Review Article

Polymerization
2022 ,Quarterly
Volume 12, Number 3
Pages 56-67
ISSN: 2252-0449

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

Mahdi Payamani, Hassan Fattahi*, and Mehrzad Mortezaei

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

Received: 22 July 2021, Accepted: 18 November 2021

Abstract

Nowadays, the use of prepregs has accelerated the composite manufacturing and has facilitated their processing. To prepare the epoxy prepregs, it is necessary to cure the resin slightly in order to maintain the overall shape of the prepreg and to hold the fibers together. Since epoxy resins require heat for curing and heat is release during the curing reaction, it is always difficult to control the degree of cure in the precuring stage. The progress of precuring reaction determines the mechanical properties and processability of the prepregs. One of the methods to control the degree of cure of epoxy resin for use in prepregs is to use two different curing systems with different conditions for each stage called dual curing system. In this article, while introducing 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, the application of each system is reviewed. Due to the diversity of dual curing systems, different systems can be used to control the prepregs properties such as viscosity, curing percentage, shelf life and also improve the properties of the final composite. Studies show that, in order to increase the shelf life of prepregs using the click reaction with an optical initiator to perform the reaction of the first stage of curing and the thermal click reaction for the second stage of curing are most effective.

Key Words

epoxy resin,
prepreg,
dual curing,
shelf life,
precuring

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

مقاله مروری

بسپارش
فصلنامه علمی
سال دوازدهم، شماره ۳،
صفحه ۶۷-۵۶، ۱۴۰۱
ISSN: 2252-0449

سامانه‌های پخت دوگانه رزین اپوکسی برای استفاده در ساخت پیش‌آغشته‌ها

مهدی پیامنی، حسن فتاحی*، مهرزاد مرتضایی
تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع مواد و فناوری‌های ساخت، گروه مهندسی پلیمر،
صندوق پستی ۱۷۷۴-۱۵۸۷۵

دریافت: ۱۴۰۰/۴/۳۱، پذیرش: ۱۴۰۰/۸/۲۷

چکیده

امروزه استفاده از پیش‌آغشته‌های پلیمری، موجب سرعت بخشیدن به فرایند کامپوزیت‌سازی و آسانی شکل‌دهی آن‌ها شده است. برای تهیه پیش‌آغشته اپوکسی لازم است تا رزین به‌مقدار کمی پخت شود تا بتواند شکل کلی پیش‌آغشته را حفظ کند و الیاف را کنار یکدیگر نگه دارد. از آنجا که رزین‌های اپوکسی برای پخت نیاز به گرما دارند و گرما طی واکنش پخت آزاد می‌شود، کنترل میزان پخت آن‌ها در مرحله پیش‌پخت همواره با مشکل مواجه است. میزان پیشرفت واکنش پخت رزین، تعیین‌کننده خواص مکانیکی و فرایندپذیری پیش‌آغشته است. از روش‌های کنترل میزان پخت رزین اپوکسی برای استفاده در پیش‌آغشته‌ها، به‌کارگیری دو سامانه پخت مختلف با شرایط واکنش متفاوت نسبت به یکدیگر با عنوان سامانه پخت دوگانه است. در این مقاله، ضمن معرفی انواع سامانه‌های پخت دوگانه به‌کاررفته برای رزین اپوکسی مانند اپوکسی-آکریلات، اپوکسی-فنول، اپوکسی-تیول، اپوکسی-سیلوکسان، اپوکسی-نمک سولفونیوم و اپوکسی-آمین، کاربرد هر یک از این سامانه‌ها مرور شده است. با توجه به تنوع مدل‌های پخت دوگانه رزین اپوکسی، می‌توان از مدل‌ها و سامانه‌های پخت دوگانه مختلف برای کنترل خواص پیش‌آغشته مانند چسبناکی، درصد پخت، عمر انباری و همچنین بهبود خواص کامپوزیت نهایی استفاده کرد. مطالعات انجام‌شده نشان می‌دهد، برای افزایش عمر انباری پیش‌آغشته‌ها، استفاده از واکنش کلیک با آغازگر نوری برای انجام واکنش مرحله اول پخت و واکنش کلیک گرمایی برای مرحله دوم پخت، بیشترین بازده را دارد.



