

One-component Adhesives and Epoxy Systems

Mahdi Soleimani and Mehrzad Mortazaei*

Faculty of Materials and Manufacturing Processes, Malek-e-Ashtar University of
Technology, P.O. Box: 15875-1774, Tehran, Iran

Received: 27 September 2014, Accepted: 25 May 2015

Abstract

Epoxy systems have many industrial applications because of their excellent adhesion, high chemical and thermal resistance, interesting mechanical and physical properties and so on. Generally, epoxy systems are categorized as two-component and one-component systems. In this report, different kinds of one-component systems, hardeners and accelerators are studied. In single-component epoxy systems, the resin and curing agent have already been mixed together and are supplied as a single product. There is no significant reaction between the resin and curing agent, unless environmental conditions are favorable to trigger a reaction. Several new methods have been developed over the years to provide single-component systems with a long shelf life and good performance characteristics. Among these methods, the most effective and widely used method is the use of latent curing agents especially, dicyandiamide, which provides not only high mechanical properties, but also a shelf life longer than any other single-component curing agents. Curing reaction takes place at high temperatures, when latent curing agents are used. Hence, to achieve a desired curing system which can be activated at lower temperature, one or more compatible accelerators are required with a chosen curing system. The selection of an accelerator depends on the desired final properties. Typically, for a single-component system with the dicyandiamide curing agent, substituted ureas are the most appropriate accelerators. Among substituted urea, 4,4-methylenebis(phenyldimethyl urea A) (grade isomer) with commercial name of Omicure U-25 has the best performance, since it provides a set of optimized properties.

Key Words

epoxy,
one component curing agent,
accelerator,
elevated temperature,
dicyandiamide

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mortezaee@mut.ac.ir

چسبها و سامانه‌های اپوکسی تک جزئی

مهدی سلیمانی، مهرزاد مرتضایی*

تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت،

صندوق پستی ۱۷۷۴-۱۵۸۷۵

دریافت: ۱۳۹۳/۷/۵، پذیرش: ۱۳۹۴/۳/۴

سامانه‌های اپوکسی، به علت دارا بودن خواص بسیار مطلوب، از جمله چسبندگی عالی، مقاومت شیمیایی و گرمایی زیاد و خواص فیزیکی-مکانیکی مناسب، کاربردهای فراوانی در صنایع مختلف دارند. به طور کلی، سامانه‌های اپوکسی به دو دسته دوجزئی و تکجزئی تقسیم می‌شوند. در این مقاله، انواع سامانه‌های تکجزئی، عوامل پخت و شتاب‌دهنده‌های مناسب آن‌ها ارائه شده است. در سامانه‌های نام برده، رزین و عامل پخت از پیش با یکدیگر ترکیب می‌شوند. همچنین، تا زمانی که شرایط محیطی مناسب فراهم نشود، واکنش پخت درخور توجهی اتفاق نمی‌افتد. طی سال‌ها، چند روش جدید توسعه یافته است تا سامانه‌های تکجزئی با عمر مفید طولانی و خواص عملکردی مناسب ارائه شوند. در میان این روش‌ها، استفاده از عوامل پخت تأخیری مؤثرترین و کاربردی‌ترین روش است. از میان عوامل پخت تأخیری نیز دی‌سیان‌دی‌آمید، افزون بر تأمین خواص فیزیکی مکانیکی مطلوب‌تر، طول عمر طولانی‌تری نسبت به سایر عوامل پخت تکجزئی ایجاد می‌کند. واکنش پخت با عوامل پخت تأخیری در دماهای زیاد اتفاق می‌افتد. از این رو، برای دستیابی به سامانه پخت مناسب در دماهای کمتر، یک یا چند شتاب‌دهنده سازگار با عامل پخت گزینشی لازم است. به طور معمول، برای سامانه‌های تکجزئی با عامل پخت دی‌سیان‌دی‌آمید، اوردهای استخلاف شده مناسب‌ترین شتاب‌دهنده‌اند. از میان اوردهای استخلاف شده نیز ۴،۴-متیلن بیس (فنیل‌دی‌متیل اوره A) نوع ایزومری، با نام تجاری Omicure U-52 بهترین عملکرد را داراست، زیرا مجموعه‌ای از خواص بهینه را ایجاد می‌کند.

چکیده



مهدی سلیمانی



مهرزاد مرتضایی

واژگان کلیدی

اپوکسی،
عامل پخت تکجزئی،
شتاب‌دهنده،
دمای زیاد،
دی‌سیان‌دی‌آمید

مقدمه

اپوکسی‌ها از دسته سامانه‌های گرماسخت هستند که برای سخت شدن و تشکیل شبکه به جزء دومی با نام عامل پخت نیاز دارند. با ترکیب دو جزء، واکنش پخت آغاز می‌شود. بدین ترتیب، دو جزء تا زمان مصرف باید جدا از یکدیگر نگهداشته شوند. همچنین، این مواد در بازار نیز به شکل دوجزئی عرضه می‌شوند. با پیدایش عوامل پخت تأخیری، این امکان فراهم شد تا رزین و عامل پخت، بدون واکنش دادن، با یکدیگر ترکیب شوند. این دسته از سامانه‌های اپوکسی را، سامانه‌های تک‌جزئی می‌گویند. به تدریج روش‌های دیگری نیز برای تهیه این سامانه‌ها کشف شد [۱، ۲].

سامانه‌های اپوکسی تک‌جزئی

اپوکسی‌های تک‌جزئی با سامانه پخت تأخیری، کاتالیزور یا عامل پختی دارند که از پیش با رزین اپوکسی ترکیب شده است. بنابراین، به هیچ‌یک از فرایندهای اندازه‌گیری و اختلاط نیازی ندارند. به دلیل یک‌پارچه شدن عامل پخت با رزین، طول عمر این سامانه‌ها محدود می‌شود. حتی ممکن است لازم باشد، آن‌ها را در شرایط ویژه‌ای مانند نگهداری در یخچال، ذخیره کنند. در شرایطی که زمان کارکرد طولانی مدنظر است، از اپوکسی‌های با سامانه پخت در دمای معمولی نمی‌توان استفاده کرد. در این شرایط، اپوکسی‌های با پخت در دمای زیاد مناسب‌اند. همچنین، وقتی لازم است خطاهای اندازه‌گیری یا اختلاط حذف شوند، سامانه‌های اپوکسی تک‌جزئی مناسب‌ترند [۳].

