

سیستم‌های پخت دوگانه‌ی رزین اپوکسی با رویکرد استفاده در ساخت پیش‌آغشته‌ها

مهدی پیامنی، حسن فتاحی*، مهرزاد مرتضایی

*آدرس ایمیل نویسنده مسئول مکاتبات: fattahi@mut.ac.ir

تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، پژوهشکده مهندسی کامپوزیت، گروه مهندسی پلیمر

چکیده

امروزه استفاده از پیش‌آغشته‌های پلیمری موجب سرعت بخشیدن به فرایند کامپوزیت‌سازی و سهولت در شکل‌دهی آنها شده است. برای تهیه پیش‌آغشته‌ی اپوکسی، لازم است رزین به میزان کمی پخت شود تا بتواند شکل کلی پیش‌آغشته را حفظ کرده و الیاف را کنار یکدیگر نگه دارد. از آنجایی که رزین‌های اپوکسی برای پخت نیاز به گرما دارند و از طریق واکنش پخت نیز گرما آزاد می‌کند، کنترل میزان پخت آنها در مرحله پیش‌پخت همواره با مشکل مواجه بوده است. میزان پیشرفت واکنش پخت رزین، تعیین‌کننده‌ی خواص مکانیکی و فرایندپذیری پیش‌آغشته است. یکی از روش‌های کنترل میزان پخت رزین اپوکسی برای استفاده در پیش‌آغشته‌ها، استفاده از دو سیستم پخت مختلف با شرایط واکنش متفاوت نسبت به یکدیگر، تحت عنوان سیستم پخت دوگانه است. در این مقاله به معرفی انواع سیستم‌های پخت دوگانه‌ی به کار رفته برای رزین اپوکسی مانند اپوکسی-آکریلات، اپوکسی-فنول، اپوکسی-تیول، اپوکسی-سیلوکسان، اپوکسی-نمک سولفونیوم و اپوکسی-آمین و همچنین کاربرد هر یک از این سیستم‌ها پرداخته شده است. با توجه به تنوع مدل‌های پخت دوگانه‌ی رزین اپوکسی، می‌توان از مدل‌ها و سیستم‌های پخت دوگانه‌ی مختلف جهت کنترل خواص پیش‌آغشته مانند چسبناکی، درصد پخت، مدت زمان انبارداری و همچنین بهبود خواص کامپوزیت نهایی استفاده کرد. مطالعات انجام شده نشان می‌دهد برای افزایش زمان انبارداری پیش‌آغشته‌ها، استفاده از واکنش کلیک با آغازگر نوری برای انجام واکنش مرحله‌ی اول پخت و واکنش کلیک حرارتی برای مرحله‌ی دوم پخت، بیشترین بازده را دارد.

واژگان کلیدی: رزین اپوکسی، پیش‌آغشته، پخت دوگانه، زمان انبارداری، پیش‌پخت

Dual-curing Systems of Epoxy Resin for Using in Prepreg Manufacturing

Mahdi Payamani, Hassan Fattahi*, Mehrzad Mortezaei

*Corresponding author e-mail address: fattahi@mut.ac.ir

Abstract

Nowadays, the use of prepregs has accelerated the composite manufacturing and has facilitated their processing. To prepare the epoxy prepregs, it is necessary that the resin to be slightly cured in order to maintain the overall shape of the prepreg and to hold the fibers together. Since epoxy resins require heat for curing and also they release heat through the curing reaction, it has always been difficult to control the amount of curing in the pre-curing stage. The content of resin pre-curing reaction determines the mechanical properties and processability of the prepregs. One of the methods to control the degree of curing of epoxy resin for use in prepregs, is to use two different curing systems with different curing conditions for each stage called dual curing system. This paper introduces the types of dual curing systems used for epoxy resin such as epoxy-acrylate, epoxy-phenol, epoxy-thiol, epoxy-siloxane, epoxy-sulfonium salt and epoxy-amine and also the applications of each dual-curing system. Different dual curing systems can be used to control the properties such as viscosity, curing percentage, storage time and also improve the properties of the final composite. Studies show that to increase the storage time of prepregs, using an optical click reaction for the first curing step and a thermal click reaction for the second curing step is most effective.

Key words: Epoxy resin, Prepreg, Dual curing, Shelf life, Pre-curing

مقدمه

پیش‌آغشته محصول واسطه‌ای است که شامل یک ماده‌ی تقویت‌کننده و یک ماده‌ی پلیمری است که آماده‌ی شکل‌گیری و تبدیل به محصول نهایی است. استفاده از پیش‌آغشته‌ها تاثیر بسزایی در رشد و پیشرفت پلاستیک‌های تقویت شده ایجاد کرده است. پیش‌آغشته‌ها با نام‌های کاغذهای پیش‌آغشته شده، تقویت‌کننده‌های آغشته شده با رزین‌های گرمانرم و ترکیبات قالبگیری ورقه‌ای نیز شناخته می‌شوند. یکی از رزین‌های گرماسخت مورد استفاده برای ساخت پیش‌آغشته، رزین اپوکسی است. رزین‌های اپوکسی به علت خواص مطلوب مانند چسبندگی عالی به گستره‌ی وسیعی از مواد، جمع‌شدگی کم و درصد ناچیز حباب در قطعه‌ی نهایی، مقاومت خوب در برابر محیط‌های آبی و غیرآبی، مقاومت شیمیایی به ویژه در برابر محیط‌های قلیایی، مقاومت الکتریکی و حرارتی خوب و ارزان قیمت بودن، به طور گسترده در صنایع مختلف کامپوزیت، الکترونیک، ساختمان، پوشش، هوافضا و نظامی کاربرد دارند [1-3].

رزین‌های اپوکسی با عوامل پخت گوناگونی مانند آمین‌ها، ایمیدازول‌ها، کتیمین‌ها، ترکیبات بازی و انیدریدها وارد واکنش شده و از نوع رزین‌های گرماسخت هستند. بدین ترتیب برای ساخت پیش‌آغشته از رزین اپوکسی لازم است تا رزین مقدار کمی پخت شود تا الیاف و رزین بتوانند در کنار یکدیگر قرار گرفته و توانایی جابجایی و شکل‌دهی آسانی داشته باشند (B-stage). یکی از روش‌های ساخت پیش‌آغشته‌های بر پایه‌ی رزین اپوکسی این است که با توجه به نمودارهای پیشرفت واکنش پخت، شرایط و زمان لازم برای رسیدن به درصد پخت مورد نظر برای رزین فراهم شود و پس از رسیدن به درصد پخت مورد نظر، باید شرایط لازم پخت را حذف کرد تا مانع از پیشروی واکنش پخت رزین شود. از آنجا که واکنش پخت رزین اپوکسی عمدتاً نیاز به گرما دارد و خود واکنش پخت نیز با تولید گرما همراه است، کنترل و حذف گرما جهت متوقف کردن واکنش پخت بسیار سخت و هزینه بر است. از طرفی میزان پخت رزین در مرحله‌ی حد واسط (B-stage) تعیین‌کننده‌ی چسبندگی و گرانروی پیش‌آغشته است و فاصله زمانی جهت متوقف کردن واکنش پخت می‌تواند منجر به تغییر خواص مورد انتظار پیش‌آغشته‌ها و کارایی آنها شود [4، 5].

از دیگر چالش‌های پیش‌آغشته‌ها، مدت زمان و شرایط نگهداری آنها تا زمان استفاده نهایی می‌باشد. پیش‌آغشته‌های رزین اپوکسی با توجه به نوع عامل پخت به کار رفته در آنها، باید تحت شرایط دمایی پایین و حتی به دور از نور خورشید نگهداری شوند تا انرژی لازم جهت پیشرفت واکنش پخت رزین فراهم نشود. برای رفع این مشکل باید رزین در یخچال‌های مخصوص نگهداری و جابجا شود که هزینه‌ی زیادی در بر دارد و یا از عوامل پختی استفاده کرد که به راحتی پخت نشوند که این امر نیز موجب می‌شود که هنگام پخت نهایی قطعه و تثبیت شکل آن، مشکلاتی جهت تامین شرایط لازم برای واکنش پخت به وجود آید [6-8]. برای رفع مشکلات بیان شده برای ساخت و نگهداری پیش‌آغشته‌ها، می‌توان از سیستم‌های پخت دوگانه استفاده کرد.

