

一种三臂聚醚胺固化环氧树脂的反应动力学

赵珩 徐双双 李杰 吕浩浩 郭安儒

(航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

文 摘 为了探究新型韧性固化剂的工艺使用方法,采用非等温差示扫描量热(DSC)法研究了三臂聚醚胺(TAPE)固化剂与4,4'-二氨基二苯甲烷环氧树脂(AG-80)和4-(二缩水甘油基氨基)苯基缩水甘油醚(AFG-90)的固化反应动力学,以Málek法和等转化率法对体系的动力学模型和固化反应机理进行了判定,并对两种体系的力学性能进行了探究。结果表明:两种环氧体系的固化起始放热温度50℃左右,具有良好的反应活性;体系的固化反应过程符合Sestak-Berggren动态[SB(m, n)]模型;两种体系的断裂伸长率大于3.74%,具有良好的反应活性和韧性。

关键词 环氧树脂,聚醚胺,固化动力学,非等温DSC

中图分类号:TB32

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2023.01.008

The Kinetics Analysis of Triamine Terminated Polyether Curing Epoxy Resin

ZHAO Heng XU Shuangshuang LI Jie LYU Haohao GUO Anru

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract In order to explore the process of using the new toughness curing agent, the curing kinetics of tetraglycidyl-4, 4'-diaminodiphenyl methane (AG-80)/ triglycidyl-p-aminophenol (AFG-90) and triamine terminated polyether curing agent (TAPE) were investigated by non-isothermal DSC method. Málek method and isoconversional method were conducted to study the kinetics model and curing reaction mechanism, and mechanical properties of two epoxy systems were also explored. The results show that the initial curing reaction temperature of two systems are nearly 50°C with good reactivity. The curing reaction process of the systems suit the Sestak-Berggren kinetic [SB(m, n)] model. The strain at break of two systems is higher than 3.74%, which shows the two systems have good reactivity and toughness.

Key words Epoxy resin, Polyether amine, Curing kinetics, Non-isothermal DSC

0 引言

环氧胶黏剂具有良好的粘接性能、低收缩率等特点,在建筑、船舶、车辆、航空航天等领域得到了广泛应用^[1-3]。但是,常规环氧胶黏剂的脆性较大,限制了环氧胶黏剂在部分极端环境的工程应用。当前,环氧树脂常用的增韧改性剂包括:液体橡胶^[4]、工程热塑性树脂^[5]、纳米粒子^[6-7]、核壳结构聚合物^[8]等,但是增韧效果受加入比例、分散均匀性等因素影响。

聚醚胺是指主链或支链上含有聚醚链段,末端为胺基的聚合物^[9],其结构中末端胺基保证与环氧树脂的反应性,聚醚链段具有良好的柔顺性,在固化反应过程中引入到环氧树脂的交联网络结构中,可以有效增加分子网络的活动性,提高固化物的韧性^[10]。

与填料改性相比,化学改性增韧环氧树脂值得探索的方向,通过设计合成新结构的环氧树脂或固化剂,在分子结构中引入柔性链段,能有效的增加交联网络体系的活动性。本文采用三臂聚醚胺(TAPE)固化剂,兼具柔性聚醚长链和多官能胺的新型结构,有望实现反应活性及韧性的协同提升。针对TAPE固化剂,采用非等温DSC法探究其与AG-80、AFG-90两种环氧树脂的固化反应动力学,对TAPE的工艺使用及固化过程给出指导,为掌握新型三臂聚醚胺的反应固化反应规律、固化反应机理奠定基础,并通过力学性能表征,探索TAPE的增韧效果。

1 实验

收稿日期:2022-08-07

第一作者简介:赵珩,1996年出生,硕士,助理工程师,主要从事航天防隔热复合材料及胶黏剂的研究工作。E-mail:1044771736@qq.com

通信作者:郭安儒,1985年出生,博士,研究员,主要从事航天防隔热复合材料的研究工作。E-mail:200521025@163.com

1.1 材料

4,4'-二氨基二苯甲烷环氧树脂(AG-80)、4-(二缩水甘油基氨基)苯基缩水甘油醚(AFG-90),工

业级,南通新纳希新材料有限公司;三臂聚醚胺(TAPE),中国科学院长春应用化学研究所,化学结构如图1所示。

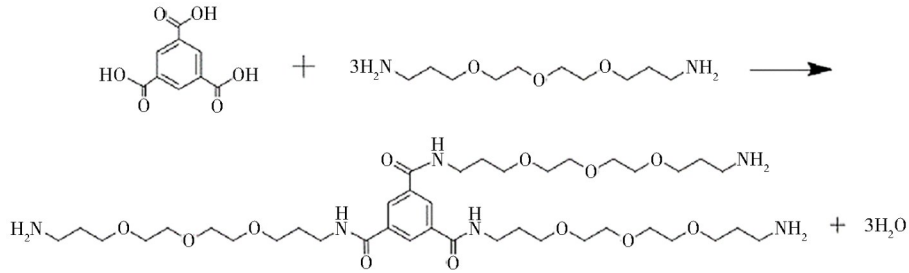


图1 TAPE的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of TAPE

1.2 制样方法

称取一定质量的环氧树脂和固化剂,搅拌约5 min至二者混合均匀,静置除泡后,作为测试样品使用,配方见表1。

拉伸样条制备:将上述均匀混合的环氧树脂和固化剂浇铸在模具中,试样及模具尺寸参照标准GB/T 2567—2021。

表1 固化体系的配方

Tab. 1 The formulation of curing systems

System	Epoxy /g		Curing agent /g
	AG-80	AFG-90	TAPE
AG-80	100	-	141.2
AFG-90	-	100	158.8

