [9], может быть ограничено по числу членов ряда, если тепловая энергия, определяемая произведением  $RT$  много меньше  $E$ . При соблюдении условия  $i=1$  интегральная форма кинетического уравнения упрощается:

$$g(\alpha_i) = \frac{ART_i^2}{\beta E} \exp(-E/RT_i). \quad (6)$$

Существует большое количество способов представления экспериментальных данных для последующего определения кинетических параметров ОАУ. Систематизация таких приемов позволяет классифицировать их как интегральные, дифференциальные и специальные методы [4, 7, 8—10]. Следует отметить, что все эти методы развиты для определения параметров так называемых простых реакций, дифференциальная и интегральная форма кинетического уравнения которых описывается соотношениями (7) и (8) соответственно:

$$f(\alpha_i) = (1 - \alpha_i)^n; \quad (7)$$

$$g(\alpha_i) = (1 - n)^{-1} [1 - (1 - \alpha_i)^{1-n}] \quad \text{для } n \neq 1,$$

$$g(\alpha_i) = -\ln(1 - \alpha_i) \quad \text{для } n = 1, \quad (8)$$

где  $n$  — порядок реакции.

Ранее [11] установлено, что применительно к кинетике блочной циклотримеризации гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) в присутствии каталитической системы эпоксид—третичный амин, использование кинетического уравнения первого порядка возможно только при достаточно высоких концентрациях эпоксидного компонента. Напротив, при небольшом его содержании, зависимость степени завершенности от времени в изотермических условиях характеризуется S-образной формой и, как следствие, требует привлечения уравнений, учитывающих этот эффект [11, 12]. Подобное поведение, характерное для рассматриваемой каталитической системы, отмечается и в работах [3, 13].

Одним из сравнительно новых приемов анализа данных неизотермической кинетики является изоконверсионный метод, предложенный Флинном, Уоллом и Озавой [7, 14] и развитый в работах Вязовкина [15, 16]. В соответствии с этим методом кинетику комплексного процесса можно изучать, анализируя зависимости энергии активации  $E_i$  от  $\alpha_i$ . Определение такой зависимости осуществляется преобразованием уравнения (6):

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_i^2}\right) = \ln\left(\frac{A_i R}{E_i} \cdot \frac{1}{g(\alpha_i)}\right) - \frac{E_i}{R} \cdot \frac{1}{T_i}, \quad (9)$$

где индекс  $i$  соответствует фиксированным значениям конверсии  $\alpha_i$  для каждой скорости нагревания  $\beta_i$ .

Значения  $E_i$  вычисляются графической обработкой уравнения (9) в координатах  $\ln(\beta_i/T_i^2) = f(1/T_i)$  для фиксированных значений  $\alpha_i$  (изоконверсионный принцип). Несложно показать, что для простых реакций такая форма представления экспериментальных данных должна определяться серией прямых с одинаковым наклоном, что соответствует единственным значениям параметров  $E$  и  $A$  в уравнении Аррениуса. Следует отметить, что такой способ математической обработки аналогичен методу Киссинджера [17], с той лишь разницей, что последний ограничивается использованием значений температур, соответствующих только положениям максимума тепловых эффектов для различных скоростей нагревания.

Существенным преимуществом изоконверсионного подхода является необязательность знания математического выражения  $g(\alpha_i)$ . Тем не менее форма зависимости  $E_i(\alpha_i)$  позволяет классифицировать комплексные процессы как осложненные наличием конкурирующих, обратимых реакций или диффузионными изменениями в системе [15]. Однако такое представление результатов позволяет лишь качественно интерпретировать влияние

различных факторов на кинетику отверждения ГМДИ [18, 19].

Цель настоящей работы заключалась в оценке возможности использования изоконверсионного подхода для получения полной кинетической модели циклотримеризации ГМДИ, которая характеризовалась бы минимальным количеством кинетических параметров. В качестве модельной системы мы использовали композицию ГМДИ : эпоксидный олигомер ЭД-20 : триэтиламин, взятых в соотношении 85:15:3 (% мас.). Метод ДСК использовался для исследования тепловых эффектов в неизотермическом режиме для четырех скоростей нагревания. Детали приготовления композиций и калориметрических измерений приведены в работе [18].