باید در نظر داشت، در سامانه‌های تأخیری، دما و زمان پخت در حقیقت دما و زمانی است که چسب تحمل می‌کند. به عنوان نمونه، اگر پخت ۶۰ min در دمای ۱۵۰°C پیشنهاد شود، مدتی را که طول می‌کشد تا چسب به این دما برسد، نیز باید به این زمان اضافه کرد. با توجه به اینکه دما در چسب‌ها در فضای بسته اندازه‌گیری می‌شود، هنگام استفاده از چسب در سازه‌ای بزرگ که مانند نازل گرما عمل می‌کند، لازم است زمانی سپری شود تا چسب با محیط هم‌دما شود [۳].

اگرچه اپوکسی‌های با سامانه پخت در دمای معمولی می‌توانند در دماهای زیاد نیز پخت شوند، اما تفاوت‌های مهمی میان تنش‌های داخلی و شکل‌شناسی چسب‌های پخت شده در دمای معمولی و پخت شده با گرما وجود دارد [۳].

انواع سامانه‌های اپوکسی تک‌جزئی

طی سال‌ها، برای فراهم شدن سامانه‌های تک‌جزئی با عمر مفید طولانی و خواص عملکردی بهینه در دما و زمان پخت مناسب، چند روش توسعه یافته است. این روش‌ها شامل سامانه‌های منجمد شده، میکروکپسولی شده، غربال مولکولی کاتالیز شده و دارای عوامل پخت تأخیری است [۳].

سامانه‌های منجمد شده

از روش‌های تهیه سامانه اپوکسی تک‌جزئی، مخلوط کردن رزین اپوکسی مایع با عامل پخت آمینی و سپس بسته‌بندی و سرد کردن آنی محصول، برای توقف واکنش ثانویه و اضافی است. فرمول‌بندی این چسب‌ها به گونه‌ای است که در دمای معمولی یا دماهای کمی افزایش یافته پخت می‌شوند. این نوع چسب‌ها، بعضی از مزایای چسب‌های تک‌جزئی و خواص عملکردی متعارف چسب‌های پخت شونده در دمای زیاد را ندارند. شایان ذکر است، چسب‌های پخت شونده در دمای زیاد گران هستند، زیرا افزون بر تعداد مراحل فرایند، قیمت بسته‌بندی در ظروف کوچک، برای جلوگیری از ضایعات، نیز افزایش می‌یابد. بدین ترتیب، در شرایطی که خواص ساختاری بسیار بهبود یافته مدنظر نیست، استفاده از این نوع چسب‌های تک‌جزئی اقتصادی‌تر است [۳].

سامانه‌های میکروکپسولی شده

آمین‌ها را می‌توان در اندازه کپسول‌های پلی‌الکترولیتی یا سلولوزی کوچک میکروکپسول کرد. این عمل، روشی برای جدا نگه داشتن آمین از رزین اپوکسی در زمان ذخیره‌سازی است. زمانی که مصرف‌کننده تصمیم می‌گیرد، واکنش پخت آغاز شود، در فرایند کاربرد، کپسول‌ها پاره شده و آمین آزاد می‌شود تا با رزین اپوکسی واکنش دهد. مثال موفقی از این دسته محصولات، نوعی چسب اپوکسی است که می‌تواند برای پیچ‌های ماشینی (machine screw) (thread) به کار رود. هنگامی که پیچ در محل مربوط پیچیده می‌شود، عمل برشی موجب از هم باز شدن کپسول می‌شود. به‌طور کلی برای این نوع چسب‌ها، استحکام اتصالات کم است. اما این موضوع ممکن است، برای برخی از کاربردها مهم نباشد [۳].

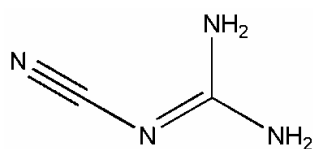
سامانه‌های غربال مولکولی

غربال‌های مولکولی مانند ژئولیت می‌توانند به عنوان حامل آمین‌های با وزن مولکولی کم استفاده شوند. آمینی مانند دی‌اتیلن‌تری‌آمین (DETA) می‌تواند پیش از اختلاط با رزین

به پخت کامل در زمان ۱ h در دمای ۱۲۵°C دست یافت [۳،۵].

دی‌سیان‌دی‌آمید

دی‌سیان‌دی‌آمید، که گاهی Dicy نیز نامیده می‌شود، یا ترکیبات آن، در بیشتر چسب‌های اپوکسی تک‌جزئی تجاری به‌کار می‌رود. این ترکیب جامد بلوری و سفید رنگ است که هم با گروه‌های انتهایی اپوکسی و هم هیدروکسیل ثانویه واکنش می‌دهد. از مزایای ویژه Dicy آن است که تنها با رزین اپوکسی در اثر گرمادادن در دمای فعال‌سازی واکنش می‌دهد و با توقف گرمادهی، واکنش نیز متوقف می‌شود. هنگامی که عمر نگهداری بیشتر از ۱۲ ماه لازم باشد، این سخت‌کننده به‌همراه رزین‌های اپوکسی به‌کار می‌رود. بنابراین، می‌توان آن را تا زمان کاربرد برای زمان‌های طولانی در یخچال نگهداری کرد. در نتیجه، تأخیر در واکنش از مزایای سامانه‌های اپوکسی-Dicy است. Dicy به‌عنوان کاتالیزور در چسب‌های تک‌جزئی و چسب‌های اپوکسی با دمای پخت مشخص نیز به‌کار می‌رود. واکنش اولیه Dicy با رزین اپوکسی، شامل واکنش اپوکسی با چهار اتم هیدروژن Dicy و واکنش پلیمرشدن اپوکسی با آمین‌های سه‌گانه است. سازوکار پخت نهایی، میان گروه‌های هیدروکسیل رزین‌های جزئی پخت شده و گروه‌های سیانی موجود در Dicy است که به ناپدیدشدن این گروه‌ها و تشکیل گروه‌های آمینو منجر می‌شود [۶،۷]. شکل ۱ ساختار دی‌سیان‌دی‌آمید را نمایش می‌دهد. دی‌سیان‌دی‌آمید دارای دمای فعال‌سازی حدود ۱۷۷°C است. اما این دما می‌تواند با استفاده از شتاب‌دهنده تا حدود ۱۲۰°C کاهش یابد. این ترکیب، وقتی با رزین مایع دی‌گلیسیدیل اتر بیس‌فنول A (DGEBA) آمیخته می‌شود، به‌علت دارابودن خاصیت تأخیری، عمر مفید بسیار خوبی دارد. عمر مفید سامانه‌های تأخیری (بدون شتاب‌دهنده) حدود ۶ ماه در دمای معمولی است. اگر این سامانه‌ها در جای خنک نگهداری شوند، عمر مفید طولانی‌تری دارند. با افزودن شتاب‌دهنده‌ها، عمر مفید به‌شکل درخور توجهی کاهش می‌یابد. Dicy در فرمول‌بندی چسب‌ها به مقدار ۵-۷ pph در رزین اپوکسی مایع و ۳-۴ pph برای رزین اپوکسی جامد، به‌کار



۲-سیانوگوآنیدین

(Dicy)

شکل ۱- ساختار دی‌سیان‌دی‌آمید [۱۲].

