

АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИМИДАЗОЛОВ

© М. С. Федосеев, Л. Ф. Державинская, И. А. Борисова, Т. Е. Ощепкова

Институт технической химии —
филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН,
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3
E-mail: msfedoseev@mail.ru

Поступила в Редакцию 14 января 2022 г.

После доработки 13 апреля 2022 г.

Принята к публикации 26 апреля 2022 г.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследована кинетика анионной полимеризации эпоксидной смолы ЭД-22 под действием инициаторов имидазолов различного строения. Методом инфракрасной спектроскопии исследована зависимость степени превращения эпоксидной смолы от количества инициатора в реакционной смеси и температуры полимеризации. Установлена концентрация инициатора в реакционной смеси (2–3 мас%) и определен режим полимеризации с постепенным подъемом температуры, при которых формируются терmostойкие полимеры с наибольшими значениями температуры стеклования и стабильными физико-механическими характеристиками в широком диапазоне температур. Показана возможность использования эпоксид-имидазольных реакционных смесей для получения терmostойких композитов.

Ключевые слова: эпоксидные смолы; анионная полимеризация; имидазолы; терmostойкие полимеры и композиты

DOI: 10.31857/S0044461822030045, EDN: DEUBNE

Полимеризация эпоксидных смол может осуществляться с использованием широкого круга отвердителей, таких как ангидриды кислот, амины, полиамиды, полисульфиды, фенолформальдегиды, имидазолы [1, 2]. Имидазолы привлекают внимание из-за их высокой реакционной способности при цепной (ионной) полимеризации эпоксидных смол. Полимеры, полученные по механизму анионной полимеризации с использованием имидазолов, характеризуются повышенной терmostойкостью и устойчивостью к действию кислот и щелочей, что определяется образованием простых терmostабильных эфирных

связей —С—О—С [3, 4]. При достаточно большом количестве публикаций по кинетике полимеризации эпоксидных соединений под действием имидазолов различного строения недостаточно информации по влиянию количества инициатора и режимов полимеризации на конечные свойства полимеров [5, 6]. Например, в работе [7] при изучении анионной полимеризации диглицидилового эфира бисфенола А под действием имидазолов в количестве 2 мас% были получены полимеры с температурой стеклования 160–162°C. В работе [4] представлены полимеры, полученные на основе диглицидилового эфира бисфе-

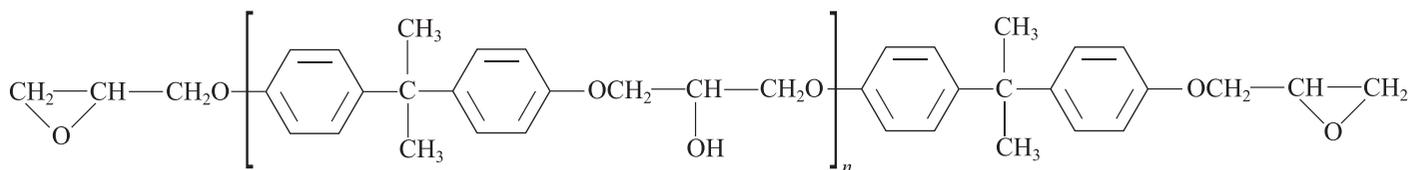
нола F (YDF-170) под действием этих же имидазолов в количестве 10 мас% с более низкими температурами стеклования — от 98 до 134°C. Используемые эфиры похожи по строению и различаются лишь мостиковой группой в бисфеноле. Существенное различие в значениях температуры стеклования, по всей видимости, связано с концентрацией инициатора в реакционной системе.

Цель работы — определение количества имидазольного инициатора в реакции анионной полимеризации эпоксидной смолы для получения полимеров

и композитов с высокой температурой стеклования (теплостойкостью).

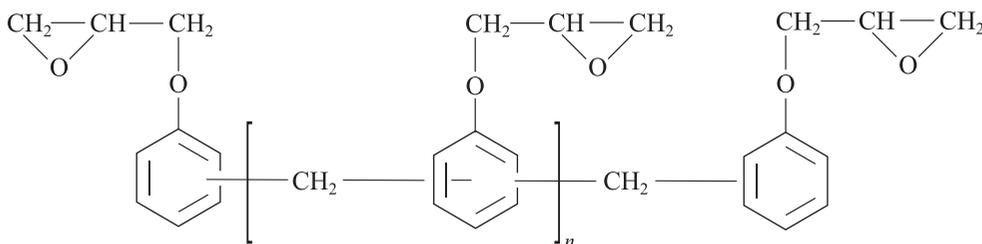
Экспериментальная часть

Использовали эпоксидные смолы различной функциональности: двухфункциональную эпоксидную смолу ЭД-22 — диглицидиловый эфир дифенилолпропана (массовая доля эпоксидных групп 23%, динамическая вязкость при 25°C 9.8 Па·с, АО «Химэкс Лимитед»):



