

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.04.025

液体型咪唑衍生物对环氧树脂固化行为的影响

赵雪婷^{1,2}, 刘翔宇^{1,2}, 周琳贇^{1,2}, 肖海刚^{1,2}, 杨坤好^{1,2}, 唐妹红^{1,2}

(1. 上海复合材料科技有限公司, 上海 201112; 2. 上海航天树脂基复合材料工程技术研究中心, 上海 201112)

摘要: 研究了 2-乙基-4-甲基咪唑 (2E4MI), 1-苄基-2-甲基咪唑 (1B2MI) 和 1-(3-氨基丙基) 咪唑 (API) 三种液体型咪唑衍生物对环氧树脂 (EP) 固化反应行为和固化物性能的影响。采用非等温差扫描量热 (DSC) 法研究了三种体系不同升温速率下反应的放热行为及固化度变化, 运用 Friedman 法研究了各体系在不同固化度下的活化能, 通过等温 DSC 法比较了 120℃ 下的固化行为, 对固化物的玻璃化转变温度 (T_g) 及力学性能进行了研究。结果表明, 2E4MI, 1B2MI 和 API 均可单独用作固化剂来固化 EP, 而且与 EP 的相容性极好。此外, 三种体系的反应机理完全不同, EP/2E4MI 反应分三步进行, 而 EP/1B2MI 和 EP/API 反应分两步进行。活化能 (E_a) 结果表明, EP/2E4MI 在反应前期的 E_a 最低, 后期最高, EP/1B2MI 与其正好相反, EP/API 居中。反应速率大小顺序为 EP/API > EP/2E4MI > EP/1B2MI。EP/1B2MI 的 T_g 为 102.29℃, 表现出最佳热性能。

关键词: 液体型咪唑; 环氧树脂; 反应机理; 活化能; 固化行为

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)04-0143-07

Effects of Liquid Imidazole Derivatives on Curing Behaviors of Epoxy Resin

Zhao Xueting^{1,2}, Liu Xiangyu^{1,2}, Zhou Linyun^{1,2}, Xiao Haigang^{1,2}, Yang Kunhao^{1,2}, Tang Meihong^{1,2}

(1. Shanghai Composite Material Science & Technology Co., Ltd., Shanghai 201112, China;

2. Shanghai Engineering Technology & Research Center of Aerospace Resin Based Composites, Shanghai 201112, China)

Abstract: The effects of three liquid imidazole derivatives including 2-ethyl-4-methylimidazole (2E4MI), 1-benzyl-2-methylimidazole (1B2MI) and 1-(3-aminopropyl) imidazole (API) on the curing reaction behaviors of the epoxy resin (EP) and the performance of the cured EP were studied. The non-isothermal differential scanning calorimetry (DSC) method was used to study the exothermic behaviors and curing degree of the reaction of the three systems at different heating rates. The activation energy of each system at different curing degrees was studied by Friedman method. The curing behaviors at 120℃ was compared by isothermal DSC method, and the glass transition temperature (T_g) and mechanical properties of the cured EP were also studied. The results show that 2E4MI, 1B2MI and API can be used alone as curing agent to cure EP, and have excellent compatibility with EP. In addition, the reaction mechanisms of the three systems are completely different. The EP/2E4MI reaction proceeds in three steps, while the EP/1B2MI and EP/API reactions proceed in two steps. Activation energy (E_a) results show that the E_a of EP/2E4MI is the lowest in the early stage of the reaction and the highest in the late stage, while that of EP/1B2MI is the opposite, and that of the EP/API is in the middle. The order of reaction rate is EP/API > EP/2E4MI > EP/1B2MI. The T_g of EP/1B2MI is 102.29℃, showing the best thermal performance.

Keywords: liquid imidazole; epoxy resin; reaction mechanism; activation energy; curing behavior

环氧树脂 (EP) 具有优异的力学和化学性能, 被广泛应用于粘接剂、耐腐蚀性涂料、复合材料、电子产品等工程领域。EP 的优异特性只有与固化剂反应形成三维网状结构的热固性塑料才得以体现。EP 的固化剂种类繁多, 例如: 胺、酸酐、聚酰胺、酚

醛树脂和多硫化物等固化剂^[1-2]。胺类固化剂是指分子结构中含有氮原子的路易斯碱, 能够与 EP 发生固化反应从而形成三维交联网状结构的热固性塑料, 此外, 相比于其它固化剂, 胺类固化剂具有反应活性强、价廉易得、性能多变、使用范围广等优点。

通信作者: 赵雪婷, 工程师, 主要研究方向为纤维增强树脂基复合材料

收稿日期: 2022-01-10

引用格式: 赵雪婷, 刘翔宇, 周琳贇, 等. 液体型咪唑衍生物对环氧树脂固化行为的影响 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(4):143-149.