سیستم پخت دوگانه

سیستم پخت دوگانه به معنی استفاده از دو سیستم پخت مجزا با شرایط پخت متفاوت است به گونه‌ای که سیستم پخت اول می‌تواند به عنوان عامل پیش‌پخت باشد و سیستم پخت دوم به عنوان عامل پخت کامل و تثبیت‌کننده‌ی شکل کامپوزیت عمل نماید. سیستم پلیمری تهیه شده توسط پخت دوگانه را می‌توان از خانواده پلیمرهای شبکه‌ای در هم نفوذ کرده¹ دانست و مدل‌های مختلفی برای آن در نظر گرفت:

- دو رزین مختلف با دو عامل پخت متفاوت
- دو رزین مختلف با یک عامل پخت
- یک رزین با دو عامل پخت مختلف

در مدل اول، دو رزین مختلف و دو عامل پخت مختلف وجود دارد که از این سیستم برای ساخت شبکه‌های پلیمری در هم نفوذ کرده و مواد خودترمیم شونده² استفاده می‌شود. مدل دوم، یک عامل پخت برای دو رزین مختلف در یک

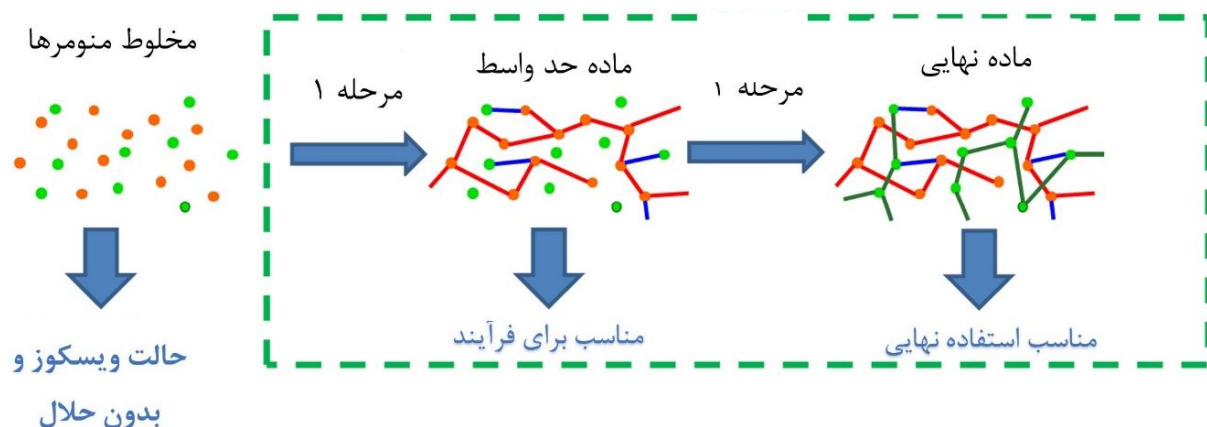
¹ Interpenetrating Polymer Networks

² Self-healing

ترکیب است. از این سیستم برای بهبود خواص یک رزین مانند آکریلات توسط رزین دیگری مانند اپوکسی در استفاده به عنوان پوشش تجهیزات صنعتی استفاده شده است. در مدل سوم دو عامل پخت مختلف برای یک رزین در ترکیب است که بیشتر برای ساخت مواد با قابلیت حافظه شکل و پیش‌آغشته‌ها از آن استفاده می‌شود [9-12].

مدل‌های مختلف پخت دو گانه با توجه به شرایط و کاربرد، انتخاب می‌شوند و هر دو مرحله‌ی پخت آن می‌تواند همزمان (Simultaneously) یا پی‌درپی (Sequential) انجام شود. به طور کلی می‌توان از سیستم پخت دو گانه در کاربردهایی که نیاز به مراحل پخت مختلف دارند مانند تهیه‌ی پلیمرهای درختی، خیاطی ساختار پلیمرها، پلیمرهای با قابلیت حافظه شکل، کنترل و تنظیم مدول اتلاف پلیمرها، پلیمرهای تاجی شکل، پوشش‌ها، چسب‌ها و پیش‌آغشته‌ها استفاده کرد [13].

در سیستم پخت دو گانه‌ی رزین اپوکسی، عامل پخت اول به مقدار محدود استفاده می‌شود و وظیفه‌ی حفظ شکل کلی پیش‌آغشته را بر عهده دارد. در پایان مرحله‌ی اول پخت، ماده‌ی حد واسط می‌تواند به شکل ژل یا غیر ژل باشد. برای انجام پخت دو گانه، مقدار عامل پخت اول و دوم به گونه‌ای انتخاب می‌شود که هر کدام از آنها به تنهایی توانایی پخت کامل رزین را نداشته باشند و پخت کامل در مجموع هر دو واکنش و پس از انجام مرحله‌ی دوم پخت حاصل شود. شکل 1 شماتیکی از پخت دو گانه توسط دو عامل پخت متفاوت را نشان می‌دهد [14].



شکل 1: شماتیک مراحل پخت دو گانه [14].

عامل پخت‌هایی که به عنوان عامل پیش‌پخت در سیستم پخت دو گانه استفاده می‌شوند باید ویژگی‌هایی داشته باشد که این ویژگی‌ها عبارت است از: 1- شرایط پخت ساده‌ای داشته باشد، 2- با سرعت بالایی پخت شود، 3- عامل پخت اول با عامل پخت دوم وارد برهم کنش نشود و آن را فعال نکند، 4- هر واکنش، بازده حدود 100% داشته باشد و 5- بر روی خواص نهایی ماده اثر منفی نداشته باشد. با توجه به خواص ذکر شده می‌توان از مواد با قابلیت واکنش کلیک³ به عنوان عامل پخت اول، دوم یا هر دو استفاده کرد.

برای دستیابی به یک سیستم پخت دو گانه‌ی مناسب، لازم است: 1- هر واکنش به صورت دلخواه، تحت کنترل و بدون بروز واکنش‌های اضافی انجام شود، 2- با انواع محرک‌ها (دما، حرارت) قابل انجام باشد و 3- خواص نهایی حد واسط و محصول نهایی قابل کنترل باشد.

از سیستم‌های پخت دو گانه برای کنترل و بهبود خواص رزین اپوکسی استفاده شده است. در ادامه انواع سیستم‌های پخت دو گانه‌ی مورد استفاده برای رزین اپوکسی، معرفی می‌شود.

³ Click reaction

انواع سیستم‌های پخت دوگانه

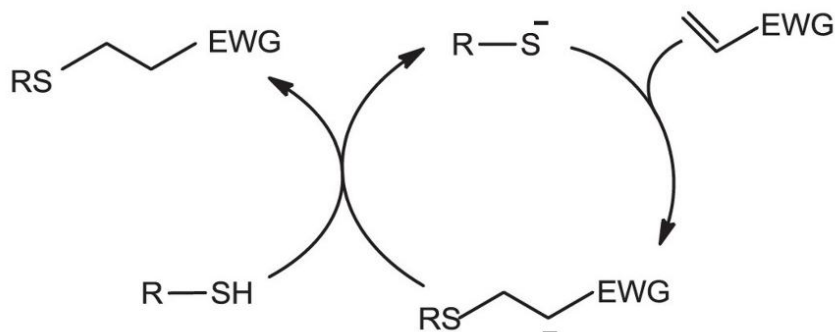
اپوکسی-آکریلات

در بسیاری از صنایع الکترونیک و شیمیایی از اپوکسی به عنوان چسب استفاده می‌شود. در برخی از موارد، برای سهولت در پخت نوری، تطبیق پذیری با محیط و بهبود خواصی نظیر سفتی، مدول بالا و توانایی در اتلاف رزین اپوکسی و کاهش هزینه‌های ساخت یا بهبود خواص چسبندگی و کاهش جمع شدگی رزین آکریلات از ترکیب اپوکسی و آکریلات استفاده می‌شود. از الیگومرهای اپوکسی آکریلات (وینیل استرها) به علت دارا بودن خاصیت‌هایی مثل چسبندگی عالی، مقاومت در برابر هوا و مواد شیمیایی، انعطاف پذیری و سختی که ناشی از حضور پیوند دوگانه کربن-کربن در انتهای گروه‌های اپوکسی است، به عنوان پوشش و چسب استفاده می‌شود [15، 16].

در سیستم‌های پخت دوگانه اپوکسی-آکریلات معمولاً از تیول آکریلات‌های واکنش افزایشی مایکل به علت دارا بودن خواصی مثل جمع شدگی کم، بازدارندگی اکسیژن کم و ژل شدن در درجه تبدیل‌های بالاتر نسبت به پلیمریزاسیون زنجیری آکریلات برای استفاده در مرحله‌ی اول پخت استفاده می‌شود. با این حال به علت ساختار انعطاف پذیر رزین گرماسخت تیول آکریلات در مواردی که به سفتی بالا، مدول و دمای انتقال شیشه‌ای بالا نیاز است، نمی‌توان از این رزین استفاده کرد.

از دیگر استفاده‌های پخت دوگانه‌ی اپوکسی-آکریلات می‌توان به ساخت چسب با ساختار بلور مایع اشاره کرد. در پخت دوگانه‌ی اپوکسی تیول آکریلات، واکنش افزایشی مایکل تیول آکریلات در دمای اتاق و با سرعت بالا انجام می‌شود در حالی که واکنش اپوکسی تیول به دمای بالاتر و زمان بیشتری نیاز دارد. کوناری و همکاران، یکی از انواع سیستم پخت دوگانه‌ی اپوکسی-تیول-آکریلات را بررسی کردند. مکانیسم واکنش تیول آکریلات مورد استفاده در گزارش کوناری به عنوان واکنش مرحله‌ی اول در شکل 2 نمایش داده شده است. این واکنش در دمای 35°C اتفاق می‌افتد [11 و 17].