1.3 测试及表征

差示扫描量热测试:采用美国TA公司DSC250型差示扫描量热仪测试固化过程中的热流。取5~8 mg左右均匀混合的环氧树脂于铝制坩埚中,氮气气氛下以5、10、15、20 °C/min的升温速率进行测试,测试温度范围为室温至250 °C。

拉伸性能测试:采用长春科新试验仪器有限公司

的WD4050型电子万能试验机测试聚醚胺体系的室温拉伸强度。测试参照GB/T 2567—2021执行。

扫描电镜测试:采用荷兰Philips公司的QUNTA FEG-650型场发射扫描电镜表征拉伸样条断裂面微观形貌。测试前对断裂面进行喷金。

2 结果与讨论

2.1 固化动力学研究

不同升温速率下,两种环氧体系的DSC曲线如图2所示,可以看出体系的固化均表现出单一放热峰,升温速率对曲线形状、固化放热温度有较大影响。随着升温速率变高,体系的DSC放热曲线变得尖锐,并且曲线向高温方向移动。这是由于升温速率增加,单位时间内放出热量多,产生的温度差变大,表现为放热峰向高温方向移动^[11]。

将两种体系反应特征温度记录于表2中,包括反应过程的起始放热温度(T_i)、峰值温度(T_p)和终止放热温度(T_d)。对比AG-80体系和AFG-90体系在5 °C/min升温速率下的起始放热温度,可以看出两种体系 T_i 在50 °C左右,温度较低,说明TAPE固化剂具有良好的反应活性,可以在较低温度下固化。同时可以看出AFG-90体系的 T_i 低于AG-80体系,说明AFG-90树脂反应活性高于AG-80树脂。

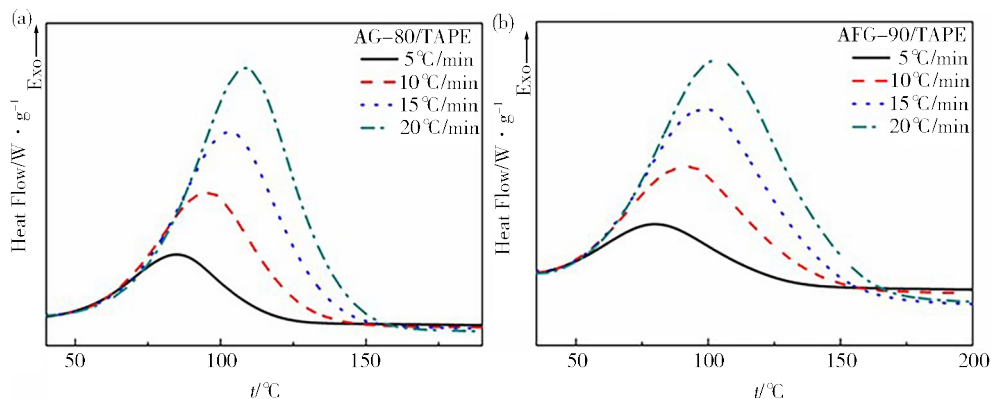


图2 TAPE固化体系的DSC曲线

Fig. 2 DSC curves of TAPE curing epoxy systems

表2 不同固化体系的特征温度

Tab. 2 Characteristic temperatures for different epoxy systems

System	$\beta/^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_d/^\circ\text{C}$
AG-80	5	52.8	84.9	122.2
	10	60.6	96.6	134.1
	15	67.1	104.1	138.2
	20	72.7	108.6	144.9
AFG-90	5	42.6	80.6	139.7
	10	49.1	92.7	153.1
	15	54.7	100.3	159.8
	20	58.1	104.9	162.5