مهدی پیامنی



حسن فتاحی



مهرزاد مرتضایی

واژگان کلیدی

رزین اپوکسی،
پیش‌آغشته،
پخت دوگانه،
عمر انباری،
پیش‌پخت

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
fattahi@mut.ac.ir

مقدمه

پیش‌آغشته، محصولی واسطه شامل یک ماده تقویت‌کننده و یک ماده پلیمری بوده که آماده شکل‌گیری و تبدیل به محصول نهایی است. استفاده از پیش‌آغشته‌ها تأثیر بسزایی در رشد و پیشرفت پلاستیک‌های تقویت‌شده ایجاد کرده است. پیش‌آغشته‌ها با نام‌های کاغذهای پیش‌آغشته، تقویت‌کننده‌های آغشته با رزین‌های گرمانرم و ترکیبات قالب‌گیری ورقه‌ای نیز شناخته می‌شوند. از رزین‌های گرماسخت استفاده‌شده در ساخت پیش‌آغشته، رزین اپوکسی است. رزین‌های اپوکسی به‌علت خواص مطلوب مانند چسبندگی عالی به گستره وسیعی از مواد، جمع‌شدگی کم و درصد ناچیز حباب در قطعه نهایی، مقاومت خوب در برابر محیط‌های آبی و غیرآبی، مقاومت شیمیایی به‌ویژه در برابر محیط‌های قلیایی، مقاومت الکتریکی و گرمایی خوب و ارزانی به‌طور گسترده در صنایع مختلف مانند کامپوزیت، الکترونیک، ساختمان، پوشش، هوافضا و نظامی کاربرد دارند [۳-۱].

رزین‌های اپوکسی با عوامل پخت گوناگون مانند آمین‌ها، ایمیدازول‌ها، کتیمین‌ها، ترکیبات بازی و انیدریدها واکنش می‌دهند و از نوع رزین‌های گرماسخت هستند. بدین ترتیب برای ساخت پیش‌آغشته از رزین اپوکسی لازم است، رزین مقدار کمی پخت شود تا الیاف و رزین بتوانند در کنار یکدیگر قرار گیرند و قابلیت جابه‌جایی و شکل‌دهی آسانی داشته باشند (B-stage). از روش‌های ساخت پیش‌آغشته‌های برپایه رزین اپوکسی این است که با توجه به نمودارهای پیشرفت واکنش پخت، شرایط و زمان لازم برای رسیدن به این درصد، برای رزین فراهم شود. سپس با رسیدن به این درصد، شرایط لازم پخت باید حذف شده تا مانع از پیش‌روی واکنش پخت رزین شود. از آنجا که واکنش پخت رزین اپوکسی به‌طور عمده نیاز به گرما دارد و خود واکنش پخت نیز با تولید گرما همراه است، کنترل و حذف گرما برای متوقف‌کردن واکنش پخت بسیار سخت و هزینه‌بر است. از طرفی، میزان پخت رزین در مرحله حد واسط (B-stage) تعیین‌کننده چسبندگی و گران‌روی پیش‌آغشته است و فاصله زمانی برای متوقف‌کردن واکنش پخت می‌تواند به تغییر خواص مورد انتظار پیش‌آغشته‌ها و کارایی آن‌ها منجر شود [۴،۵].

از دیگر چالش‌های پیش‌آغشته‌ها، مدت زمان و شرایط نگهداری آن‌ها تا زمان استفاده نهایی است. پیش‌آغشته‌های رزین اپوکسی با توجه به نوع عامل پخت به‌کاررفته در آن‌ها باید در شرایط دمای کم و حتی به دور از نور خورشید نگهداری شوند تا انرژی لازم برای پیشرفت واکنش پخت رزین فراهم نشود. برای رفع این مشکل باید رزین در یخچال‌های مخصوص نگهداری و جابه‌جا شود که هزینه زیادی دربردارد یا از عوامل پختی استفاده شود که به‌راحتی پخت نشوند. این کار نیز موجب می‌شود، هنگام پخت نهایی قطعه و تثبیت شکل آن، مشکلاتی در تأمین شرایط لازم برای واکنش پخت به‌وجود آید [۸-۶]. برای رفع این مشکلات ساخت و نگهداری پیش‌آغشته‌ها، می‌توان از سامانه‌های پخت دوگانه استفاده کرد.

سامانه پخت دوگانه

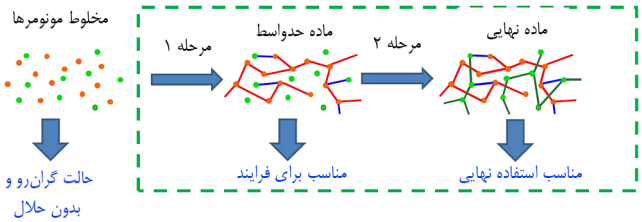
سامانه پخت دوگانه به معنی استفاده از دو سامانه پخت مجزا با شرایط پخت متفاوت است، به‌گونه‌ای که سامانه پخت اول می‌تواند به‌عنوان عامل پیش‌پخت و سامانه پخت دوم به‌عنوان عامل پخت کامل و تثبیت‌کننده شکل کامپوزیت عمل کند. سامانه پلیمری تهیه‌شده با پخت دوگانه را می‌توان از خانواده پلیمرهای شبکه‌ای درهم‌نفوذی دانست و مدل‌های مختلفی برای آن درنظرگرفت:

- دو رزین مختلف با دو عامل پخت متفاوت،
- دو رزین مختلف با یک عامل پخت و
- یک رزین با دو عامل پخت مختلف.