Zhao Xueting, Liu Xiangyu, Zhou Linyun, et al. Effects of liquid imidazole derivatives on curing behaviors of epoxy resin[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(4):143-149.

从固化方式看,伯胺和仲胺固化剂与 EP 通过逐步链增长聚合固化,而叔胺固化剂可以与 EP 发生阴离子聚合反应,具有加速反应的作用,咪唑类固化剂是一种叔胺固化剂,它既可以单独用作 EP 的固化剂,也可以用作促进剂来加速固化反应^[3-5],用作固化剂时,它的优点在于用量少且在中温可快速固化 EP,但它的缺点是具有一定的挥发性和吸湿性,且大部分为高熔点的结晶物,使其在常温下与 EP 混合困难,从而限制了它的使用。已有学者研究合成了一些液体型的咪唑(MI)类改性剂,改善了与 EP 的相容性,而且常用作促进剂少量加入 EP 固化体系中来加速固化反应,但是单独用其作为固化剂来固化 EP 方面却鲜有研究^[5-9]。因此,笔者选取了三种液体型 MI 衍生物,分别为:2-乙基-4-甲基咪唑(2E4MI),1-苄基-2-甲基咪唑(1B2MI)和1-(3-氨基丙基)咪唑(API),通过差示扫描量热(DSC)分析及力学性能测试来研究不同液体型咪唑衍生物对 EP 固化反应的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

EP: 环氧值为 0.66 mol/(100 g), 自制;

2E4MI: 分析纯, 上海思域化工科技有限公司;

1B2MI: 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司;

API: 分析纯, 上海凇恩科技发展有限公司。

1.2 主要仪器与设备

鼓风干燥烘箱: DHG9140A 型, 杭州瑞佳精密科学仪器有限公司;

真空干燥箱: DHG90000 型, 杭州瑞佳精密科学仪器有限公司;

DSC 分析仪: DSC3 型, 梅特勒-托利多精国际贸易(上海)有限公司;

微机控制电子万能试验机: CMT6104 型, 深圳新三思材料检测有限公司;

冲击试验机: KXJU-22A 型, 承德市科标检测仪器制造有限公司。

1.3 试样制备

EP/2E4MI, EP/1B2MI 和 EP/API 三种体系中树脂与固化剂的质量比均为 100:6。在室温下先在混合容器中称量一定质量的 EP, 然后用玻璃滴管添加相应质量的固化剂, 用玻璃棒充分搅拌均匀后, 立即称取 5~8 mg 样品用于 DSC 测试。

配制体系, 抽真空脱泡后缓慢倒入模具中进行

固化, 固化制度为: 80℃/40 min+120℃/90 min, 固化完成后, 随炉冷却至室温取出, 脱模得到力学性能测试试样。

1.4 性能测试

(1) 非等温 DSC 测试。

在氮气(流速为 50 mL/min)气氛下, 在 25~300℃ 区间内分别以 2, 5, 10, 15, 20℃/min 的升温速率进行扫描, 从而测得体系的固化放热曲线。

将初始以 10℃/min 扫描的样品先以 50℃/min 从 300℃ 降至 25℃, 再以 10℃/min 在 25~200℃ 区间进行二次扫描, 通过中点法得到固化物的玻璃化转变温度(T_g)。