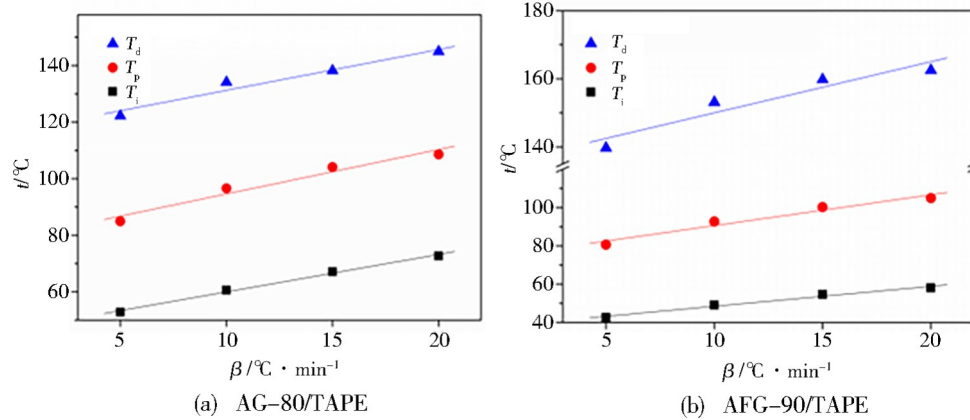


图3 TAPE体系固化温度与升温速率的线性拟合直线

Fig. 3 The fitting line of curing temperatures vs. heating rates of TAPE systems

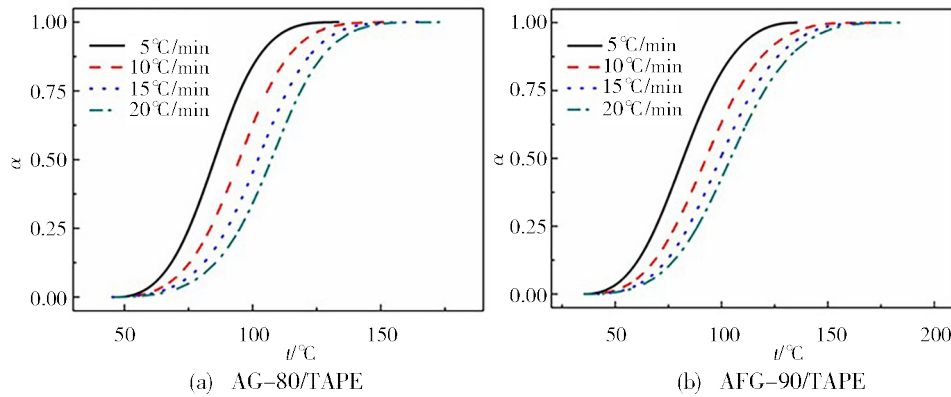


图4 TAPE体系在不同升温速率下的转化率-温度曲线

Fig. 4 Curves of α vs. T for TAPE systems with different heating rates

为了量化固化反应的难易程度,采用Kissinger法^[13]计算了环氧树脂体系的固化反应活化能,表达式如下:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = C - \frac{E_a}{RT_p} \quad (1)$$

式中, β 为升温速率, C 为常数, T_p 为峰值温度, E_a 为固化反应活化能, R 为摩尔气体常量。

将 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 做线性回归,结果如图5所示。根据拟合直线的斜率计算得到不同体系的反应活化能,

将DSC曲线特征温度 T 对升温速率 β 进行线性拟合,拟合直线外推至 $\beta=0$ 时的温度,分别记为固化制度的凝胶温度($T_{凝胶}$)、固化温度($T_{固化}$)和后处理温度($T_{后处理}$),TAPE体系的 $T-\beta$ 关系图,如图3所示,参照 $\beta=0$ 处的温度,AG-80体系的固化制度可以设定为50 °C/2 h+80 °C/2 h+120 °C/1 h,AFG-90体系固化制度为40 °C/2 h+75 °C/2 h+130 °C/1 h。

对DSC曲线放热峰进行积分,得到不同升温速率下转化率-温度($\alpha-T$)曲线,如图4所示,可以看出两种环氧树脂体系的 $\alpha-T$ 关系曲线表现为相同的“S”型变化,在反应初期和后期,反应转化率上升较为缓慢,在反应中期,转化率急速上升,类似结果也在其他环氧固化体系中体现^[12]。

结果列于表3中。从表3中可以看出AFG-90体系的反应活化能低于AG-80体系,这是由于AG-80中两个环氧基团与同一个N原子连接,当一个环氧基团反应后,受位阻效应影响,另一个环氧基团的反应活性下降,因此AG-80树脂整体的反应活性有所下降^[14],AFG-90环氧树脂中缩水甘油醚末端环氧基团受空间位阻影响较小,反应活性高,使AFG-90体系整体的反应活化能低于AG-80体系,这也与前文固化特征温度结果一致。

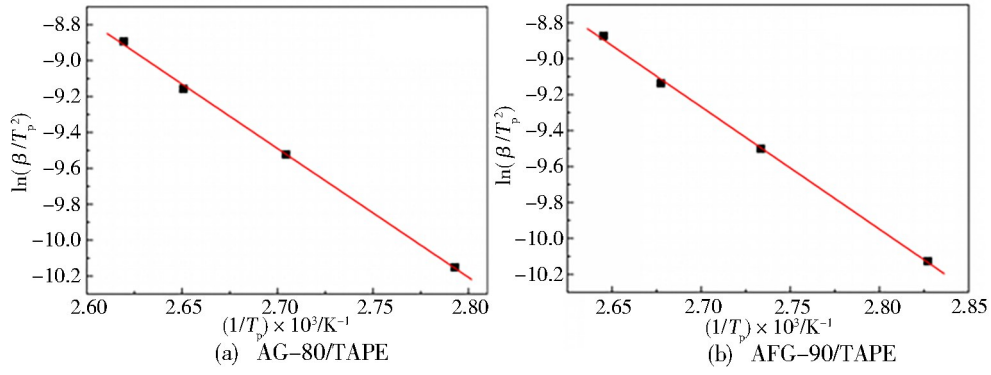


图5 TAPE固化体系 $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 的线性回归曲线

Fig. 5 Linear regression curves of $\ln(\beta/T_p^2)$ against $1/T_p$ of TAPE systems

