

Исследование структуры и свойств

Физические методы исследования и контроля

УДК 542.8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ СВЯЗУЮЩИХ МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

© А. А. Шимкин, Т. А. Гребенева, Ю. И. Меркулова¹*Статья поступила 9 декабря 2016 г.*

На примере полимерных связующих трех классов (цианэфирного, эпоксидного и дифталонитрильного) проведено сравнение показателей степени отверждения, определенных с помощью ИК-спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), на различных стадиях отверждения. Показано, что значения степени отверждения, полученные методом ДСК, выше аналогичных ИК-показателей (разница в некоторых случаях превышает 25 %). При этом погрешность определения для связующих различной природы существенно зависит от применяемого метода. Так для дифталонитрильного связующего невозможно использовать метод ДСК для определения степени отверждения. Если ИК-спектроскопия (и другие спектроскопические методы) позволяет определять степень превращения компонентов, ничего не говоря о возможности протекания дальнейшей реакции, то метод ДСК характеризует сам процесс отверждения. Однако он не дает прямой возможности оценить конверсию компонентов. При анализе состояния полимерного связующего исследуемые показатели дополняют друг друга, поэтому в исследованиях необходимо использовать значения степени отверждения, полученные различными методами.

Ключевые слова: степень отверждения; инфракрасная спектроскопия; дифференциальная сканирующая калориметрия.

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) обладают уникальным набором физико-химических свойств и потому находят все более широкое применение не только в авиации и космонавтике, но и в строительстве, электротехнике, медицине и др. [1, 2].

Степень отверждения — параметр отвержденных термореактивных полимеров и ПКМ, оказывающий существенное влияние на их свойства — определяют различными физико-химическими методами [3 – 5]. При этом в зависимости от применяемого подхода получаемые данные характеризуют разные состояния вещества.

Традиционно степень отверждения оценивают по содержанию гель-фракции, которое определяют экстракцией отвержденных связующих и ПКМ органическими растворителями, обычно при нагревании [6, 7]. Однако этот показатель характеризует содержание в полимерной матрице относительно низкомолекуляр-

ных веществ (моно- и олигомеров, отвердителей и др.) и не чувствителен к наличию в полимерных цепях реакционных центров, а значит, и к изменению степени их сшивки. Кроме того, помимо недоотвержденного полимера в раствор переходят различные добавки (катализаторы, пластификаторы, стабилизаторы, антипирены и пр.), что может оказывать существенное влияние на получаемые значения степени отверждения. К этому подходу по своей сути близки хроматографические методы анализа, позволяющие определять лишь растворимые компоненты [8].

Для определения в полимерной матрице количества реакционноспособных групп используют химический анализ [9], ИК [10], ЯМР [11 – 13] и спектроскопию комбинационного рассеяния [14]. Получаемые с помощью этих методов значения степени отверждения являются, по сути, степенями превращения.

При наличии в системе нескольких компонентов спектроскопическими методами можно определять степень превращения для каждого из них, например, отдельно для эпоксидной смолы и амина [15] или

¹ Всероссийский НИИ авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ»), Москва, Россия; e-mail: alexshimkin@gmail.com; shimkinaa@viam.ru

для винилэфирной группы и стирола в винилэфирных смолах [16]. С одной стороны, это позволяет лучше описать протекающие в системе реакции, а с другой — может затруднить получение показателя степени отверждения для системы в целом.

Характеристики химических реакций, протекающих при отверждении, такие как тепловой эффект (дифференциальная сканирующая калориметрия — ДСК) и изменение массы (термогравиметрия), определяют в предположении, что механизм реакции остается неизменным на протяжении всего процесса отверждения. Кроме того, применение, например, метода ДСК подразумевает, что тепловой эффект процесса достаточно велик и не перекрывается, к примеру, с тепловым эффектом деструкции [17, 18]. А при использовании термогравиметрии необходимо, чтобы полимеризация сопровождалась изменением массы системы, поэтому обычно применение метода ограничено исследованием поликонденсационных процессов [19].

Иногда для определения степени отверждения исследуют характеристики образующейся полимерной матрицы (температуру стеклования, твердость, прочность, модуль упругости, модуль продольных волн или тангенс угла диэлектрических потерь) [7, 20–23], поскольку они напрямую связаны с длиной полимерных цепей (молекулярной массой полимера). Однако применяемые в данном случае методы требуют либо калибровки (сравнения с эталонным методом), либо использования эталонного полностью отвержденного материала, что не всегда удобно, а в ряде случаев невозможно.