اپوکسی در غربال جذب شود و عمر مفید آن به‌نسبت طولانی است. آزادسازی DETA به‌کمک گرما یا از راه جابه‌جایی نم موجود در هوا شروع می‌شود [۳].

سامانه‌های دارای عوامل پخت تأخیری

بیشتر چسب‌های اپوکسی با سامانه پخت در دمای معمولی، با آمین‌های آلیفاتیک، پلی‌آمیدها یا آمیدوآمین‌ها پخت می‌شوند. درحالی‌که، بیشتر چسب‌های اپوکسی با سامانه پخت تأخیری به‌کمک آمین‌های آروماتیک، آمین‌های آلیفاتیک اصلاح شده، هیدروکسیل‌های فنولی و الکلی، انیدریدهای اسیدی و اسیدهای لوئیس پخت می‌شوند. در سامانه‌های اپوکسی تک‌جزئی، عوامل پخت تأخیری مانند دی‌سیان‌دی‌آمید و ایمیدازول‌ها به‌کار می‌روند. در این سامانه‌ها، عامل پخت و رزین به‌عنوان محصولی واحد با هم مخلوط می‌شوند. تا زمانی که شرایط مناسب فرایند پخت اعمال نشود، هیچ واکنشی با رزین انجام نمی‌شود [۳،۴].

عوامل پخت تأخیری اپوکسی‌های تک‌جزئی

عوامل پخت اپوکسی‌های تک‌جزئی، به‌طور معمول دی‌سیان‌دی‌آمید، ترکیبات BF₃، آمین‌های آروماتیک و ایمیدازول‌ها هستند، زیرا این ترکیبات در دمای معمولی پایدارند. اما زمانی که گرما ببینند، پس از دمای فعال‌سازی پخت می‌شوند. همه این عوامل پخت، خاصیت واکنش‌دهی آرام و کند دارند. هنگامی که با رزین اپوکسی آمیخته می‌شوند، عمر مفید نسبتاً طولانی‌تری را فراهم می‌کنند. هرچند، بزرگ‌ترین موفقیت با گروهی از عوامل پخت به‌دست آمده است که به نام عامل‌های پخت نهان شناخته شده‌اند [۳].

عوامل پخت تأخیری با چند سازوکار فعالیت می‌کنند. اولین و رایج‌ترین سازوکار بر اثر انحلال‌ناپذیری عوامل پخت در رزین اپوکسی است. بدین سبب، این عوامل در دمای معمولی غیرفعال‌اند. در عوامل پخت مذاب و حل شده در رزین، فرایند پخت با گرمادیدن فعال می‌شود. عوامل پخت تأخیری با دی‌سیان‌دی‌آمید و چند عامل پخت دیگر، بهترین نتیجه را ارائه می‌دهند. این عامل‌ها، رایج‌ترین عوامل پختی هستند که در چسب‌های اپوکسی تک‌جزئی به‌کار می‌روند [۳،۵].

سازوکار دوم، دست‌یابی به تأخیر با استفاده از عامل پخت پیشرویی است که در دمای معمولی از نظر شیمیایی غیرفعال است، اما در دمای پخت به عامل پخت فعال تبدیل می‌شود. مثال‌هایی از این نوع شامل مونورون (monuron) و محصول افزایشی دی‌اوره به تولوئن دی‌ایزوسیانات و دی‌متیل‌آمین است. با این مواد، می‌توان

می‌رود. استفاده از آسیاب ساچمه‌ای برای توزیع بهتر Dicy در رزین اپوکسی بسیار معمول است. Dicy با رزین اپوکسی در دمای معمولی ترکیب بسیار پایداری است، زیرا در دماهای کم، Dicy در رزین اپوکسی انحلال ناپذیر است [۳].

زمانی که رزین در برابر دماهای بیش از 140°C قرار گیرد، Dicy در رزین اپوکسی حل می‌شود و فرایند پخت به سرعت اتفاق می‌افتد. اندازه ذرات Dicy و توزیع آن نیز برای بیشینه کردن عمر نگهداری و خواص نهایی سامانه‌های اپوکسی-Dicy از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است. به‌طور کلی، خواص بهینه زمانی به دست می‌آید که اندازه ذرات Dicy از $10\text{ }\mu\text{m}$ کمتر باشد. معمولاً از سیلیکا برای نگهداری ذرات Dicy در حالت تعلیق و

نیز به‌منظور توزیع یکنواخت این ذرات در رزین اپوکسی استفاده می‌شود. رزین‌های اپوکسی با Dicy، خواص فیزیکی خوبی نشان می‌دهند. دمای انتقال شیشه‌ای رزین اپوکسی مایع DGEBA پخت شده با 6 pph از Dicy حدود 120°C است، در حالی که دمای انتقال شیشه‌ای اپوکسی پخت شده با آمین آلیفاتیک، بیشتر از 85°C نیست. نمونه‌ای از فرمول‌بندی چسب‌های اپوکسی پخت شده با دی‌سیان‌دی‌آمید در جدول ۱ ارائه شده است [۳].

این فرمول‌بندی‌ها بدون شتاب‌دهنده هستند، بنابراین در دمای معمولی عمر نگهداری بیش از ۶ ماه دارند. این چسب‌ها در مدت ۹۰-۳۰ min و در دمای 177°C - 149°C پخت می‌شوند. استحکام برشی کششی روی آلومینیم در محدوده $2500\text{--}3000\text{ psi}$ است [۳].

جدول ۱- فرمول‌بندی چسب اپوکسی تک‌جزئی با عامل پخت Dicy [۳].