در مدل اول، دو رزین و دو عامل پخت مختلف وجود دارد. از این سامانه برای ساخت شبکه‌های پلیمری درهم‌نفوذی و مواد خودترمیم استفاده می‌شود. مدل دوم، یک عامل پخت برای دو رزین مختلف در یک ترکیب است. از این سامانه برای بهبود خواص رزین‌هایی مانند آکریلات به‌وسیله رزین دیگری مانند اپوکسی در کاربرد به‌عنوان 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 شکلی و پیش‌آغشته‌ها از آن استفاده می‌شود [۱۲-۹].

مدل‌های مختلف پخت دوگانه با توجه به شرایط و کاربرد انتخاب می‌شوند و هر دو مرحله پخت آن می‌تواند هم‌زمان یا پی‌درپی انجام شود. به‌طور کلی، از سامانه پخت دوگانه می‌توان در کاربردهایی که نیاز به مراحل پخت مختلف دارند، مانند تهیه پلیمرهای درختی، با ساختار سفارشی، با قابلیت حافظه شکلی و تاجی‌شکل، کنترل و تنظیم مدول اتلاف پلیمرها، پوشش‌ها، چسب‌ها و پیش‌آغشته‌ها استفاده کرد [۱۳].

در سامانه پخت دوگانه رزین اپوکسی، عامل پخت اول به مقدار محدود استفاده می‌شود و وظیفه حفظ شکل کلی پیش‌آغشته را برعهده دارد. در پایان مرحله اول پخت، ماده حد واسط می‌تواند به شکل ژل یا غیرژل باشد. برای انجام پخت دوگانه، مقدار عامل پخت اول و دوم به‌گونه‌ای انتخاب می‌شود که هریک از آن‌ها



شکل ۱- نمایی از مراحل پخت دوگانه [۱٤].

به‌تنهایی قابلیت پخت کامل رزین را نداشته باشند. پخت کامل از مجموع هر دو واکنش و پس از انجام مرحله دوم پخت حاصل می‌شود. شکل ۱، نمایی از پخت دوگانه به‌وسیله دو عامل پخت متفاوت را نشان می‌دهد [۱٤].

ویژگی‌هایی که عوامل پخت به‌کاررفته به‌عنوان عامل پیش‌پخت در سامانه پخت دوگانه باید داشته باشند، عبارتند از:

۱- شرایط پخت ساده داشته باشد،

۲- با سرعت زیاد پخت شود،

۳- عامل پخت اول با عامل پخت دوم وارد برهم‌کنش نشود و آن را فعال نکند،

٤- هر واکنش، بازده حدود ٪۱۰۰ داشته باشد و

۵- بر خواص نهایی ماده اثر منفی نداشته باشد.

با توجه بدین خواص، می‌توان از مواد با قابلیت واکنش کلیک به‌عنوان عامل پخت اول، دوم یا هردو استفاده کرد.

برای دستیابی به سامانه پخت دوگانه مناسب لازم است:

۱- هر واکنش به‌طور دلخواه، تحت کنترل و بدون بروز واکنش‌های اضافی انجام شود،

۲- انواع محرک‌ها (گرما) قابل انجام باشد و

۳- خواص نهایی حد واسط و محصول نهایی قابل کنترل باشد.

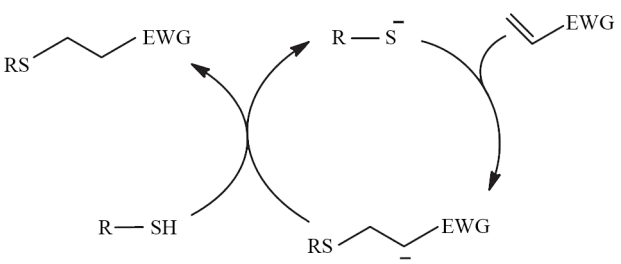
از سامانه‌های پخت دوگانه برای کنترل و بهبود خواص رزین اپوکسی استفاده می‌شود. در ادامه، انواع سامانه‌های پخت دوگانه استفاده‌شده برای رزین اپوکسی معرفی می‌شود.

انواع سامانه‌های پخت دوگانه

اپوکسی-آکریلات

در بسیاری از صنایع الکترونیک و شیمیایی از اپوکسی به‌عنوان چسب استفاده می‌شود. در برخی از موارد، برای آسان‌سازی پخت نوری، تطبیق‌پذیری با محیط و بهبود خواصی نظیر سفتی، مدول زیاد، قابلیت اتلاف رزین اپوکسی، کاهش هزینه‌های ساخت یا بهبود خواص چسبندگی و کاهش جمع‌شدگی رزین آکریلات از ترکیب اپوکسی و آکریلات استفاده می‌شود. از اولیگومرهای

واکنش افزایشی مایکل برای تیول‌ها



شکل ۲- سازوکار واکنش افزایشی مایکل تیول-آکریلات [۱۱].

