

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.04.024

# 新型咪唑衍生物固化促进剂对环氧/酸酐体系的催化活性

袁宝国,刘秀菊,邵军,张德宾,魏化震

(中国兵器工业集团第五三研究所,济南 250031)

**摘要:**采用自制的一种新型含羟基咪唑衍生物固化促进剂 (HPID),通过非等温差示扫描量热 (DSC) 法研究了该固化促进剂对环氧树脂 (EP)/酸酐体系固化反应的催化活性,对比分析了无促进剂时及分别加入 HPID 和常用固化促进剂 DMP-30 时 EP/酸酐体系的固化特征温度,并应用 Kissinger 和 Crane 方程对 3 种体系固化动力学进行了分析,同时研究了 HPID 用量对体系浇铸体玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 的影响,并与 DMP-30 进行了对比。结果表明,HPID 明显降低了无促进剂体系的固化反应表观活化能和固化特征温度,其对 EP/酸酐体系固化反应的促进作用与 DMP-30 相近,随 HPID 用量增加,浇铸体的  $T_g$  下降。当 HPID 用量为 1.5 份时,体系固化反应的表观活化能为 76.821 kJ/mol,反应级数为 0.9134,反应较为复杂,相应浇铸体的  $T_g$  达到 181.01℃,比加入 DMP-30 的浇铸体提高了 31.48℃,耐热性得到明显提高。

**关键词:**环氧树脂;酸酐;固化促进剂;咪唑衍生物;活化能;固化动力学;玻璃化转变温度

**中图分类号:** TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)04-0123-05

## Catalytic Activity of New Curing Accelerator Imidazole Derivatives on Epoxy/Anhydride System

Yuan Baoguo, Liu Xiujun, Shao Jun, Zhang Debin, Wei Huazhen

(Institute 53, China North Industries Group Corporation, Jinan 250031, China)

**Abstract:** A new curing accelerator imidazole derivatives (HPID) containing hydroxyl prepared by self was used and catalytic activity of HPID in curing epoxy resin/anhydride system was studied by non-isothermal DSC method. A contrastive analysis for curing characteristic temperature of the system with different accelerators including DMP-30, HPID and non-accelerator additives was made, the curing kinetics was also studied by Kissinger and Crane equation. The effects of HPID content on glass transition temperature ( $T_g$ ) of the system casting resin were studied and also compared with the effects of DMP-30. The result show that the activation energy and curing characteristic temperature are reduced obviously by the new curing accelerator HPID in comparison to non-accelerator system. The acceleration effects of HPID on the curing reaction is same to DMP-30.  $T_g$  of the casting resin decreases with the increase of HPID content. When HPID content is 1.5 phr, the activation energy of curing reaction for the system is 76.821 kJ/mol and the reaction order value is 0.9134, which indicates that the HPID accelerated system has a complicated curing mechanism,  $T_g$  of the casting resin added by HPID is 181.01℃ and improves by 31.48℃ compared with the casting resin added by DMP-30, the heat resistance is increased obviously.

**Keywords:** epoxy resin; anhydride; curing accelerator; imidazole derivatives; activation energy; curing kinetics; glass transition temperature

环氧树脂 (EP) 是一种应用广泛的热固性树脂,其力学性能优异,耐化学腐蚀性好,成型加工方便,是用量最大的热固性复合材料基体<sup>[1]</sup>,近年来在电子电器、航空航天等领域得到了越来越多的应用<sup>[2-4]</sup>。军工和航空领域用高端复合材料 EP 基体一般

需要耐高温,酸酐固化 EP 体系的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 相对较高,但是固化需要较高的固化温度和较长的固化时间<sup>[5]</sup>,而较高的固化温度易导致树脂固化过程中存在内应力,影响树脂的力学性能<sup>[6]</sup>。因此如何降低 EP 的固化温度并提高其耐热性是一项

**通讯作者:** 袁宝国,硕士,工程师,主要研究方向为高性能树脂及复合材料 E-mail: yuanbaoguo1987@163.com

**收稿日期:** 2018-01-10

**引用格式:** 袁宝国,刘秀菊,邵军,等. 新型咪唑衍生物固化促进剂对环氧/酸酐体系的催化活性 [J]. 工程塑料应用,2018,46(4):123-127.

Yuan Baoguo, Liu Xiujun, Shao Jun, et al. Catalytic activity of new curing accelerator imidazole derivatives on epoxy/anhydride system[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(4):123-127.