На рис. 1 представлены экспериментальные термограммы ДСК. Следует отметить, что для выбранного соотношения компонентов все термограммы характеризуются выходом на базовую линию, а значение теплового эффекта составляет  $\Delta Q = 700 \pm 30$  Дж/г, независимо от скорости нагревания. Это позволяет перейти к температурной зависимости степени завершенности процесса (рис. 2):

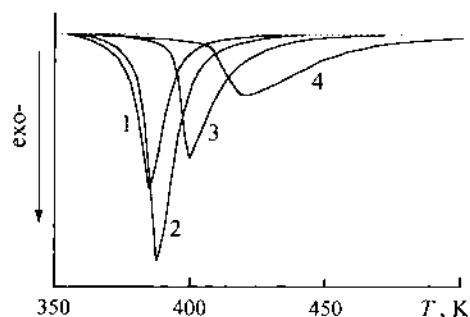


Рис. 1. Экспериментальные ДСК-термограммы для различных скоростей нагревания: 1 – 1.3; 2 – 1.7; 3 – 3.5; 4 – 8.1 К/мин.

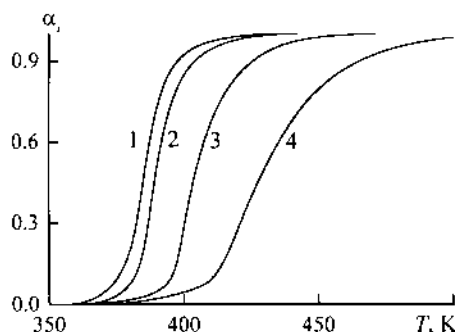


Рис. 2. Зависимость степени завершенности реакции от температуры для различных скоростей нагревания: 1 – 1.3; 2 – 1.7; 3 – 3.5; 4 – 8.1 К/мин.

$$\alpha_i = \frac{\partial q_i}{\partial T_i} \cdot \frac{1}{\Delta Q}, \quad (10)$$

где  $\partial q_i$  — тепло, выделившееся при  $T_i$ .

В табл. 1 представлены некоторые характеристики тепловых эффектов, а именно значения температур максимума теплового эффекта ( $T_{\max}$ ), значение степени завершенности ( $\alpha_{\max}$ ) и скорости процесса  $(\partial\alpha/\partial T)_{\max}$  при  $T_{\max}$ .

Т а б л и ц а 1

Характеристики тепловых эффектов для различных скоростей нагревания

| $\beta$ , К/мин | $T_{\max}$ , К | $\alpha_{\max}$ | $(\partial\alpha/\partial T)_{\max} \cdot 10^2$ , мин <sup>-1</sup> |
|-----------------|----------------|-----------------|---|
| 1.3             | 384.5          | 0.42            | 6.66  |
| 1.7             | 387.6          | 0.38            | 6.74  |
| 3.5             | 399.6          | 0.27            | 5.23  |
| 8.1             | 420.9          | 0.29            | 2.38  |

Использование значений  $T_{\max}$  по методу Киссинджера дает удовлетворительное спрямление в координатах уравнения (9), соответствующего следующим кинетическим параметрам:  $E_a = 60.7 \pm 5.4$  кДж/моль и  $A = (1.20 \pm 0.15) \cdot 10^7$  с<sup>-1</sup>. Однако расчет температурной зависимости  $\alpha_i$  с использованием этих параметров предсказывает протекание тримеризации со значительно большей скоростью, чем это следует из экспериментальных данных для всех скоростей нагревания [18]. Аналогичное отклонение наблюдалось при использовании метода Киссинджера для изучения кинетики отверждения эпокси-аминных систем [19]. Это означает, что кинетика этих процессов не подчиняется кинетическому уравнению первого порядка, что, в принципе, очевидно из значений  $\alpha_{\max}$  (табл. 1), которые значительно меньше универсальной величины 0.5, являющейся характеристической для  $n=1$ .