(2) 等温 DSC 测试。

将样品以 100℃/min 快速升温至 120℃, 在 120℃ 恒温扫描, 直至固化放热曲线接近基线时停止扫描, 以测量样品的等温固化行为。

(3) 力学性能测试。

按照 GB/T 2567-2008 测拉伸、弯曲、冲击性能, 每组测试至少 5 个试样, 结果取平均值。

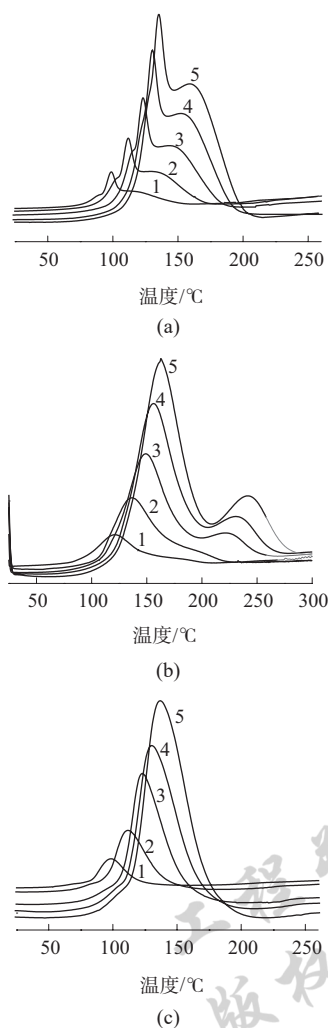
2 结果与讨论

2.1 非等温 DSC 分析

EP/2E4MI, EP/1B2MI 及 EP/API 三种体系的非等温 DSC 曲线如图 1 所示。三种液体型改性 MI 与 MI 的结构对比如图 2 所示。

从图 1 可以看出, 随着升温速率的增加, 三种体系的放热峰更加尖锐且均向高温方向移动, 这是因为升温速率增加, 使得分子的反应活性增加, 反应速率随之加快。另一方面, 升温速率增加使得体系在低温下的反应时间缩短, 从而导致放热峰向高温方向移动。

从图 1 还可以看出, 三种体系的放热峰形状和数量完全不同, 说明固化反应机理不同。从图 1a 可以看出, EP/2E4MI 体系的 DSC 曲线共显示出 3 个放热峰, 分别为一个低温肩峰、一个主放热峰和一个高温峰, 说明反应分三步进行。从图 2 中 MI 的结构上标记的位序号可以看出, 2E4MI 属于 1 位未取代的改性 MI, 它不仅保留了 MI 的特征结构, 而且在室温下为液体, 与 EP 的相容性很好。2E4MI 与环氧基团的反应机理早有研究, 首先, 2E4MI 五元环的 3 位氮原子与环氧基团反应形成 OH 加合物, 将五元环中的吡咯型氮(—NH—)转化为吡啶型氮(—N=), OH 加合物继续与环氧基团反应形成 O⁻/OH 加合物^[10], O⁻/OH 加合物与剩余环氧基团可能



升温速率: 1—2℃/min; 2—5℃/min; 3—10℃/min;
4—15℃/min; 5—20℃/min

a—EP/2E4MI; b—EP/1B2MI; c—EP/API

图1 三种体系的非等温 DSC 曲线

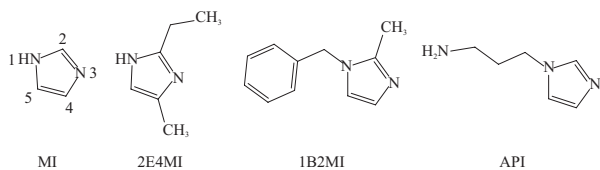


图2 三种液体型 MI 衍生物分子结构与 MI 的对比

发生两种醚化反应,即 O^- 醚化反应和 OH 醚化反应^[10-12]。图 1a 中第一个低温肩峰归因于 OH 加合物和 O^-/OH 加合物的形成,而第二个放热峰归因于 O^- 醚化反应。Heise 等^[13]研究了不同浓度 2E4MI 与环氧基团的 DSC 曲线,发现当 2E4MI 浓度低时,会出现第三个放热峰,并将其归因于 OH 醚化反应。图 1a 中的第三个放热峰的出现可能是由于环氧官能团未通过 O^- 醚化反应完全固化而引起的,另外, OH 醚化反应只能在高温下发生。