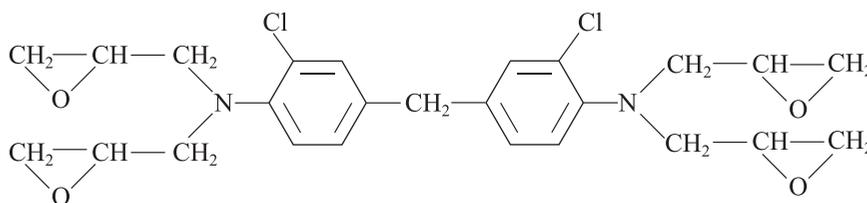
трехфункциональную эпоксидную смолу УП-643 — полиглицидиловый эфир новолачной эпоксидной смолы (содержание эпоксидных групп 23.4%, ди-

намическая вязкость при 50°C 55 Па·с, АО «Химэкс Лимитед»):



четырефункциональную эпоксидную смолу ЭХД (ТУ 2225-607-11131395-03, содержание эпоксид-

ных групп 28.3%, динамическая вязкость при 50°C 15 Па·с, АО «Химэкс Лимитед»):

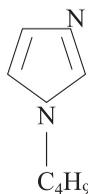


В качестве инициаторов анионной полимеризации использовали имидазолы различного строения: 1H-имидазол 99% (Alfa Aesar, кат. номер A10221), 1-(н-бутил)имидазол 99% (Alfa Aesar, кат. номер L07793), 1-метиylimидазол 99% (Alfa Aesar, кат. но-

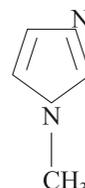
мер A12575), 1-винилимидазол 99% (Alfa Aesar, кат. номер L16174), 2-этил-4-метиylimидазол 96% (Alfa Aesar, кат. номер A15798), N,N'-карбонилдиимидазол 97% (Alfa Aesar, кат. номер A14688):



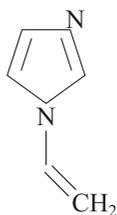
1H-Имидазол



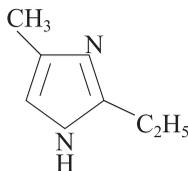
1-(н-Бутил) имидазол



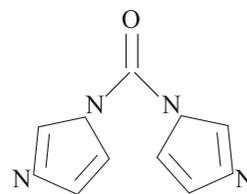
1-Метиylimидазол



1-Винилимидазол



2-Этил-4-метиблимидазол



N, N-Карбонилдиимидазол

Анионную полимеризацию эпоксидной смолы ЭД-22 под действием имидазолов изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии на калориметре DSC 822e (METTLER TOLEDO) в динамическом режиме при скорости нагрева 5 град·мин⁻¹ в интервале температур 25–300°C.

Температуру структурного стеклования образцов полимеров определяли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 822e фирмы METTLER TOLEDO при скорости сканирования 5 град·мин⁻¹ в интервале температур 25–200°C.

ИК-спектры поглощения регистрировали на Фурье-спектрометре VERTEX-80v (Bruker) в диапазоне 4000–400 см⁻¹ при спектральном разрешении 2 см⁻¹. Обработку спектров проводили с помощью стандартной процедуры программного обеспечения OPUS 6.5. Реакцию полимеризации эпоксидной смолы в присутствии имидазолов контролировали по пику в области деформационных колебаний 916 см⁻¹, характерному для эпоксидной группы.

Реологические свойства эпоксид-имидазольных композиций оценивали по изменению вязкости на ротационном вискозиметре Rheotest 2.1 (Rheotest Manufactory GmbH) с узлом конус–плита при постоянной скорости сдвига 180 с⁻¹ при температуре 60 ± 0.5°C.