واکنش افزایشی مایکل برای تیول‌ها



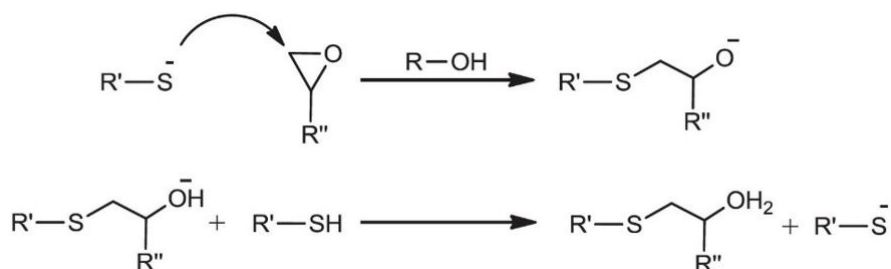
شکل 2: مکانیسم واکنش افزایشی مایکل تیول-آکریلات [11].

واکنش مرحله‌ی دوم در دمای 100°C مطابق شکل 3 رخ می‌دهد. این واکنش یک واکنش از نوع کلیک است بنابراین با سرعت بالایی اتفاق می‌افتد. در واکنش اول باید دمای آزاد شده توسط واکنش تیول آکریلات در نظر گرفته شود زیرا ممکن است موجب فراهم سازی انرژی لازم برای انجام واکنش اپوکسی تیول شود و کنترل خواص ماده‌ی حد واسط را دچار مشکل کند و علاوه بر آن زمان انبارداری رزین را کاهش دهد.

آغاز واکنش

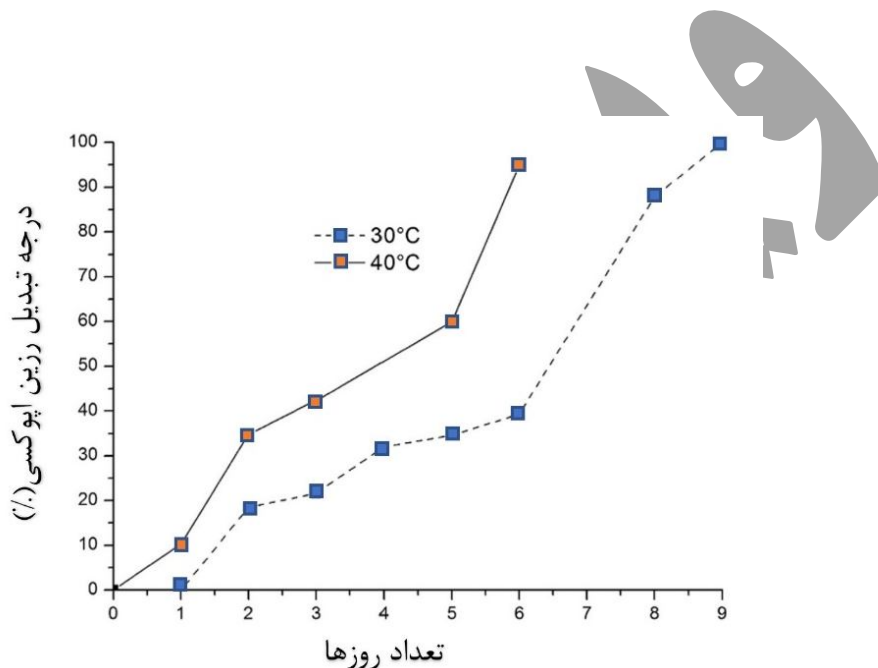


واکنش با حلقه اپوکسی



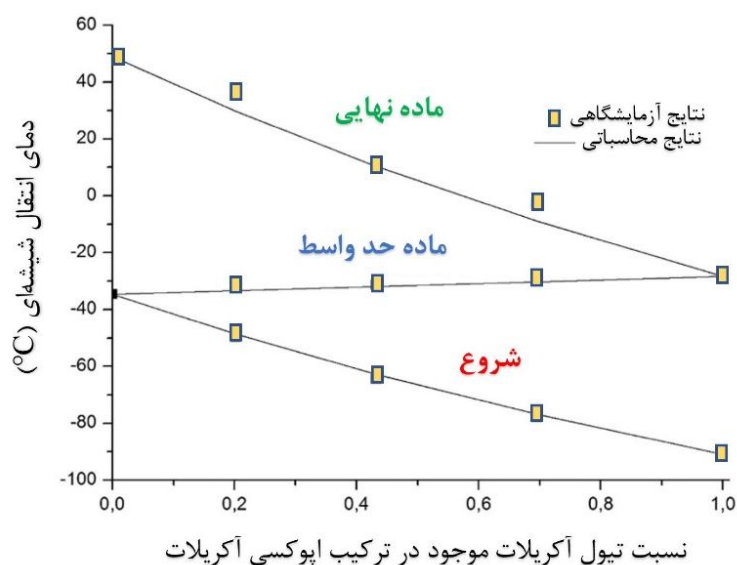
شکل 3: مکانیسم آغاز واکنش با فعال شدن تیول و واکنش آن با رزین اپوکسی [17].

زمان انبارداری ترکیب اپوکسی-تیول-آکریلات در شکل 4 اندازه گیری شده است. پیش آغشته‌ی تهیه شده بین 5 تا 6 روز به درصد تبدیل حدود 60 می‌رسد. این در حالی است که مطابق معادله‌ی استوکیومتری فلوری درصد تبدیل برای ژل شدن رزین مورد استفاده 58 درصد است. بدین ترتیب، پیش آغشته ژل شده و دیگر قابلیت استفاده به عنوان پیش آغشته را ندارد.



شکل 4: درجه تبدیل رزین اپوکسی موجود در ترکیب اپوکسی-تیول-آکریلات در روزهای مختلف برای دو دمای °C 30 و 40 اندازه گیری شده توسط DSC [11].

همچنین دمای انتقال شیشه‌ای برای ترکیب درصدهای مختلف اپوکسی و آکریلات در هر مرحله از پخت مطابق شکل 5 مشخص شده است که با افزایش مقدار اپوکسی در ترکیب، دمای انتقال شیشه‌ای افزایش می‌یابد. بدین ترتیب، تغییر در میزان هر منومر و به دنبال آن تغییر در میزان پخت هر مرحله می‌تواند روی خواص نهایی ماده تاثیرگذار باشد.



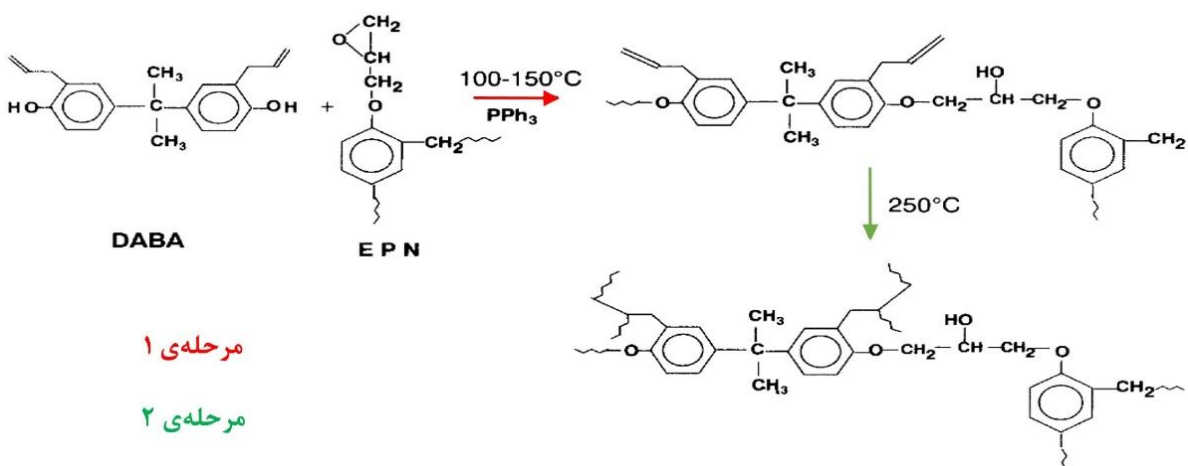
شکل 5: دمای انتقال شیشه‌ای برای ترکیب درصدی مختلف اپوکسی و آکریلات در هر مرحله از پخت [11].

اپوکسی - فنول

اپوکسی‌ها دارای مدول و استحکام بالا هستند و حفظ این خواص تا دماهای نسبتاً بالا موجب استفاده‌ی هر چه بیشتر اپوکسی در ساختار ماهواره‌ها، بدنه‌ی موتور موشک‌ها و چسب‌های مقاوم حرارتی در صنایع هوافضا شده است. با این حال اپوکسی‌ها مشکل دمای انتقال شیشه‌ای کم و شکنندگی دارند.