جزء وزنی				اجزای سازنده
د	ج	ب	الف	
۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	رزین اپوکسی DGEBA (نوع EPON828)
		۱۰		لاستیک بوتادی‌ان با انتهای کربوکسی (CTBN)
۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	دی‌سیان‌دی‌آمید (Dicy)
	۲۰			دی‌سیان‌دی‌آمید
	۱۰			آلومینای صفحه‌ای (ground tabular alumina)
				سیلیکای ابری شده (Cab-O-Sil)
۵		۵	۱۰	بتون ۲۷ (Bentone 27)
			۳	تترامتیل آمونیوم کلرید
			۵۰	کلسیم کربنات سفید
		۷/۵		کارمکس (Karmex)
۵۰		۲۰		آلومینیم ۱۲۰
۱/۶۷				متانول (CH_3OH)
خواص				
خمیر ژل‌گرا ۱۲	خمیر ژل‌گرا ۶>	خمیر ژل‌گرا ۶>	خمیری ۳>	گرانروی در 25°C (cP)
در ۱ h 177°C	در ۱-۱/۵ h 177°C	۳۰ min در 149°C یا ۴۰ min در 123°C	۳۰ min در 149°C یا ۴۰ min در 135°C	عمر نگهداری در 25°C (ماه) برنامه پخت
۲۹۰۰	۲۶۳۰	۳۵۰۰		استحکام برشی کششی روی آلومینیم (psi)
۱۰۵۰		۷۰۰		در 25°C در 150°C

جدول ۲- فرمول‌بندی چسب اپوکسی پخت شده با Dicy و آمین آلیفاتیک اصلاح شده [۳].

اجزای سازنده		جزء وزنی
الف	ب	
۱۰۰	۱۰۰	رزین اپوکسی DGEBA (EEW:۱۹۰)
۶		دی‌سیان‌دی‌آمید (Dicy)
۵	۲۸	آمین آلیفاتیک اصلاح شده
۲	۲	سیلیکای ابری شده (Cab-O-Sil)
خواص		
۱۲۰	۸۵	دمای انتقال شیشه‌ای (°C)
۵/۵	۱	زمان ژل شدن در ۱۴۰°C (min)
۳ ماه	۱۱ هفته	عمر نگهداری (زمان لازم برای دوبرابر شدن گرانروی) در ۴۲°C

بدون شتاب‌دهنده در سامانه‌های اپوکسی مایع، سرعت پخت کمی سریع‌تر و عمر نگهداری کمتری را نشان می‌دهد. با این حال، هر زمان که $\text{BF}_3\text{-MEA}$ به عنوان عامل پخت به کار رفته، موفقیت تجاری دی‌سیان‌دی‌آمید را نداشته است، زیرا استحکام پیوند آن ضعیف‌تر و شکننده‌تر است [۳]. همچنین، ترکیبات $\text{BF}_3\text{-MEA}$ در مجاورت رطوبت آب‌کافت می‌شوند. در نتیجه، این ترکیبات با رزین اپوکسی باید در محفظه‌های کاملاً بسته ذخیره شوند تا عمر نگهداری آن‌ها حفظ شود.

تولید چسب‌های اپوکسی پخت شده با $\text{BF}_3\text{-MEA}$ بسیار اقتصادی است، زیرا تنها مقدار کمی عامل پخت لازم است. این چسب‌ها، دمای کاربری زیاد مناسبی دارند. جدول ۳، فرمول‌بندی شروع را برای چسب اپوکسی تک‌جزئی پخت شده با کاتالیزور $\text{BF}_3\text{-MEA}$ نشان می‌دهد، عمر نگهداری آن در دمای معمولی حدود ۴ ماه است [۳].

ایمیدازول‌ها

ایمیدازول‌ها، مانند ۲-اتیل-۴-متیل ایمیدازول (EMI)، از سایر عوامل پخت نهان‌اند که می‌توانند به تنهایی یا به عنوان شتاب‌دهنده دی‌سیان‌دی‌آمید به کار روند. زمانی که EMI با رزین اپوکسی DGEBA مخلوط می‌شود، عمر نگهداری آن در دمای ۴۰°C به بیش از ۶ ماه می‌رسد. با وجود این، ترکیب اشاره شده در محدوده دمای ۱۷۰-۱۲۰°C در مدت زمان بسیار کوتاهی ژل می‌شود. پخت این چسب در دمای ۱۲۰°C به مدت ۳۰ min، اتصال‌ها را در برابر آب به اندازه فولاد زنگ‌زن مقاوم می‌کند. همچنین، در چسب پخت شده مقاومت شیمیایی و گرمایی زیادی ایجاد می‌شود [۳].

جدول ۲ فرمول‌بندی نوعی چسب اپوکسی تک‌جزئی همه‌کاره را نشان می‌دهد که به همراه شتاب‌دهنده، با دی‌سیان‌دی‌آمید پخت شده است. در این جدول خواص فیزیکی چسب را در دو حالت پخت با Dicy و پخت با آمین آلیفاتیک اصلاح شده مقایسه شده است. شایان توجه است، اپوکسی پخت شده با دی‌سیان‌دی‌آمید به علت داشتن چگالی اتصال‌های عرضی بیشتر، دمای انتقال شیشه‌ای بیشتری را ایجاد می‌کند [۳].

همان‌طور که مشاهده می‌شود، دی‌سیان‌دی‌آمید حتی با وجود کاتالیز شدن، عمر نگهداری بیشتر از ۳ ماه دارد. امروزه، چسب اپوکسی پخت شده با دی‌سیان‌دی‌آمید شتاب یافته به طور تجاری در دسترس تعداد زیادی از تهیه‌کنندگان چسب قرار دارد [۳].

بور تری‌فلوئورید-مونواتیلن‌آمین

ترکیب بور تری‌فلوئورید-مونواتیلن‌آمین ($\text{BF}_3\text{-MEA}$) اسید لوئیزی است که به عنوان عامل پخت نهان (latent curing agent) استفاده می‌شود. این ماده، محصول افزایشی بور تری‌فلوئورید و دی‌اتیلن آمین است که به شکل جامد وجود دارد و در دمای ۸۵-۸۰°C ذوب می‌شود. فرمول‌بندی به دست آمده از ترکیب $\text{BF}_3\text{-MEA}$ با اپوکسی، به طور استثنایی عمر مفید طولانی ۶ ماه تا ۱ سال را در دمای معمولی نشان می‌دهد. تا زمانی که دما از ۱۲۵-۱۰۰°C فراتر نرود، پخت در خور توجهی اتفاق نمی‌افتد. هنگامی که چسب پخت شده در محدوده دمایی ۱۷۵-۱۵۰°C آزموده می‌شود، خواص فیزیکی خوبی را نشان می‌دهد. اگرچه، خواص ضربه‌ای و پوستگی این چسب تا حدی از اپوکسی‌های پخت شده با دی‌سیان‌دی‌آمید ضعیف‌تر است [۳]. ترکیب $\text{BF}_3\text{-MEA}$ در مقایسه با دی‌سیان‌دی‌آمید

جدول ۳- فرمول‌بندی شروع برای چسب اپوکسی تک‌جزئی پخت شده با $\text{BF}_3\text{-MEA}$ [۳].