从图 1b 可以看出, EP/1B2MI 体系的 DSC 曲线显示有两个放热峰,且低温峰比高温峰的强度高,说明该体系的反应分两步进行,且低温峰代表的反应占据主导地位。从图 2 可以看出, 1B2MI 是用一个苯甲基链将 MI 的 1 位氮原子上的氢取代,因此属于 1 位取代 MI, 1B2MI 可以通过其结构中的 3 位氮原子先与环氧基团反应形成加合物,然后将其用作引发剂,与其它环氧基团进行 O^- 醚化反应,因此低温峰是由 O^- 醚化反应引起的。对于 DSC 曲线上出现的高温峰,可以发现,在升温速率为 2, 5℃/min 时,高温峰不明显,而在升温速率为 10, 15, 20℃/min 时很明显,说明高温峰的强度与升温速率有很大关系,在环氧基团的数量一定时,升温速率小,固化反应有足够的时间使得环氧基团靠低温峰的反应消耗完全;而升温速率大,环氧基团在低温阶段的反应时间缩短,使得只靠低温反应不足以消耗完全环氧基团,因此高温峰的反应随之明显,已有学者研究了高温峰出现的原因,他们将其归因于 MI 的再生^[5,7,14],该再生由 N-脱烷基和/或 β -消除途径产生,且只能高温下进行。通过 MI 再生可生成加合物,可以与环氧基团进一步反应。造成固化体系第二个放热峰的原因可能是 1B2MI 的含量太低,且在低温下的固化时间短,以至于靠 O^- 醚化反应无法将环氧基团完全消耗,需要通过 MI 再生进一步消耗剩余的环氧基团。

从图 1c 可以看出, EP/API 体系的 DSC 曲线显示有一个低温肩峰和一个明显的放热峰,说明反应分两步进行。从图 2 可以看出, API 的结构特征是用一个带有伯胺基团的链段将 MI 的 1 位氮原子上的氢原子取代,因此 API 也属于 1 位取代 MI,但是与 1B2MI 不同的是, API 可以通过 1 位取代基上的伯胺基团先与环氧基团发生加成反应,在 DSC 曲线上显示为一个低温肩峰,然后,利用吡啶型氮原子与环氧基团进行阴离子聚合反应^[15-18],显示为一个主要放热峰。因此,第一步是 API 分子结构中的伯胺基与环氧基团的加成反应,第二步是 API 分子结构中的吡啶型氮与环氧基团反应形成加合物,随后加合物作为引发剂与环氧基团进行阴离子聚合反应。

不同升温速率 (β) 下的反应起始温度 (T_i), 峰值温度 (T_p), 终止温度 (T_e) 对比见表 1。从表 1 可以看出,随着升温速率的增加, T_i , T_p 和 T_e 均增大,在相

同的升温速率下,三种体系的 T_i 基本相当,说明三种液体型咪唑与环氧基团的反应触发温度基本相当,而 1B2MI 的 T_p 最高,说明其反应速率最慢,这可能与其分子结构中的刚性苯环有关,当与 EP 反应时,其需要更高的温度来克服较大的反应空间位阻。另外,在相同升温速率下,EP/API 的 T_c 最低,说明其反应速率最快。

表 1 T_i , T_p 和 T_c 对比

体系	$\beta/(\text{℃} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_i/\text{℃}$	$T_p/\text{℃}$	$T_{p2}/\text{℃}$	$T_c/\text{℃}$
EP/2E4MI	2	77	99	117	151
	5	88	112	133	176
	10	103	123	145	183
	15	109	131	154	191
	20	116	136	160	199
EP/1B2MI	2	77	121	—	203
	5	95	136	—	222
	10	105	149	221	252
	15	118	156	231	264
	20	119	163	242	275
EP/API	2	82	99	—	120
	5	94	112	—	140
	10	106	123	—	156
	15	110	131	—	168
	20	114	138	—	175

2.2 固化度分析

固化度 (α) 等于固化反应在一定时间内释放的热量与固化反应完成释放的总热量之比。三种体系的 α 随温度变化的曲线如图 3 所示。

由图 3 可以看出,三种体系的共同点是:随着升温速率的提高,曲线均向高温方向移动,表明升温速率越高,固化反应则需要更高的温度才能达到与低升温速率相同的 α 。此外,对三种体系而言, α 在反应的初始阶段和后期阶段均增长缓慢,然而在反应中期增长很快,可能是因为反应中间体的加速作用导致的。

2.3 Friedman 模型计算活化能 (E_a)

Friedman 法是最常见的微分等转化率方法,该方法在非等温条件下常用的动力学方程如式 (1) 所示:

$$\ln(\beta \frac{d\alpha}{dT}) = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