برای رفع این مشکل می‌توان از اصلاح‌کننده‌ها استفاده کرد. یکی از راه‌ها استفاده از مواد اصلاح‌کننده‌ی گرمانرم یا لاستیکی برای چقرمه‌تر شدن اپوکسی است. همچنین خواص رزین اپوکسی برآحتی با تغییر در نوع عامل پخت، تغییر می‌کند. یکی از عوامل پخت موثر در چقرمه شدن اپوکسی، خانواده‌ی فنول‌ها است. پلی‌فنول‌ها به علت واکنش پخت اضافی، بدون ایجاد حفره و ساختار نسبتاً چقرمه به لطف شبکه‌ی اتری، مورد مناسبی برای ترکیب کردن با رزین اپوکسی هستند [18].

یکی از راه‌های افزایش دمای انتقال شیشه‌ای استفاده از عوامل پخت فنولی با قابلیت پخت چند گانه است. یکی از آمیزه‌های مورد استفاده بدین منظور، آمیزه‌ی 2و2- دی آلیل بیس فنول آ (DABA) و رزین اپوکسی نووالاک (EPN-) (1139) است [19]. مطابق شکل 6 ابتدا رزین 2و2- دی آلیل بیس فنول آ با رزین اپوکسی نووالاک در حضور تری فنیل فسفر (TTP) برای کاهش دمای انجام واکنش، در دمای 150°C با یکدیگر واکنش داده و به یک رزین تبدیل می‌شوند. این واکنش توسط حمله‌ی نوکلئوفیلی گروه هیدروکسی موجود در انتهای 2و2- دی آلیل بیس فنول آ به کربن موجود در حلقه‌ی اپوکسی به عنوان مرحله‌ی پخت اول انجام می‌شود. سپس مرحله‌ی دوم پخت توسط پیوندهای دوگانه‌ی موجود در ساختار رزین در دمای 250°C انجام می‌پذیرد. شماتیک انجام هر دو مرحله‌ی پخت در شکل 6 نشان داده شده است.



شکل 6: مراحل پخت اول و دوم رزین‌های DABA و EPN [19].

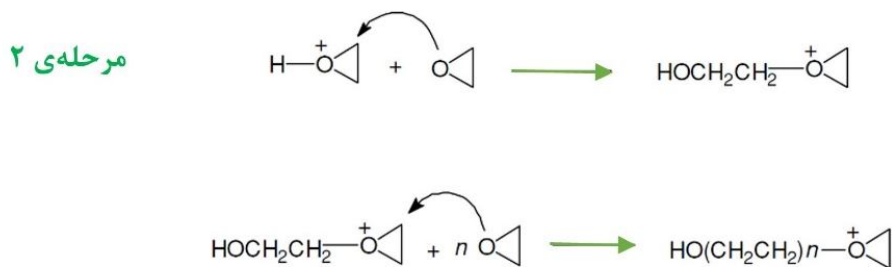
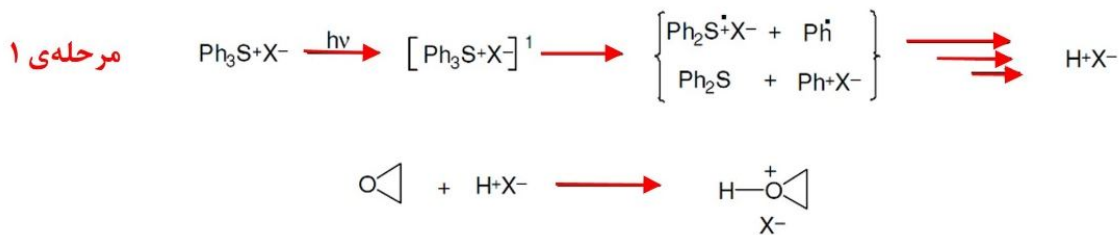
همچنین برای نشان دادن تاثیر حضور هر یک از اجزا در ترکیب روی خواص رزین در هر مرحله از پخت، می‌توان نسبت‌های مختلفی از رزین‌ها آماده کرد و پس از پخت، خواص هر یک از آنها اندازه‌گیری و مقایسه شود. مشاهدات بیانگر این است که هر چقدر نسبت اپوکسی موجود در ترکیب افزایش یابد، مدول کششی و خمشی افزایش می‌یابد در

حالی که درصد ازدیاد طول تقریباً ثابت است. علت این اتفاق را می‌توان به افزایش گروه‌های هیدروکسی موجود در ترکیب و افزایش برهمکنش دوقطبی بین مولکول‌ها نسبت داد. همچنین افزایش نسبت گروه‌های آلکیل موجود در ترکیب باعث افزایش چگالی اتصالات عرضی می‌شود اما قطیبت ترکیب را کاهش می‌دهد.

اپوکسی-سیلوکسان

یکی دیگر از کاربردهای اپوکسی‌ها کاربرد به عنوان پوشش به دلیل چسبندگی خوب اپوکسی‌ها به بسیاری از مواد و مقاومت در برابر محیط‌های قلیایی و آبی آنها است. علاوه بر خواص ذکر شده‌ی اپوکسی‌ها از پلی‌سیلوکسان‌ها برای بهبود خواص پایداری شیمیایی، افزایش دمای انتقال شیشه‌ای، تنش سطحی کم، نفوذ ناپذیری در برابر آب، مقاومت جوی و ضریب دی‌الکتریک پایین برای بهبود پوشش‌های اپوکسی استفاده می‌شود. چالش پیش رو در کاربرد ذکر شده، توانایی پخت و شبکه‌ای کردن پلی‌سیلوکسان در کنار رزین اپوکسی و رسیدن به شبکه‌ی مشترک از هر دو ساختار است. همچنین پخت پلی‌سیلوکسان‌ها به روش حرارتی همواره با هزینه‌های زمانی و مالی بسیاری همراه بوده است.

از پوشش هیبریدی آلی-غیر آلی اپوکسی و آلکوکسید برای محافظت بیشتر سطح پلی‌اتیلنی در برابر عوامل محیطی استفاده می‌شود [20]. واکنش پخت مرحله‌ی اول مطابق شکل 7 از فعال شدن منومر نمک تری فنیل سولفونیوم (UVI 6976) توسط نور و تولید یون‌های جداگانه و سپس حلقه‌گشایی اپوکسی و پلیمریزاسیون کاتیونی اپوکسی انجام می‌شود. پخت مرحله‌ی دوم نیز از پخت حرارتی و هموپلیمریزاسیون حلقه‌های باقی مانده انجام می‌گیرد. شکل 7 شماتیک واکنش‌های پخت را نشان می‌دهد.

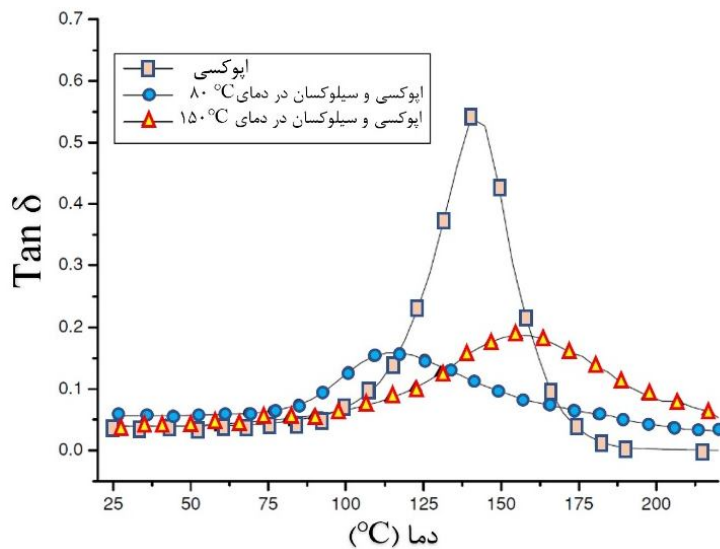


شکل 7: واکنش پخت نمک تری فنیل سولفونیوم با نور فرابنفش [20].

بر اساس مشاهدات آزمون FTIR می‌توان مشاهده کرد هر چه درصد اپوکسی-سیلوکسان موجود در ترکیب رزین بیشتر شود، سرعت پخت بالاتر رفته و رزین در مدت زمان کمتری به درصد‌های بالای پخت می‌رسد. همچنین درصد پخت نهایی با افزایش عامل سیلوکسان در ترکیب، در یک زمان مشخص نیز افزایش پیدا می‌کند. این اتفاق می‌تواند با دلیل توجیه شود. دلیل اول، انجام پخت نوری کاتیونی است که با ایجاد تاخیر در زمان ژل شدن رزین، امکان حرکت بیشتر زنجیرها را فراهم می‌کند. این امر باعث می‌شود منومرهای واکنش نداده با حضور در کنار عامل پخت، وارد واکنش شوند و مقدار پخت افزایش یابد. دلیل دوم تولید اسید برونشتد قوی در حین واکنش است که می‌تواند برای تشکیل سیلانول، به عنوان کاتالیست عمل کند و فرایند انتقال به زنجیر را افزایش دهد.