表3 固化体系的反应活化能

Tab. 3 Activation energies of different systems

System	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
AG-80	59.7
AFG-90	56.6

为了确定两种体系的固化动力学模型,采用 Málek 法^[13]进行判定, Málek 法构建的两个函数 $y(\alpha)$ 和 $z(\alpha)$ 分别为:

$$y(\alpha) = \frac{d\alpha}{dt} \exp(\chi) \quad (2)$$

$$z(\alpha) = \pi(\chi) \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \frac{T}{\beta} \quad (3)$$

式中, χ 为 E_a/RT ; $\pi(\chi)$ 为 χ 的多项式函数, 可通过 Senu 与 Yang 公式^[13] 计算得到结果, 其计算公式如下:

$$\pi(\chi) \approx \frac{\chi^3 + 18\chi^2 + 88\chi + 96}{\chi^4 + 20\chi^3 + 120\chi^2 + 240\chi + 120} \quad (4)$$

两种体系 $y(\alpha)$ 和 $z(\alpha)$ 绘制于图 6、7。 $d\alpha/dt$, $y(\alpha)$ 和 $z(\alpha)$ 的最大值处对应的转化率分别记为 α_p , α_m 和 α_p^∞ ^[13], 数据结果列于表 4 中。

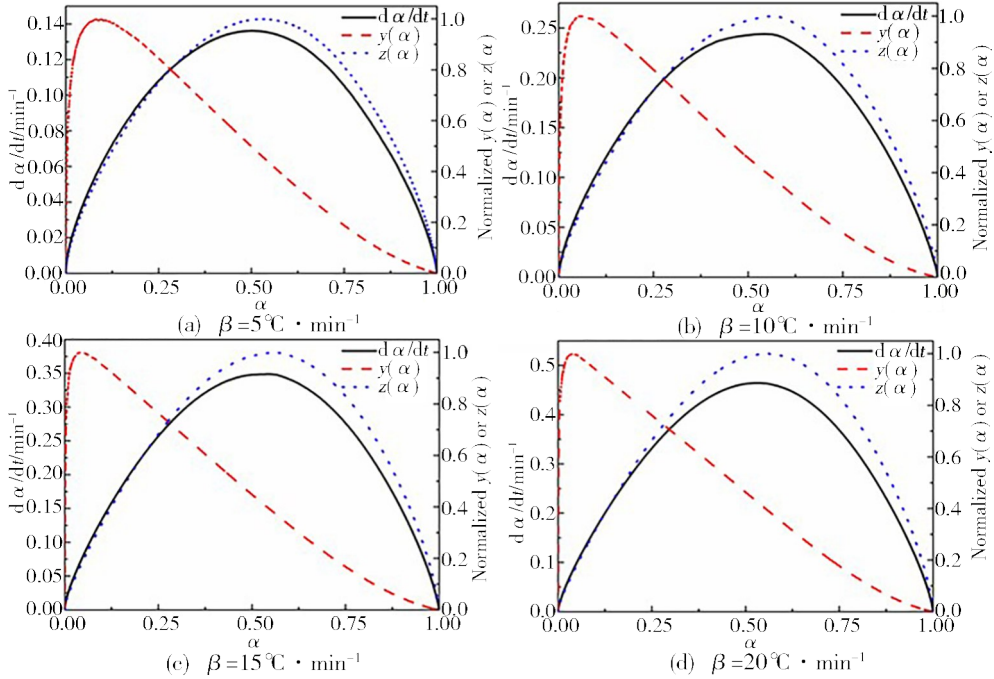


图6 AG-80体系在不同升温速率下的 $d\alpha/dt$, $y(\alpha)$ 和 $z(\alpha)$ 随 α 的变化

Fig. 6 Curves of $d\alpha/dt$, normalized $y(\alpha)$ and $z(\alpha)$ against α for AG-80 system

从表4中可以看出两种TAPE固化体系 Málek 法特征值遵循 $0 < \alpha_m < \alpha_p$, 且 $\alpha_p^\infty \neq 0.632$, 按照 Málek 法判定^[13], 体系应符合 $SB(m, n)$ 模型, 模型的表达式如下:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH/dt}{\Delta H} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (5)$$