Вместе с тем возможность сравнения получаемых с использованием различных методов значений степени отверждения полимерных материалов остается дискуссионной [7].

Цель работы — сравнение результатов определения степени отверждения полимерных связующих методами ИК-спектроскопии и ДСК [10].

При оценке теплового эффекта отверждения методом ДСК можно рассчитать остаточную реакционную способность образца, напрямую связанную со степенью отверждения $\alpha_{\text{ДСК}}$:

$$\alpha_{\text{ДСК}} = (1 - \Delta H / \Delta H_0) \cdot 100, \quad (1)$$

где ΔH и ΔH_0 — энтальпии отверждения исследуемого и неотвержденного образцов.

ИК-спектроскопия позволяет измерять относительное количество реакционноспособных групп, поэтому в этом случае за степень отверждения обычно принимают степень превращения $\alpha_{\text{ИК}}$:

$$\alpha_{\text{ИК}} = (1 - A/A_0) \cdot 100, \quad (2)$$

где A и A_0 — интенсивности полосы поглощения реакционной группы в исследуемом и неотвержденном образцах.

Ввиду стерических факторов и постоянно возрастающей вязкости системы (вплоть до витрификации) степень превращения практически никогда не достигает 100 % [16]. Поэтому можно ожидать, что значения степени отверждения, получаемые ИК-спектроскопией, будут занижены относительно результатов аналогичного испытания методом ДСК (по крайней мере при высоких степенях отверждения, что подтверждается на практике) [24]. При этом степень различия результатов будет зависеть от свойств системы (содержания отвердителя, реакционной способности, вязкости, температуры отверждения).

Отметим еще одно отличие в результатах, получаемых исследуемыми методами. По степени отверждения, определенной методом ДСК, можно оценить возможность использования материала (например, клея, связующего или препрега) — так называемую жизнеспособность [25]. Степень отверждения, рассчитанная по данным ИК-спектроскопии, характеризует только содержание непрореагировавших групп, но (в отличие от ДСК) не протекание дальнейшей реакции. В то же время данные ДСК не дают полной информации о составе образца, что также может привести к ошибочным выводам (высокая степень отверждения может быть приписана образцу, в котором произошла деструкция катализатора). Кроме того, при анализе данных ДСК необходимо учитывать возможность изменения механизма реакции и состава продуктов (а следовательно, и энтальпии процесса) при изменении условий ее проведения.

Исследовали образцы различной степени отверждения, которые получали выдержкой связующих (эпоксидное ВСЭ-36, цианэфирное ВСТ-1208 и дифталонитрильное ВСН-31) при различных температурах. Отверждение проводили в сушильном шкафу Binder FD53 (Германия). ИК-спектры получали на приборе Bruker Tensor 27 (Германия) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на кристалле ZnSe в диапазоне $650 - 4000 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} и усреднением по 32 сканам. При обработке спектров НПВО-коррекцию проводили с помощью программного обеспечения Bruker OPUS 7.2.

Образцы методом ДСК исследовали на приборе DSC 204 F1 Phoenix фирмы Netzsch (Германия) при нагревании от 25 до $400 \text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ в динамической атмосфере азота 99,999 % (80 мл/мин). Энтальпию процесса отверждения определяли средствами программного обеспечения Netzsch Proteus 6.1 с использованием линейной базовой линии. Степень отверждения рассчитывали по формулам (1) и (2).

При определении степени отверждения методом ИК-спектроскопии необходима нормировка сигналов, которую осуществляли согласно внутреннему стандарту [10]. В случае связующего ВСТ-1208 для нормировки использовали полосу поглощения C–H-связей при 2970 см^{-1} , для ВСЭ-36 — полосу поглощения при 1028 , а для ВСН-31 — при 1090 см^{-1} [26].