Как было установлено, основное аналитическое уравнение позволяет хорошо описывать процесс тримеризации для каждой скорости нагревания при ограничении  $i=1$  в уравнении (5) и переменном значении  $n$ . Однако поиск оптимального соотношения трех варьируемых параметров ( $n$ ,  $E$ ,  $A$ ) с использованием уравнения (8) приводит к тому, что каждому значению соответствует собственный набор этих параметров (табл. 2). С другой стороны, абсолютные значения всех трех параметров, определенные с использованием такой процедуры, являются аномально высокими. Таким образом, можно сделать промежуточный вы-

Т а б л и ц а 2

Кинетические параметры, определенные основным аналитическим уравнением

| $\beta$ , К/мин | $n$  | $E$ , кДж/моль | $\ln(A$ , мин <sup>-1</sup> ) |
|-----------------|------|----------------|-------------------------------|
| 1.3             | 2.34 | 265            | 73.2                          |
| 1.7             | 3.40 | 371            | 106.1                         |
| 3.5             | 4.14 | 361            | 99.9                          |
| 8.1             | 3.06 | 167            | 38.8                          |

вод, что приемы, связанные с оценкой кинетических параметров в неизотермических условиях с использованием единственного измерения, могут привести к получению неправильной информации, несмотря на визуально хорошее качество подгонки. Причина этого эффекта может быть связана с использованием заведомо неправильной формы кинетического уравнения. Результаты изоконверсионного анализа представлены на рис. 3.

Уравнения прямолинейных зависимостей, определенные методом наименьших квадратов, характеризуются значениями коэффициента линейной корреляции от  $\langle r \rangle = 0.99$  (при малых и средних  $\alpha_i$ ) до  $\langle r \rangle = 0.96$  при  $\alpha_i > 0.7$ . Определенные зависимости энергии активации и приведенного значения предэкспоненциального множителя от степени завершенности процесса показаны на рис. 4.

Вид зависимостей  $E_i$  и  $\ln[A_i/g(\alpha)]$  позволяет классифицировать процесс отверждения как осложненный реологическими изменениями [15, 20]. Этот результат является вполне ожидаемым, поскольку циклотримеризация сопровождается увеличением вязкости и при 60 %-й конверсии изоцианатных групп ГМДИ реакционная масса теряет текучесть из-за перехода в трехмерный гель [21]. Примечательно, что парная зависимость кинетических параметров является прямолинейной в соответствии с изокинетическим соотношением  $\ln A_i = b_0 + b_1 E_i$  [22].

Отличительной особенностью изоконверсионного подхода является возможность осуществить переход к интегральной форме кинетического уравнения для изотермических условий эксперимента преобразованием уравнений (1) и (3):

$$\ln\left(\frac{g(\alpha_i)}{A_i}\right) = \ln \tau_i - \frac{E_i}{R} \cdot \frac{1}{T_{\text{изо}}}, \quad (11)$$

$T_{\text{изо}}$  — температура изотермического эксперимента. Использование уравнения (11) позволяет решить обратную задачу, а именно, определить значения  $\tau_i$ , которые должны соответствовать фикси-

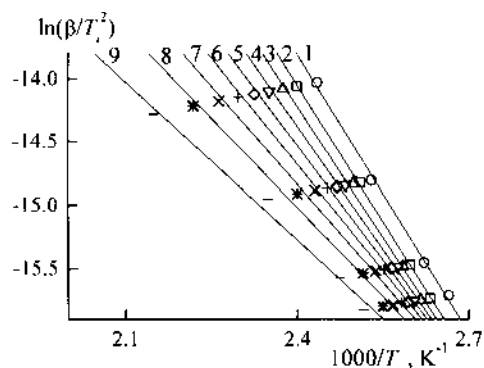


Рис. 3. Изоконверсионный анализ экспериментальных данных. Символами показаны экспериментальные данные; прямые линии соответствуют результатам математической обработки в координатах уравнения (9).

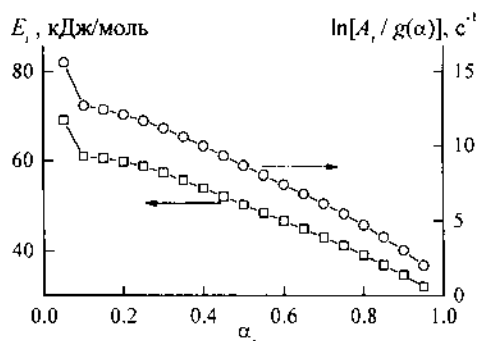


Рис. 4. Зависимости энергии активации и приведенного значения предэкспоненциального множителя от степени завершенности процесса.