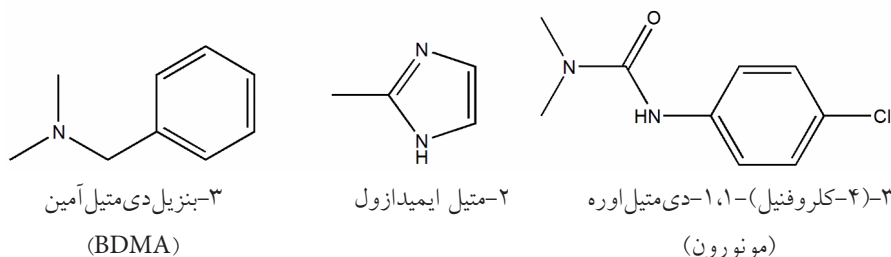
اجزای سازنده	جزء وزنی
رزین اپوکسی DGEBA (EPON 828)	۵۰
کلسیم کربنات آسیاب شده	۴۸
سیلیکای ابری شده (Cab-O-Sil)	۲
کاتالیزور آمینی BF_3	۵/۱
خواص	
گرانروی در 25°C (cP)	خمیر ژل‌گرا
عمر نگهداری در 25°C	۴ ماه
برنامه پخت	۳۰ min در 177°C یا ۲ h در 135°C
استحکام برشی کششی روی آلومینیم پس از ۷ روز پخت در 93°C (psi)	۸۷۵

شتاب‌دهنده‌های اپوکسی‌های تک‌جزئی

شتاب‌دهنده‌های متداول برای سامانه‌های اپوکسی تک‌جزئی آمین‌های نوع سوم، آمین‌های آلیفاتیک اصلاح شده، ایمیدازول‌ها و اوره‌های استخلاف شده را شامل می‌شود. همه این شتاب‌دهنده‌ها به‌جز اوره‌های استخلاف شده، می‌توانند به‌تنهایی موجب پخت رزین‌های اپوکسی شوند. این مواد، خواص کاربردی عالی و خاصیت تأخیری مناسبی در چسب ایجاد می‌کنند [۳]. برای نمونه، افزودن ۱۰ pph اوره استخلاف شده به ۱۰ دی‌سیان‌دی‌آمید و ترکیب آن‌ها با رزین اپوکسی DGEBA مایع، سامانه چسبی را تشکیل می‌دهد که می‌تواند در ۱۰ min در دمای 110°C پخت شود. باوجوداین، چسب تولید شده در دمای معمولی عمر مفید ۳ هفته تا ۶ هفته را نشان داده است. اگر زمان پخت طولانی‌تری پذیرفتنی باشد، پخت می‌تواند حتی در دمای کمتر از 85°C نیز به‌دست آید [۳، ۸].

در پژوهشی، سه شتاب‌دهنده متداول از نوع اوره‌های استخلاف

شده، آمین‌های نوع سوم و ایمیدازول‌ها بررسی شده‌اند. همچنین، اثر آن‌ها از نظر مقدار و نوع شتاب‌دهنده بر رفتار پخت سامانه‌های اپوکسی-Dicy با یکدیگر مقایسه شده‌اند. ساختار سه نوع شتاب‌دهنده بررسی شده در شکل ۲ آمده است. در این پژوهش، مقدار بهینه عامل پخت در فرمول‌بندی اپوکسی-Dicy بررسی شده است. براین اساس، مقدار ۷ phr از Dicy به‌عنوان مقدار بهینه معین شده است. بدین ترتیب، مقدار Dicy را در تمام فرمول‌بندی‌های بررسی شده یکسان و برابر ۷ phr در نظر گرفته‌اند. سه نوع شتاب‌دهنده بررسی شده بنزیدیل‌دی‌متیل‌آمین (BDMA)، ۲-متیل ایمیدازول و مونورون در مقدارهای متفاوت به‌کار رفته است [۹]. نتایج به‌دست آمده از بررسی رفتار پخت ۹ فرمول‌بندی با شتاب‌دهنده‌های مزبور در جدول ۴ آمده است. این نتایج نشان می‌دهد، نوع و مقدار شتاب‌دهنده بر شروع واکنش، قله، پایان و گرمای واکنش پخت و دمای انتقال شیشه‌ای اثرگذار است. بررسی نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد، زمانی که از BDMA به‌عنوان



شکل ۲- سه شتاب‌دهنده متداول در سامانه‌های تک‌جزئی [۹].

جدول ۴- رفتار پخت چسب اپوکسی تک‌جزئی براساس نوع و مقدار سه شتاب‌دهنده متداول [۹].

کد	نوع شتاب‌دهنده	شتاب‌دهنده (phr)	دمای شروع (°C)	دمای قله (°C)	دمای پایان (°C)	گرمای واکنش پخت (J/g)	دمای انتقال شیشه‌ای، T_g (°C)
EDM-1	مونورون	۱	۱۲۳	۱۵۴	۱۹۵	۲۵۶	۱۳۷
EDM-2	مونورون	۲	۱۲۳	۱۴۴	۱۸۳	۲۳۴	۱۲۴
EDM-3	مونورون	۳	۱۱۹	۱۳۹	۱۸۵	۳۰۶	۱۱۲
EDI-1	ایمیدازول	۱	۸۱	۱۳۸	۱۸۷	۴۶۶	۱۱۵
EDI-2	ایمیدازول	۲	۷۷	۱۳۳	۱۸۶	۴۵۶	۱۱۶
EDB-0.4	*BDMA	۰/۴	۸۹	۱۴۵	۱۹۴	۳۲۴	۱۳۹
KDB-0.4	BDMA	۰/۴	۸۶	۱۳۷	۱۸۴	۲۸۴	۱۴۷
KDM-0.5	مونورون	۰/۵	۱۲۸	۱۴۷	۱۸۳	۲۵۶	۱۳۶
KDM-2	مونورون	۲	۱۲۴	۱۴۳	۱۸۰	۲۶۳	۱۲۷

* بنزیدیل‌متیل‌آمین

از خانواده آریل‌دی‌متیل‌اوره‌ها یا یورون‌هاست، پیک واکنش پخت باریک و پخت تأخیری مناسبی ایجاد می‌کند [۹].
فرمول‌بندی دارای شتاب‌دهنده مونورون پخت سریع‌تری را در مقایسه با دو شتاب‌دهنده دیگر دارد، ولی شروع پخت آن در

شتاب‌دهنده استفاده می‌شود، بیشترین دمای T_g در مقایسه با ایمیدازول و مونورون به‌دست می‌آید. افزون بر این، BDMA نسبت به دو شتاب‌دهنده دیگر دارای پیک پخت پهن‌تری است. پس از آن، مونورون نسبت به ایمیدازول T_g بیشتری دارد. مونورون که

جدول ۵- اثر سه نوع اوره استخلاف شده تجاری بر خواص چسب‌های اپوکسی پخت شده با دی‌سیان‌دی‌آمید [۳].