Образцы для физико-механических испытаний изготавливали следующим образом. Реакционные смеси получали смешением смолы с инициаторами при температуре 40°C при вакуумировании в течение 10–15 мин. Композиции заливали в металлические формы шелевого типа и нагревали в термошкафу по заданным режимам. После полимеризации составов формы выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч. Физико-механические характеристики при растяжении отвержденных полимеров (прочность и относительную критическую деформацию) определяли на разрывной машине Instron 3565 (Instron Corporation) при скорости растяжения 0.28 с⁻¹ при разных температурах согласно методике.* Характеристики композиционного мате-

риала при сжатии определяли на образцах в виде брусков на универсальной электромеханической машине FS100CT (Testometric Company LTD) с климатической камерой T48150E при скорости испытаний 0.016 с⁻¹ при разных температурах согласно методике.**

Исследование термомеханических свойств полимеров проводили на установке NETZSCH DMA 242C, позволяющей определять динамический модуль упругости E и тангенс угла потерь $\tan E'/E$, который равняется отношению модуля потерь E'' к модулю упругости E . Эти показатели характеризуют вязкоупругие свойства и теплостойкость, которую оценивали по максимуму $\tan E'/E$ при частоте приложения нагрузки 0.5 Гц (значение температуры стеклования). Эксперимент проводили в интервале температур 30–280°C со скоростью нагрева 2 град·мин⁻¹. Нагружение проводили по режиму трехточечного изгиба, перемещение заданной величины прикладывали к среднему сечению образца. Амплитуда изгиба образца составляла 50–60 мкм.

Обсуждение результатов

При изучении анионной полимеризации эпоксидных смол под действием имидазолов наряду с ранее использованными были выбраны имидазолы, замещенные в положении 1 — 1-(*n*-бутил)имидазол, 1-винилимидазол, N,N'-карбонилдиимидазол. Максимальное изменение интенсивности пика деформационных колебаний эпоксидной группы 916 см⁻¹ на ИК-спектрах реакционной смеси смолы ЭД-22 с инициатором 2-этил-4-метиблимидазолом в количестве 3 мас% при температурах 130–190°C происходит в течение первых 30 мин, в дальнейшем изменения интенсивности незначительны. Некоторое количество эпоксидных групп не вступает в реакцию (табл. 1). При 100°C интенсивность расходования эпоксидных групп заметно ниже, степень конверсии 87.9%. При

* ГОСТ ISO 37–2013. Межгосударственный стандарт. Резина или термопластик. Определение упругопрочностных свойств при растяжении.

** ГОСТ 25.602–80. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов). Метод испытания на сжатие при нормальной, повышенной и пониженной температурах.

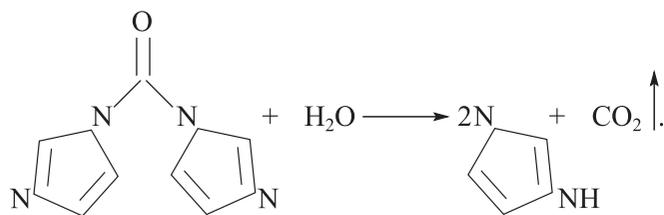
Таблица 1

Интенсивность пика деформационных колебаний эпоксидной группы 916 см^{-1} в реакционной смеси ЭД-22–2-этил-4-метилимидазол (содержание инициатора 3 мас%) при различных температурах

| Время, мин | Интенсивность, %, при температура, °С | | | | |
|------------|---------------------------------------|------|------|-----|-----|
| | 100 | 130 | 150 | 170 | 190 |
| 0 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 30 | 21.6 | 11.2 | 10.5 | 5.9 | 6.7 |
| 60 | 17.5 | 7.5 | 7.4 | 5.5 | 5.1 |
| 90 | 13.5 | 5.4 | 5.3 | 5.2 | 4.7 |
| 150 | 12.1 | 5.2 | 5.3 | 5.3 | 4.5 |

большем количестве инициатора — 10 мас% реакция протекает несколько быстрее, но также не приводит к полному расходованию эпоксидных групп (рис. 1). Степень конверсии эпоксидных групп — 96.1%.

На термограммах дифференциальной сканирующей калориметрии анионной полимеризации смолы ЭД-22 (содержание инициатора 3 мас%) зафиксированы два пика в случае незамещенных в положении 1 имидазолов — 1Н-имидазол, 2-этил-4-метилимидазол (рис. 2, а). Первый пик при более низкой температуре характеризует образование аддуктов с эпоксидной смолой, второй — анионную полимеризацию под действием этих аддуктов, что соответствует механизму анионной полимеризации имидазолами [6, 8]. В присутствии замещенных имидазолов [1-(н-бутил)-имидазол, 1-метилимидазол, 1-винилимидазол] на термограммах фиксируется один пик, соответствующий анионной полимеризации (рис. 2, б). Следует отметить некоторые особенности полимеризации смолы замещенным N,N' -карбонилдиимидазолом. На термограмме по аналогии с незамещенным имидазолом присутствуют два пика. Это связано с тем, что N,N' -карбонилдиимидазол является неустойчивым химическим соединением и легко гидролизуется с выделением двух молекул имидазола по следующей схеме [9]:



Если оценивать реакционную активность представленных имидазолов по пику на термограммах (табл. 2), то их можно расположить в следующий ряд: 1Н-имидазол, N,N' -карбонилдиимидазол, 1-метилимидазол, 2-этил-4-метилимидазол, 1-(н-бутил)-

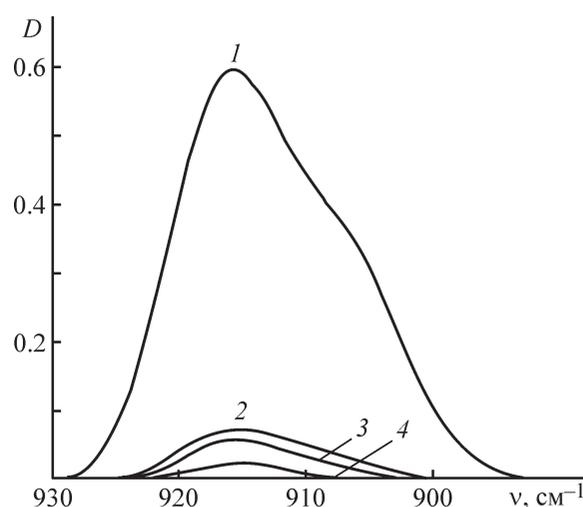


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров поглощения в области колебаний эпоксидной группы реакционной смеси ЭД-22–2-этил-4-метилимидазол (содержание инициатора 10 мас%).

Спектр: исходный (1) и после выдерживания при 130°C 30 (2), 90 (3), 150 мин (4).

имидазол, 1-винилимидазол. Последний является наименее реакционным. 1-Винилимидазол содержит двойную связь, и при его использовании в качестве инициатора кроме анионной полимеризации может протекать радикальная полимеризация самого 1-винилимидазола. В этом случае реакция может идти по механизму взаимопроникающих сеток [10].

Температурная область полимеризации изменяется незначительно при увеличении количества инициатора в 10 раз (от 1 до 10 мас%) (рис. 3). В обоих случаях (2-этил-4-метилимидазол и N,N' -карбонилдиимидазол) максимум тепловыделения сдвигается на 15° , температура начала реакции практически не изменяется.

Таким образом, анионную полимеризацию эпоксидной смолы ЭД-22 под действием имидазолов можно проводить при небольших концентрациях

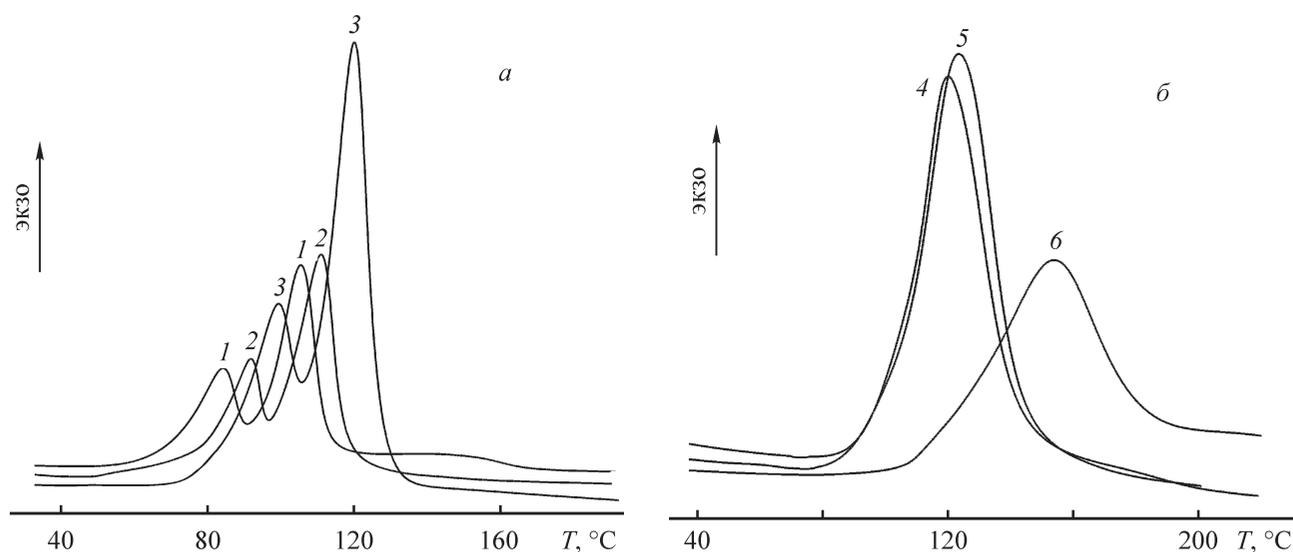


Рис. 2. Термограммы дифференциальной сканирующей калориметрии анионной полимеризации смолы ЭД-22 под действием не замещенных в положении 1 имидазолов (а): 1H-имидазола (1), 2-этил-4-метилимидазола (3) и N,N'-карбонилдиимидазола (2) — и замещенных (б): 1-метиylimидазола (4), 1-(н-бутил)имидазола (5), 1-винилимидазола (6). Содержание инициатора 3 мас%.