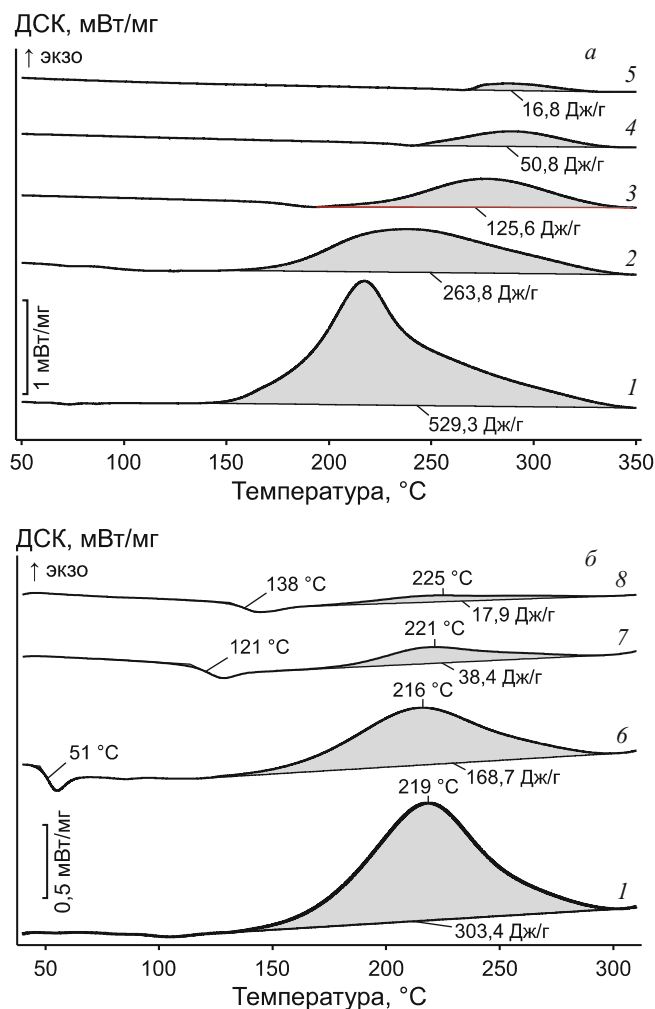


Рис. 1. ДСК-кривые для исходных (1) связующих ВСТ-1208 (а), ВСЭ-36 (б) и образцов, выдержанных при температуре 150 (2), 180 (3), 220 (4), 240 (5), 80 (6), 100 (7) и 120 °C (8)

Для расчета степени отверждения по данным ИК-спектроскопии использовали интенсивности соответствующих пиков, поскольку, как было показано [27], такой подход приводит к более надежным (по сравнению с площадями) результатам, вероятно, из-за возможного их перекрывания.

Данные ДСК для образцов цианэфирного связующего ВСТ-1208, подвергнутых различной термообработке, показаны на рис. 1, а. Видно, что тепловой эффект отверждения достаточно велик. Вместе с тем асимметрия пика отверждения, а также его сдвиг в высокотемпературную область с повышением температуры свидетельствуют о протекании нескольких процессов.

На рис. 2, а приведены ИК-спектры образцов ВСТ-1208 в процессе отверждения. Хорошо заметно уменьшение интенсивности полосы поглощения при 2270/2236 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям цианогруппы.

Рассчитанные по данным ДСК и ИК-спектроскопии значения степени отверждения показаны на рис. 3. Видно, что на начальном этапе значения степе-