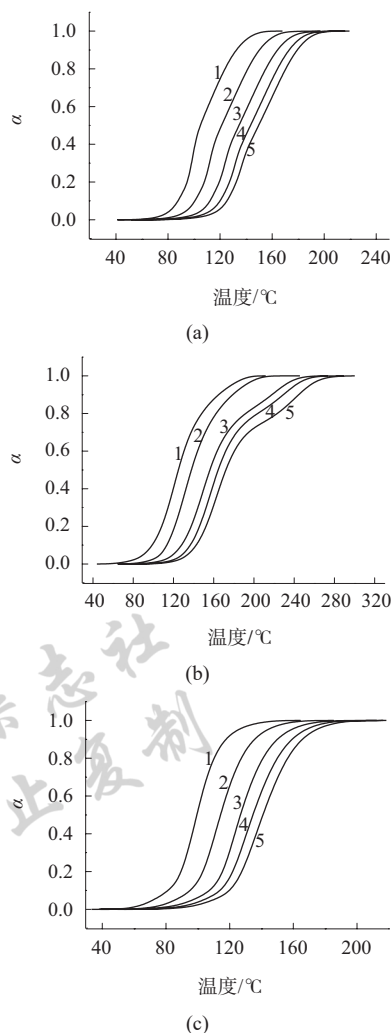
式中: A ——指前因子;

R ——气体常数,其数值为 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$;

$f(\alpha)$ ——动力学模型函数;

T ——温度。

在式 (1) 中,当 α 的值固定时,则 $\ln[Af(\alpha)]$ 为常数。在不同 β 下取 DSC 曲线中同一 α 点的数据,



升温速率: 1— $2 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 2— $5 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 3— $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$;

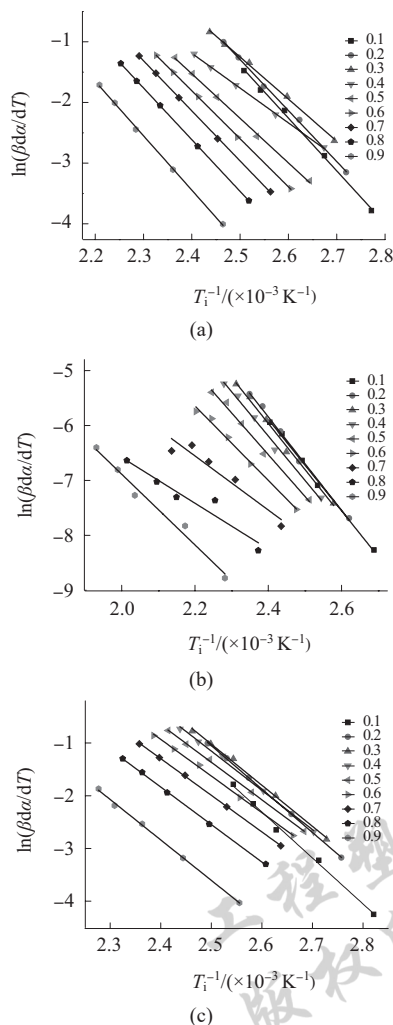
4— $15 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 5— $20 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

a—EP/2E4MI; b—EP/1B2MI; c—EP/API

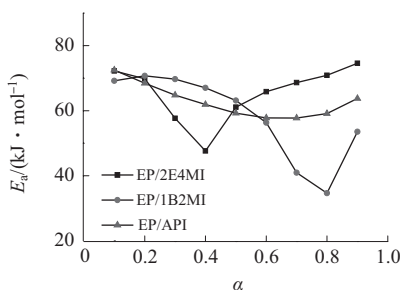
图 3 三种体系的 α 随温度变化曲线

以 $\ln(\beta d\alpha/dT)$ 为纵坐标, $1/T$ 为横坐标作图,通过线性拟合得到斜率,从而计算出不同 α 对应的 E_a 值^[9]。Friedman 法的拟合图如图 4 所示。