式中, m 和 n 分别为固化体系的非自催化反应级数和

自催化反应级数, 并且遵循等式 $m/n = \alpha_m / (1 - \alpha_m)$ 。

为了计算相关动力学参数, 将等式两边取对数, 如下所示:

$$\ln\left[\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) \exp(\chi)\right] = \ln A + n \ln\left[\alpha^{\frac{m}{n}} (1 - \alpha)\right] \quad (6)$$

将 $\ln[(d\alpha/dt) \exp(\chi)]$ 对 $\ln[\alpha^{m/n} (1 - \alpha)]$ 作图, 如图

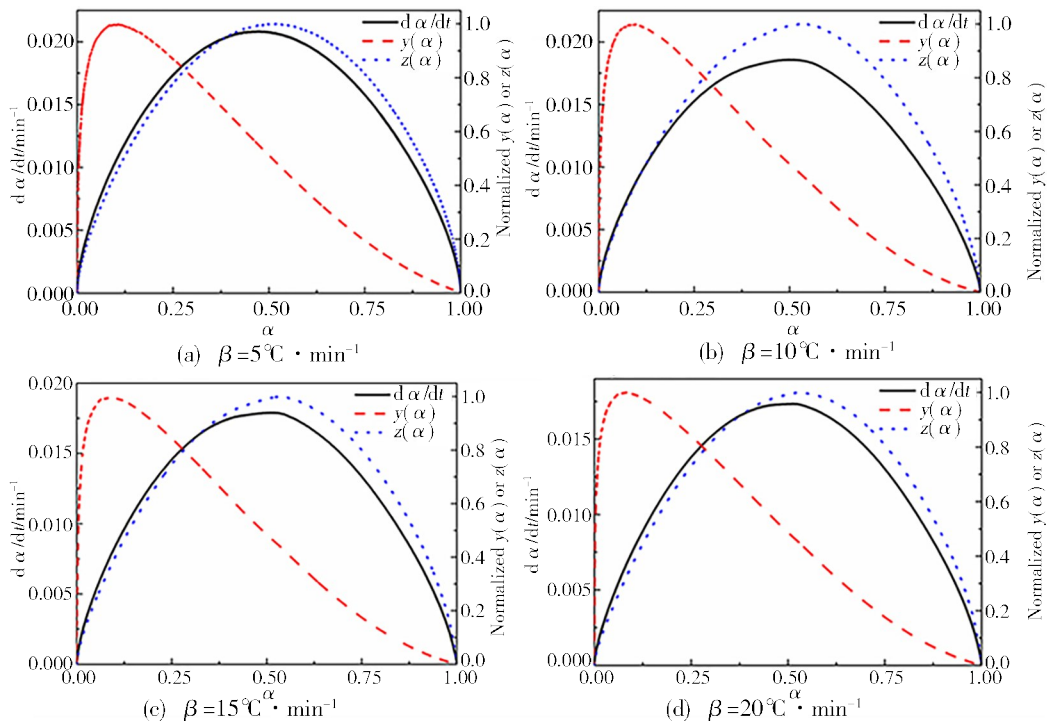


图7 AFG-90体系在不同升温速率下的 $d\alpha/dt, y(\alpha)$ 和 $z(\alpha)$ 随 α 的变化

Fig. 7 Curves of $d\alpha/dt$, normalized $y(\alpha)$ and $z(\alpha)$ against α for AFG-90 system

表4 不同固化体系的 α_p, α_M 和 α_p^∞ 值

Tab. 4 The values of α_p, α_M and α_p^∞ for different epoxy systems

System	$\beta / ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	α_M	α_p	α_p^∞
AG-80	5	0.082	0.501	0.525
	10	0.060	0.543	0.567
	15	0.039	0.550	0.559
	20	0.038	0.541	0.558
AFG-90	5	0.101	0.447	0.507
	10	0.087	0.481	0.535
	15	0.089	0.485	0.534
	20	0.084	0.462	0.531

8所示,并进行拟合,由拟合直线的斜率和截距分别

得到自催化反应级数 n 和 $\ln A$,再进一步通过等式 $m/n = \alpha_M / (1 - \alpha_M)$ 计算出体系非自催化反应级数 m 。

根据图8所示的线性拟合结果,计算得到TAPE固化体系的动力学参数 $\ln A, m$ 和 n ,将数据汇总于表5中。从表中数据可以看出体系的 m 均小于 n ,说明体系的自催化反应起主导作用,符合大部分环氧-胺固化体系的结果^[13],说明体系不需要额外的促进剂就可以完全固化。

将计算得到的固化动力学参数,代入(5)中得到的两种环氧体系的SB(m, n)固化反应动力学模型,将结果列于表6中,根据结果计算SB(m, n)模型拟合曲线,并与实验数据进行对比,结果如图9所示,两者重合程度很高,说明该模型能够准确地模拟TAPE体系的固化反应过程。