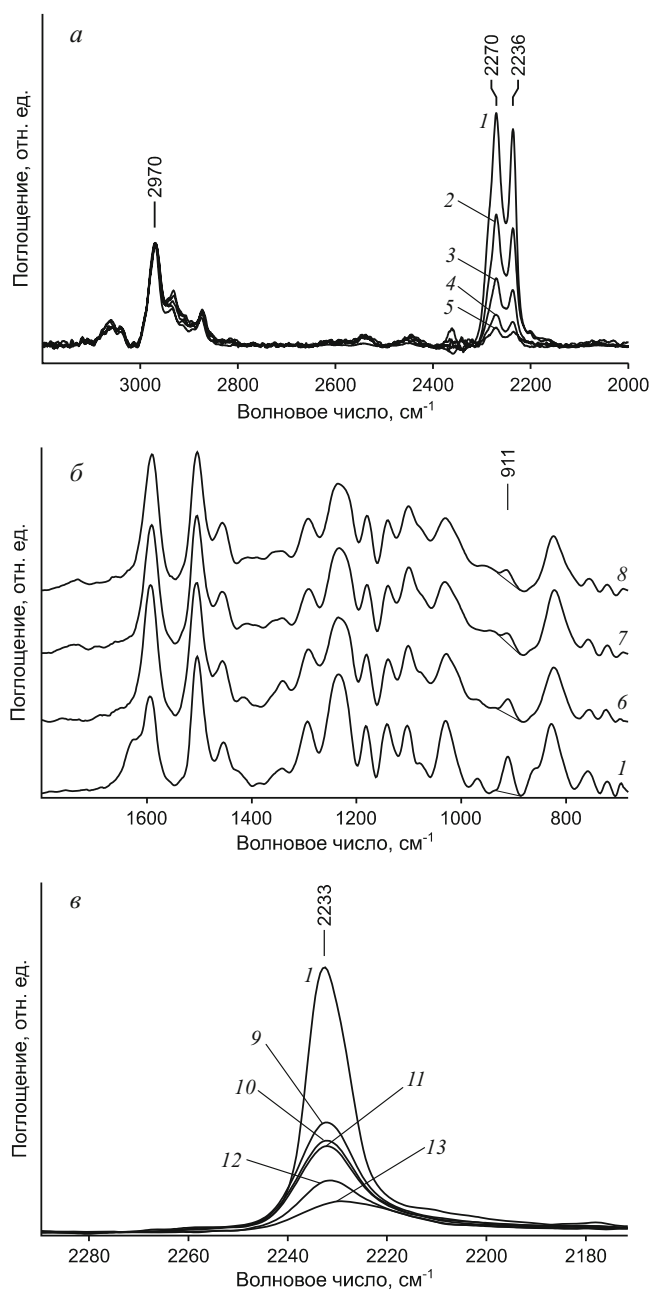


Рис. 2. Фрагменты ИК-спектров исходных (1) связующих ВСТ-1208 (а), ВСЭ-36 (б), ВСН 31 (в) и образцов, выдержанных при температуре 150 (2), 180 (3), 220 (4), 240 (5), 80 (6), 100 (7), 120 (8), 230 (9), 250 (10), 325 (11), 350 (12) и 375 °C (13)

ни отверждения, полученные по результатам ИК-спектроскопии, превышают данные ДСК, однако на более поздних этапах наблюдается обратная картина.

Начальный этап процесса отверждения (150 °C) для ВСТ-1208 (см. рис. 3, а) характеризуется практически линейным увеличением степени отверждения в зависимости от времени выдержки. При росте температуры до 180 °C кривые достаточно быстро выходят на «плато», что может быть связано с витрификацией. Однако по данным ДСК температура стеклования образцов, отвержденных при 180 °C, лежит в интервале 163 – 181 °C, поэтому более вероятно из-

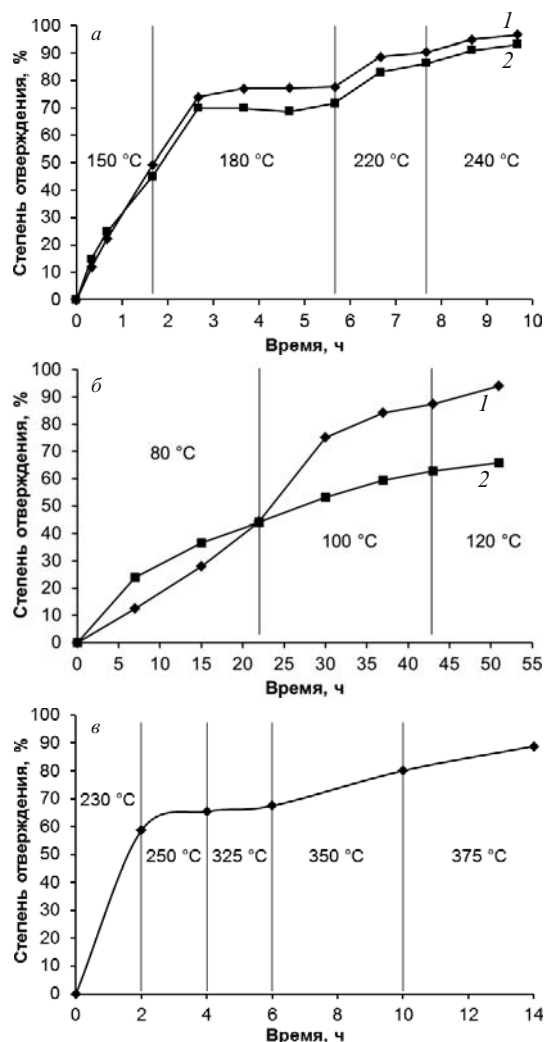


Рис. 3. Изменение степени отверждения связующих ВСТ-1208 (а), ВСЭ-36 (б) и ВСН-31 (в) в процессе нагревания по ступенчатому режиму по данным ДСК (1) и ИК-спектроскопии (2)

менение механизма реакции, так как начало экзотермического пика отверждения смещается в область выше 190 °С (см. рис. 1, а).

В целом значения степени отверждения (ВСТ-1208) хорошо коррелируют между собой (рис. 4, а). Коэффициент корреляции линейной регрессии составляет 0,99. В среднем результаты ИК-спектроскопии оказываются ниже данных ДСК на 6 %.