通过 Friedman 法计算的 E_a 随 α 变化的对比图如图 5 所示,其中, E_a 表示反应的能量势垒高度,其大小可反映反应的难易程度。从图 5 可以看出,在固化反应前期 ($\alpha < 0.5$ 时),三种体系的活化能大小顺序为: EP/1B2MI > EP/API > EP/2E4MI,而在固化反应后期 ($\alpha > 0.5$ 时) 的活化能顺序为: EP/2E4MI > EP/API > EP/1B2MI,说明 EP/2E4MI 在反应前期的 E_a 最低,后期最高,EP/1B2MI 与其正好相反,这可能归因于二者的反应机理不同,而且 1B2MI 体系中存在的刚性苯环,在反应初期需要较大的 E_a 来克服空间位阻。



a—EP/2E4MI ; b—EP/1B2MI ; c—EP/API

图4 三种体系在 $0.1 \leq \alpha \leq 0.9$ 内的 Friedman 法拟合图图5 三种体系 E_a 随 α 变化的对比图

对于 EP/2E4MI 体系, 当 $0.1 < \alpha < 0.4$ 时, E_a 从 72 kJ/mol 降低至 48 kJ/mol ; 当 $0.4 < \alpha < 0.9$ 时, E_a 从 48 kJ/mol 升高至 75 kJ/mol。说明反应在 $\alpha < 0.4$ 时较容易进行, 当 $\alpha > 0.4$ 时 E_a 逐渐升高, 如 2.1 节所述, EP/2E4MI 体系在反应后期为 OH 醚化反应, 需要更高的能量和温度来触发, 因此 E_a 逐渐升高。

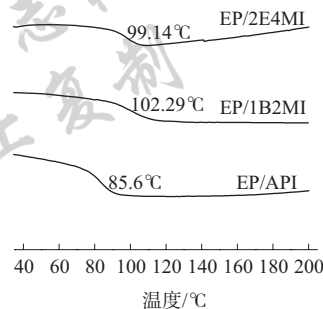
对于 EP/1B2MI 体系, 当 $\alpha < 0.2$ 时, E_a 从

69 kJ/mol 增加到 71 kJ/mol ; 当 $0.2 < \alpha < 0.8$ 时, E_a 从 71 kJ/mol 降低至 35 kJ/mol, 说明该期间反应较容易进行; 当 $0.8 < \alpha < 0.9$ 时, E_a 从 35 kJ/mol 升高至 54 kJ/mol, 这可能是因为反应后期, 分子交联密度增加, 宏观上表现为黏度迅速上升, 此时分子链间的自由运动受到限制。但是在“大块区域”之间可能存在局部运动, 需要较大的协同作用才能触发, 因此将导致更大的能量势垒。

对于 EP/API 体系, 当 $0.1 < \alpha < 0.7$ 时, E_a 从 72 kJ/mol 降低至 58 kJ/mol ; 当 $0.7 < \alpha < 0.9$ 时, E_a 从 58 kJ/mol 缓慢升高至 64 kJ/mol, 从整体的变化趋势来看, EP/API 体系的 E_a 变化最为平稳, 反应前期 E_a 稳步下降, 后期由于黏度升高的负面影响导致 E_a 有小幅度的提高。

2.4 T_g 分析

三种体系的 T_g 对比图如图 6 所示。

图6 三种体系的 T_g 对比图

从图 6 可以看出, T_g 的大小顺序为: EP/1B2MI (102.29°C) > EP/2E4MI (99.14°C) > EP/API (85.6°C), T_g 是无定形聚合物从玻璃态转变为高弹态的温度, 也是固化树脂分子链段可移动的最低温度。因此, T_g 的高低也代表固化物热性能的好坏。 T_g 受多种因素影响, 如: 分子链段的柔性、交联密度的大小及固化工艺等^[20-21]。EP/1B2MI 的 T_g 最高, 表明其热性能最好, 而 EP/API 最差。

2.5 等温 DSC 曲线对比

三种体系在 120°C 下的等温 DSC 曲线如图 7 所示。

等温 DSC 研究认为, 当放热峰接近基线时, 意味着固化反应结束, 所经历的时间即为样品在该温度下的固化反应时间。从图 7 可以看出, EP/API 体系在 120°C 下的固化放热曲线最早到达反应基线, 且 EP/API 的放热峰最尖锐, 说明其在 120°C 下的反应时间最短, 反应速率最快, 其次为 EP/2E4MI 体系, EP/1B2MI 体系的放热峰最低。

