Elastomers and Composites
Vol. 52, No. 4, pp. 266~271 (December 2017)

Print ISSN 2092-9676/Online ISSN 2288-7725
DOI: https://doi.org/10.7473/EC.2017.52.4.266

Curing Kinetics of TDI/PTMEG-based Urethane Prepolymers Depending on the Amount of Curing Agent and Curing Temperatures by DSC and Real Time FT-IR Spectroscopy

Se Mi Kim[§], Hee Jung Park[*,§], Seon Hong Kim[**], Eun Ju Lee, and Kee Yoon Lee[*,†]**

Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Republic of Korea
[*]*Western Seoul Center Korea Basic Science Institute, 150, Bugahyeon-ro, Seodaemun-gu, Seoul 03759, Republic of Korea*
[**]*ESCO RTS Co., Ltd., Boksu Factory, 51, Boksugondan-gil, Boksu-myeon, Geumsan-gun, Chungnam 32702, Republic of Korea*
[***]*Department of Organic Materials Engineering, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Republic of Korea*

(Received November 1, 2017, Revised November 18, 2017, Accepted November 20, 2017)

Abstract: This study describes the influence of the amount of curing agent and curing temperature on the kinetics of polyurethane elastomers. The urethane prepolymer series was prepared by reacting toluene diisocyanate with polytetramethylene ether glycol at 80°C for 1 h, and 4,4'-methylene bis(2-chloroaniline) was used as the curing agent. The ratio of the amine group of the curing agent to the isocyanate group of the urethane prepolymer was controlled from 0.85 to 1.05 at curing temperatures ranging from 80 to 120°C. The curing rate of the urethane prepolymer was monitored by observing the change in heat flow during the curing process using differential scanning calorimetry (DSC). As either the content of curing agent or the curing temperature was higher, the conversion rate to the polyurethane elastomer was high. The DSC results were compared with those obtained from using real-time FT-IR.

Keywords: polyurethane, curing behavior, DSC, real time FT-IR

Introduction

폴리우레탄(polyurethane) 소재는 단열재부터 흡음재, 절연재, 접착제, 그리고 탄성체까지 다양한 분야에 활용될 수 있다. 폴리우레탄 탄성체의 경우, 우수한 강성, 탄성을 비롯하여 내후성 및 성형 가공성이 뛰어나 마찰복원형 지진격리장치의 금속제 매스 에너지 레귤레이터(mass energy regulator, MER) 스프링의 대체재로써 이용될 수 있다.

폴리우레탄 탄성체는 크게 이소시아네이트, 폴리올, 그리고 경화제로 구성되는데, 탄성체의 물성은 기본적으로 hard segment와 soft segment의 상분리 구조로부터 발현된다. Hard segment는 이소시아네이트의 벤젠 고리, 낮은 분자량의 경화제, 경화제의 벤젠 고리 등으로 이루어져 있으며 soft segment는 폴리올의 파라핀계 분자구조로 형성된다. 구성 성분들을 한꺼번에 반응시키는 one shot 법과 이소시아네이트와 폴리올을 이용하여 프리폴리머를 형성한 후 경화제를 이용하여 탄성체를 제조하는 프리폴리머법을 이용하여 폴리우레탄 탄성체를 제조할 수 있다.[1,2] 본 연구에서는 점도의 상승이나 반응열로 인한 물성의 불균형을 최소화할 수 있는 프리폴리머법을 이용하였다.

우레탄 프리폴리머와 경화제를 이용한 폴리우레탄 탄성체의 경화반응은 과량의 아민과 산을 이용한 이소시아네이트기의 역적정, FT-IR (Fourier transform infrared) 분광법, 라만 분광법, TLC (thin layer chromatography), GPC (gel permeation chromatography) 등의 방법을 이용해서 그 반응 속도를 확인할 수 있다.[1,3-5] 특히, 열차별분석기(DSC)를 이용하면 시간에 따른 발열량 변화를 측정하여 고분자의 분해, 중합이나 경화와 같은 반응의 정도와 반응속도를 확인할 수 있다.[6-11] Silva와 그의 연구자들은 FT-IR 분광법과 DSC를 이용하여 말단에 이소시아네이트기를 함유하는 준프리폴리머(quasi-prepolymer)의 경화 반응성을 관찰하고 그 결과를 비교하였다.[11] 그러나 이는 공기 중의 수분을 경화제로 이용하거나 직접 증류수를 경화제로 첨가하여 반응시킨 다른 방법을 이용하였으므로 비교에 한계가 있었다. 본 연구에서는 TDI/PTMEG계 주형용 폴리우레탄 탄성체의 최종 물성을 결정하는 경화 단계에서 프리폴리머와 경화제의 함량비, 경화 온도에 따른 반응성의 변