В случае эпоксидного связующего ВСЭ-36 (см. рис. 1, б) остаточный тепловой эффект монотонно уменьшается при увеличении температуры термообработки. При этом форма пика практически не меняется, что говорит о неизменности механизма отверждения. Для термообработанных образцов наблюдается также переход стеклования, положение которого смещается в область высоких температур [от 51 (кривая б) до 138 °С (кривая 8)].

ИК-спектры образцов связующего ВСЭ-36 в процессе отверждения (см. рис. 2, б) показывают уменьшение интенсивности полосы поглощения эпоксидной группы при 911 см⁻¹. Однако количественное опреде-

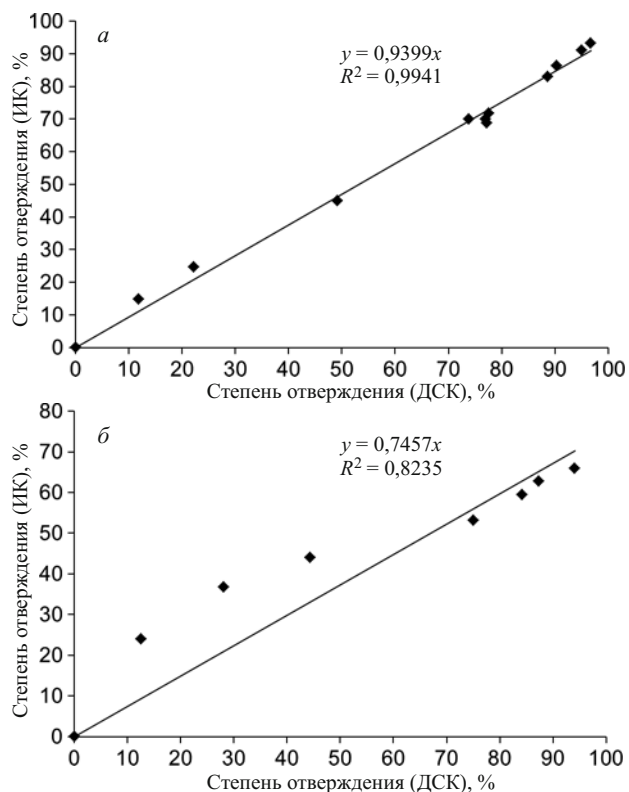


Рис. 4. Корреляция значений степени отверждения связующих ВСТ-1208 (а) и ВСЭ-36 (б), рассчитанных по данным ИК-спектроскопии и ДСК

ление относительной интенсивности полосы затруднено из-за смещения базовой линии, вызванного, вероятно, наложением пиков [28]. Поэтому интенсивность при 911 см⁻¹ для каждого спектра рассчитывали относительно базовой линии, проведенной под пиком.

Рассчитанные значения степени отверждения ИК и ДСК (см. рис. 3, б) показали существенное различие, что объясняется, по-видимому, большой ошибкой при определении относительной интенсивности полосы поглощения эпоксидной группы в ИК-спектре.

Корреляция значений степени отверждения достаточно слабая (см. рис. 4, б). Коэффициент корреляции линейной регрессии составляет 0,82. В среднем результаты ИК-спектроскопии ниже данных ДСК на 18 % (в отдельных точках разница превышает 25 %).

Определение степени отверждения методом ДСК для связующего ВСН-31, как и для других фталонитрильных связующих, не представляется возможным, так как полимеризация не сопровождается достаточным тепловыделением [26]. Поэтому степень отверждения рассчитывали только по данным ИК-спектроскопии (см. рис. 2, в).

С ростом температуры термообработки степень отверждения монотонно увеличивается (см. рис. 3, в). Повышение температуры до 250 и затем до 325 °С не приводит к существенному увеличению степени отверждения относительно образца, выдержанного при 230 °С. Только начиная с 350 °С степень отверждения заметно растет. Однако даже после выдержива-

ния связующего при 375 °C в течение 4 ч остается около 10 % нитрильных групп, что, вероятно, обусловлено жесткостью образующейся матрицы.

Таким образом, проведенное сравнение степеней отверждения, определенных методами ИК-спектроскопии и ДСК, на примере полимерных связующих трех классов показало, что полученные данные хорошо коррелируют между собой. При этом метод ДСК приводит к более высоким значениям степени отверждения по сравнению с ИК-спектроскопией. Для разных связующих использование того или другого метода оказалось затруднено или вовсе невозможно. Так, определение интенсивности полосы поглощения эпоксидной группы (BCЭ-36) в ИК-спектре возможно только с достаточно большой ошибкой, а на кривой ДСК дифталонитрильных связующих (BCН-31) не фиксируется экзотермический пик отверждения. Эти особенности необходимо учитывать при выборе метода определения степени отверждения в каждом конкретном случае.