نوع اوره									مقدار اوره استخلاف شده* (pph)
بدون شتاب‌دهنده U-52 U-405 دیورون (Diuron)									۰
									۱
									۳
									۵
خواص									۱
									۳
									۵
									۱
									۳
									۵
									۱
									۳
گرانروی در ۲۵°C (P) پس از:									۲۹۰
۱۲ هفته									۳۷۰
۲۴ هفته									۳۶۰
۴۸ هفته									۴۰۰
زمان دوبرابر شدن گرانروی (هفته)									۱۳۶
پیک گرمازا (°C)									۱۷۳
زمان لازم تا پخت ۹۵٪ در ۱۲۰°C (min)									۴۷
دمای انتقال شیشه‌ای (°C)									۱۴۰

* در سامانه رزین اپوکسی DGEBA-دی‌سیان‌دی‌آمید-سیلیکای ابری شده با نسبت ۱۰۰/۸/۳

جدول ۶- مقایسه زمان لازم و نتایج به‌دست آمده از تجزیه گرمایی هشت شتاب‌دهنده از خانواده اوره‌های استخلاف‌شده در فرمول‌بندی* [۱۰].

مقدار اوره															عوامل	نمونه کنترل									
مونورون			دیورن			U-35			U-24			U-415					U-410			U-405			U-52		
۵	۳	۱	۵	۳	۱	۵	۳	۱	۵	۳	۱	۵	۳	۱	۵	۳	۱	۵	۳	۱	۵	۳	۱	۱۳۶	>
۱۶	۱۶	۲۱	۲۴	۲۵	۳۰	>۱۲۶	>۱۲۶	>۱۲۶	۹	۱۰	۱۳	۱۷	۲۰	۲۲	۸	۱۰	۱۳	۹	۱۰	۲۰	۵۷	۵۵	۶۰	۱۷۳	
۱۶۳	۱۶۷	۱۷۳	۱۶۵	۱۶۸	۱۷۶	۱۷۰	۱۷۲	۱۸۱	۱۵۶	۱۵۹	۱۶۷	۱۶۶	۱۶۹	۱۸۲	۱۵۵	۱۵۹	۱۷۲	۱۶۳	۱۶۷	۱۷۲	۱۶۱	۱۶۵	۱۷۱	۱۷۳	
۲۴	۲۹	۶۳	۲۰	۲۶	۶۴	۳۹	۴۶	۹۹	۱۴	۲۰	۳۴	۲۲	۳۳	۸۳	۱۱	۱۸	۲۷	۱۵	۲۲	۴۳	۲۰	۲۷	۴۷	—	
۱۱۵	۱۲۱	۱۳۲	۱۱۵	۱۲۲	۱۳۱	۱۲۰	۱۲۴	۱۲۹	۱۱۷	۱۲۷	۱۳۴	۱۲۵	۱۲۸	۱۳۰	۱۱۶	۱۲۳	۱۳۲	۱۱۰	۱۱۸	۱۳۰	۱۱۹	۱۱۷	۱۳۳	۱۴۰	T _g (°C)

* فرمول استفاده شده: ۱۰۰ phr رزین اپوکسی با ۸ phr دی‌سیان‌دی آمید و ۳ phr سیلیکای ابری شده است.

جدول ۷- نام شیمیایی و نام تجاری هشت شتاب‌دهنده متداول از اوره‌های استخلاف شده [۱۰].

نام شیمیایی	نام تجاری
فنیل دی‌متیل اوره A	Omicure U-405®
۴،۲- تولوئن بیس (دی‌متیل اوره A) (نوع ایزومری)	Omicure U-24
۴،۲- تولوئن بیس (دی‌متیل اوره A) (نوع فنی)	Omicure U-410
۴،۴- متیلن بیس (فنیل دی‌متیل اوره A) (نوع ایزومری)	Omicure U-52
۴،۴- متیلن بیس (فنیل دی‌متیل اوره A) (نوع فنی)	Omicure U-415
پروپریتاری (proprietary) سیکلوآلیفاتیک دی‌متیل اوره A	Omicure U-35
۴،۳- دی‌کلروفنیل دی‌متیل اوره A	دیورون
۴ کلروفنیل دی‌متیل اوره A	مونورون

* Omicure® نشان تجاری ثبت شده از شرکت شیمیایی CVC است.

دارد. همچنین، با استفاده از شتاب‌دهنده U-52، سرعت پخت برای دستیابی به پخت کامل ۹۵٪ برابر یا بهتر از دیورون بوده و فقط مقدار ناچیزی آرام‌تر از U-405 است [۳].

در پژوهشی، به‌منظور ارزیابی بیشتر این دسته شتاب‌دهنده‌ها، هشت نمونه متداول آن‌ها از خانواده اوره‌های استخلاف‌شده را از نظر درجه شتاب‌دهی، عمر نگهداری در دمای معمولی و دمای انتقال شیشه‌ای با یکدیگر مقایسه کرده‌اند. نتایج به‌دست آمده از آن پژوهش در جدول ۶ ارائه شده است. نام شیمیایی و نام تجاری هشت شتاب‌دهنده بررسی شده نیز در جدول ۷ آمده است [۱۰].

نتایج آمده در جدول ۶ براساس معیارهای مختلف در جدول‌های جداگانه آورده شده است. با مقایسه تغییرات گرانیوی بر مبنای مقدار شتاب‌دهنده در مدت هشت هفته، اوره‌های استخلاف‌شده براساس عمر نگهداری در جدول ۸ دسته‌بندی شده‌اند. شتاب‌دهنده

جدول ۸- دسته‌بندی اوره‌های استخلاف شده براساس عمر نگهداری [۱۰].