值得研究的课题。

为了克服酸酐固化 EP 体系固化温度高、固化产品存在内应力的缺陷,提高 EP/酸酐体系固化反应速率,提高生产效率,降低体系的固化温度,一般需在体系中加入一定量的固化促进剂。

EP/酸酐体系常用的固化促进剂主要有叔胺类、苯酚类和咪唑类物质<sup>[7-8]</sup>。由于不同种类固化促进剂分子结构不同、催化活性各异,其对 EP/酸酐体系的促进作用和对固化后 EP 浇铸体性能的影响也各有不同。其中,咪唑类促进剂由于具有用量少、固化物热变形温度高等优点而应用广泛,但许多咪唑类化合物与液态 EP 难以混合,耐热耐水性差,常需要进行化学改性以改善其工艺性和耐热性<sup>[9]</sup>。

为了进一步提高 EP/酸酐体系的  $T_g$ ,笔者自制了一种新型咪唑衍生物固化促进剂 (HPID),该固化促进剂是一种咪唑 1 位氮原子上连接有支链的咪唑衍生物,支链上含有羟基,与液态 EP 能够较容易混合,沸点较高。将其与常用的固化促进剂 2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚 (DMP-30) 的催化效果进行对比,分析了无促进剂及分别加入 HPID 和 DMP-30 的 EP/酸酐体系的固化特征温度;为了更好地了解 HPID 的引入对 EP/酸酐固化体系固化过程的影响,对 3 种体系的固化动力学进行了研究;最后与 DMP-30 促进的 EP/酸酐体系的  $T_g$  进行了对比,讨论了 HPID 用量对体系  $T_g$  的影响。该项研究为提高 EP 的耐热性及耐高温 EP 配方的优化提供更多选择。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

EP: NPPN631, 台湾南亚电子材料有限公司;

甲基纳迪克酸酐、纳迪克酸酐: 濮阳惠成电子材料股份有限公司;

DMP-30: 上海久福化学试剂公司;

HPID: 自制。

### 1.2 主要仪器及设备

电热真空干燥箱: ZKXFB-2 型, 上海树立仪器仪表有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC204 型, 德国耐驰仪器制造有限公司。

### 1.3 试样制备

(1) 混合酸酐固化剂制备: 用电子秤按质量比 85/15 称取甲基纳迪克酸酐和纳迪克酸酐, 将两者加入烧瓶中混合, 插入搅拌桨, 进行搅拌, 通入  $N_2$  进行保护, 并插入温度计监控料温, 开启加热套开关,

缓慢升温, 当料温接近 80℃ 时, 纳迪克酸酐完全溶解, 呈黄色透明溶液, 继续升温至接近 120℃ 时, 适当调小加热电压, 以使料温维持在  $(120 \pm 5)^\circ\text{C}$ , 恒温 2 h, 关掉加热电源, 自然降温至室温后关掉  $N_2$ , 用塞子塞紧瓶口密封备用。

(2) 浇铸体制备: 按表 1 配方将各组分置于烧杯中, 缓慢搅拌至各组分颜色均一形成胶液, 搅拌过程应缓慢, 避免卷入大量空气; 将制备的胶液放入电热真空干燥箱中真空除泡, 待目测无明显气泡后, 将胶液倒入 U 型平板模具中, 模具需预先涂硅脂, 倾倒过程中应缓慢并紧贴模板壁, 防止卷入气泡; 而后放入普通烘箱进行固化, 1<sup>#</sup> 体系固化工艺为 85℃/1 h+160℃/3 h+180℃/10 h, 其余体系固化工艺统一为 85℃/1 h+160℃/2 h+190℃/3 h, 固化完成后自然降温至室温, 取出, 水切割或机加工至标准尺寸。