[§]These authors equally contributed to this work.
[†]Corresponding author E-mail: kylee@cnu.ac.kr

화를 DSC를 통해 관찰하였다. 또한 추가적으로 실시간 FT-IR을 이용한 이전 연구 결과와 비교하였다.[12]

Experimental

1. 시약 및 재료

폴리우레탄 프리폴리머 중합에 있어 이소시아네이트는 두 이성질체, 2,4-TDI/2,6-TDI의 혼합 비율이 80/20인 제품 Cosmonate T-80(Mitsui Chemicals Inc.), 폴리올은 에테르계 폴리올로 분자량이 각각 650, 1000 g/mol인 PTMEG-650과 PTMEG-1000(LeadersChem Inc.)을 이용하였으며 벤조일클로라이드(삼전화학)를 산화방지제로 첨가하였다. 프리폴리머에 잔류한 이소시아네이트기의 함량(NCO%) 측정에 디-n-부틸아민 용액, 브롬페놀블루 지시약, 염산 수용액, 이소프로필 알코올, 그리고 무수 톨루엔을 사용하였다. 폴리우레탄 탄성체 제조 과정에 MOCA(4,4'-methylene bis(2-chloroaniline))를 경화제로 사용하였다.

2. 폴리우레탄 프리폴리머의 합성

폴리우레탄 프리폴리머 합성은 이전 연구와 같은 방법으로 진행하였다.[9]

3. 이소시아네이트기(-NCO)의 백분율(%) 측정과 아민기(-NH_2)와의 비율

중합한 폴리우레탄 프리폴리머를 채취하여 ASTM D2572에 따라 적정을 통해 잔류한 이소시아네이트기(-NCO)의 백분율(%)을 측정하였다.[13] 다음 식에 따라, 측정된 이소시아네이트기의 백분율과 경화제의 투입량을 조절하여 경화반응에 참여하는 아민기와 이소시아네이트기의 당량 비율을 조절할 수 있다.

$$R_N = \frac{W_{MOCA} \times E_{NCO}}{I_{NCO\%} \times E_{MOCA}} \times 100 \quad (1)$$

여기에서 W_{MOCA}는 폴리우레탄 프리폴리머 100 당 경화제 투입량, E_{NCO}는 이소시아네이트기의 당량(42.01), E_{MOCA}는 MOCA의 당량(133.5)을 의미한다.

4. DSC 측정

80°C, 100°C, 120°C의 경화 온도와 0.85, 0.95, 1.05의 아민-이소시아네이트 비율의 경화조건에서 폴리우레탄 탄성체의 경화반응을 확인하기 위해 열차별분석기(DSC 4000, Perkin-Elmer)와 Pyris 1 소프트웨어를 사용하였다. 합성한 폴리우레탄 프리폴리머와 용융시킨 경화제를 SpeedMixer (DAC 150.1 FVZ-K, FlackTek Inc.)를 사용하여 3500 rpm의 속도로 30 초간 혼련하고 알루미늄 팬에 소량 첨가하여 사용하였다. 각 실험은 1 분 동안 질소 분위기 하에서 안정화한 후, 80°C, 100°C, 120°C의 등온 조건에서 한 시간 동안 열분석 곡선을 수집하였다.

5. 실시간 FT-IR 측정

각각의 경화조건에서 폴리우레탄 탄성체의 경화반응은 실시간 FT-IR(Nicolet iS5 FT-IR, Thermo Scientific)을 이용하여 이전 연구와 같은 방법으로 진행하였다.[9]

Results and Discussion

1. 시간에 따른 발열량 변화

우레탄 프리폴리머와 경화제인 MOCA를 이용한 폴리우레탄 경화 반응의 발열량을 시간에 따라 계산하기 위해 DSC를 이용하여 heat flow를 측정하였다. Figure 1에 아민-이소시아네이트 비율이 0.95일 때, 100°C에서의 경화 반응에서 DSC 측정 결과를 나타내었다. 전체 발열량 변화 면적을 총 발열량이라 하였을 때, 경화 반응의 시작점으로부터 임의의 시간 t까지의 발열량 변화의 면적을 이용하여 식 (2)과 같이 반응의 정도를 전환율로 나타낼 수 있다.[8]

$$\alpha(t) = \frac{\int_0^t (dH_t/dt)dt}{\int_0^\infty (dH_t/dt)dt} = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{total}} \quad (2)$$