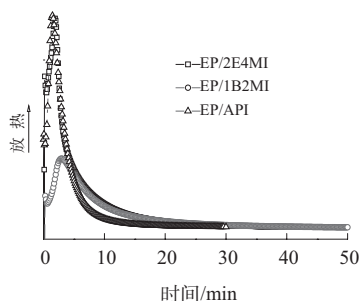


图7 三种体系的等温 DSC 曲线

2.6 力学性能分析

三种体系固化物的冲击强度和拉伸强度如图 8 所示。

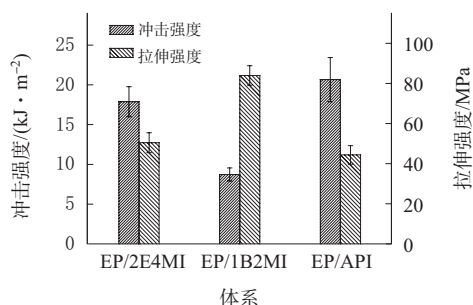


图8 三种体系固化物的冲击强度和拉伸强度

由图 8 可以看出, EP/2E4MI, EP/1B2MI, EP/API 体系固化物的冲击强度分别为 18.9、21 kJ/m², EP/API 体系固化物的冲击强度最高, 其次为 EP/2E4MI, EP/1B2MI 最低。EP/2E4MI, EP/1B2MI, EP/API 体系固化物的拉伸强度分别为 50.47、83.99、44.37 MPa, EP/1B2MI 固化物的拉伸强度最高, 其次为 EP/2E4MI, EP/API 最低。

三种体系固化物的弯曲性能如图 9 所示。

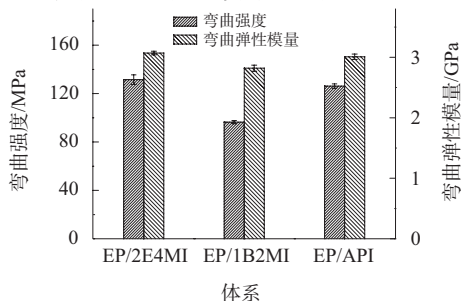


图9 三种体系固化物的弯曲性能

由图 9 可知, EP/2E4MI, EP/1B2MI, EP/API 体系固化物的弯曲强度分别为 131.55、96.48、126.21 MPa, 弯曲弹性模量分别为 3.01、2.82、3.07 GPa。弯曲强度大小顺序为: EP/2E4MI > EP/API > EP/1B2MI, 而弯曲弹性模量大小顺序为: EP/API > EP/2E4MI > EP/1B2MI, 综合来看, EP/2E4MI 的弯曲性能最佳, 其次为 EP/API,

EP/1B2MI 最差。

3 结论

(1) EP/2E4MI 反应分三步进行, 分别为加成反应, O⁻ 醚化反应和 OH 醚化反应, 在三种体系中, 其固化物的弯曲性能最佳, 反应速率、 T_g 、冲击强度和拉伸强度居中。

(2) EP/1B2MI 反应分两步进行, 分别为 O⁻ 醚化反应和 MI 再生反应, 在三种体系中, 其反应速率最慢, 但是固化物的 T_g 和拉伸强度最高, 冲击强度和弯曲性能最差。

(3) EP/API 反应分两步进行, 分别为加成反应和阴离子聚合反应, 在三种体系中, 其反应速率最快, 且固化物的冲击强度最高, T_g 最低, 弯曲性能居中, 拉伸性能最差。

(4) 2E4MI, 1B2MI 和 API 与 EP 的相容性极好, 并且可以单独作为固化剂使用。结果表明, 固化物的性能各异, 这为液体型咪唑衍生物在 EP 中的应用提供了理论支撑。