последних в реакционной системе (1–3 мас%), а температурно-временные режимы выбирать по максимальной степени завершенности реакции.

Оценка изменения вязкости эпоксид-имидазольных композиций с течением времени позволила оценить возможность их использования в процессах переработки и изготовления полимеров. Ряд имидазолов, соответствующий реологическим кривым, практически совпадает с рядом их реакционной активности, определенной методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Время достижения вязкости ~50 Па·с определяет возможность применения состава в технологическом процессе производства тех или иных изделий и для представленных имида-

золов составляет от 75 до 120 мин при 60°C (рис. 4). Вязкость композиции с менее реакционным инициатором 1-винилимидазолом в течение 5 ч при 60°C практически не изменяется. Проявляя активность при более высоких температурах, 1-винилимидазол может являться латентным инициатором анионной полимеризации эпоксидных смол [11].

Окончательный выбор концентрации инициатора в системе отверждения был сделан по результатам определения температуры стеклования и физико-механических характеристик полимеров, полученных под действием двух имидазолов — 2-этил-4-метилимидазола и N,N'-карбонилдиимидазола (табл. 3). Полимеры на основе реакционных смесей с большим

Таблица 2

Параметры реакции полимеризации эпоксидной смолы ЭД-22 под действием имидазолов в количестве 3 мас%

| Инициатор | Температура начала реакции, °С | Максимум тепловыделения, °С | Тепловой эффект Q , Дж·г ⁻¹ |
|-------------------------|--------------------------------|-----------------------------|--|
| 1H-Имидазол | 50 | 87 107 | 475 |
| 1-(н-Бутил)имидазол | 80 | 121 | 576 |
| 1-Метилимидазол | 80 | 118 | 386 |
| 1-Винилимидазол | 100 | 153 | 468 |
| 2-Этил-4-метиylimидазол | 75 | 97 120 | 425 |
| N,N'-Карбонилдиимидазол | 50 | 92 110 | 466 |

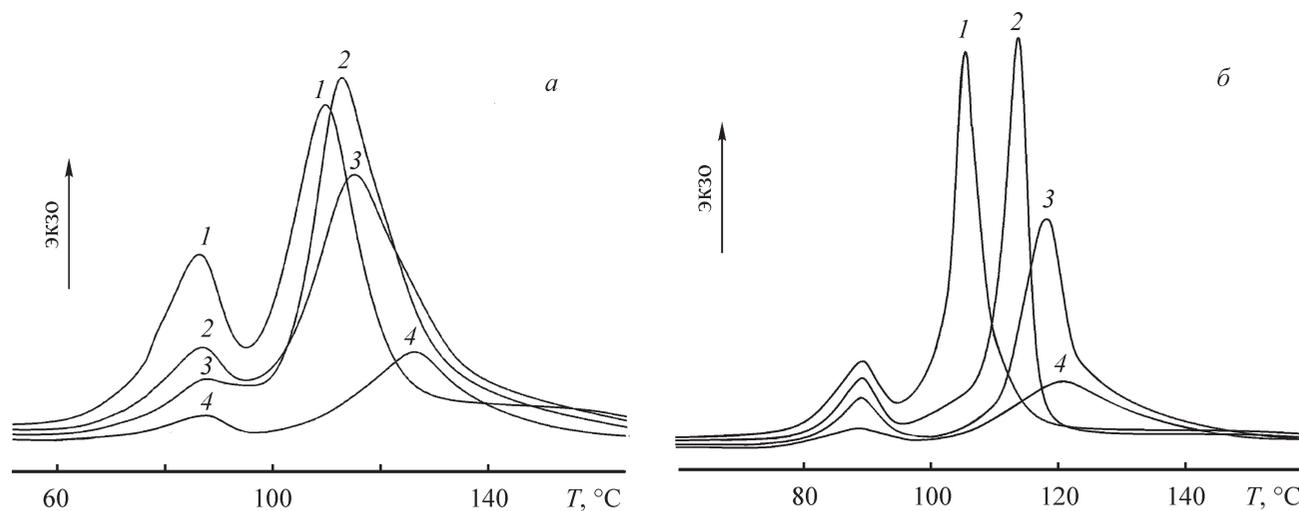


Рис. 3. Термограммы дифференциальной сканирующей калориметрии анионной полимеризации смолы ЭД-22 под действием N,N' -карбонилдиимидазола (а) и 2-этил-4-метиylimидазола (б).