表 1 EP/酸酐体系实验配方 份

| 材料名称    | 配方编号           |                |                |                |                |                |
|---------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|         | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> | 6 <sup>#</sup> |
| EP      | 100            | 100            | 100            | 100            | 100            | 100            |
| 甲基纳迪克酸酐 | 85             | 85             | 85             | 85             | 85             | 85             |
| 纳迪克酸酐   | 15             | 15             | 15             | 15             | 15             | 15             |
| HPID    |                |                | 1.5            | 2.5            | 3.5            | 4.5            |
| DMP-30  |                | 1.5            |                |                |                |                |

### 1.4 性能测试

固化特征温度测试: 采用 DSC 仪, 以 5, 10, 20℃/min 的升温速率对体系固化反应过程进行扫描, 实验温度范围为室温~300℃, 氮气气氛。

$T_g$  测试: 采用 DSC 仪, 在室温~300℃内、氮气气氛下采取先升温后自然降温再升温的方法进行扫描, 两次升温速率均为 20℃/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 固化特征温度分析

不同配方的 EP 固化体系有不同的固化工艺要求, 即使相同的配方在不同的固化条件下也会得到性能大不相同的产品<sup>[10-14]</sup>, 因此对于高性能 EP 基体, 需对其工艺性能进行全面的分析, 制定最佳的固化成型条件, 以保证最终复合材料制件的质量。

基于以上理论, 采用外推法, 分别对不同升温速率 (5, 10, 20℃/min) 下 EP/酸酐体系的固化特征温度 (起始温度  $T_i$ 、峰值温度  $T_p$  和终止温度  $T_e$ ) 作线性回归方程曲线, 方程曲线与  $y$  轴 (温度) 的交点即为升温速率为 0 时的  $T_i$ ,  $T_p$  和  $T_e$ , 由此可以得到体系的凝胶化温度、固化温度和后处理温度。1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup> 体系在不同升温速率下的固化特征温度列于表 2。

表 2 体系在不同升温速率下的固化特征温度

| 配方编号           | 升温速率/<br>( $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ) | $T_i / ^{\circ}\text{C}$ | $T_p / ^{\circ}\text{C}$ | $T_c / ^{\circ}\text{C}$ |
|----------------|-------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 1 <sup>#</sup> | 5                                                     | 336.76                   | 368.06                   | 384.39                   |
|                | 10                                                    | 348.04                   | 376.10                   | 395.57                   |
|                | 20                                                    | 359.63                   | 388.42                   | 409.98                   |
| 2 <sup>#</sup> | 5                                                     | 120.16                   | 143.16                   | 162.52                   |
|                | 10                                                    | 129.98                   | 154.64                   | 174.91                   |
|                | 20                                                    | 143.87                   | 167.64                   | 190.26                   |
| 3 <sup>#</sup> | 5                                                     | 124.91                   | 151.74                   | 172.35                   |
|                | 10                                                    | 138.36                   | 164.53                   | 186.63                   |
|                | 20                                                    | 151.91                   | 178.01                   | 202.65                   |

根据表 2 测试数据,分别以不同升温速率下的  $T_i$ ,  $T_p$  和  $T_c$ ,对升温速率作线性回归方程,如图 1~图 3 所示,经线性拟合外推,方程曲线与  $y$  轴的交点即为体系的凝胶化温度、固化温度和后处理温度,结果列于表 3。

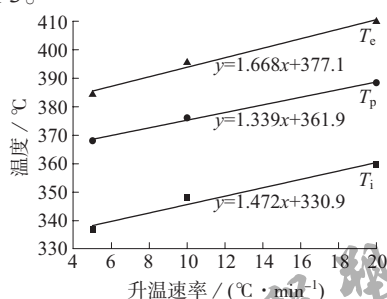
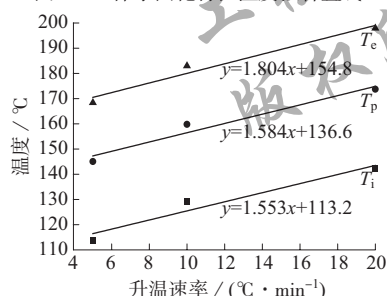
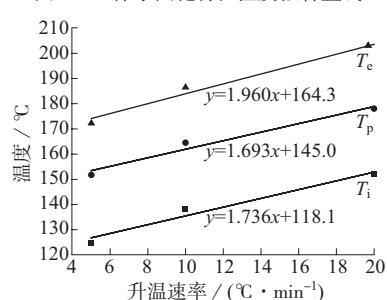