参考文献

- [1] 元海霞, 陈凯峰. 快速固化环氧固化剂的研究进展 [J]. 上海涂料, 2013, 51(10):32-36.
Qi Haixia, Chen Kaifeng. Research progress in fast-curing epoxy resin curing agent[J]. Shanghai Coatings, 2013, 51(10):32-36.
- [2] 郭帅, 杨旭静, 方文俊, 等. 快速固化环氧树脂/碳纤维复合材料的性能 [J]. 工程塑料应用, 2017, 45(4):12-16.
Guo Shuai, Yang Xujing, Fang Wenjun, et al. Properties of rapid curing epoxy resin/carbon fiber composites[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(4):12-16.
- [3] Esmizadeh E, Naderi G, Yousefi A A, et al. Investigation of curing kinetics of epoxy resin/novel nanoclay-carbon nanotube hybrids by non-isothermal differential scanning calorimetry[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 126(2):771-84.
- [4] Prolongo S G, Prolongo G. Epoxy/poly(4-vinylphenol) blends crosslinked by imidazole initiation[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2007, 87(1):259-268.
- [5] Ooi S K, Cook W D, Simon G P, et al. DSC studies of the curing mechanisms and kinetics of DGEBA using imidazole curing agents[J]. Polymer, 2000, 41(10):3 639-3 649.
- [6] 张健, 韩孝族. 液体橡胶增韧环氧树脂/咪唑体系的形态与力学性能 [J]. 应用化学, 2005, 22(12):1 333-1 337.
Zhang Jian, Han Xiaozu. Morphology and mechanical properties of cured epoxy resin/imidazole system toughened by liquid rubber[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2005, 22(12):1 333-1 337.
- [7] Ham Y R, Sun H K, Shin Y J, et al. A comparison of some imidazoles in the curing of epoxy resin[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2010, 16(4):556-559.

- [8] Leena K, Soumyamol P B, Baby M, et al. Non-isothermal cure and decomposition kinetics of epoxy-imidazole systems[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2017, 130(2):1 053–1 061.
- [9] Seidi F, Jouyandeh M, Paran S M R, et al. Imidazole-functionalized nitrogen-rich Mg-Al-CO₃ layered double hydroxide for developing highly crosslinkable epoxy with high thermal and mechanical properties[J]. *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 611. DOI:10.1016/j.colsurfa.2020.125826.
- [10] Morinaga H, Sakamoto M. Co-cross-linking of bio-based multifunctional epoxide and bisphenol A diglycidyl ether with 2-ethyl-4-methylimidazole[J]. *Tetrahedron Letters*, 2018, 59(43):3 889–3 891.
- [11] Hsu Y-G, Lin K-H, Lin T-Y, et al. Properties of epoxy-amine networks containing nanostructured ether-crosslinked domains[J]. *Mater Chem Phys*, 2012, 132(2):688–702.
- [12] Liu L, Li M. Curing mechanisms and kinetic analysis of DGEBA cured with a novel imidazole derivative curing agent using DSC techniques[J]. *J Appl Polym Sci*, 2010, 117(6):3 220–3 227.
- [13] Heise M S, Martin G C. Curing mechanism and thermal properties of epoxy-imidazole systems[J]. *Macromolecules*, 1989, 22(1):99–104.
- [14] Yu Z, Ma S, Liu Y, et al. Facile synthesis of bio-based latent curing agent and its high- T_g epoxy network[J]. *European Polymer Journal*, 2022, 164. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2021.110965.
- [15] Heise M S, Martin G C. Analysis of the cure kinetics of epoxy/imidazole resin systems[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 39(3):721–738.
- [16] Ghaemy M, Sadjady S J. Kinetic analysis of curing behavior of diglycidyl ether of bisphenol A with imidazoles using differential scanning calorimetry techniques[J]. *J Appl Polym Sci*, 2010, 100(4):2 634–2 641.
- [17] Zhang Q, Wang J, Yang S, et al. Facile construction of one-component intrinsic flame-retardant epoxy resin system with fast curing ability using imidazole-blocked bismaleimide[J]. *Composites Part B:Engineering*, 2019, 177. DOI:10.1016/j.compositesb.2019.107380.
- [18] Du Y, Zhao G, Shi G, et al. Effect of crosslink structure on mechanical properties, thermal stability and flame retardancy of natural flavonoid based epoxy resins[J]. *European Polymer Journal*, 2022, 162. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2021.110898.
- [19] Vyazovkin S, Burnham A K, Criado J M, et al. ICTAC kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data[J]. *Thermochimica Acta*, 2011, 520(1–2): 1–19.
- [20] Shah D B, Patel K M, Joshi S J, et al. Thermo-mechanical characterization of carbon fiber composites with different epoxy resin systems[J]. *Thermochimica Acta*, 2019, 676:39–46.
- [21] Wan X, Demir B, An M, et al. Thermal conductivities and mechanical properties of epoxy resin as a function of the degree of cross-linking[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2021, 180. DOI:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121821.