Содержание инициатора (мас%): 1 — 10, 2 — 5, 3 — 3, 4 — 1.

количеством инициатора (15–5 мас%) характеризуются высокими значениями прочности при комнатной температуре, но при этом низкими температурами стеклования, а прочность при температуре 150°C близка к нулю. Уменьшение количества инициатора до 2–3 мас% при полимеризации смолы ЭД-22 приводит к формированию полимеров со значительно более высокой температурой стеклования и соответственно теплостойкостью. При этом их прочность снижает-

ся в 1.5–2 раза, но практически не изменяется при испытаниях при 150°C, что свидетельствует об их термоустойчивости. Полимеры, сформированные с количеством инициатора 1 мас%, имели повышенную хрупкость и не были испытаны. Таким образом, более теплостойкие полимеры на основе эпоксидных смол и имидазолов могут быть получены при минимальной концентрации инициатора 2–3 мас%.

Этот вывод подтверждают результаты испытаний полимеров методом динамического механического анализа, который позволяет оценить поведение материалов при нагрузке в широком интервале температур (рис. 5). Данные показывают преимущество режима полимеризации с постепенным подъемом температуры отверждения (100°C, 1 ч + 130°C, 1 ч + 150°C, 2 ч) перед режимом полимеризации при одной температуре (150°C, 3 ч) для получения материалов с более высоким модулем упругости и температурой стеклования, которая составляет 171 и 159°C соответственно.

Изготовлены полимеры по механизму анионной полимеризации в присутствии инициаторов — имидазолов в количестве 3 мас% с использованием режима постепенного подъема температуры. Полученные материалы имеют высокий модуль упругости при изгибе при 30°C (2670–3250 МПа) и высокие значения механического стеклования (170–192°C). Как и следовало ожидать, характеристики полимеров на основе трех- и четырехфункциональной смол выше, чем полимеров на основе двухфункциональной смолы (табл. 4). В таблице приведены значения модуля упругости, температуры стеклования и температуры T_{1000} , при которой материал сохраняет значения

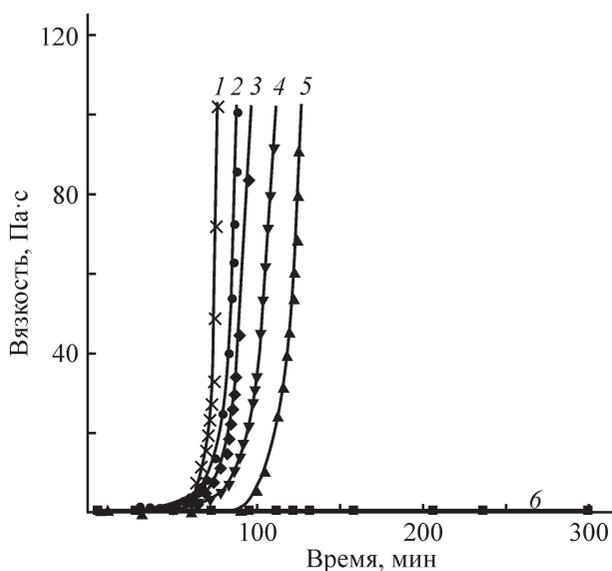


Рис. 4. Нарастание динамической вязкости при 60°C реакционных систем на основе ЭД-22 и инициаторов — имидазолов в количестве 3 мас%.

1 — 1-метиylimидазол, 2 — 1Н-имидазол, 3 — N,N' -карбонилдиимидазол, 4 — 1-(н-бутил)имидазол, 5 — 2-этил-4-метиylimидазол, 6 — 1-винилимидазол.