 图 1 1<sup>#</sup>体系固化特征温度拟合直线

 图 2 2<sup>#</sup>体系固化特征温度拟合直线

 图 3 3<sup>#</sup>体系固化特征温度拟合直线

 表 3 体系的凝胶化温度、固化温度和后处理温度  $^{\circ}\text{C}$ 

| 配方编号           | 凝胶化温度 | 固化温度  | 后处理温度 |
|----------------|-------|-------|-------|
| 1 <sup>#</sup> | 330.9 | 361.9 | 377.1 |
| 2 <sup>#</sup> | 113.2 | 136.6 | 154.8 |
| 3 <sup>#</sup> | 118.1 | 145.0 | 164.3 |

从表 3 可以看出,当无促进剂加入时(1<sup>#</sup>),EP/酸酐体系的凝胶化温度、固化温度、后处理温度分别

为 330.9,361.9,377.1 $^{\circ}\text{C}$ ,体系固化特征温度较高,加入促进剂 DMP-30 后(2<sup>#</sup>),体系的凝胶化温度、固化温度、后处理温度分别降低为 113.2,136.6,154.8 $^{\circ}\text{C}$ ,而当加入 HPID 时(3<sup>#</sup>),其凝胶化温度、固化温度、后处理温度分别降低为 118.1,145,164.3 $^{\circ}\text{C}$ 。可以看出,加入促进剂后,无论是 DMP-30 还是 HPID,EP/酸酐体系的固化特征温度明显降低,这是由于促进剂的加入,降低了固化反应的活化能,使固化反应更容易发生,而未添加促进剂时,固化反应的活化能较高,必须通过升温使体系获得更高的能量,固化反应才能发生。

3<sup>#</sup>体系的固化特征温度略高于 2<sup>#</sup>,但总体上相差不大,表明 HPID 对 EP/酸酐体系固化过程的促进作用与 DMP-30 大致相当。

## 2.2 动力学分析

### (1) 固化反应活化能计算。

表观活化能( $E_a$ )是一个能量壁垒,它的大小决定了固化反应能否进行,只有参与固化反应的分子获得大于  $E_a$  的能量时,反应才能顺利进行,体系固化反应的表观活化能一般可以用 Kissinger 方程求得<sup>[12]</sup>:

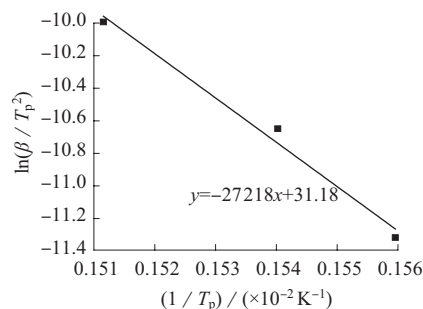
$$\frac{d[\ln(\beta/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = -\frac{E_a}{R}$$

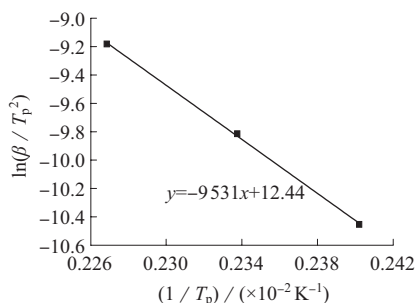
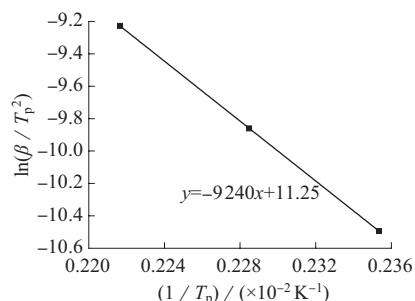
式中: $\beta$ ——升温速率,  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ;