여기서 α는 반응의 정도를 나타내는 전환율, H_t는 시간 t에

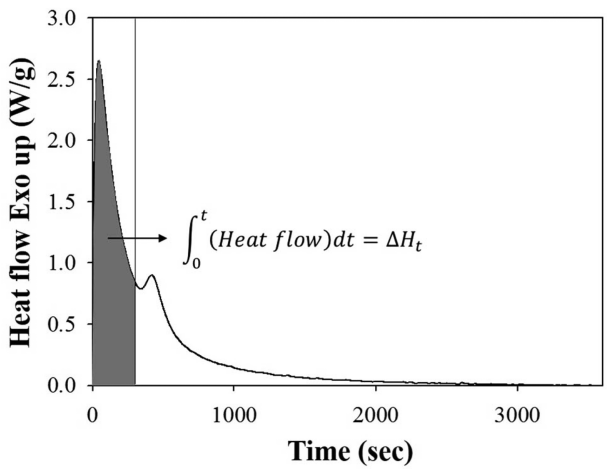

Figure 1. The exothermic curve of heat flow at 100°C and R_N = 0.95 measured by DSC.

서의 발열량, ΔH_t는 시간 t까지 발생한 발열량, ΔH_{total}은 경화반응의 전체 발열량을 의미하며 그래프의 아래 면적으로 얻을 수 있다.

또한 경화반응의 속도는 전환율을 시간에 대해 미분하여 다음과 같은 반응속도식으로 얻을 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{\Delta H_t}{\Delta H_{total}}\right) \quad (3)$$

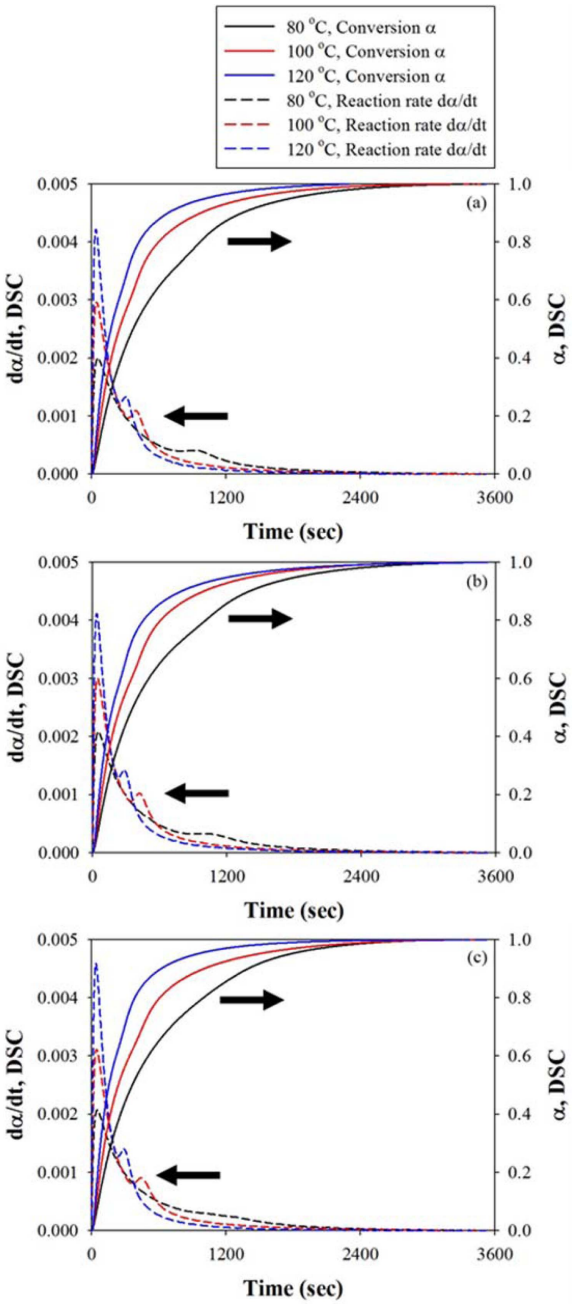

Figure 2. Reaction rates and conversions for the isothermal curing reaction of urethane prepolymer and MOCA at various reaction temperatures 80 to 120°C with amine/isocyanate ratio (a) 0.85, (b) 0.95 and (c) 1.05 measured by DSC.