Таблица 3

Физико-механические свойства и температура стеклования полимеров анионной полимеризации на основе реакционных систем с разным содержанием инициатора

| Содержание инициатора, мас% | Свойства при разрыве при температуре испытаний | | | | Температура структурного стеклования, °С |
|-----------------------------------|--|---------------|----------------|---------------|--|
| | 25°С | | 150°С | | |
| | прочность, МПа | деформация, % | прочность, МПа | деформация, % | |
| Инициатор 2-этил-4-метилимидазол | | | | | |
| 15 | 58 | 10 | 1 | — | 95 |
| 10 | 50 | 9 | 1 | 3 | 98 |
| 5 | 30 | 4 | 2 | 6 | 115 |
| 3 | 30 | 4 | 31 | 7 | 165 |
| 2 | 30 | 9 | 29 | 10 | 172 |
| 1 | — | — | — | — | 170 |
| Инициатор N,N'-карбонилдиимидазол | | | | | |
| 15 | 62 | 8 | 1 | 8 | 97 |
| 10 | 71 | 10 | 2 | 8 | 111 |
| 5 | 45 | 5 | 6 | 4 | 123 |
| 3 | 25 | 5 | 27 | 6 | 170 |
| 2 | 23 | 4 | 28 | 6 | 173 |
| 1 | — | — | — | — | 170 |

Примечание. (—) — полимеры не были испытаны.

модуля упругости, равное 1000 МПа, и может быть использован в качестве конструкционного материала в различных приложениях.

Итогом исследований является изготовление и испытание композиционного материала на основе

стекловолокнутого наполнителя и эпоксид-имидазольного связующего с инициатором 1-метилимидазолом в количестве 3 мас% (табл. 5). Он был получен методом прессования пропитанной связующим ткани МКТ-4.2 с последующей полимеризацией по ступен-

Таблица 4

Термомеханические свойства полимеров анионной полимеризации

| Инициатор, 3 мас% | Модуль упругости E , МПа, при 30°С | Температура стеклования, °С (ДМА) | T_{1000} , °С | Тангенс угла механических потерь при $E = 1000$ МПа |
|---------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|-----------------|---|
| Полимеры на основе смолы ЭД-22 | | | | |
| 1Н-Имидазол | 2850 | 170 | 160 | 0.195 |
| 1-(н-Бутил)имидазол | 2900 | 175 | 161 | 0.187 |
| 1-Метилимидазол | 2750 | 165 | 154 | 0.208 |
| 1-Винилимидазол | 2670 | 156 | 140 | 0.195 |
| 2-Этил-4-метилимидазол | 2750 | 176 | 159 | 0.240 |
| N,N'-Карбонилдиимидазол | 2730 | 172 | 162 | 0.194 |
| Полимеры на основе смолы УП-643 | | | | |
| 1-(н-Бутил)имидазол | 2920 | 192 | 168 | 0.176 |
| Полимеры на основе смолы ЭХД | | | | |
| 1-(н-Бутил)имидазол | 3250 | 182 | 162 | 0.174 |

Таблица 5
Свойства композиционного материала при сжатии

| Температура испытаний, °С | Разрушающее напряжение, МПа | |
|---------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| | эпоксид-имидазольный композит | композит на основе ЭДТ-10 |
| 25 | 125 | 141 |
| 100 | 108 | 83 |
| 150 | 65 | — |
| 200 | 36 | 27 |

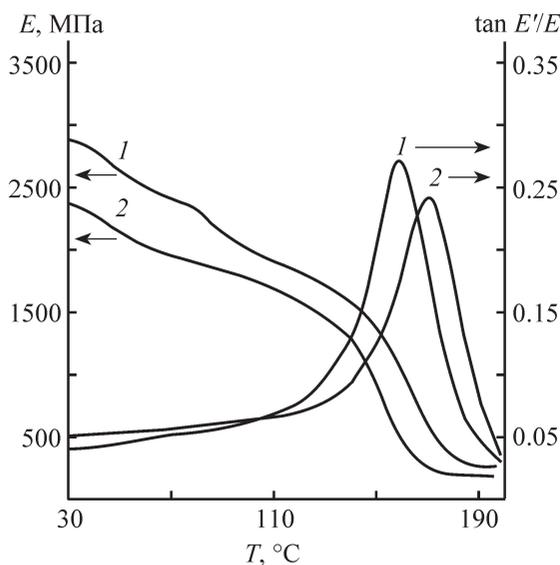


Рис. 5. Зависимость динамического модуля упругости E и тангенса угла механических потерь $\tan E'/E$ от температуры для полимеров, полученных анионной полимеризацией смолы ЭД-22 в присутствии 1Н-имидазола в количестве 3 мас%.

1 — отверждение при 150°C, 3 ч; 2 — отверждение с постепенным подъемом температуры (100°C, 1 ч + 130°C, 1 ч + 150°C, 2 ч).

чатовому режиму. По разрушающему напряжению на сжатие композит на основе эпоксид-имидазольного связующего не уступает композиту на основе известного связующего ЭДТ-10, в котором инициатором полимеризации является триэтаноламинтитанат.