$E_a$ ——表观活化能,  $\text{J}/\text{mol}$ ;

$R$ ——理想气体常数,  $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

根据 DSC 测试数据,以不同升温速率下的  $\ln(\beta/T_p^2)$  为纵坐标,  $1/T_p$  为横坐标进行线性拟合,如图 4~图 6 所示,可以得到 1<sup>#</sup>,2<sup>#</sup>,3<sup>#</sup>体系拟合直线的回归方程。根据拟合直线的斜率,继而求得 1<sup>#</sup>,2<sup>#</sup>,3<sup>#</sup>体系固化反应的  $E_a$  分别为 226.29,79.241,76.821  $\text{kJ}/\text{mol}$ 。可以看出,加入促进剂的 2<sup>#</sup>,3<sup>#</sup>体系的  $E_a$  较无促进剂的 1<sup>#</sup>体系明显降低,3<sup>#</sup>体系的  $E_a$  较 2<sup>#</sup>体系略低,但相差不大,表明 HPID 的活化效果与 DMP-30 基本相同。


 图 4 1<sup>#</sup>体系固化反应的  $\ln(\beta/T_p^2)-1/T_p$  线性拟合图

图5 2<sup>#</sup>体系固化反应的  $\ln(\beta/T_p^2)-1/T_p$  线性拟合图图6 3<sup>#</sup>体系固化反应的  $\ln(\beta/T_p^2)-1/T_p$  线性拟合图

## (2) 固化反应级数计算。

反应级数是反应过程复杂程度判定的参考数据,是反应是否复杂的宏观表征。反应级数是由化学反应机制决定的,树脂体系的固化反应级数可由Crane 方程求得<sup>[13]</sup>:

$$d(\ln\beta)/d(1/T_p) = -E_a/R$$

式中: $n$ ——固化反应级数。

以不同升温速率下的  $\ln\beta$  为纵坐标,  $1/T_p$  为横坐标进行线性拟合,如图7~图9所示。由图7~图9可得拟合直线的斜率,结合固化反应的  $E_a$ ,继而可求得1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>体系的固化反应级数分别为0.9543、0.9175和0.9134。3个体系固化反应的级数都不是整数,这表明固化反应过程复杂;加入促进剂后,反应级数偏离一级反应的程度变大,这可能是由于加入促进剂后,反应机理变得更加复杂导致的。

## 2.3 $T_g$ 分析

复合材料的耐热性主要取决于所选用的树脂基体,树脂基体的耐热性是一个重要性能指标,它直接决定了复合材料的最高使用温度<sup>[1]</sup>。

采用DSC法测试了HPID用量分别为1.5份(3<sup>#</sup>)、2.5份(4<sup>#</sup>)、3.5份(5<sup>#</sup>)、4.5份(6<sup>#</sup>)时EP/酸酐浇铸体的玻璃化转变起始点温度、中点温度和终止点温度,并与加入1.5份DMP-30(2<sup>#</sup>)的浇铸体进行了对比,结果列于表4。