2. 경화온도에 따른 반응성 변화

DSC를 통해 측정한 아민-이소시아네이트 비율이 0.85, 0.95, 1.05인 폴리우레탄 탄성체의 경화온도에 따른 전환율 및 반응속도의 변화를 나타내었다.

Figure 2에 따르면 전반적인 폴리우레탄 탄성체의 경화반응의 전환율은 반응이 진행됨과 동시에 빠르게 증가한다. 또한 모든 아민-이소시아네이트 비율에 있어서 경화반응의 온도가 높을수록 더 빠른 시간 안에 높은 전환율에 도달함을 볼 수 있다. Figure 2(a)의 아민-이소시아네이트 비율이 0.85일 때, 반응온도 80°C, 100°C, 120°C에서 초기 반응 속도는 8.67×10^{-5} s^{-1}, 1.92×10^{-4} s^{-1}, 2.23×10^{-4} s^{-1}로, 54초, 42초, 36초에서 각각 2.00×10^{-3} s^{-1}, 2.97×10^{-3} s^{-1}, 그리고 4.22×10^{-3} s^{-1}의 최대 반응속도를 나타낸다. Figure 2(b)의 아민-이소시아네이트 비율이 0.95인 경화반응에서도 마찬가지로 80°C, 100°C, 120°C에서 1.61×10^{-4} s^{-1}, 2.45×10^{-4} s^{-1}, 3.18×10^{-4} s^{-1}의 초기 반응속도로 시작, 46초, 41초, 35초에서 2.08×10^{-3} s^{-1}, 3.00×10^{-3} s^{-1}, 4.12×10^{-3} s^{-1}의 최대 반응속도를 갖는다. 마지막으로 Figure 2(c)에서는 아민-이소시아네이트의 비율이 1.05일 경우, 1.87×10^{-4} s^{-1}, 2.82×10^{-4} s^{-1}, 2.44×10^{-4} s^{-1}의 초기 반응속도와 함께 45초, 42초, 36초에서 2.07×10^{-3} s^{-1}, 3.12×10^{-3} s^{-1}, 4.59×10^{-3} s^{-1}의 최대 반응속도를 80°C, 100°C, 120°C의 경화반응에서 나타냄을 확인할 수 있다. 초기 반응속도와 반응속도가 가장 빠를 때의 반응시간, 전환율, 그리고 그 속도를 Table 1에 정리하였다. 즉, 전반적으로 경화반응의 온도가 높을수록 빠른 속도로 반응이 시작되며 더 빠른 시간 안에 최고 반응속도에 도달하고, 그 최고 반응속도 또한 증가하는 경향을 나타냄을 알 수 있다.

DSC로 측정한 폴리우레탄 탄성체의 경화반응의 전환율에 따른 반응속도의 변화를 Figure 3에 나타내었다. Figure 2에 나타낸 바와 같이 반응 시작과 동시에 빠른 속도로 반응이 진행되며 같은 아민-이소시아네이트 비율에 있어서 경화반응의 온도가 높을수록 더 빠른 반응속도를 나타냄을 알 수 있다. 아

Table 1. Time (t), Conversions (α) and Rates ($-r_{NCO,max}$) at Maximum Reaction Rate with Various Amine-isocyanate Ratios (R_N) and Curing Temperatures Measured by DSC

R_N	Curing Temp.	t	α	$-r_{NCO,max}$
0.85	80°C	54 sec	0.082	2.00×10^{-3}
	100°C	42 sec	0.092	2.97×10^{-3}
	120°C	36 sec	0.111	4.22×10^{-3}
0.95	80°C	46 sec	0.071	2.08×10^{-3}
	100°C	41 sec	0.091	3.00×10^{-3}
	120°C	35 sec	0.106	4.12×10^{-3}
1.05	80°C	45 sec	0.070	2.07×10^{-3}
	100°C	42 sec	0.098	3.12×10^{-3}
	120°C	36 sec	0.120	4.59×10^{-3}