ИК-спектроскопия (и вообще спектроскопические методы) позволяет определять степень превращения компонентов. Но оценить возможность протекания дальнейшей реакции нельзя. Метод же ДСК, характеризуя процесс отверждения, не дает прямой возможности судить о конверсии компонентов. Поэтому только при совместном использовании обоих методов можно наиболее полно исследовать состояние полимерной матрицы.

ЛИТЕРАТУРА

- Advanced fibre-reinforced polymer (FRP) composites for structural applications — Suite: Woodhead Publishing, 2013. — 906 p.
- Каблов Е. Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» / *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1(34). С. 3 – 33.
- Каблов Е. Н. Контроль качества материалов — гарантия безопасности эксплуатации авиационной техники / *Авиационные материалы и технологии*. 2001. № 1. С. 3 – 8.
- Хасков М. А. Сорбция воды наноккомпозитами на основе эпоксидной смолы и углеродных нанотрубок выше и ниже температуры стеклования полимерной матрицы / *Труды ВИАМ*. 2016. № 6(42). Ст. 07.
- Мурашов В. В. Определение физико-механических характеристик и состава полимерных композиционных материалов акустическими методами / *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 5. С. 465 – 475.
- Tonogai S., Sakaguchi Y., Seto S. Curing behavior of two-step phenolics by solvent extraction / *J. Appl. Polym. Sci.* 1978. Vol. 22. P. 3225 – 3234.
- Hirschl Ch., Biehl-Rydl M., DeBiasio M., Mühleisen W., Neumaier L., Scherf W., Oreski G., Eder G., Chernev B., Schwab W., Kraft M. Determining the degree of crosslinking of ethylenevinylacetate photovoltaic module encapsulants — a comparative study / *Solar Energy Materials Solar Cells*. 2013. Vol. 116. P. 203 – 218.
- Durner J., Obermaier J., Draenert M., Ilie N. Correlation of the degree of conversion with the amount of elutable substances in nano-hybrid dental composites / *Dental materials*. 2012. Vol. 28. P. 1146 – 1153.
- Dannenberg H., Harp W. Jr. Determination of cure and analysis of cured epoxy resins / *Anal. Chem.* 1956. Vol. 28. N 1. P. 86 – 90.
- Moraes L., Rocha R., Menegazzo L., de Araújo E., Yukimitu K., Moraes J. Infrared spectroscopy: a tool for determination of the degree of conversion in dental composites / *J. Appl. Oral. Sci.* 2008. Vol. 16. N 2. P. 145 – 149.
- Barton J., Buist G., Hamerton I., Howlin B., Jones J., Liu S. High temperature ¹H NMR studies of epoxy cure: a neglected technique / *Polym. Bull.* 1994. Vol. 33. P. 215 – 219.
- Neiss T. G., Vanderheiden E. J. Solution and solid-state NMR analysis of phenolic resin cure kinetics / *Macromol. Symp.* 1994. Vol. 86. P. 117 – 129.
- Murphy P. D., Di Pietro R. A., Lund C. J., Weber W. D. Nitrogen-15 solid state NMR studies on the cure and degradation of polyimide films under temperature and humidity stress / *Macromol.* 1994. Vol. 27. N 1. P. 279 – 286.
- Pianelli C., Devaux J., Bebelman S., Leloup G. The micro-Raman spectroscopy, a useful tool to determine the degree of conversion of light-activated composite resins / *J. Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomater.)*. 1999. Vol. 48. P. 675 – 681.
- Pandita S., Wang L., Mahendran R., Machavaram V., Irfan M., Harris D., Fernando G. Simultaneous DSC-FTIR spectroscopy: Comparison of cross-linking kinetics of an epoxy/amine resin system / *Thermochim. Acta*. 2012. Vol. 543. P. 9 – 17.
- Mousa A., Karger-Kocsis J. Cure characteristics of a vinyl ester resin as assessed by FTIR and DSC Techniques / *Polym. Polym. Compos.* 2000. Vol. 8. N 7. P. 455 – 460.
- Антофеева Н. В., Алексашин В. М., Столяников Ю. В. Определение степени отверждения ПКМ методами термического анализа / *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 3(36). С. 79 – 83.
- Menczel J., Judovits L., Prime R., Bair H., Reading M., Swier S. Differential scanning calorimetry (DSC) / *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*. — Hoboken: Wiley, 2009. P. 7 – 239.
- Prime R., Bair H., Vyazovkin S., Gallagher P., Riga A. Thermogravimetric analysis (TGA) / *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*. — Hoboken: Wiley, 2009. P. 240 – 317.
- Urbaniak M. A relationship between the glass transition temperature and the conversion degree in the curing reaction of the EPY epoxy system / *Polimery*. 2011. Vol. 56. N 3. P. 240 – 243.
- Zaimova D., Bayraktar E., Dishovsky N. State of cure evaluation by different experimental methods in thick rubber parts / *J. Achiev. Mater. Manufact. Eng.* 2011. Vol. 44. N 2. P. 161 – 167.
- Lionetto F., Maffezzoli A. Monitoring the cure state of thermosetting resins by ultrasound / *Materials*. 2013. Vol. 6. P. 3783 – 3804.
- Lee H. L. The handbook of dielectric analysis and cure monitoring. — Boston: Lambert Technologies, 2014. P. 61 – 69.
- Imazato S., McCabe J., Tarumi H., Ehara A., Ebisu S. Degree of conversion of composites measured by DTA and FTIR / *Dental Materials*. 2001. Vol. 17. P. 178 – 183.
- Антофеева Н. В., Комарова О. А., Павловский К. А., Алексашин В. М. Опыт применения калориметрического контроля реакционной способности препрега КМУ-11тр / *Труды ВИАМ*. 2014. № 2. Ст. 06.
- Шимкин А. А., Пономаренко С. А., Мухаметов Р. Р. Исследование процесса отверждения дифталонитрильного связующего / *Журнал прикладной химии*. 2016. Т. 89. № 2. С. 256 – 264.
- Wang Q., Storm B., Houmeller L. Study of the isothermal curing of an epoxy prepreg by near-infrared spectroscopy / *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. Vol. 87. P. 2295 – 2305.