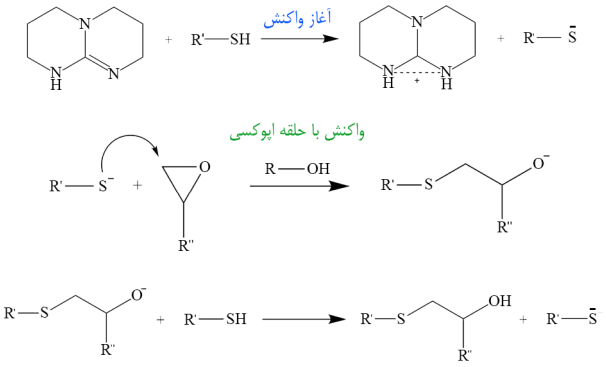
اپوکسی آکریلات (وینیل استرها) به‌علت دارابودن خاصیت‌هایی چون چسبندگی عالی، مقاومت در برابر هوا و مواد شیمیایی، انعطاف‌پذیری و سختی که ناشی از وجود پیوند دوگانه کربن-کربن در انتهای گروه‌های اپوکسی است، به‌عنوان پوشش و چسب استفاده می‌شود [۱۵،۱٦].

در سامانه‌های پخت دوگانه اپوکسی-آکریلات معمولا از تیول آکریلات‌های واکنش افزایشی مایکل به‌علت دارابودن خواصی مانند جمع‌شدگی و بازدارندگی اکسیژن کم و ژل‌شدن در درجه تبدیل‌های بیشتر نسبت به پلیمرشدن زنجیری آکریلات در مرحله اول پخت استفاده می‌شود. با این حال در مواردی که به سفتی، مدول و دمای انتقال شیشه‌ای زیاد نیاز است، به‌علت ساختار انعطاف‌پذیر رزین گرماسخت تیول آکریلات، نمی‌توان از آن استفاده کرد.

از دیگر کاربردهای پخت دوگانه اپوکسی-آکریلات، می‌توان به ساخت چسب با ساختار بلورمایع اشاره کرد. در پخت دوگانه اپوکسی تیول آکریلات، واکنش افزایشی مایکل تیول آکریلات در دمای محیط و با سرعت زیاد انجام می‌شود. در حالی که واکنش اپوکسی تیول به دما و زمان بیشتری نیاز دارد. Konuray و همکاران، یکی از انواع سامانه‌های پخت دوگانه اپوکسی-تیول-آکریلات را بررسی کردند. سازوکار واکنش تیول آکریلات استفاده‌شده در گزارش این پژوهشگران، به‌عنوان واکنش مرحله اول در شکل ۲ نمایش داده شده است. این واکنش در دمای ۳۵ °C اتفاق می‌افتد [۱۱،۱۷].

واکنش مرحله دوم در دمای ۱۰۰ °C مطابق شکل ۳ رخ می‌دهد. این واکنش از نوع کلیک است، بنابراین با سرعت زیاد اتفاق می‌افتد. در واکنش اول، گرمای آزادشده در واکنش تیول آکریلات باید درنظرگرفته شود. زیرا ممکن است، موجب فراهم‌شدن انرژی لازم برای انجام واکنش اپوکسی تیول شود، کنترل خواص ماده حد واسط را دچار مشکل کند و افزون بر این عمر انباری رزین را کاهش دهد.

اندازه‌گیری عمر انباری ترکیب اپوکسی-تیول-آکریلات در شکل ٤

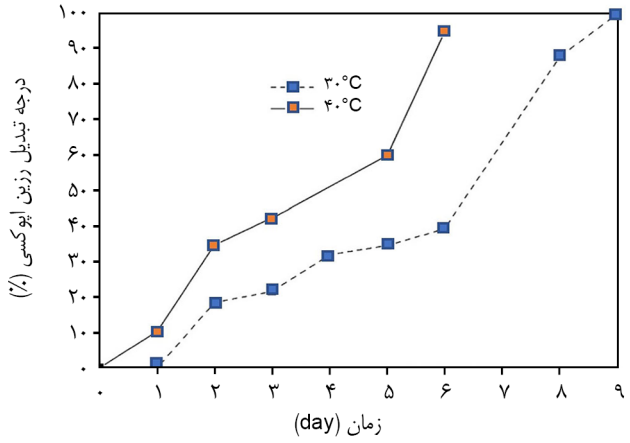


شکل ۳- سازوکار آغاز واکنش با فعال‌شدن تیول و واکنش آن با رزین اپوکسی [۱۷].