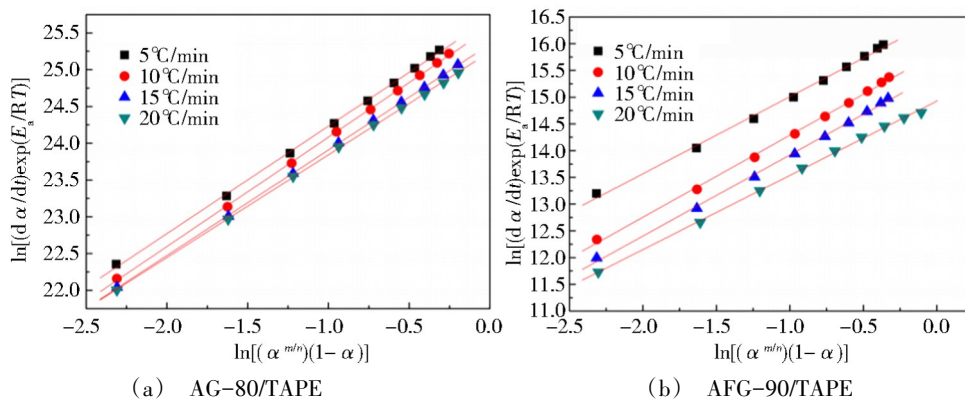


图8 TAPE固化体系 $\ln[(d\alpha/dt)\exp(E_a/RT)]$ 对 $\ln[\alpha^m(1-\alpha)]$ 的线性拟合直线

Fig. 8 The fitting line of $\ln[(d\alpha/dt)\exp(E_a/RT)]$ vs. $\ln[\alpha^m(1-\alpha)]$ of TAPE systems

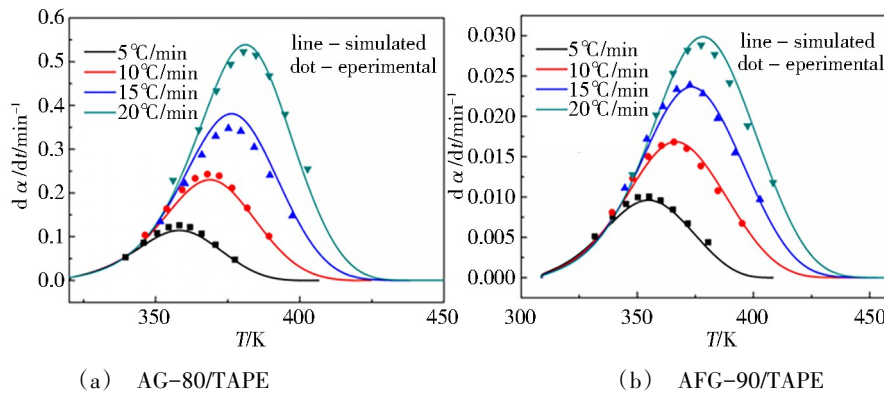


图9 TAPE体系SB(m,n)拟合曲线和实验曲线的对比

Fig. 9 Comparison of experimental reaction rates and SB(m,n) model simulated reaction rates of TAPE systems

表5 TAPE固化体系的SB(m,n)模型动力学参数

Tab. 5 Calculated kinetics parameters of SB(m,n) model for TAPE systems

System	$\beta/K \cdot \text{min}^{-1}$	n	Mean	m	Mean	$\ln A$	Mean
AG-80	5	1.462	1.446	0.131	0.0847	25.693	25.462
	10	1.487		0.095		25.568	
	15	1.436		0.058		25.345	
	20	1.397		0.055		25.240	
AFG-90	5	1.441	1.470	0.161	0.146	16.451	15.660
	10	1.534		0.146		15.823	
	15	1.517		0.149		15.438	
	20	1.388		0.127		14.927	

表6 不同树脂体系的SB(m,n)模型反应速率拟合方程

Tab. 6 Reaction equations simulated by SB(m,n) model for different epoxy systems.

System	SB(m,n) model fitting
AG-80	$\frac{d\alpha}{dt} = 1.14 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{59700}{RT}\right) \alpha^{0.0847} (1-\alpha)^{1.446}$
AFG-90	$\frac{d\alpha}{dt} = 6.32 \times 10^6 \exp\left(-\frac{56600}{RT}\right) \alpha^{0.146} (1-\alpha)^{1.470}$

2.2 等转化率法研究

环氧树脂固化过程涉及复杂的物理和化学变化,活化能随着反应进行不断变化,为了探究反应过程微观机理,采用等转化率法计算了固化反应过程中不同转化率对应的反应活化能,通过活化能的变化反推固化过程中的变化^[15]。FWO法的表达式如下:

$$\ln \beta = C - \frac{1.052E_{\alpha}}{RT_{\alpha}} \quad (7)$$

式中, β 为升温速率, C 为常数, E_{α} 为特定反应转化率下的反应活化能, T_{α} 为特定反应转化率下的温度。

选取不同升温速率下,反应转化率到达特定值

(0.1~0.9,间隔0.05)时的温度和反应速率,将 $\ln \beta$ 对 $1/T_{\alpha}$ 作图,并进行线性拟合,由拟合直线的斜率计算得到相应转化率下的反应活化能 E_{α} 。