Structure and properties investigation

Physical methods of investigation and monitoring

UDC 542.8

DETERMINATION OF THE DEGREE OF CURE OF THERMOSETTING RESINS USING IR-SPECTROSCOPY AND DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY

© A. A. Shimkin, T. A. Grebeneva, and Yu. I. Merkulova

Submitted December 9, 2016.

Polymer resins of three classes (cyanate ester, epoxy and diphthalonitrile) are used to compare polymerization indices determined for different stages of cure using IR-spectroscopy and differential scanning calorimetry (DSC). The value of the cure degree (CD) determined by DSC is shown to be higher than that obtained by IR-spectroscopy, the difference in some cases exceeding 25%. The error of determination for different resins essentially depends on the method thus used up to complete invalidity and nonapplicability of DSC to CD determination for phthalonitrile resin. The fundamental methodological difference between polymerization indices determined by IR-spectroscopy and DSC is shown. IR spectroscopy (and other spectroscopic methods) provides information about the degree of component conversion and none about the possibility of further continuation of the reaction, whereas DSC method characterizes the cure process without a possibility of direct evaluation of the component conversion. Despite the identical definition those indices are not interchangeable but supplementary. We recommend to determine CD indices by different methods for complete and correct description of polymer resin condition.

Keywords: degree of cure; infrared spectroscopy; differential scanning calorimetry.