رتبه	اوره جایگزین شده
۱	Omicure U-35
۲	Omicure U-52
۳	دیورون
۴	Omicure U-415
۵	مونورون
۶	Omicure U-24
۷	Omicure U-405
۸	Omicure U-410

دمای بیشتری اتفاق می‌افتد. بدین ترتیب، کنترل واکنش پخت در سامانه‌های دارای مونورون سخت‌تر است. نتایج پژوهش انجام شده در باره پخت رزین‌های اپوکسی با عامل پخت Dicy در مجاورت شتاب‌دهنده‌ای از خانواده یورون‌ها نشان می‌دهد، فرایند پخت چندمرحله‌ای پیچیده‌ای اتفاق می‌افتد. یورون‌ها دمای پخت را به‌طور آشکار کاهش می‌دهند، یعنی متناسب با افزودن هر مقدار از شتاب‌دهنده‌های یورون به فرمول‌بندی چسب، دمای T_g کاهش می‌یابد [۹]. جدول ۵ اثر اوره‌های استخلاف شده تجاری را روی عمر نگهداری، سرعت پخت، قله گرمازا و دمای انتقال شیشه‌ای چسب‌های اپوکسی پخت شده با دی‌سیان‌دی‌آمید نشان می‌دهد. در این جدول، استفاده از شتاب‌دهنده‌ها در سطح‌های ۱، ۳ و ۵ pph در چسب اپوکسی تک‌جزئی مقایسه شده است که شامل ۱۰۰ pph رزین اپوکسی DGEBA، ۸ pph دی‌سیان‌دی‌آمید و ۳ pph سیلیکاست. ذکر این نکته ضروری است، عمر مفید نگهداری چسب اپوکسی، مدت زمان صرف شده برای افزایش دو برابر گرانیوی آن تعریف می‌شود [۳].

همان‌طور که در جدول ۵ مشاهده می‌شود، عمر مفید به‌دست آمده از شتاب‌دهنده ۴،۴-متیلن بیس (فنیل دی‌متیل اوره) (U-52) حداقل دو برابر عمر نگهداری به‌دست آمده از دو شتاب‌دهنده دیگر است. افزون بر این، سامانه‌های دارای U-52 گرمادهی کمتری نسبت به سامانه‌های دارای دو شتاب‌دهنده ۳- (۳،۴-دی‌کلروفنیل)-۱،۱-دی‌متیل اوره (U-405) و دیورون دارند. این مقدار، حتی کمتر از سامانه‌های بدون شتاب‌دهنده است. هر سه شتاب‌دهنده به کاهش دمای انتقال شیشه‌ای سامانه منجر می‌شوند. در این میان، شتاب‌دهنده U-52 کمترین تأثیر را بر دمای انتقال شیشه‌ای چسب

جدول ۹- دسته‌بندی اوره‌های استخلاف شده براساس سرعت پخت [۱۰].

رتبه	محصول	زمان لازم برای پخت کامل ۹۵٪ در دمای ۱۲۰°C (min)		
		۱ phr	۳ phr	۵ phr
۱	Omicure U-410	۲۷	۱۸	۱۱
۲	Omicure U-24	۳۴	۲۰	۱۴
۳	Omicure U-405	۴۳	۲۲	۱۵
۴	Omicure U-52	۴۷	۲۷	۲۰
۵	Diuron	۶۴	۲۶	۲۰
۶	Monuron	۶۳	۲۹	۲۴
۷	Omicure U-415	۸۳	۳۳	۲۲
۸	Omicure U-35	۹۹	۴۶	۳۹

شده نشان می‌دهد، به‌ازای جایگزین کردن ۱ phr اوره، دمای انتقال شیشه‌ای به‌طور متوسط ۹°C کاهش می‌یابد. همچنین، به‌ازای ۳ phr اوره، دمای T_g تا ۱۶°C کاهش می‌یابد. درنهایت، به‌ازای ۵ اوره، دمای T_g تا ۲۳°C افت می‌کند. Omicure U-405 بیشترین و Omicure U-415 کمترین تأثیر را بر دمای T_g دارند. با توجه به مطالب مطرح شده، نتایج زیر به‌دست می‌آید [۱۰]:

- Omicure U-35 بیشترین عمر نگهداری را در دمای معمولی دارد و هم‌زمان کمترین درجه شتاب‌دهی را ایجاد می‌کند،
- Omicure U-410 کمترین عمر نگهداری را دارد در دمای معمولی و بیشترین درجه شتاب‌دهی را موجب می‌شود و
- Omicure U-52 مناسب‌ترین تعادل در خواص را از نظر عمر نگهداری، درجه شتاب‌دهی و دمای انتقال شیشه‌ای ایجاد می‌کند. همچنین، مطلوب‌ترین گزینه برای جایگزینی دیپورون و مونورون است.

نتیجه‌گیری

انتخاب روش مناسب تهیه سامانه‌های تک‌جزئی به کاربرد مدنظر بستگی دارد. ولی به‌طور معمول، برای کاربردهای ساختاری از سامانه‌های اپوکسی تک‌جزئی با عامل پخت تأخیری استفاده می‌شود. زیرا سامانه‌های اپوکسی تک‌جزئی با عامل پخت تأخیری خواص بهتری را ارائه می‌دهند و کاربردی‌ترند.

پخت رزین اپوکسی با دی‌سیان‌دی‌آمید موجب می‌شود، ترکیب آخر مجموعه‌ای از خواص کاربردی عالی به‌دست آورد. اپوکسی‌های پخت شده با دی‌سیان‌دی‌آمید به ارائه مقاومت شیمیایی و

Omicure U-35 بیشترین طول نگهداری را دارد. پس از آن، Omicure U-52 و دیپورون به‌ترتیب در مرتبه دوم و سوم قرار دارند. اوره‌های استخلاف شده از نظر زمان لازم برای دستیابی به پخت کامل ۹۵٪ در دمای ۱۲۰°C برحسب مقدار شتاب‌دهنده در جدول ۹ دسته‌بندی شده‌اند.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، شتاب‌دهنده‌های Omicure U-410 و Omicure U-24 که کمترین عمر نگهداری را دارند، بیشترین درجه شتاب‌دهی را نشان می‌دهند. Omicure U-35 نیز که دارای بیشترین عمر نگهداری است، کمترین درجه شتاب‌دهی را نشان می‌دهد. بدین ترتیب می‌توان نتیجه گرفت، با افزایش درجه شتاب‌دهی در شتاب‌دهنده‌های متفاوت، طول عمر سامانه کاهش می‌یابد. همچنین، افزایش مقدار شتاب‌دهنده ثابت موجب افزایش درجه شتاب‌دهی و کاهش طول عمر سامانه می‌شود. باوجود این، Omicure U-52 استثنای جالب توجهی است. زیرا دومین رتبه را از نظر عمر نگهداری و چهارمین رتبه را در سرعت پخت، در میان هشت شتاب‌دهنده متداول دارد.