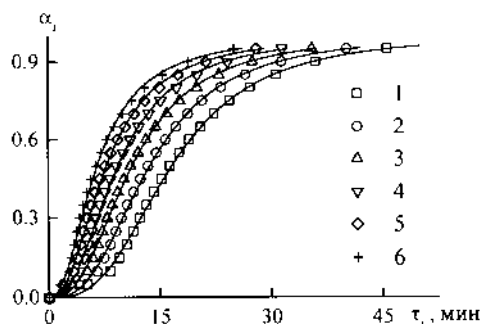


Рис. 5. Интегральная форма кинетических кривых для различных температур: 1 – 388; 2 – 393; 3 – 398; 4 – 403; 5 – 408; 6 – 413 К. Сплошные линии соответствуют уравнению (13).

рованным значениям  $\alpha_i$ , определяемым изоконверсионной процедурой. Такие зависимости для нескольких температур представлены на рис. 5.

Расчетные результаты хорошо согласуются с данными, полученными непосредственно в ходе изотермических исследований для композиций с невысоким содержанием ЭД-20 [11]. Все кривые харак-

теризуются S-образной формой и находятся в реальном временном интервале протекания реакции тримеризации при выбранных условиях отверждения.

Для поиска оптимальной модели процессов, характеризующихся индукционным периодом или автокатализом, предложено несколько алгоритмов, которые построены на переборе различных уравнений. Критерием выбора является нахождение максимального приближения расчетных зависимостей к экспериментальным данным [8, 23–25]. В рассматриваемом случае число возможных моделей можно существенно сократить. Несмотря на неплохой результат, получающийся при использовании уравнения Авраами–Колмогорова [11, 12], такой подход справедлив для гетерогенных реакций, то есть на стадии процесса, когда система характеризуется возникновением частиц микрогеля [26]. Уравнение Малкина [27], предусматривающее возможность автоускорения, дает сравнительно низкое качество подгонки [11]. Наконец, использование эмпирического уравнения Камалы [27, 28], предлагаемое для описания процессов отверждения эпоксидных композиций, в данном случае не может быть обоснованным, поскольку предполагает использование двух констант скорости реакции, что справедливо для кинетических схем, включающих несколько элементарных стадий.

Одним из уравнений, описывающих S-образные интегральные зависимости, является уравнение Шестака–Бергрена [8, 23–25, 29]:

$$f(\alpha_i) = \alpha_i^m (1 - \alpha_i)^n. \quad (12)$$

По мнению одного из авторов [8], это уравнение следует рассматривать как эмпирическое, однако многие варианты описания кинетики, основанные на использовании полиномиальной аппроксимации при решении ОАУ, сводятся к этой сравнительно простой форме. Более того, поскольку значения  $m$  находятся в интервале  $1 \geq m \geq 0$  [23] и возможно ограничение суммы показателей  $m+n=2$  [25], уравнение (12) может быть преобразовано к следующей интегральной форме:

$$g(\alpha_i) = \frac{1}{n-1} \left( \frac{\alpha_i}{1-\alpha_i} \right)^{n-1} = k(T) \cdot \tau_i. \quad (13)$$

В рамках указанных выше соотношений уравнения (12) и (13) отвечают следующим граничным условиям. При  $m=0$  ( $n=2$ ) они трансформируются в обычную форму кинетических уравнений гомогенных реакций 2-го порядка. При  $m=n=1$  дифференциальная форма уравнения (12) соответствует кинетике автокаталитической реакции 1-го порядка. Очевидно, что промежуточные значения  $n$  явля-

ются математической мерой отклонения зависимости  $\alpha_i(\tau_i)$  от простой экспоненциальной формы.