Выводы

Полимеры анионной полимеризации на основе эпоксидных смол разной функциональности с высокой термостойкостью (температура стеклования 170–192°C) и стабильными физико-механическими характеристиками в широком интервале температур (25–150°C) формируются при концентрации инициатора 2–3 мас% по режиму постепенного подъема

температуры. Инициатор 1-винилимидазол при полимеризации проявляет латентные свойства.

Образцы композита на основе опытного эпоксид-имидазольного связующего имеют характеристики, сравнимые с характеристиками образцов на основе штатного связующего ЭДТ-10, а по термостойкости превосходят его (падение прочности на сжатие при 200°C составляет 69 и 81% соответственно).

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания (№ гос. регистрации 122011900165-2) с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Федосеев Михаил Степанович, д.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9775-5025>
Державинская Любовь Федоровна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2711-1379>
Борисова Ирина Алексеевна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0731-3400>
Ощепкова Тамара Евгеньевна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3122-0757>

Список литературы

- [1] Brydson's Plastics Materials / Ed. by M. Gilbert. 8th Ed. London: Elsevier Ltd, 2017. P. 773–797. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00027-X>
- [2] Massingill J. L., Jr., Bauer R. S. Epoxy Resins // Applied Polymer Science: 21st Century / Eds C. Craver,

- C. Carraher. Amsterdam: Elsevier Science, 2000. P. 393–424.
- [3] *Ghaemy M., Sadjady S.* Kinetic analysis of curing behavior of diglycidyl ether of bisphenol a with imidazoles using differential scanning calorimetry techniques // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. V. 100. P. 2634–2641. <https://doi.org/10.1002/app.22716>
- [4] *Ham Y. R., Kim S. H., Shin Y. J., Lee D. H., Yang M., Min J. H., Shin J. S.* A comparison of some imidazoles in the curing of epoxy resin // *J. Indust. Engin. Chem.* 2010. V. 16. N 4. P. 556–559. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.03.022>
- [5] *Barton J. M., Hamerton I., Howlin B. J., Jones J. R., Liu Sh.* Studies of cure schedule and final property relationships of a commercial epoxy resin using modified imidazole curing agents // *Polymer.* 1998. V. 39. N 10. 1929–1937. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)00372-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00372-8)
- [6] *Jišová V.* Curing mechanism of epoxides by imidazoles // *J. Appl. Polym. Sci.* 1987. V. 34. N 7. P. 2547–2558. <https://doi.org/10.1002/app.1987.070340718>
- [7] *Федосеев М. С., Державинская Л. Ф.* Синтез и свойства полимерных материалов, полученных анионной полимеризацией эпоксидных олигомеров // *ЖПХ.* 2012. Т. 85. № 11. С. 1847–1852 [*Fedoseev M. S., Derzhavinskaya L. F.* Synthesis and properties of polymeric materials prepared by anionic polymerization of epoxy oligomers // *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. V. 85. N 11. P. 1753–1757. <https://doi.org/10.1134/S1070427212110201>].
- [8] *Leena K., Soumyamol P. B., Baby M., Suraj S., Rajeev R., Mohan D. S.* Non-isothermal cure and decomposition kinetics of epoxy–imidazole systems // *J. Therm. Analys. Calorim.* 2017. V. 130. N 2. P. 1053–1061. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6410-5>
- [9] *Федосеев М. С., Глушков В. А., Горбунов А. А., Державинская Л. Ф., Ощепкова Т. Е.* Синтез и свойства полимерных материалов, полученных при полимеризации эпоксидных олигомеров с продуктами превращений N,N'-карбонилдиимдазола // *ЖПХ.* 2012. Т. 85. № 3. 485–489 [*Fedoseev M. S., Glushkov V. A., Gorbunov A. A., Derzhavinskaya L. F., Oshchepkova T. E.* Synthesis and properties of polymeric materials prepared by polymerization of epoxy oligomers with N,N'-carbonildiimidazole transformation products // *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. V. 85. N 3. P. 456–459. <https://doi.org/10.1134/S1070427212030238>].
- [10] *Santanakrishnan S., Hutchinson R. A.* Free-radical polymerization of N-vinylimidazole and quaternized vinylimidazole in aqueous solution // *Macromol. Chem. Phys.* 2013. V. 214. N 10. P. 1140–1146. <https://doi.org/10.1002/macp.201300044>
- [11] *Shi K., Shen Y., Zhang Y. and Wang T.* A modified imidazole as a novel latent curing agent with toughening effect for epoxy // *Eng. Sci.* 2018. V. 5. P. 66–72. <https://doi.org/10.30919/es8d639>
-