图10为FWO法计算得到的TAPE体系反应活化能随转化率变化的曲线,可以看出AG-80、AFG-90体系的固化反应活化能呈相似的变化趋势,在反应初期反应活化能下降,随着反应进行活化能保持稳定,到反应后期时活化能进一步下降。

对于环氧树脂-胺固化体系反应过程主要受化学反应和扩散作用影响^[16-17]。在体系未凝胶时,反应过程主要受化学反应过程影响,固化反应生成的羟基促进环氧基团亲核开环,使体系活化能下降。随着反应进行,环氧树脂体系生成支化交联结构,分子链的活动能力下降,活性官能团碰撞概率下降,此时反应过程主要受扩散作用的影响,活化能上升。不同体系的化学结构不同,在固化过程受化学反应、扩散作用以及凝胶行为等因素的影响不同,导致体系的活化能呈现不同变化趋势。

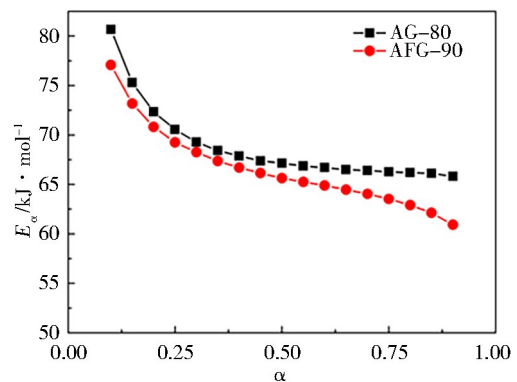


图10 TAPE体系活化能-转化率关系曲线

Fig. 10 Reaction activation energies against α of TAPE systems

2.3 力学性能

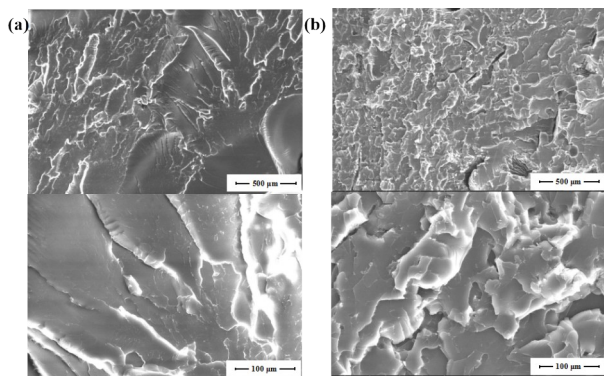
TAPE体系的拉伸性能如表7所示,可以看出两种TAPE体系拉伸强度在50 MPa以上,断裂伸长率大于3.74%,对比常见芳香胺固化体系2%~3%的断

裂伸长率^[18-20],伸长率显著提升,这是由于TAPE固化剂中柔性的聚醚链段,增加了分子网络的活动性,韧性上升。同时观察拉伸样条断裂面的微观形貌,如图11所示,可以明显看出断裂面粗糙,纵深大,呈韧性断裂形貌。

表7 AG-80和AFG-90体系的力学性能

Tab. 7 Mechanical properties for AG-80 and AFG-90 systems

System	Tensile strength /MPa	Strain at break/%
AG-80	52.7±4.9	3.74±0.23
AFG-90	60.1±3.0	4.92±0.32



注:(a)AG-80;(b)AFG-90。

图11 体系断裂面SEM照片

Fig. 11 SEM photos of fracture surface

3 结论

(1)采用非等温DSC法探究了三臂聚醚胺固化剂(TAPE)与4,4'-二氨基二苯甲烷环氧树脂(AG-80)和4-(二缩水甘油基氨基)苯基缩水甘油醚(AFG-90)两种环氧树脂的固化动力学,体系起始固化温度较低,说明TAPE具有良好的反应活性。采用Málek法研究了两种固化体系的固化反应模型,两种体系均符合SB(m, n)自催化模型,拟合结果与实验数据具有良好的重合性。

(2)采用等转化率法研究了两种体系在不同转化率下的反应活化能,AG-80和AFG-90体系转化率变化规律一致,在反应初期下降,之后基本保持不变,在反应后期进一步下降。

(3)TAPE体系拉伸强度在50 MPa以上,断裂伸长率大于3.74%,与芳香胺固化体系相比,伸长率显著提升,韧性上升。

参考文献

[1] JIN F L, LI X, PARK S J. Synthesis and application of epoxy resins: A review[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 29:1-11.
 [2] AZEEZ A A, RHEE K Y, PARK S J, et al. Epoxy clay nanocomposites—processing, properties and applications: A review[J]. Composites: Part B, 2013, 45:308-320.
 [3] 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术[M]. 北京:机械

工业出版社,2002.

SUN M L. Application principle and technology of epoxy resin[M]. Beijing: China Machine Press, 2002.

[4] 任文娥,周文英,于钦学,等. HTPB 液体橡胶改性环氧树脂的研究[J]. 绝缘材料,2012,45(6):30-33.