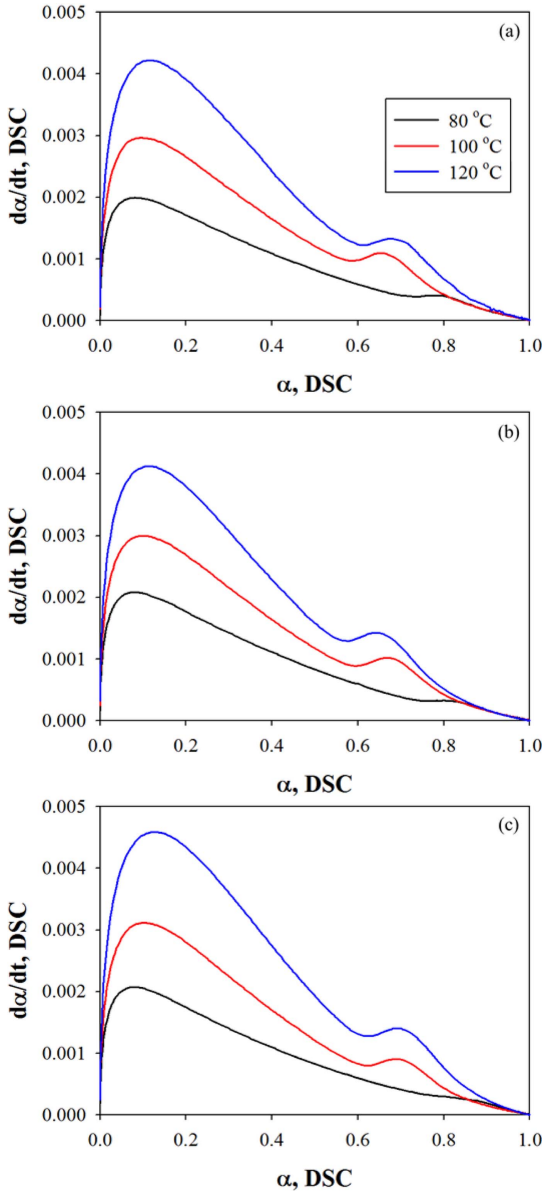

Figure 3. Comparison between the conversion data and reaction rates for the isothermal curing reaction of urethane prepolymer and MOCA measured by DSC at various reaction temperatures 80 to 120°C with amine/isocyanate ratio (a) 0.85, (b) 0.95 and (c) 1.05.

민-이소시아네이트 비율 0.85의 경우 반응온도가 80°C, 100°C, 120°C일 때 전환율이 0.08, 0.09, 0.11인 지점에서 가장 빠른 반응속도를 나타냈다. 0.95의 아민-이소시아네이트 비율을 이용한 경화반응에서는 반응온도가 높아짐에 따라 0.07, 0.09, 0.11의 전환율에서, 1.05의 아민-이소시아네이트 비율에서는 0.07, 0.10, 0.12의 전환율에서 가장 빠른 반응속도를 보였다. 같은 아민-이소시아네이트 비율에 있어서 반응온도가 높을수록 더 빠른 속도로 경화반응이 진행되며 따라서 최고 반응속도를 나타내는 지점의 전환율이 더 높은 것을 알 수 있다.

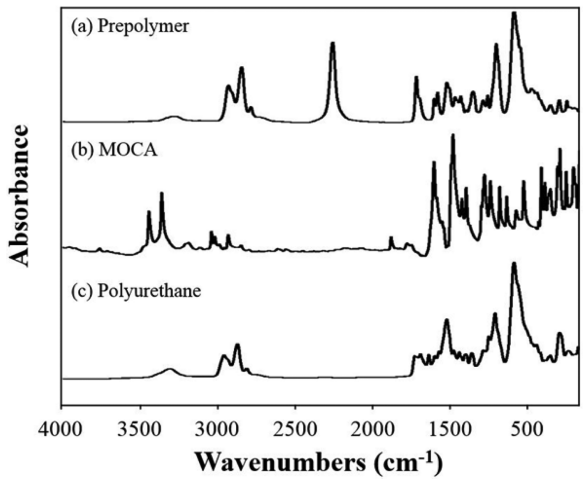

Figure 4. FT-IR absorption spectra: (a) urethane prepolymer, (b) MOCA, (c) polyurethane.