Определение ориентировочного значения  $n$  может быть осуществлено при помощи процедуры, рекомендованной в работе [23]. Так, соотношение показателей уравнения (12) должно подчиняться следующему уравнению:

$$\frac{m}{n} = \frac{\alpha_{\max}}{1 - \alpha_{\max}}, \quad (14)$$

где  $\alpha_{\max}$  — степень завершенности реакции, соответствующая максимальной скорости реакции.

Поскольку  $m+n=2$ , значение  $n$  может быть найдено из простого соотношения  $n=2(1-\alpha_{\max})$ . Графически положение  $\alpha_{\max}$  оценивается точкой на интегральных зависимостях (рис. 5), тангенс угла наклона касательной к которой является максимальной величиной. Значения этого параметра находятся в интервале 0.24–0.26, что значительно ниже 0.5, соответствующего граничному условию  $m=n=1$  и позволяют определить порядок величины  $n \approx 1.48$ –1.52. Более точно этот параметр рассчитывался путем минимизации среднеквадратичного отклонения в форме линейных зависимостей, определяемых уравнением (13) (рис. 6).

Следует отметить, что значения  $n$ , найденные по этой процедуре, демонстрируют очень слабую тенденцию к росту по мере увеличения температуры и находятся в интервале  $1.41 \pm 0.06$ . Более того, температурная зависимость константы скорости реакции (тангенс угла наклона зависимостей на рис. 6) отлично спрямляется в координатах уравнения Аррениуса (рис. 7) в соответствии со следующими значениями кинетических параметров:  $E=33.7 \pm 0.2$  кДж/моль;  $A=(3.60 \pm 0.15) \cdot 10^5$  с<sup>-1</sup>.

Таким образом, предложенный алгоритм, основанный на использовании изоконверсионного анализа данных дифференциальной сканирующей калориметрии в неизотермическом режиме, поз-

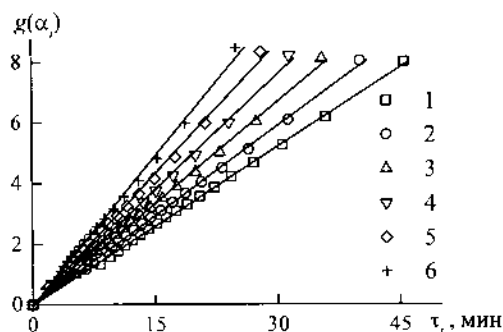


Рис. 6. Анаморфозы кинетических кривых для различных температур. Обозначения те же, что и на рис. 5.

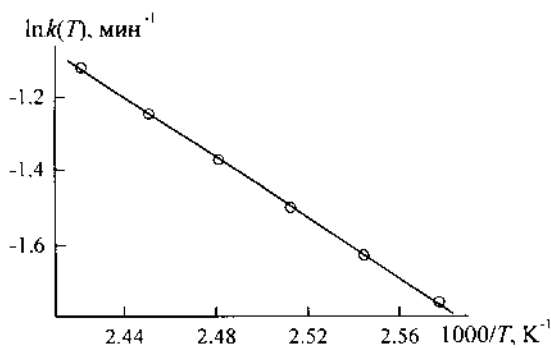


Рис. 7. Зависимость константы скорости от температуры в координатах уравнения Аррениуса.

воляет охарактеризовать кинетику тримеризации гексаметилендиизоцианата как отвечающую уравнению Шестака–Бергрена. При этом достаточно знания всего трех кинетических параметров для полного описания кинетики этого процесса как в неизотермических, так и в изотермических условиях. Использование предложенной модели может быть способом разрешения противоречий, которые связаны с проблемой описания кинетики циклотримеризации изоцианатов в присутствии каталитической системы эпоксид–третичный амин.

**РЕЗЮМЕ.** Методом дифференційної скануючої калориметрії у неизотермічному режимі досліджено процес твердіння гексаметилендиізоціанату в присутності каталітичної системи эпоксид–третинний амін. Запропоновано алгоритм розрахунків та кінетичну модель, оснований на використанні ізоконверсійного підходу. Показано, що прості моделі не дають задовільних результатів опису кінетики блочної циклотримеризації, яка може бути добре представлена в рамках рівняння Шестака–Бергрена.