نتیجه‌ی آزمون DMTA در شکل 8 نشان می‌دهد که افزایش عامل سیلوکسان پس از تکمیل هر دو مرحله‌ی پخت، موجب افزایش دمای انتقال شیشه‌ای می‌شود. این اتفاق می‌تواند با نزدیک‌تر شدن عامل سیلیکا به یکدیگر و تمایل به

ارتباط بیشتر آنها توجیه شود. نکته‌ی مورد توجه این است که دمای انتقال شیشه‌ای پس از اتمام هردو مرحله‌ی پخت افزایش می‌یابد و اگر تنها مرحله‌ی پخت نوری انجام شود و پخت ناقص بماند نه تنها دمای انتقال شیشه‌ای افزایشی ندارد بلکه از مقدار آن کم می‌شود.

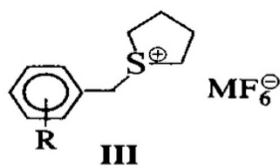


شکل 8: آزمون DMTA و بررسی تاثیر سیلیکا بر خواص رزین اپوکسی [20].

همچنین مشاهده شد که افزایش هیبرید رزین سیلیکا-اپوکسی در ترکیب نسبت به رزین اپوکسی خالص، موجب افزایش نفوذ پذیری می‌شود. این اتفاق ناشی از اختلاف در پارامترهای حلالیت و ضریب نفوذ است. ضریب نفوذ با افزایش هیبرید سیلیکا-اپوکسی کاهش می‌یابد زیرا سیلیکای موجود در ترکیب مانند پرکننده عمل کرده و پیچ و خم ساختار را افزایش می‌دهد. از طرفی سیلیکا موجب جذب ذرات نفوذ کننده به سطح می‌شود و برآیند هر دو اتفاق موجب کاهش نفوذناپذیری هیبرید سیلیکا-اپوکسی نسبت به اپوکسی خالص می‌شود.

اپوکسی-نمک‌های سولفونیوم

نمک‌های تری آریل سولفونیوم به عنوان آغازگرهایی برای پخت نوری کاتیونی رزین اپوکسی شناسایی شده‌اند. این مواد با دادن پروتون به گروه اپوکسی زمینه را برای پلیمریزاسیون کاتیونی رزین اپوکسی فراهم می‌کند. همچنین تا کنون برای پخت حرارتی از نمک‌هایی همچون بنزیل تیولونیوم، دی آلکیل-2، 5- دی هیدروکسی فیل سولفونیوم، دی آلکیل-4- هیدروکسی فیل سولفونیوم و بنزیل-4- هیدروکسی فیل سولفونیوم استفاده شده است که بسته به شرایط مورد نظر برای واکنش انتخاب می‌شوند. یک نمونه از پخت دوگانه‌ی بهینه با آغازگر نمک بنزیل تیولونیوم، برای رزین اپوکسی و با هدف افزایش زمان انبارداری است. زمان انبارداری تابعی از نوع رزین اپوکسی مصرفی، میزان و نوع رقیق‌کننده و همچنین نوع عامل پخت است. در تحقیقی از چهار نوع رزین A، B، C و D برای تأثیر ساختار رزین بر زمان انبارداری، 10 مشتق عامل پخت بنزیل تیولونیوم برای بیان تأثیر عامل پخت بر زمان نگهداری استفاده شد [21]. در تهیه رزین‌های A، B، C و D از ترکیب‌های 3، 4- سیکلوهگزیل متیل- 3'، 4' اپوکسی سیکلوهگزان کربوکسیلات (EEC)، پروپیلن گلیکول کربنات (PGC)، 3 (4) و 8 (9) بیس (هیدروکسی متیل) تری سیکلو-1، 2، 5- دکان (TCD)، اپوکسی رزول نووالاک (ECN) و روغن اپوکسیدار شده سویا (ESB) استفاده شد. همچنین، برای هر یک از ترکیب‌ها مشتقات نمک بنزیل تیولونیوم استفاده شد. مشتقات نمک بنزیل تیولونیوم استفاده شده در شکل 9 نشان داده شده است.



Substituents R:

I – III a: H	e: 4-F	i: 4-SCH ₃	n: 4-OCH ₃
b: 4-NO ₂	f: 3-OCH ₃	k: 2-CH ₃	o: H
c: 4-COOCH ₃	g: 4-C(CH ₃) ₃	l: 2,4,6-trimethyl	
d: 4-Cl	h: 4-CH ₃	m: 2,3-C ₄ H ₄ : (1-naphthyl)	

Anions:

III a – n: M = Sb

III o: M = P

شکل 9: ساختار نمک بنزیل تیولونیوم و مشتقات مختلف آن [21].

ارتباط دمای شروع پخت هر کدام از نمک‌های به کار رفته برای پخت رزین با ثابت استخلاف گروه R مطابق رابطه هامت بررسی شده است. ثابت‌های استخلاف (σ) به دست آمده برای استخلاف‌های مختلف در جدول 1 خلاصه شده است. مقادیر به دست آمده برای ثابت‌های استخلاف نشان می‌دهد که هرچه مقدار σ بالاتر باشد (یعنی خاصیت الکترون کشندگی استخلاف بیشتر باشد)، فعالیت آغازگر پایین بوده و دمای شروع پخت بالاتر می‌باشد. برعکس، هرچه مقدار σ منفی تر باشد (یعنی استخلاف اثر الکترون‌دهندگی بیشتری داشته باشد)، فعالیت آغازگر بالاتر بوده و دمای شروع پخت پایین تر می‌آید.

جدول 1: دمای ژل شدن رزین‌های مختلف A، B، C و D و ثابت استخلاف آغازگرهای مختلف برای انجام واکنش

پخت [21].

دمای شروع (°C)				ثابت استخلاف (σ)	نوع مشتق	آغازگر
D ^v	C ⁱ	B ^o	A ^ε			
115	124	121	127	0/790	4-نیترو-	b
116	123	122	124	0/489	4-متوکسی کربونیل-	c
109	116	114	120	0/114	4-کلرو-	d
109	115	113	117	0/047	3-متوکسی-	f
106	114	106	112	0	هیدروژن (بدون استخلاف)	a
106	112	111	113	-0/073	4-فلوئورو-	e
102	104	106	107	-0/256	4-(t- بوتیل)-	g
96	102	102	103	-0/311	4-متیل-	h
76	78	77	78	-0/604	4-تیومتیل-	i
67	62	67	61	-0/778	4-متوکسی-	n

پس از پخت نوری مشابه تمامی ترکیب‌ها با آغازگر تری آریل سولفونیوم، مدت زمان انبارداری هر یک از ترکیب‌ها به عنوان تابعی از گرانیروی اندازه‌گیری شد. در شکل 10 زمان انبارداری هر یک از فرمولاسیون‌ها نشان داده شده است.

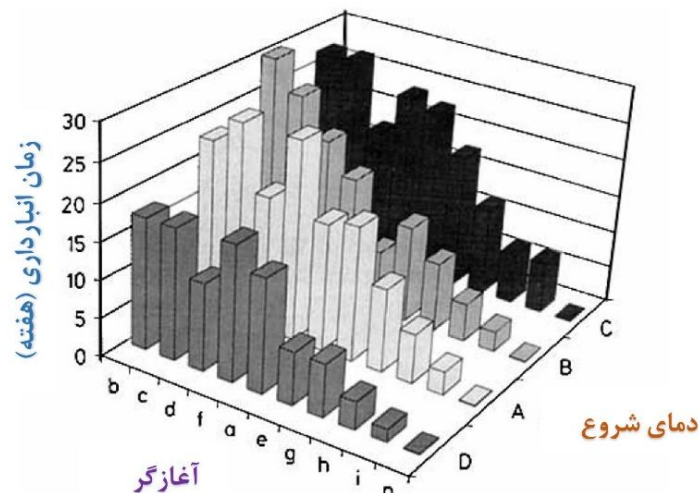
⁴ A: 100 pbw EEC + 0.5 pbw □ + 1 pbw PGC., pbw: part by weight

⁵ B: 90 pbw EEC + 10 pbw TCD + 0.5 pbw □ + 1 pbw PGC

⁶ C: 67 pbw EEC + 33 pbw ECN + 0.5 pbw □ + pbw PGC

⁷ D: 62 pbw EEC + 13 pbw TCD + 25 pbw ESB + 0.5 pbw □ + 1 pbw PGC

نتایج شکل 10 نشان می‌دهد که زمان انبارداری نیز تابعی از اثر استخلاف (σ) است یعنی هرچه ثابت σ بالاتر باشد ((یعنی خاصیت الکترون کشندگی استخلاف بیشتر باشد))، زمان انبارداری افزایش می‌یابد. در مقابل، هرچه ثابت σ منفی تر باشد (یعنی استخلاف اثر الکترون دهنده‌گی بیشتری داشته باشد)، مدت زمان ماندگاری کاهش می‌یابد.