3. FT-IR을 이용한 반응 확인

원료인 TDI/PTMEG계 우레탄 프리폴리머와 경화제인 MOCA, 그리고 반응물의 IR 스펙트럼을 Figure 4에 나타내었다. Figure 4(a)의 2272 cm^{-1}에서 프리폴리머에 잔류하고 있는 이소시아네이트기(-NCO)가 뚜렷하게 나타나며 우레탄 결합(-NHCOO)에 의해 -C=O 작용기(1720 cm^{-1})와 -NH 작용기(3286 cm^{-1})의 피크가 나타난다. (b)의 3455 cm^{-1}에 존재하는 아민기(-NH_2)는 (c)에서 (a)의 이소시아네이트기와 반응하여 감소한 것을 볼 수 있다. 또한 (c)의 1680 cm^{-1}에서 우레탄 프리폴리머에는 보이지 않았던 피크가 나타나는데, 이는 경화과정에서 우레아 결합(-NHCONH)이 생성되어 -C=O 작용기에 의한 피크이며 이 피크는 우레탄 결합에서 나타나는 -C=O 작용기의 피크와 구분된다.

IR 스펙트럼은 시료에 존재하는 작용기의 흡광도 측정을 통해 정성적 구조 분석에 이용되어 왔다. 반응성이 있는 시료를 실시간 FT-IR로 측정하게 되면 실시간으로 증가하거나 감소하는 작용기의 흡광도 변화를 통해 정량적인 분석이 가능하다.[6] 우레탄 프리폴리머의 경화반응은 우레탄 프리폴리머의 이소시아네이트기와 경화제인 MOCA의 아민기(-NH_2, 3455 cm^{-1})의 피크가 감소함을 통해 확인할 수 있다. 흡광도와 반응물 농도의 관계는 Lambert-Beer Law 및 반응물의 두께 보정을 위한 정규화과정을 통해 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$\frac{A}{A_{ref}} = \frac{(\varepsilon b)C}{(\varepsilon b)_{ref}C_{ref}} \tag{4}$$

여기에서 A와 A_{ref}는 측정된 흡광도와 정규화과정에서 이용되는 기준 피크의 흡광도, ε과 ε_{ref}는 흡광계수, b는 반응물의 두께, C는 반응물의 농도를 의미한다. 본 실험에서는 정규화

과정에 에테르(ether, 1109 cm^{-1})기의 피크를 기준 피크로 적용하였는데, 이는 반응의 시작부터 종결까지 변화하지 않고 일정하게 유지된다.[9]

우레탄 프리폴리머 경화반응의 전환율은 반응 초기의 농도 C_0와 반응 경과와 같이 시간 t 에 따라 변화하는 농도 C_t 의 비율로 나타낼 수 있는데, 이는 다음과 같이 반응 초기의 흡광도 A_0와 반응 경과와 같이 시간 t 에 따라 변화하는 흡광도 A_t로 변환하여 표현할 수 있다.

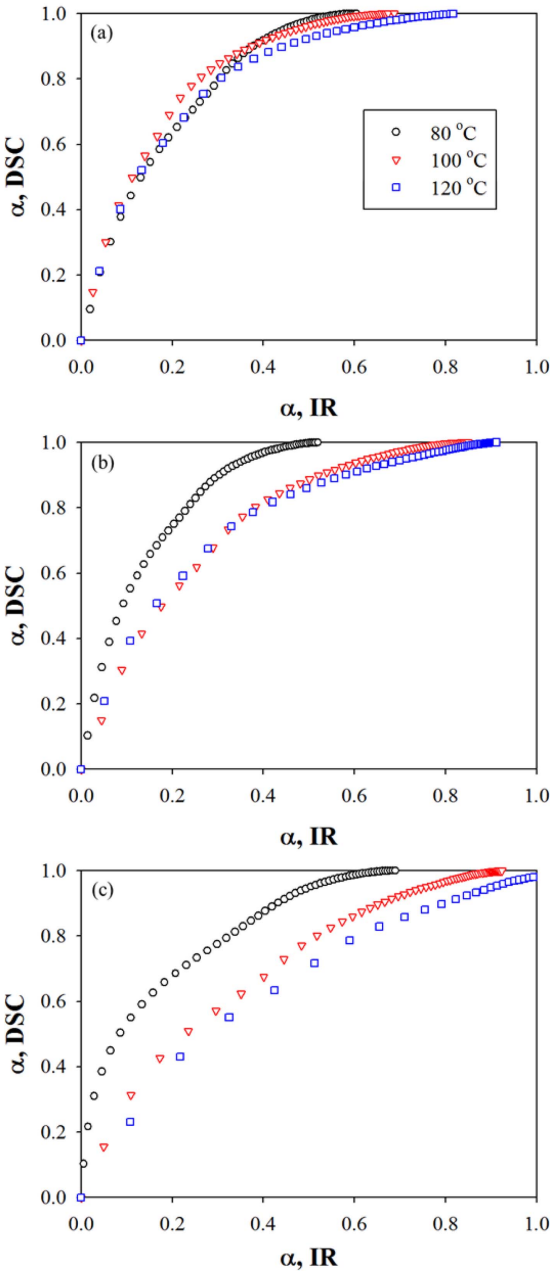

Figure 5. Comparison between the conversion data for the isothermal curing reaction of urethane prepolymer and MOCA measured by DSC and FT-IR at various reaction temperatures 80 to 120°C with amine/isocyanate ratio (a) 0.85, (b) 0.95 and (c) 1.05.