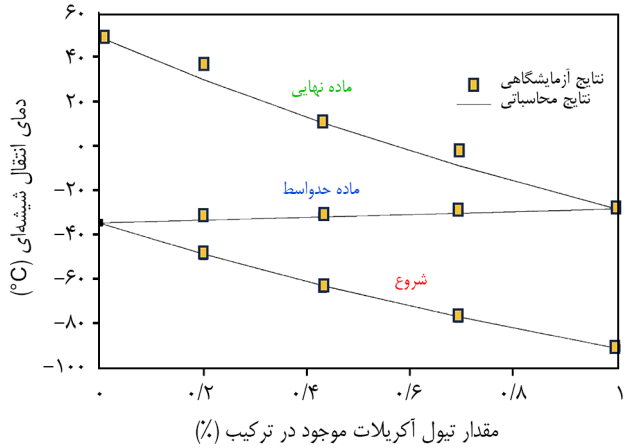
نشان داده شده است. پیش‌آغشته تهیه‌شده بین ۵ روز تا ٦ روز به میزان تبدیل حدود ٦۰٪ می‌رسد. این در حالی است که مطابق معادله استوکیومتری فلوری درصد تبدیل برای ژل‌شدن رزین به‌کاررفته ۵۸٪ است. بدین ترتیب، پیش‌آغشته ژل‌شده و دیگر قابلیت استفاده به‌عنوان پیش‌آغشته را ندارد. همچنین، دمای انتقال شیشه‌ای برای ترکیب‌درصدهای مختلف اپوکسی و آکریلات در هر مرحله از پخت مطابق شکل ۵ مشخص شده است. دیده می‌شود، با افزایش مقدار اپوکسی در ترکیب، دمای انتقال شیشه‌ای افزایش می‌یابد. بدین ترتیب، تغییر در میزان هر مونومر و به‌دنبال آن تغییر در میزان پخت هر مرحله می‌تواند بر خواص نهایی ماده اثرگذار باشد.

اپوکسی-فنول

اپوکسی‌ها دارای مدول و استحکام زیاد هستند و حفظ این خواص تا دماهای نسبتا زیاد موجب استفاده هر چه بیشتر اپوکسی در



شکل ٤- درجه تبدیل رزین اپوکسی موجود در ترکیب اپوکسی-تیول-آکریلات در روزهای مختلف برای دو دمای ۳۰ و ٤۰ °C اندازه‌گیری‌شده با گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) [۱۱].

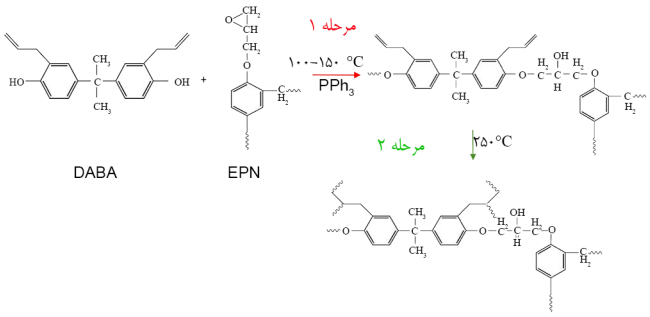


شکل ۵- دمای انتقال شیشه‌ای برای ترکیب‌درصدهای مختلف اپوکسی و آکریلات در هر مرحله از پخت [۱۱].

ساختار ماهواره‌ها، بدنه موتور موشک‌ها و چسب‌های گرمامقاوم در صنایع هوافضا شده است. با این حال، اپوکسی‌ها مشکل دمای انتقال شیشه‌ای کم و شکنندگی را دارند.

برای رفع این مشکل می‌توان از اصلاح‌کننده‌ها استفاده کرد. یکی از راه‌ها، استفاده از مواد اصلاح‌کننده گرمانرم یا لاستیکی برای چقرمه‌ترشدن اپوکسی است. همچنین، خواص رزین اپوکسی به‌راحتی با تغییر در نوع عامل پخت، تغییر می‌کند. از عوامل پخت مؤثر بر چقرمگی اپوکسی، خانواده فنول‌ها هستند. پلی‌فنول‌ها به‌علت واکنش پخت اضافی، بدون ایجاد حفره و ساختار نسبتا چقرمه به لطف شبکه اتری، مورد مناسبی برای ترکیب با رزین اپوکسی هستند [۱۸].

یکی از راه‌های افزایش دمای انتقال شیشه‌ای، استفاده از عوامل پخت فنولی با قابلیت پخت چندگانه است. از آمیخته‌های استفاده‌شده بدین منظور، آمیخته ۲،۲-دی‌آلیل بیس‌فنول A (DABA) و رزین اپوکسی نووالاک (EPN-1139) است [۱۹]. مطابق شکل ٦ ابتدا رزین ۲،۲-دی‌آلیل بیس‌فنول A با رزین



شکل ٦- مراحل پخت اول و دوم رزین‌های DABA و EPN [۱۹].

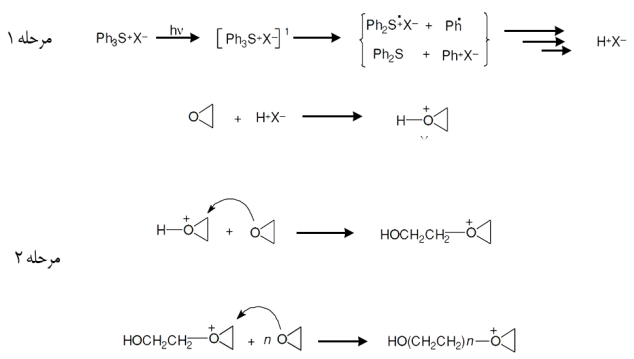
اپوکسی نووالاک در مجاورت تری‌فنیل فسفر (TTP) برای کاهش دمای انجام واکنش، در دمای ۱۵۰ °C با یکدیگر واکنش می‌دهند و به رزین تبدیل می‌شوند. این واکنش با حمله هسته‌دوستی گروه هیدروکسی موجود در انتهای ۲،۲-دی‌آلیل بیس‌فنول A به کربن موجود در حلقه اپوکسی به‌عنوان مرحله پخت اول انجام می‌شود. سپس، مرحله دوم پخت با پیوندهای دوگانه موجود در ساختار رزین در دمای ۲۵ °C انجام می‌پذیرد. نمایی از هر دو مرحله پخت در شکل ٦ نشان داده شده است.