REN W E, ZHOU W Y, YU Q X, et al. Study of epoxy resin modified by hydroxyl terminated polybutadiene [J]. Insulating Materials, 2012, 45(6): 30-33.

[5] 刘立朋,安学峰,张明,等. 改性聚芳醚酮增韧环氧树脂研究[J]. 热固性树脂,2013,28(3):24-28.

LIU L P, AN X F, ZHANG M, et al. Study on modified polyaryletherketone toughening epoxy[J]. Thermosetting Resin, 2013, 28(3):24-28.

[6] 梅启林,王继辉,黄志雄. 多壁碳纳米管-有机蒙脱土协同增韧环氧树脂[J]. 复合材料学报,2008,25(6):146-151.

MEI Q L, WANG J H, HUANG Z X. Synergistic effect of multi-wall carbon nanotube and organophilic montmorillonite on toughening epoxy resin [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(6):146-151.

[7] 王国建,郭建龙,屈泽华. 乙二胺修饰的碳纳米管对环氧树脂力学性能的影响[J]. 玻璃钢/复合材料,2006(6):16-19,49.

WANG G J, GUO J L, QU Z H. Influence of carbon nanotubes modified with ethylenediamine on mechanic properties of epoxy resin[J]. Fiber Reinforced Plastics/ Composites, 2006(6):16-19,49.

[8] 马宁波,白云翔,张春芳,等. 有机硅核壳聚合物增韧环氧树脂胶黏剂[J]. 应用化工,2016,45(2):249-252.

MA J B, BAI Y X, ZHANG C F, et al. Organic silicon core-shell polymer toughening epoxy resin adhesive[J]. Applied Chemical Industry, 2016, 45(2):249-252.

[9] 张军营,傅婧,张孝阿,等. 聚醚胺对高弹性-高伸长率环氧树脂胶黏剂力学性能影响的研究[J]. 精细化工,2009,26(2):192-196.

ZHANG J Y, FU J, ZHANG X A, et al. A study of the effect of polyetheramines on the mechanical property of high elasticity-high elongation epoxy resin adhesives [J]. Fine Chemicals, 2009, 26(2):192-196.

[10] 徐双双,常健,耿琼,等. 一种耐高温高韧性环氧胶黏剂性能研究[J]. 化学与粘合,2020,42(2):92-95.

XU S S, CHANG J, GENG Q, et al. Study on the properties of a heat-resistant epoxy adhesive with high ductility [J]. Chemistry and Adhesion, 2020, 42(2):92-95.

[11] ZHAO K, WANG J, SONG X, et al. Curing kinetics of nanostructured epoxy blends toughened with epoxidized carboxyl-terminated liquid rubber [J]. Thermochemica Acta, 2015, 605:8-15.

[12] JANETTY J P B, INGRIDY D S S, NICHOLLAS G J, et al. Approaches on the non-isothermal curing kinetics of

epoxy/PCL blends [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(6):13539–13554.

[13] SANCHEZ-JIMENEZ P E, CRIADO J M, L PEREZ-MAQUEDA A. Kissinger kinetic analysis of data obtained under different heating schedules [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008, 94:427–432.

[14] 刘丽, 李勇, 还大军, 等. 高效湿法缠绕用环氧树脂配方及其复合材料性能 [J]. *航空动力学报*, 2020, 35(2): 378–387.

LIU L, LI Y, HAI D J, et al. Epoxy resin formulation and its composite properties for high efficiency wet winding [J]. *Journal of Aerospace Power*, 2020, 35(2):378–387.

[15] ZHENG T, XI H, WANG X H, et al. The curing kinetics and mechanical properties of epoxy resin composites reinforced by PEEK microparticles [J]. *Polymer Testing*, 2020, 91:106781.

[16] RUIGAJ A, KOVACIC Z, STRIN Z, et al. The joint effect of amine and maleimide functional group in aminomaleimide on the curing kinetics and mechanical properties of epoxy resins [J]. *Thermochimica Acta*, 2020, 690:

178668.

[17] NIKITA A B, VJACHESLAV V Z. The study of the curing mechanism, kinetics and mechanical performance of polyurethane/epoxy composites using aliphatic and aromatic as curing agents [J]. *Thermochimica Acta*, 2020, 687:178598.

[18] ZHENG W, ZONG L, WENG Z, et al. Highly enhanced performance of epoxy composites via novel phthalazinone-bearing hybrid system as matrix [J]. *Composite Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 131: 105772.

[19] LEE M, KWON W, KWON D, et al. Fracture toughness of the novel in-situ polytriazolesulfone modified epoxy resin for carbon fiber/epoxy composites [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 77:461–469.

[20] GUO F L, TAN D, WU T, et al. Experimental characterization and molecular dynamics simulation of thermal stability, mechanical properties and liquid oxygen compatibility of multiple epoxy systems for cryotank applications [J]. *Extreme Mechanical Letter*, 2021(4):101227.