چنین نتیجه‌گیری می‌شود، اوره‌های استخلاف شده می‌توانند به‌عنوان خاتمه‌دهنده زنجیر در واکنش با دی‌سیان‌دی‌آمید و اپوکسی عمل کنند. زیرا زمانی که اوره‌های استخلاف شده را برای شتاب‌دهی عملکرد Dicy به‌کار می‌برند، کاهش در دمای انتقال شیشه‌ای پیش‌بینی می‌شود. اطلاعات به‌دست آمده از ارزیابی اوره‌های استخلاف شده نشان می‌دهد، همه اوره‌ها دمای انتقال شیشه‌ای را کاهش می‌دهند. هرچه مقدار آن‌ها بیشتر باشد، کاهش دمای انتقال شیشه‌ای بیشتر می‌شود. تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای سامانه اپوکسی-Dicy براساس مقدارهای مختلف اوره‌های استخلاف

در میان شتاب‌دهنده‌های مختلف، از نوعی باید استفاده کرد که کمترین مقدار گرمادهی را در سامانه ایجاد کند. زیرا گرمادهی کمتر به کاهش جمع‌شوندگی و کاهش تنش‌های موجود در سامانه کمک می‌کند. محصولات دارای شتاب‌دهنده که دمای انتقال شیشه‌ای زیادی را ایجاد می‌کنند، نسبت به سایر شتاب‌دهنده‌ها در دماهای بیشتری استفاده می‌شوند. همچنین، دستیابی به سرعت پخت بهینه از دیگر دلایل استفاده از شتاب‌دهنده مناسب در سامانه‌های اپوکسی تک‌جزئی است.

با توجه به انتخاب دی‌سیان‌دی‌آمید به‌عنوان عامل پخت مناسب، شتاب‌دهنده مطلوب نیز باید متناسب و سازگار با عامل پخت انتخاب شود. در میان شتاب‌دهنده‌های متداول برای سامانه‌های اپوکسی تک‌جزئی، خانواده اوره‌های استخلاف شده بهترین عملکرد را برای سامانه‌های تک‌جزئی اپوکسی -Dicy دارند. در میان اوره‌های استخلاف شده بهترین انتخاب نوع ایزومری ۴،۴-متیلن بیس (فنیل‌دی‌متیل اوره A) با نام تجاری Omicure U-52 است. زیرا این ترکیب، در مقایسه با سایر شتاب‌دهنده‌ها، مناسب‌ترین تعادل را در خواص از نظر عمر نگهداری، شتاب‌دهی، دمای انتقال شیشه‌ای و کمترین گرمادهی دارد. بنابراین، مطلوب‌ترین شتاب‌دهنده برای سامانه‌های اپوکسی -Dicy، شتاب‌دهنده U-52 است.

استحکام زیاد شناخته شده‌اند. با این حال، ترد و شکننده‌اند. با استفاده از این عوامل پخت، بدون از بین رفتن هیچ یک از خواص خوب سامانه‌های اصلاح نشده، می‌توان چسب‌هایی با قابلیت کشسانی بسیار زیاد و سخت تولید کرد. با استفاده از اپوکسی‌های پخت شده به کمک دی‌سیان‌دی‌آمید، استحکام پوست‌کنی به مقدار ۳۰ lb/in و استحکام برشی در محدوده ۳۰۰۰-۴۵۰۰ psi به دست می‌آید. همچنین، چسب‌های اپوکسی پخت شده با دی‌سیان‌دی‌آمید مقاومت بسیار خوبی را در برابر چرخه گرمایی نشان می‌دهند. از میان عوامل پخت تک‌جزئی، Dicy بیشترین عمر نگهداری را برای سامانه‌های تک‌جزئی فراهم می‌کند. همچنین، از مزایای دیگر Dicy در مقایسه با سایر عوامل پخت تک‌جزئی این که پس از شروع واکنش پخت، کاهش دما به زیر دمای فعال‌سازی واکنش پخت را متوقف می‌کند.

شتاب‌دهنده مناسب باید همزمان با ایجاد کمترین کاهش در خواص سامانه، عمر نگهداری و سرعت واکنش را افزایش دهد. تعدادی از اوره‌های استخلاف شده در مقادیر بسیار کم دستیابی به عمر نگهداری و سرعت واکنش مناسب، کمترین کاهش در دمای انتقال شیشه‌ای، کمترین گرانشی ممکن و مناسب‌ترین قیمت را در چسب‌های اپوکسی تک‌جزئی امکان‌پذیر می‌سازند.

مراجع

1. Bhatnagar M.S., Epoxy Resins (Overview), *The Polymeric Materials Encyclopedia*, CRC, USA, 1996.
2. Petrie E.M., *Handbook of Adhesives and Sealants*, McGraw-Hill, USA, 2000.
3. Petrie E.M., *Epoxy Adhesive Formulations*, McGraw-Hill, USA, 2006.
4. Possart W., *Adhesion-Current Research and Application*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, 2005.
5. Wang Q., Storm B.K., and Houmoller L.P., Study of the Isothermal Curing of an Epoxy Prepreg by Near-Infrared Spectroscopy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 2295-2305, 2003.
6. Fedtke M., Domaratus F., and Pfitzmann A., Curing of Epoxy Resins with Dicyandiamide Reaction Behaviour of Glycidyl Ethers, *J. Polym. Bull.*, **23**, 381-388, 1990.
7. Pfitzmann A., Fischer A., Fryauf K., and Fedtke M., Curing of Epoxy Resins by Dicyandiamide, *Polym. Bull.*, **27**, 557-564, 1992.
8. GÜthner T. and Hammer B., Curing of Epoxy Resins with Dicyandiamide and Urones, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1453-1459, 1993.
9. Hayaty M., Honarkar H., and Beheshty M.H., Curing Behavior of Dicyandiamide/Epoxy Resin System Using Different Accelerators, *Iran. Polym. J.*, **22**, 591-598, 2013.
10. Kretow R.P., *The Evaluation of Various Substituted Ureas as Latent Accelerators for Dicyandiamide Cured Epoxy Resin Formulations*, CVC Specialty Chemicals, USA, 1996.
11. Raetzke K., Shaikh M.Q., and Faupel F., Shelf Stability of Reactive Adhesive Formulations: A Case Study for Dicyandiamide-cured Epoxy Systems, *Inter. J. Adhes. Adhes.*, **30**, 105-110, 2010.
12. Vlaicu I.D., Mirica G., Bucur M., and Marutescu L., Synthesis, Physico-Chemical Characterization and Biologic Activity of a New Nickel Complex with 2-Cyanoguanidine, *Analele Univers. Bucharest-Chem.*, **19**, 19-22, 2010.