برای نشان‌دادن تأثیر وجود هر یک از اجزا در ترکیب بر خواص رزین در هر مرحله از پخت، می‌توان نسبت‌های مختلفی از رزین‌ها را آماده کرد و پس از پخت، خواص هر یک از آن‌ها را اندازه‌گیری و مقایسه شود. مشاهدات بیانگر این است که هر قدر نسبت اپوکسی موجود در ترکیب افزایش پیدا کند، مدول کششی و خمشی افزایش می‌یابد، در حالی که درصد ازدیاد طول تقریبا ثابت می‌ماند. علت این رخداد را می‌توان به افزایش گروه‌های هیدروکسی موجود در ترکیب و افزایش برهم‌کنش دوقطبی میان مولکول‌ها نسبت داد. همچنین، افزایش نسبت گروه‌های آلیل موجود در ترکیب باعث افزایش چگالی اتصالات عرضی می‌شود، اما قطبیت ترکیب را کاهش می‌دهد.

اپوکسی-سیلوکسان

پوشش، یکی دیگر از کاربردهای اپوکسی‌ها بوده که به‌دلیل چسبندگی خوب اپوکسی‌ها به بسیاری از مواد و مقاومت در برابر محیط‌های قلیایی و آبی آن‌هاست. افزون بر خواص یادشده، در پوشش‌های اپوکسی برای بهبود خواص پایداری شیمیایی، افزایش دمای انتقال شیشه‌ای، تنش سطحی کم، نفوذناپذیری در برابر آب، مقاومت جوی و ضریب دی‌الکتریک کم از پلی‌سیلوکسان‌ها استفاده می‌شود. چالش پیش رو در این کاربرد، قابلیت پخت و شبکه‌ای‌کردن پلی‌سیلوکسان در کنار رزین اپوکسی و دستیابی به شبکه مشترک از هر دو ساختار است. همچنین، پخت پلی‌سیلوکسان‌ها به روش گرمایی همواره با هزینه‌های زمانی و مالی بسیاری همراه بوده است.

از پوشش هیبریدی آلی-غیرآلی اپوکسی و آلکوکسید برای محافظت بیشتر سطح پلی‌اتیلنی در برابر عوامل محیطی استفاده می‌شود [۲۰]. واکنش پخت مرحله اول مطابق شکل ۷ از فعال‌شدن مونومر نمک تری‌فنیل سولفونیوم (UVI 6976) به‌وسیله نور و تولید یون‌های جداگانه و سپس حلقه‌گشایی و پلیمرشدن کاتیونی اپوکسی انجام می‌شود. پخت مرحله دوم نیز با پخت گرمایی و هوموپلیمرشدن حلقه‌های باقی‌مانده انجام می‌گیرد. شکل ۷ نمایی

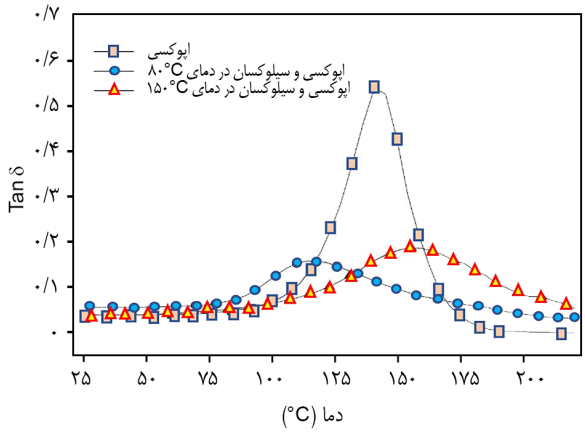


شکل ۷- واکنش پخت نمک تری‌فنیل سولفونیوم با نور فرابنفش [۲۰].

از واکنش‌های پخت را نشان می‌دهد.

براساس نتایج آزمون زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) می‌توان مشاهده کرد، هر چه درصد اپوکسی-سیلوکسان موجود در ترکیب رزین بیشتر شود، سرعت پخت بیشتر می‌شود و رزین در مدت زمان کمتری به درصدهای زیاد پخت می‌رسد. درصد پخت نهایی نیز با افزایش عامل سیلوکسان در ترکیب، در زمان مشخصی نیز افزایش پیدا می‌کند. این اتفاق می‌تواند با دو دلیل توجیه شود. دلیل اول، انجام پخت نوری کاتیونی است که با ایجاد تأخیر در زمان ژل‌شدن رزین، امکان حرکت بیشتر زنجیرها را فراهم می‌کند. این امر باعث می‌شود، مونومرهای واکنش‌نداده با مجاورت با 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، به‌عنوان کاتالیزگر عمل کند و فرایند انتقال به زنجیر را افزایش دهد.