شکل 10: زمان انبارداری فرمولاسیون‌های A، B، C و D با آغازگرهای حرارتی مختلف مطابق جدول 1 [21].

اپوکسی-تیول

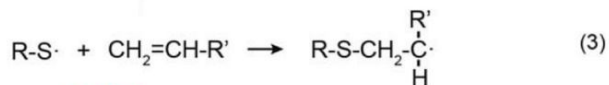
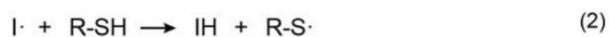
پوشش‌های تیول-انی به دلیل پخت توسط واکنش‌های رادیکالی و خواصی مانند سرعت واکنش بالا، جمع شدگی کم، عدم نیاز به آغازگر نوری و ساختار پلیمری همگن بسیار مورد توجه است. از طرفی سیستم‌های تیول-انی به دلیل محدودیت‌هایی از جمله زمان استفاده کم، خواص مکانیکی ضعیف و سختی کم سطحی که ناشی از پیوندهای انعطاف پذیر تیو-اتری، دانسیته اتصالات عرضی کم و محدودیت در انتخاب مونومرهای سخت، نیاز به اصلاح دارد. یکی از روش‌های اصلاح، ترکیب اپوکسی با سیستم تیول-انی است. در این روش نیاز است که اپوکسی در کنار تیول-ان پخت شود و کل ترکیب با هم، تشکیل یک شبکه‌ی یکپارچه بدهد [22-24]. برای پخت اپوکسی نمی‌توان از سیستم پخت نوری کاتیونی همزمان با پخت نوری تیول-ان استفاده کرد زیرا گروه‌های تیول موجود در ترکیب با جایگزینی هسته

دوستی با گروه اکسونیوم موجود در زنجیر اپوکسی در حال رشد، مانع از پخت اپوکسی شده و واکنش پخت را نیمه تمام می‌گذراند. میزان تاثیر تیول بر پخت اپوکسی وابسته به مقدار آن است [25].

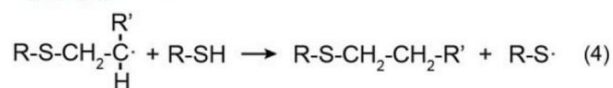
نکته‌ی قابل توجه این است که نمک آلکیل سولفونیوم در دماهای بالاتر از 100°C نه تنها موجب جلوگیری از پخت اپوکسی‌ها نمی‌شود بلکه به عنوان یک آغازگر کاتیونی برای پخت رزین اپوکسی عمل می‌کند. از این رو با انجام پخت تیول - ان در دمای محیط و انجام پخت حرارتی اپوکسی در دمای بالاتر از 100°C می‌توان به یک پخت دو مرحله‌ای پی در پی دست یافت.

همچنین می‌توان از سیستم پخت تیول-ان و اپوکسی به صورت پخت دوگانه پی در پی نوری، با آغازگرهایی که با دو طول موج مختلف فعال می‌شوند، استفاده کرد. تیول-ان به عنوان سیستم پخت اول و تیول اپوکسی به عنوان سیستم پخت دوم استفاده می‌شود. در این سیستم‌ها تیول به عنوان عامل پخت اپوکسی و ماده‌ی دارای پیوند دوگانه استفاده می‌شود به طوری که مقدار تیول باید به اندازه‌ی کل واکنش‌های احتمالی برای سیستم پخت تیول-انی که در شکل 11 نشان داده شده است، باشد. واکنش پلیمریزاسیون و پخت تیول-ان به صورت پلیمریزاسیون زنجیره‌ای رادیکالی است.

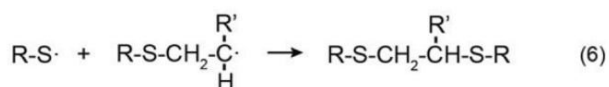
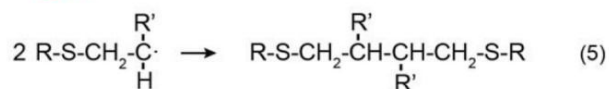
آغاز



انتقال زنجیر



تبدیل



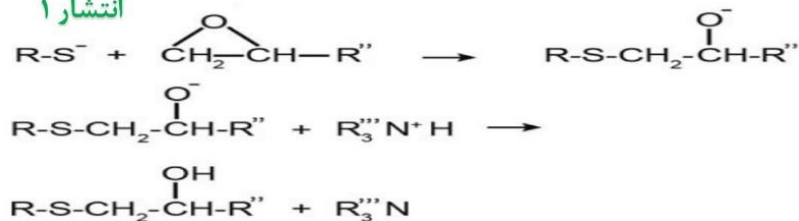
شکل 11: مراحل کلی پلیمریزاسیون نوری تیول - ان [25].

برای پخت مرحله‌ی دوم نیز مطابق شکل 12 از پلیمریزاسیون نوری اپوکسی توسط تیول، با استفاده از آمین نوع سوم به عنوان کاتالیزگر و کمک واکنش دهنده، استفاده شد. همانطور که در واکنش گزارش شده است، آمین نوع سوم علاوه بر ایفای نقش کاتالیست برای عملکرد تیول، خود نیز به عنوان عامل پخت اپوکسی نقش دارد.

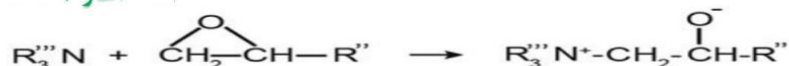
آغاز ۱



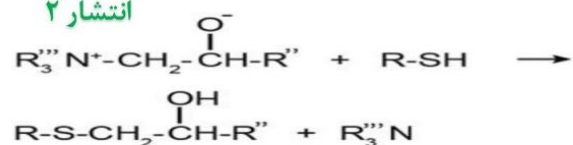
انتشار ۱



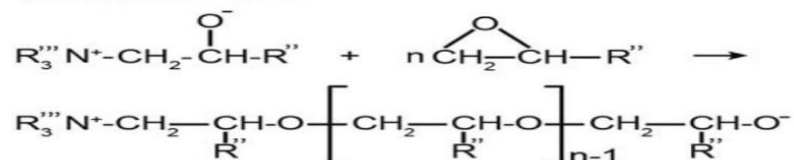
آغاز ۲



انتشار ۲



انتشار ۳ هموپلیمریزاسیون



شکل 12: مراحل کلی پلیمریزاسیون نوری تیول و اپوکسی در حضور آمین نوع سوم [25].

برای مشاهده تاثیر نسبت هر یک از اجزای تیول-آکریلات اپوکسی، پخت نمونه‌هایی با نسبت‌های مولی مختلف بررسی شد. پس از بررسی نمونه‌ها مشاهده شد که درصد تبدیل به صورت نسبت‌های موجود در شکل 13 اتفاق می‌افتد. پس از پخت مرحله‌ی اول درصد بالایی از منومرهای دی‌انی (آلیل‌ها) پخت شدند اما پخت کامل انجام نشد و مقدار باقیمانده‌ی آلیل‌ها پس از مرحله‌ی دوم پخت، وارد واکنش شدند. این به این دلیل است که طول موج اعمالی برای شروع پخت تنها منومرهای آزاد را فعال کرده است و با پیشرفت واکنش، قدرت فعال سازی خود را از دست داده است. همانطور که در سایر گزارش‌ها عنوان شده است، پخت نوری با پیشرفت واکنش و یا افزایش ضخامت رزین کارایی لازم برای درصد پخت‌های لازم را ندارد. همچنین مطابق شکل 13 مشاهده شد که پس از پایان مرحله‌ی اول پخت، تنها بخش کوچکی از

رزین اپوکسی پخت شده است و باقی مانده‌ی آنها در مرحله‌ی دوم پخت وارد واکنش می‌شوند. این مشاهده، توانایی پخت دوگانه‌ی جداگانه‌ی تیول-ان و اپوکسی را اثبات کرد.