**SUMMARY.** The process of cure of hexamethylenediisocyanate in the presence of epoxy–tertiary amine catalytic system has been investigated by means differential scanning calorimetry in non-isothermal regime. An algorithm of calculations and kinetics model based on iso-conversional approach has been proposed. It was shown, that using of simple models did not produced satisfactory results of description of bulk cyclotrimerization kinetics, but this process could be good presented in the frameworks of the Sestak–Berggren equation.

1. Погосян Г.М., Панкратов В.А., Заплишний В.Н., Мацюян С.Г. // Политриазины. -Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1987.
2. Житинкина А.К., Шибанова Н.А., Тараканов О.Г.

- // Успехи химии. -1985. -**54**, № 11. -С. 1686—1698.
3. Козак Н.В., Низельский Ю.Н. // Композиционные полимерные материалы. -1996. -**57**. -С. 3—18.
  4. Уэндландт У. // Термические методы анализа. -М.: Мир, 1978.
  5. Берштейн В.А., Егоров В.М. // Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. -Л.: Химия, 1990.
  6. Hatakeyama T., Quinn F.X. // Thermal analysis. Fundamentals and applications to polymer science: -West Sussex: John Wiley&Sons, 1995.
  7. Flynn J.H., Wall L.A. // J. Res. Nat. Bur. Standarts -1966. -**70A**, № 6. -P. 487—523.
  8. Шестак Я. // Теория термического анализа. -М.: Мир, 1987.
  9. Carrasco F. // Thermochim. Acta -1993. -**213**. -P. 115—134.
  10. Popescu C., Segal E. // Int. J. Chem. Kinet. -1998. -**30**, № 5. -P. 313—327.
  11. Privalko V.P., Kramarenko V.Yu. // J. Polym. Eng. -1994. -**13**, № 3. -P. 223—239.
  12. Privalko V.P., Kramarenko V.Yu., Feinleib A.M. // Macromol. Chem., Macromol. Symp. -1991. -**44**. -P. 247—252.
  13. Бонецкая А.К., Кравченко М.А., Френкель Ц.М. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1985. -**27**, № 6. -С. 1269—1273.
  14. Ozawa T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. -1965. -**38**, № 11. -P. 1881—1886.
  15. Vyazovkin S. // Int. J. Chem. Kinet. -1996. -**28**, № 2. -P. 95—101.
  16. Vyazovkin S. // J. Comp. Chem. -2001. -**22**, № 2. -P. 178—183.
  17. Kissinger H.E. // Anal. Chem. -1957. -**29**, № 11. -P. 1702—1706.
  18. Privalko V.P., Kramarenko V.Yu., Sokol V.L., Karateev A.M. // Polym. & Polym. Comp. -1998. -**6**, № 5. -P. 331—336.
  19. Kramarenko V.Yu., Sokol V.L., Karateev A.M., Privalko V.P. // Ibid. -1998. -**6**, № 5. -P. 337—341.
  20. Vyazovkin S., Sbirrazzuoli N. // Macromolecules -1996. -**29**, № 6. -P. 1867—1873.
  21. Крамаренко В.Ю. // Вестн. НТУ—“ХПИ”. -2004. -№ 14. -С. 87—92.
  22. Linert W., Jameson R.F. // Chem. Soc. Rev. -1989. -**18**. -P. 477—505.
  23. Malek J. // Thermochim. Acta -1992. -**200**. -P. 257—269.
  24. Montserrat S., Malek J. // Ibid. -1993. -**228**. -P. 47—60.
  25. Ramis X., Salla J.M., Cadenato A., Morancho J.M. // J. Therm. Anal. Cal. -2003. -**72**, № 2. -P. 707—718.
  26. Лунатова Т.Э. // Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. -Киев: Наук. думка, 1974.
  27. Малкин А.Я., Бегушев В.П. // Химическое формирование полимеров. -М.: Химия, 1991.
  28. Kamal M.R., Sourour S. // Polym. Eng. Sci. -1973. -**13**, № 1. -P. 59—64.
  29. Sestak J., Berggren G. // Thermochim. Acta. -1971. -**3**, № 1. -P. 1—12.

Национальный технический университет  
“Харьковский политехнический институт”

Поступила 25.10.2006