REFERENCES

- Advanced fibre-reinforced polymer (FRP) composites for structural applications — Suite: Woodhead Publishing, 2013. — 906 p.
- Kablov E. N. Innovative developments of FSUE "VIAM" SSC of RF on realization of "Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030" / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2015. N 1(34). P. 3 – 33 [in Russian].
- Kablov E. N. Quality control of materials — guarantee of aviation equipment safety of operation / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2001. N 1. P. 3 – 8 [in Russian].
- Khaskov M. A. Water sorption by epoxy-based nanocomposites with carbon nanotubes in glassy and rubber states of polymer matrix / *Trudy VIAM.* 2016. N 6(42). Art. 07 [in Russian].
- Murashov V. V. Determination of physico-mechanical characteristics and composition of polymer composites by acoustic methods / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2012. N 5. P. 465 – 475 [in Russian].
- Tonogai S., Sakaguchi Y., Seto S. Curing behavior of two-step phenolics by solvent extraction / *J. Appl. Polym. Sci.* 1978. Vol. 22. P. 3225 – 3234.
- Hirschl Ch., Biebl-Rydlo M., DeBiasio M., Mühleisen W., Neumaier L., Scherf W., Oreski G., Eder G., Chernev B., Schwab W., Kraft M. Determining the degree of crosslinking of ethylenevinylacetate photovoltaic module encapsulants — a comparative study / *Solar Energy Materials Solar Cells.* 2013. Vol. 116. P. 203 – 218.
- Durner J., Obermaier J., Draenert M., Ilie N. Correlation of the degree of conversion with the amount of elutable substances in nano-hybrid dental composites / *Dental materials.* 2012. Vol. 28. P. 1146 – 1153.
- Dannenberg H., Harp W. Jr. Determination of cure and analysis of cured epoxy resins / *Anal. Chem.* 1956. Vol. 28. N 1. P. 86 – 90.
- Moraes L., Rocha R., Menegazzo L., de Araújo E., Yukimitu K., Moraes J. Infrared spectroscopy: a tool for determination of the degree of conversion in dental composites / *J. Appl. Oral. Sci.* 2008. Vol. 16. N 2. P. 145 – 149.
- Barton J., Buist G., Hamerton I., Howlin B., Jones J., Liu S. High temperature ¹H NMR studies of epoxy cure: a neglected technique / *Polym. Bull.* 1994. Vol. 33. P. 215 – 219.
- Neiss T. G., Vanderheiden E. J. Solution and solid-state NMR analysis of phenolic resin cure kinetics / *Macromol. Symp.* 1994. Vol. 86. P. 117 – 129.
- Murphy P. D., Di Pietro R. A., Lund C. J., Weber W. D. Nitrogen-15 solid state NMR studies on the cure and degradation of polyimide films under temperature and humidity stress / *Macromol.* 1994. Vol. 27. N 1. P. 279 – 286.
- Pianelli C., Devaux J., Bebelman S., Leloup G. The micro-Raman spectroscopy, a useful tool to determine the degree of conversion of light-activated composite resins / *J. Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomater.)* 1999. Vol. 48. P. 675 – 681.
- Pandita S., Wang L., Mahendran R., Machavaram V., Irfan M., Harris D., Fernando G. Simultaneous DSC-FTIR spectroscopy: Comparison of cross-linking kinetics of an epoxy/amine resin system / *Thermochim. Acta.* 2012. Vol. 543. P. 9 – 17.
- Mousa A., Karger-Kocsis J. Cure characteristics of a vinyl ester resin as assessed by FTIR and DSC Techniques / *Polym. Polym. Compos.* 2000. Vol. 8. N 7. P. 455 – 460.
- Antyufeeva N. V., Aleksashin V. M., Stolyankov Yu. V. Polymer composite curing degree evaluation by thermal analysis test methods / *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2015. N 3(36). P. 79 – 83 [in Russian].
- Menczel J., Judovits L., Prime R., Bair H., Reading M., Swier S. Differential scanning calorimetry (DSC) / *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications.* — Hoboken: Wiley, 2009. P. 7 – 239.
- Prime R., Bair H., Vyazovkin S., Gallagher P., Riga A. Thermogravimetric analysis (TGA) / *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications.* — Hoboken: Wiley, 2009. P. 240 – 317.
- Urbaniak M. A relationship between the glass transition temperature and the conversion degree in the curing reaction of the EPY epoxy system / *Polimery.* 2011. Vol. 56. N 3. P. 240 – 243.

21. **Zaimova D., Bayraktar E., Dishovsky N.** State of cure evaluation by different experimental methods in thick rubber parts / *J. Achiev. Mater. Manufact. Eng.* 2011. Vol. 44. N 2. P. 161 – 167.
22. **Lionetto F., Maffezzoli A.** Monitoring the cure state of thermosetting resins by ultrasound / *Materials*. 2013. Vol. 6. P. 3783 – 3804.
23. **Lee H. L.** The handbook of dielectric analysis and cure monitoring. — Boston: Lambient Technologies, 2014. P. 61 – 69.
24. **Imazato S., McCabe J., Tarumi H., Ehara A., Ebisu S.** Degree of conversion of composites measured by DTA and FTIR / *Dental Materials*. 2001. Vol. 17. P. 178 – 183.
25. **Antyufeeva N. V., Komarova O. A., Pavlovskii K. A., Alekshin V. M.** Practice of application of the calorimetric control reactionary ability prepreg KMU-11tr / *Trudy VIAM*. 2014. N 2. Art. 06.
26. **Shimkin A. A., Ponomarenko S. A., Mukhametov R. R.** Curing of diphthalonitrile resin / *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. Vol. 89. N 2. P. 263 – 270.
27. **Wang Q., Storm B., Houmeller L.** Study of the isothermal curing of an epoxy prepreg by near-infrared spectroscopy / *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. Vol. 87. P. 2295 – 2305.