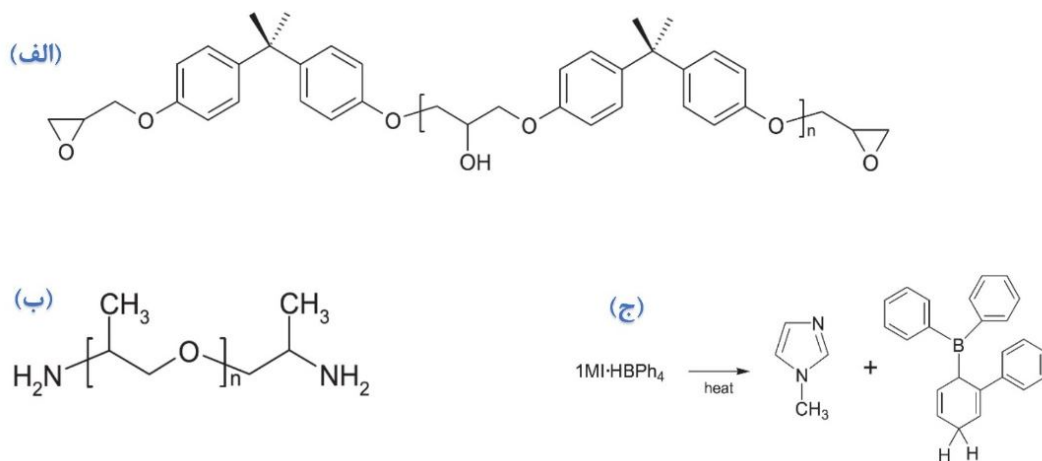
شکل 13: درصد تبدیل هر یک از اجزای تیول، اپوکسی و آلیل پس از مراحل مختلف پخت [25].

اپوکسی-آمین

پیش‌تر انواع سیستم‌های پخت دوگانه برای پیش‌آغشته‌ی اپوکسی معرفی شد اما همه‌ی روش‌های ذکر شده در برطرف کردن قابلیت انبارداری بدون افت خواص ذاتی رزین اپوکسی ناموفق عمل کردند. دلیل این عدم موفقیت‌ها استفاده از رزینی دیگر در کنار رزین اپوکسی یا استفاده از آغازگرهای تاخیری بود که در شرایط نزدیک به پخت مرحله‌ی اول فعال می‌شد که البته هر کدام از سیستم‌های معرفی شده در کاربرد خاص خود، عملکرد قابل قبولی داشتند.

برای افزایش زمان انبارداری بدون افت خواص ذاتی رزین اپوکسی، راهکار استفاده از دو عامل پخت مجزا با شرایط پخت متفاوت می‌تواند گزینه‌ی مناسبی باشد. یکی از این سیستم‌ها، مبتنی بر استفاده از عامل‌های پخت آمینی متفاوت در نسبت‌های غیر استوکیومتری نسبت به گروه‌های اپوکسی است [26-28].

در یکی از این سیستم‌ها برای پخت مرحله‌ی اول از آمین نوع اول پلی پروپیلن گلیکول بیس 2-آمینو پروپیل اتر (جف‌آمین⁸) برای پلیمریزاسیون تراکمی و برای پخت مرحله‌ی دوم از پلیمریزاسیون آنیونی توسط عامل پخت متیل ایمیدازول تترافنیل هیدرو بورات (بی‌جی⁹) مطابق شکل 14 استفاده شده است [12]. هر دو مراحل پخت توسط دما فعال می‌شوند.

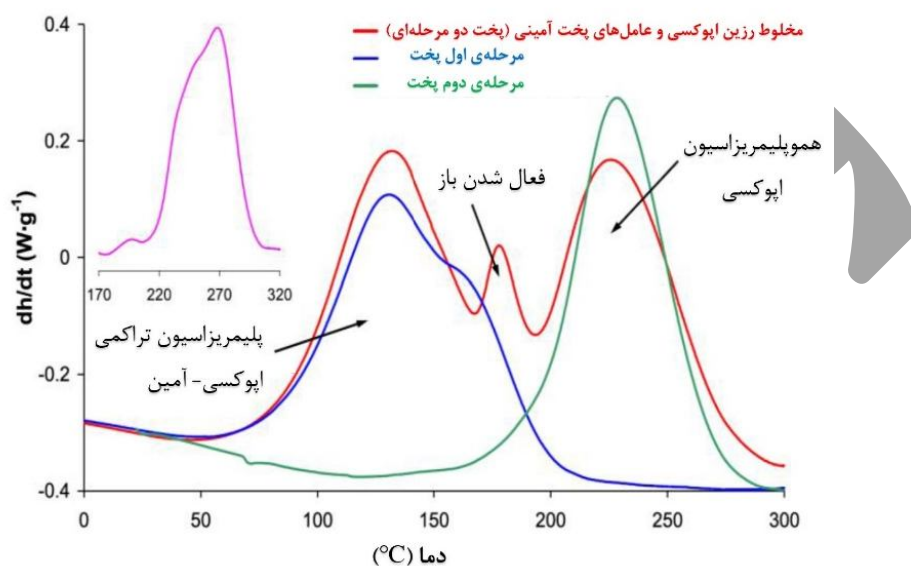


شکل 14: (الف) دی گلیسیدیل اتر بیس فنول آ (ب) پلی پروپیلن گلیکول بیس 2-آمینو پروپیل اتر (ج) 1-متیل ایمیدازول تترافنیل هیدرو بورات [12].

⁸ Jeffamine

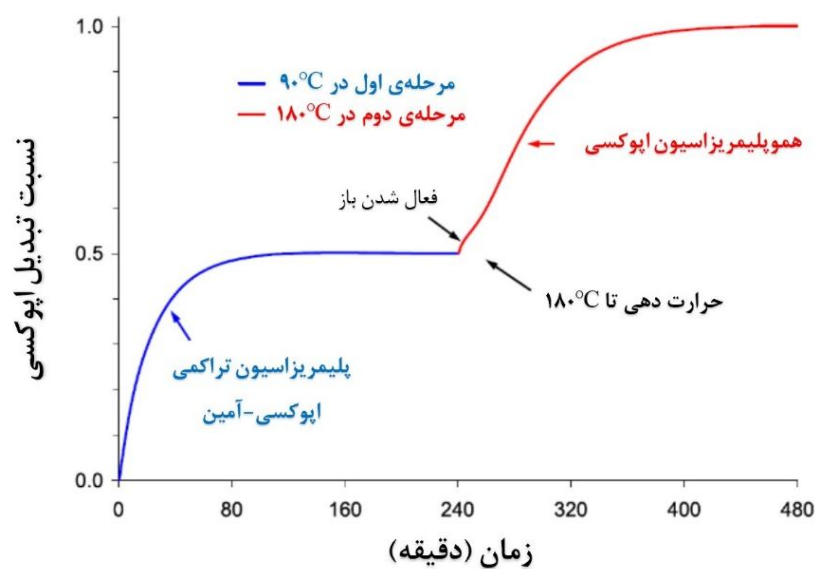
⁹ BG

در این سیستم‌ها رزین اپوکسی و دو عامل پخت مختلف با نسبت‌های مختلف با یکدیگر ترکیب می‌شوند. آزمون DSC مطابق شکل 15 در هر مرحله‌ی پخت گرمای 100 کیلوژول را نشان می‌دهد که نشان‌دهنده‌ی پخت کامل اپوکسی است. همچنین اثبات پخت شدن رزین اپوکسی توسط آزمون FTIR نیز امکانپذیر است.



شکل 15: آزمون DSC برای رزین اپوکسی و جفامین (آبی)، رزین اپوکسی و بی جی (سبز) و ترکیب رزین اپوکسی و هر دو عامل پخت (قرمز) [12].

نتایج به دست آمده مطابق شکل 16 نشان می‌دهد که دمای مورد نیاز برای هر مرحله متفاوت است و مرحله‌ی دوم پخت بعد از پخت کامل مرحله‌ی اول است. ترکیب هر دو عامل پخت و رزین اپوکسی جدایی پخت و بازه‌ی نسبتاً امن -70°C برای ذخیره‌سازی ماده‌ی حدواسط را نشان می‌دهد.



شکل 16: نسبت درصد پخت به زمان در دماهای 90°C و 180°C برای ترکیب اپوکسی و عوامل پخت [12].

جدول 2 سیستم‌های دوگانه پخت مختلف استفاده شده برای رزین‌های اپوکسی و خصوصیات به دست آمده شامل دماهای پخت مراحل اول و دوم، زمان انبارداری، تأثیر روی خواص رزین پخت شده و کاربردهای سیستم مورد نظر را خلاصه کرده است.

جدول 2: مقایسه‌ی خصوصیات سیستم‌های مختلف پخت دوگانه‌ی رزین اپوکسی.

سیستم پخت دوگانه	تأثیر روی خواص رزین اپوکسی	زمان انبارداری* (روز)	دمای پخت مرحله‌ی 1 (°C)	دمای پخت مرحله‌ی 2 (°C)	کاربرد	مراجع
اپوکسی - آکریلات	بهبود سفتی و مدول	6-5	35	100	پوشش و چسب	[11 و 15]
اپوکسی - فنول	افزایش چقرمگی و دمای انتقال شیشه‌ای	گزارش نشده است.	150	250	چسب و رزین‌های مقاوم حرارتی	[19]
اپوکسی - سیلوکسان	افزایش پایداری شیمیایی و دمای انتقال شیشه‌ای	گزارش نشده است.	150-100	250	پوشش با مقاومت جوی بالا	[20]
اپوکسی - نمک سولفونیوم	افزایش زمان انبارداری	175-7	پخت نوری	130-78	ساخت قطعات الکترونیکی	[21]
اپوکسی - تیول	بهبود انعطاف پذیری	گزارش نشده است.	پخت نوری	پخت نوری	تهیه مواد زیست فناوری	[25 و 22]
اپوکسی - آمین	ثبات در خواص رزین	21	140	240	کاربردهای عمومی رزین اپوکسی	[12 و 27، 4]

* دمای مورد نظر برای ذخیره‌سازی، دمای 30-25 °C در نظر گرفته شده است. بدیهی است که مدت زمان انبارداری با تغییر دما و شرایط نگهداری، تغییر می‌کند.