نتیجه آزمون تجزیه دینامیکی مکانیکی (DMTA) در شکل ۸ نشان می‌دهد، افزایش عامل سیلوکسان پس از تکمیل هر دو مرحله



شکل ۸- آزمون DMTA و بررسی اثر سیلیکا بر خواص رزین اپوکسی [۲۰].

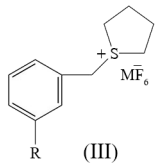
پخت، موجب افزایش دمای انتقال شیشه‌ای می‌شود. این اتفاق می‌تواند با نزدیک‌ترشدن عامل‌های سیلیکا به یکدیگر و تمایل به ارتباط بیشتر آن‌ها توجیه شود. نکته مورد توجه این است که دمای انتقال شیشه‌ای پس از اتمام هر دو مرحله پخت افزایش می‌یابد. اگر تنها مرحله پخت نوری انجام شود و پخت ناقص بماند، نه‌تنها دمای انتقال شیشه‌ای افزایشی ندارد، بلکه از مقدار آن کم می‌شود.

همچنین مشاهده شد، افزایش هیبرید رزین سیلیکا–اپوکسی در ترکیب نسبت به رزین اپوکسی خالص، موجب افزایش نفوذپذیری 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 می‌کند و پیچ و خم ساختار را افزایش می‌دهد. از طرفی، سیلیکا موجب جذب ذرات نفوذکننده به سطح می‌شود و برایند هر دو اتفاق موجب کاهش نفوذناپذیری هیبرید سیلیکا–اپوکسی نسبت به اپوکسی خالص می‌شود.

اپوکسی–نمک‌های سولفونیوم

نمک‌های تری‌آریل سولفونیوم به‌عنوان آغازگرهایی برای پخت نوری کاتیونی رزین اپوکسی شناسایی شده‌اند. این مواد با دادن پروتون به گروه اپوکسی زمینه را برای پلیمرشدن کاتیونی رزین اپوکسی فراهم می‌کنند. همچنین تاکنون، برای پخت گرمایی از نمک‌هایی همچون بنزیل تیولونیوم، دی‌آلکیل–۵،۲–دی‌هیدروکسی‌فنیل سولفونیوم، دی‌آلکیل–٤–هیدروکسی‌فنیل سولفونیوم و بنزیل–٤–هیدروکسی‌فنیل سولفونیوم استفاده شده است که بسته به شرایط مدنظر برای واکنش انتخاب می‌شوند. بهینه با آغازگر نمک بنزیل تیولونیوم با هدف افزایش عمر انباری، یک نمونه از پخت دوگانه برای رزین اپوکسی است. عمر انباری تابعی از نوع رزین اپوکسی مصرفی، مقدار و نوع رقیق‌کننده و همچنین نوع عامل پخت است.

در پژوهشی از چهار نوع رزین A، B، C و D برای بررسی اثر ساختار رزین بر عمر انباری و عامل پخت بنزیل تیولونیوم با ۱۰ نوع استخلاف برای بیان اثر عامل پخت بر زمان نگهداری استفاده شد [۲۱]. در تهیه رزین‌های A، B، C و D ترکیب‌های ٤،۳–سیکلوهگزیل متیل–٤′،۳′–اپوکسی‌سیکلوهگزان کربوکسیلات (EEC)، پروپیلن گلیکول کربنات (PGC)، ۳(٤)،۸(۹)–بیس(هیدروکسی‌متیل) تری‌سیکلو–۵،۲،۱–دکان (TCD)، اپوکسی رزول نووالاک (ECN) و روغن اپوکسیدارشده سویا (ESB) به‌کار رفتند. همچنین، برای هر یک از ترکیب‌ها مشتقات نمک بنزیل تیولونیوم استفاده شد. مشتقات نمک بنزیل تیولونیوم استفاده‌شده در شکل ۹ نشان داده



(III)

استخلاف R:

I-III a: H
b: NO_2-۴
c: $COOCH_3$-۴
d: Cl-۴
e: F-۴
f: OCH_3-۳
g: $C(CH_3)_3$-۴
h: CH_3-۴
i: SCH_3-۴
k: CH_3-۲
l: ۶،۴،۲–تری‌متیل
m: (۱–نفتیل) ؛C_4H_4–۳،۲
n: OCH_3–۴
o: H

آنیون‌ها:

III a–n: M = Sb
III o: M = P

شکل ۹– ساختار نمک بنزیل تیولونیوم و مشتقات مختلف آن [۲۱].

شده است.