从表4可以看出,3<sup>#</sup>浇铸体玻璃化转变的起始点、中点、终止点温度分别高于2<sup>#</sup>浇铸体31.78、

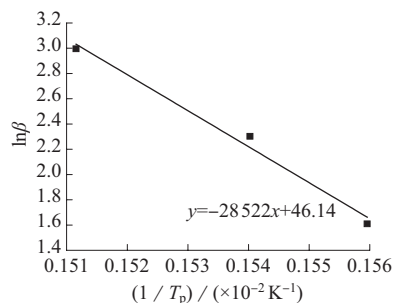
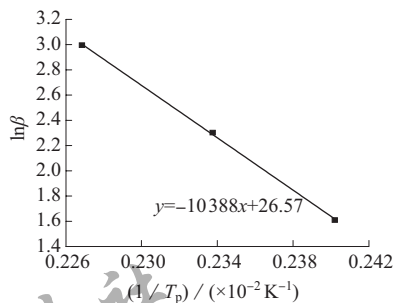
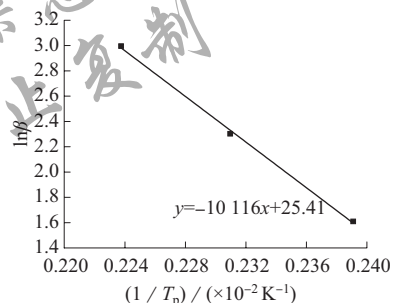
图7 1<sup>#</sup>体系固化反应的  $\ln\beta-1/T_p$  线性拟合图图8 2<sup>#</sup>体系固化反应的  $\ln\beta-1/T_p$  线性拟合图图9 3<sup>#</sup>体系固化反应的  $\ln\beta-1/T_p$  线性拟合图

表4 浇铸体的玻璃化转变起始点温度、中点

| 配方编号           | 温度和终止点温度 |        |        | ℃ |
|----------------|----------|--------|--------|---|
|                | 起始点温度    | 中点温度   | 终止点温度  |   |
| 2 <sup>#</sup> | 141.61   | 149.53 | 156.51 |   |
| 3 <sup>#</sup> | 173.39   | 181.01 | 185.79 |   |
| 4 <sup>#</sup> | 165.88   | 172.37 | 176.59 |   |
| 5 <sup>#</sup> | 158.73   | 168.44 | 169.25 |   |
| 6 <sup>#</sup> | 148.57   | 159.99 | 164.44 |   |

31.48、29.28℃,以玻璃化转变中点温度为 $T_g$ ,则加入1.5份HPID后,EP/酸酐浇铸体的 $T_g$ 可达181.01℃,比加入1.5份DMP-30的浇铸体提高了31.48℃。这表明,对于EP/酸酐体系,相比于DMP-30,HPID明显提高了该体系浇铸体的 $T_g$ ,具有更好的耐热性。

可以发现,当HPID用量超过1.5份后,浇铸体玻璃化转变的起始点、中点、终止点温度均随着促进剂HPID用量的增加而降低。这说明对于EP/酸酐体系,促进剂HPID的用量不是越高越好,HPID用量的增加会降低其浇铸体的 $T_g$ ,这可能是由于HPID的加入,导致分子柔性链变长,继而使浇铸体

的耐热性有所下降。但也可以看出,当 HPID 用量为 4.5 份时,浇铸体的  $T_g$  仍高于加入 DMP-30 的浇铸体,故在实际应用中可通过调节固化促进剂 HPID 的用量来控制 EP/酸酐体系的  $T_g$ 。

### 3 结论

(1) 自制了一种咪唑衍生物固化促进剂 HPID,通过非等温 DSC 测试对比研究了无促进剂时及加入促进剂 HPID 和 DMP-30 时 EP/甲基纳迪克酸酐/纳迪克酸酐体系的固化特征温度和固化动力学。结果表明,HPID 能明显降低 EP/酸酐体系的固化特征温度和固化反应活化能,且其对体系固化反应的促进作用与 DMP-30 相近。当 HPID 用量为 1.5 份时,体系的固化反应活化能为 76.821 kJ/mol,反应级数为 0.9134,固化反应过程复杂。

(2) 通过 DSC 测试考察了 HPID 用量对 EP/酸酐体系浇铸体  $T_g$  的影响,并与 DMP-30 固化促进剂进行了对比。结果表明,浇铸体  $T_g$  随着促进剂 HPID 用量的增加而降低,当 HPID 用量为 1.5 份时,浇铸体  $T_g$  达到 181.01℃,相比于加入 DMP-30 固化促进剂的浇铸体,提高了 31.48℃。