$$\alpha(t) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \tag{5}$$

이는 시간에 대해 미분하여 다음과 같은 반응속도 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{A_0 - A_t}{A_0}\right) \tag{6}$$

4. DSC와 FT-IR 측정 결과 비교

우레탄 프리폴리머와 MOCA를 경화제로 이용한 폴리우레탄 탄성체의 경화반응에서 반응 경과에 따라 같은 시간 동안 DSC를 이용하여 발열량의 변화를 통해 얻은 전환율의 변화와 FT-IR을 이용하여 흡광도의 변화를 통해 얻은 전환율의 변화를 비교하여 Figure 5에 나타내었다. 전체 반응에서 DSC를 통한 전환율은 최종 전환율인 1에 도달하지만 FT-IR을 통한 전환율은 1보다 낮은 전환율에 그친다. 이는 DSC를 통한 전환율은 전체 발열량 변화 면적을 기준으로 삼는 반면, FT-IR은 이소시아네이트기의 초기 흡광도를 기준으로 하여 흡광도의 변화 추이를 이용하여 확인하기 때문이다. 발열량의 변화는 발열반응인 경화반응이 진행됨에 따라 발생되는 열에 의해 측정되고, 흡광도의 변화는 반응물의 농도에 따라 변화하는 것으로 한 시간 동안 반응시켰을 때 이소시아네이트기의 피크가 남아있는 것을 통해 경화반응이 진행됨에 따라 반응물의 점도 상승으로 인한 확산 속도 저하로 반응물 내에 이

Table 2. Comparison of Conversions (α) Measured by DSC and Real Time FT-IR for Various Amine-isocyanate Ratios (R_N) and Curing Temperatures

R_N	Curing Temp.	Equipment	$\alpha\|_{max\,rate}$ [a]	$\alpha\|_{t=1\,hr}$
0.85	80°C	DSC	0.082	1.000
		FT-IR	0.071	0.617
	100°C	DSC	0.092	1.000
		FT-IR	0.082	0.708
	120°C	DSC	0.111	1.000
		FT-IR	0.122	0.928
0.95	80°C	DSC	0.071	1.000
		FT-IR	0.053	0.535
	100°C	DSC	0.091	1.000
		FT-IR	0.096	0.863
	120°C	DSC	0.106	1.000
		FT-IR	0.143	0.912
1.05	80°C	DSC	0.070	1.000
		FT-IR	0.165	0.717
	100°C	DSC	0.098	1.000
		FT-IR	0.132	0.930
	120°C	DSC	0.120	1.000
		FT-IR	0.177	1.000

[a]Conversion at maximum reaction rate.

소시아네이트기가 잔류함을 알 수 있다. 미반응된 이소시아네이트기는 경화반응 이후 후경화(post cure) 과정을 거쳐 완전히 사라지게 된다.

Table 2에 DSC와 실시간 FT-IR을 이용하여 측정한 이소시아네이트기의 전환율을 경화제의 함량과 경화 온도에 따라 나타내었다. 모든 아민-이소시아네이트 비율에 있어서 DSC와 FT-IR을 이용한 전환율의 변화를 비교하였을 때 FT-IR의 전환율이 증가할수록 DSC의 전환율도 증가하는 같은 경향을 나타내고 전반적으로 높은 온도에서 경화반응을 진행할수록 FT-IR을 통해 측정한 한 시간 동안의 반응 후의 전환율이 증가함을 알 수 있다.

Conclusions

경화제의 함량이나 경화 온도와 같은 경화 조건이 폴리우레탄 탄성체 경화 단계에서 반응성에 끼치는 영향에 대해 연구하였다. 폴리우레탄 탄성체는 TDI와 PTMEG를 반응시켜 우레탄 프리폴리머를 합성하고 이에 MOCA를 경화제로 첨가하는 프리폴리머법을 이용하였다.