نتیجه گیری

مطابق بررسی‌های به عمل آمده، ثابت شد که پخت رزین‌های اپوکسی با استفاده از سیستم‌های پخت دوگانه امکان‌پذیر است و می‌تواند مشکل زمان انبارداری، کنترل خواص به دست آمده‌ی پیش‌آغشته‌های اپوکسی را در مرحله‌ی حد واسط و نهایی، نسبت به سیستم‌های پخت متداول، بسیار بهبود ببخشد. با توجه به گستردگی عوامل و شرایط پخت رزین اپوکسی، برای کاربردهایی مانند افزایش زمان انبارداری، بهبود و تعیین خواص، ابتدا بایستی خواص مورد نظر رزین تعیین گردد و با توجه به این امر، سیستم‌های پخت انتخاب شوند. بررسی انواع سیستم‌های پخت نشان داد در صورتی که تنها افزایش زمان انبارداری مورد نظر باشد باید از یک نوع رزین و عوامل پخت گوناگون استفاده شود زیرا استفاده از رزین‌های مختلف موجب تغییر در خواص مواد می‌شود. همچنین با توجه به گزارش‌های موجود، پیش‌بینی می‌شود که استفاده از واکنش‌های کلیک با آغازگر نوری برای پخت مرحله‌ی اول و واکنش کلیک حرارتی برای پخت مرحله‌ی دوم می‌تواند تأثیر چشم‌گیری در افزایش زمان انبارداری و کنترل هرچه بیشتر خواص پیش‌آغشته پس از هر مرحله از پخت داشته باشد.

1. Bashford D., *Basic Aspects of Joining Technology for Fibre Reinforced Plastics, in Developments in Reinforced Plastics*, Dordrecht, **5**, 205-232, 1986.
2. Pouladvand A. and Mortezaei M., Tack Property of Prepregs: Effective Parameters, Methods of Measurement and Failure Mechanisms (Persian), *Polymerization*, **9**, 39-49, 2019.
3. Mozaffari S.M. and Beheshty M.H., Thermally-Latent Curing Agents for Epoxy Resins: A Review (Persian), *Iran. J. Polym. Sci. Technol*, **31**, 409-426, 2019.
4. Pouladvand, A. R., Mortezaei, M., Fattahi, H. and Amraei, I. A., A Novel Custom-Tailored Epoxy Prepreg Formulation Based on Epoxy-Amine Dual-Curable Systems. *Composites, Part A*, **132**, 105852, 2020.
5. Khalafi H. and Mortezaei M., Effect of Processing Parameters on the Properties of Solvent and Hot-melt Prepreg Manufacturing Methods (Persian), *Polymerization*, **4**, 72-82, 2014.
6. Marks M.J. and Vernon R.S., Effect of Conversion on The Structure- Property Relationships of Amine-Cured Epoxy Thermosets. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**, 921-926, 2009.
7. Lu M. and Sangwook K., Kinetics and Thermal Characterization of Epoxy-Amine Systems. *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 2401-2408, 1999.
8. Chen C., Bin L., Masao K. and Daoqiang L., *Epoxy Adhesives, In Adhesives and Adhesive Joints in Industry Applications*, Rudowska A (Ed), IntechOpen, London, United Kingdom, 37-51, 2019.
9. Sperling L., *An Introduction to Polymer Networks and IPNs, in Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials.*, Springer, Boston,. 1-1,. 1981.
10. Döhler D., Peterlik H. and Binder W.H., A Dual Crosslinked Self-Healing System: Supramolecular and Covalent Network Formation of Four-Arm Star Polymers. *Polymer*, **69**, 264-273, 2015.
11. Konuray A.O., Fernández-Francos X. and Ramis X., Curing Kinetics and Characterization of Dual-Curable Thiol-Acrylate-Epoxy Thermosets with Latent Reactivity. *React. Func. Polym.*, **122**, 60-67, 2018.
12. Konuray O., Nuria A., José M., Morancho., Xavier F.F., Àngels S. and Xavier R., Preparation and Characterization of Dual-Curable off-Stoichiometric Amine-Epoxy Thermosets with Latent Reactivity. *Polymer*, **146**, 42-52, 2018.
13. Ramis X., Xavier F.F., Ferrando F. and Serra À., *Click-Based Dual-Curing Thermosets and Their Applications. In Thermosets*, Australia, 511-541, 2018.
14. Soleimani M. and Mortezaei M., One-Component Adhesives and Epoxy systems(Persian), *Polymerization*, **6**, 52-63, 2016.

15. Su Y.C., Liao-Ping C., Kuo-Chung C. and Trong-Ming Don., Synthesis and Characterization of UV and Thermo-Curable Difunctional Epoxyacrylates. *Mater. Chem. Phys.*, **132**, 540-549, 2012.
16. Liu H.B., Wu Y.Z., Feng L., Ning Q. and Ling X., The Influence of Reactive Diluents on the Properties of UV Dual Cured Polyurethane-Modified Epoxy Monoacrylates Films. *Appl. Mech. Mater.*, **477**, 1169-1174, 2014.
17. Cho C.H., Intae S., Ji Y.Y., Jae H.K., Byungsun L., Gitae M., Eunbi L. and et al., New UV/Heat Dual-Curable Sealant Containing Acrylate-Epoxy Hybrid Resin for Highly Adhesive Liquid Crystal Device. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **678**, 84-90, 2019.
18. Kim D.S. and Sung C.K., Curing and Phase Separation Behavior of Amine Terminated Butadiene Acrylonitrile Copolymer (ATBN) Modified Epoxy. *Polym. Adv. Technol.*, **1**, 211-217, 1990.
19. Devi K., Ambika C.P., Reghunadhan N. and Ninan K.N., Dual Cure Phenol-Epoxy Resins Characterisation and Properties. *Polym. Polym. Compos.*, **11**, 551-558, 2003.
20. Malucelli G., Ezio A., Matteo M. and Maria G.D.A., Epoxy-Siloxane Hybrid Coatings by a Dual Curing Process. *Adv. Polym. Technol.*, **28**, 77-85, 2009.
21. Stapp B., Lothar S., Heiner B. and Michael H., Photo and Thermoinitiated Curing of Epoxy Resins by Sulfonium Salts. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Angew. Makromol. Chem.*, **209**, 197-212, 1993.
22. Guzman D., Xavier R., Xavier F.F. and Angels S., New Bio-Based Materials Obtained by Thiol-Ene/Thiol-Epoxy Dual Curing Click Procedures from Eugenol Derivates. *Eur. Polym. J.*, **93**, 530-544, 2017.
23. Morancho J.M., Xavier F.F. and Ramis X., Photocuring and Thermal Post-Curing of A Cycloaliphatic Epoxide Resin with A Trithiol and A Vinyl Epoxy Compound. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **121**, 389-395, 2015.
24. Sangermano M., Monica C., Giovanna C., Ignazio R. and Ricardo A.O., Preparation and Characterization of Hybrid Thiol-Ene/Epoxy UV-Thermal Dual Cured Systems. *Polym. Int.*, **59**, 1046-1051, 2010.
25. Carlborg C.F., Alexander V., Yitong L., Wouter van der W., Mats J. and Tommy H., Functional Off-Stoichiometry Thiol-Ene-Epoxy Thermosets Featuring Temporally Controlled Curing Stages Via An UV/UV Dual Cure Process. *Journal of Polymer Science Part A: Polym. Chem.*, **52**, 2604-2615, 2014.
26. Hesabi M., Ali S. and Beheshty M.H., Development of Amine-Based Latent Accelerator for One-Pot Epoxy System with Low Curing Temperature and High Shelf Life. *Eur. Polym. J.*, **112**, 736-748, 2019.

27. Konuray O., Aina G., Jose M.M., Xavier F.F., Angels S., Francesc F., Montserrat G.A. and Xavier R., Hard Epoxy Thermosets Obtained Via Two Sequential Epoxy-Amine Condensations. *Eur. Polym. J.*, **116**, 222-231, 2019.

28. Konuray O., José M., Salla J.M., Morancho., Xavier F.F., Montserrat G.A. and Xavier R., Time-Temperature-Transformation (TTT) Diagram of Dual-Curable Epoxy Thermosets Obtained Via Two Sequential Epoxy-Amine Condensations. *Thermochim. Acta*, **678**, 178-305. 2019.

موسسه
پاس