### 参考文献

- [1] 唐见茂. 高性能纤维及复合材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012:52-61.  
Tang Jianmao. High-performance fiber and composite materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012:52-61.
- [2] 贾静霞, 孙明明, 刘彩召, 等. 新型环氧树脂的合成及应用[J]. 化学与黏合, 2017, 39(1):56-60.  
Jia Jingxia, Sun Mingming, Liu Caizhao, et al. The synthesis and application of new epoxy resin[J]. Chemistry and Adhesion, 2017, 39(1):56-60.
- [3] 何先成, 钟翔屿, 李晔, 等. RTM 工艺成型国产 T700 碳纤维复合材料湿热性能[J]. 高科技纤维与应用, 2016, 41(6):47-56.  
He Xiancheng, Zhong Xiangyu, Li Ye, et al. Hygrothermal properties of domestic T700 grade carbon fiber composites processed by RTM[J]. Hi-tech Fiber & Application, 2016, 41(6):47-56.
- [4] 董玲玲, 李玲. 环氧树脂在电子电器应用中的研究进展[J]. 精细与专用化学品, 2013, 21(8):35-38.  
Dong Lingling, Li Ling. Application research progress of epoxy resin in electronic industry[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2013, 21(8):35-38.
- [5] 黄超, 葛震, 赵本波, 等. DMP-30 对环氧/马来酸酐固化行为的影响[J]. 高校化学工程学报, 2017, 31(1):197-204.  
Huang Chao, Ge Zhen, Zhao Benbo, et al. Effects of DMP-30 on curing behavior of epoxy resin / maleicanhydride systems[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2017, 31(1):197-204.
- [6] 张书亭, 王智, 赵贵哲, 等. 中低温固化高性能环氧树脂 TGDDM 体系性能研究[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(3):40-44.  
Zhang Shuting, Wang Zhi, Zhao Guizhe, et al. Study on properties of medium-low temperature cured TGDDM epoxy system with high-performance[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(3):40-44.
- [7] 李光, 杨明山, 张卓, 等. 固化促进剂种类对集成电路封装材料固化行为的影响[J]. 中国塑料, 2014, 28(7):22-26.  
Li Guang, Yang Mingshan, Zhang Zhuo, et al. Effect of curing accelerator type on curing behavior of IC packaging materials[J]. China Plastics, 2014, 28(7):22-26.
- [8] 刘琳, 张晓逆. 胺类促进剂对环氧树脂/酸酐固化体系的影响[J]. 工程塑料应用, 2012, 40(6):10-13.  
Liu Lin, Zhang Xiaoni. Effect of amine catalyst work on epoxy / anhydride curing system[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(6):10-13.
- [9] 王园园, 田玉洁, 黄文迎, 等. 环氧密封胶固化促进剂的发展现状和前景[J]. 广州化工, 2014, 42(10):24-27.  
Wang Yuanyuan, Tian Yujie, Huang Wenying, et al. Current situation and future trend of curing accelerator for epoxy molding compounds[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2014, 42(10):24-27.
- [10] 路明昌, 杨继萍, 黄鹏程, 等. 室温固化高低温使用环氧胶粘剂的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(12):113-117.  
Lu Mingchang, Yang Jiping, Huang Pengcheng, et al. Preparation and properties of room temperature curing epoxy adhesive used in wide range of temperature[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(12):113-117.
- [11] 王灵侠, 马晓燕, 金龙, 等. 碱性 EPb-POSS 增韧 E-51 / DDS 环氧树脂的研究[J]. 材料工程, 2016, 44(11):33-38.  
Wang Lingxia, Ma Xiaoyan, Jin Long, et al. Properties of E-51 / DDS epoxy resin toughened by alkaline EPb-POSS[J]. Journal of Materials Engineering, 2016, 44(11):33-38.
- [12] 陈平, 李苗苗, 马峰, 等. 微珠填充环氧树脂复合材料的磨损性能[J]. 功能材料, 2015, 46(22):22062-22066.  
Chen Ping, Li Miaomiao, Ma Feng, et al. Abrasion performance of epoxy resin composite filled with cenospheres[J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46(22):22062-22066.
- [13] Kissinger H E. Reaction kinetics in different thermal analyses[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11):1702-1706.
- [14] Crane L W, Dynes P J, Kaelble D H. Analysis of curing kinetics in polymer composites[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Letter Edition, 1973, 11(8):533-540.