DSC를 이용하여 우레탄 프리폴리머와 경화제의 경화반응성을 확인하였다. 한 시간 동안 발생한 반응열을 전체 발열량이라 할 때, 경화제의 함량이 높아질수록 초기 반응속도와 최고 반응속도가 증가하고 최고 반응 속도에 도달하는 시간이 짧아지는 경향을 보이는 것을 확인하였다. 또한, 경화제의 함량이 같을 경우, 경화온도가 높아질수록 더 빠른 속도로 반응이 시작되며 최고 반응속도가 증가하며 짧은 시간 안에 최고 반응속도를 얻었다.

우레탄 프리폴리머와 경화제의 경화 반응 단계에서 한 시간 동안의 전환율을 비교하였을 때, DSC를 통한 전환율은 전체 발열량 변화 면적을 기준으로 삼는 반면, FT-IR은 이소시아네이트기의 초기 흡광도를 기준으로 하여 흡광도의 변화 추이를 이용하여 확인하기 때문에 DSC를 통한 전환율은 최종 전환율인 1에 도달하지만 FT-IR을 통한 전환율은 1보다 낮은 전환율에 그치는 것을 확인하였다. 이는 현장에서 사용하는 후경화 공정으로 인하여 전환율이 증가하는 것이 입증되었으므로 FT-IR의 결과도 유사한 경향을 보임을 알 수 있다. 따라서 반응 확인에 있어서 초기 60분 정도의 반응은 DSC로, 후경화 공정 이후에 잔류 이소시아네이트기의 양은 FT-IR로 재측정하는 것이 옳다고 사료된다.

Acknowledgements

본 논문은 2016학년도 충남대학교 CNU학술연구지원사업의 연구성과이다. 원활한 연구 진행에 도움을 준 충남대학교 바이오응용화학연구소와 충남대학교 산학협력단에 감사의 글을 남긴다.

References

1. C. Hepburn, “Polyurethane Elastomers”, 2nd ed., Elsevier, Amesterdam, 1991.
2. I. R. Clemitson, “Castable polyurethane elastomers”, CRC press, Florida, 2008.
3. S. Ajithkumar, S. S. Kansara, and N. K. Patel, “Kinetics of castor oil based polyol-toluene diisocyanate reactions”, *Eur. Polym. J.*, **34**, 1273 (1998).
4. S. Parnell, K. Min, and M. Cakmak, “Kinetic studies of polyurethane polymerization with Raman spectroscopy”, *Polymer*, **44**, 5137 (2003).
5. C. M. Thompson, S. G. Taylor, and W. W. McGee, “Gel Permeation Chromatographic Analysis of Polyurethane Prepolymer Syntehsis Kinetics II. The Effects of Stoichiometry and Type of Diisocyanate”, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **32**, 113 (1994).
6. T. Ozawa, “Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis”, *J. Therm. Anal.*, **2**, 301 (1970).
7. K. Horie, I. Mita, and H. Kambe, “Calorimetric Investigation of Polymerization Reactions II. Copolymerization of Diethyl Fumarate with Styrene” *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **6**, 2663 (1968).
8. L. W. Crane, P. J. Dynes, and D. H. Kaelble, “Analysis of curing kinetics in polymer composites”, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, **11**, 533 (1973).
9. W. Sultan and J.-P. Busnel, “Kinetic study of polyurethanes formation by using differential scanning calorimetry”, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **83**, 355 (2006).
10. A. L. Daniel-da-Silva, J. C. M. Bordado, and J. M. Martín-Martínez, “Use of Isoconversional Methods to Analyze the Cure Kinetics of Isocyanate-Ended Quasi-Prepolymers with Water", *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 1049 (2007).
11. A. L. Daniel-da-Silva, J. C. M. Bordado, and J. M. Martín-Martínez, “Moisture Curing Kinetics of Isocyanate Ended Urethane Quasi-Prepolymers Monitored by IR Spectroscopy and DSC”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 700 (2008).
12. S. M. Kim, S. H. Kim, E. J. Lee, H. J. Park, and K. Y. Lee, “Curing Kinetics of Polyurethane Elastomers Depending on the Amount of Curing Agent and Temperatures by Real Time FTIR Spectroscopy” *Polymer(Korea)*, **41**, 610 (2017).
13. ASTM Standard D2572-97(2010), “Standard Test Method for Isocyanate Groups in Urethane Materials or Prepolymers”, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010, www.astm.org.