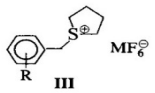
ارتباط دمای آغاز پخت هر یک از نمک‌های به‌کاررفته برای پخت رزین با ثابت استخلاف گروه R مطابق رابطه Hammett بررسی شده است. ثابت‌های استخلاف (σ) به‌دست‌آمده برای استخلاف‌های مختلف در جدول ۱ خلاصه شده است. مقادیر به‌دست‌آمده برای ثابت‌های استخلاف نشان می‌دهند، هرچه مقدار σ بیشتر باشد (یعنی خاصیت الکترون‌کشندگی استخلاف بیشتر باشد)، فعالیت آغازگر کمتر و دمای آغاز پخت بیشتر است. برعکس، هرچه مقدار σ منفی‌تر باشد (یعنی استخلاف اثر الکترون‌دهندگی بیشتری داشته باشد)، فعالیت آغازگر بیشتر و دمای آغاز پخت کمتر می‌شود.

پس از پخت نوری مشابه تمام ترکیب‌ها با آغازگر تری‌آریل سولفونیوم، مدت عمر انباری هر یک از ترکیب‌ها به‌عنوان تابعی از گران‌روی اندازه‌گیری شد. در شکل ۱۰ عمر انباری هر یک از فرمول‌بندی‌ها نشان داده شده است. دیده می‌شود، عمر انباری نیز تابعی از اثر استخلاف (σ) است. به‌عبارتی، هرچه ثابت σ بیشتر باشد (یعنی خاصیت الکترون کشندگی استخلاف بیشتر باشد)، عمر انباری افزایش می‌یابد. در مقابل، هرچه ثابت σ منفی‌تر باشد (یعنی استخلاف اثر الکترون‌دهندگی بیشتری داشته باشد)، مدت زمان ماندگاری کاهش می‌یابد.

اپوکسی–تیول

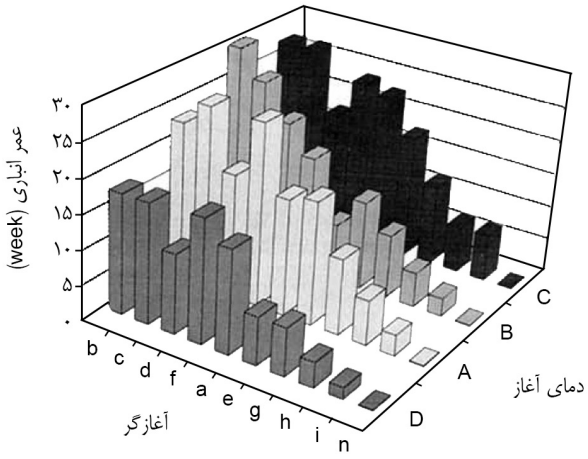
پوشش‌های تیول–انی به‌دلیل پخت به‌وسیله واکنش‌های رادیکالی و خواصی مانند سرعت واکنش زیاد، جمع‌شدگی کم، عدم نیاز به آغازگر نوری و ساختار پلیمری همگن بسیار مورد توجه است. از طرفی، سامانه‌های تیول–انی به‌دلیل محدودیت‌هایی چون زمان استفاده کم، خواص مکانیکی ضعیف و سختی کم سطحی که ناشی از پیوندهای انعطاف‌پذیر تیواتری، چگالی اتصالات عرضی کم و محدودیت در انتخاب مونومرهای سخت است، نیاز به اصلاح دارد. از

جدول ۱- دمای ژل‌شدن رزین‌های مختلف A، B، C و D و ثابت استخلاف آغازگرهای مختلف برای انجام واکنش پخت (مرتبط با شکل ۹) [۲۱].

آغازگر III	نوع	استخلاف R	ثابت استخلاف (σ)	دمای آغاز (°C)			
				A	B	C	D
 Sb :M	b	٤-نیترو-	۰/۷۹۰	۱۲۷	۱۲۱	۱۲٤	۱۱۵
	c	٤- متوکسی‌کربونیل-	۰/٤۸۹	۱۲٤	۱۲۲	۱۲۳	۱۱٦
	d	٤-کلرو-	۰/۱۱٤	۱۲۰	۱۱٤	۱۱٦	۱۰۹
	f	۳-متوکسی-	۰/۰٤۷	۱۱۷	۱۱۳	۱۱۵	۱۰۹
	a	هیدروژن (بدون استخلاف)	۰	۱۱۲	۱۰٦	۱۱٤	۱۰٦
	e	٤-فلوئورو-	-۰/۰۷۳	۱۱۳	۱۱۱	۱۱۲	۱۰٦
	g	٤-(t-بوتیل)-	-۰/۲۵٦	۱۰۷	۱۰٦	۱۰٤	۱۰۲
	h	٤-متیل-	-۰/۳۱۱	۱۰۳	۱۰۲	۱۰۲	۹٦
	i	٤-تیومتیل-	-۰/٦۰٤	۷۸	۷۷	۷۸	۷٦
	n	٤-متوکسی-	-۰/۷۷۸	٦۱	٦۷	٦۲	٦۷

A: ۰/۵ pbw PGC+۰/۵ pbw IIIb+۱۰۰ pbw EEC B: ۱ pbw PGC+۰/۵ pbw IIIb+۱۰ pbw TCD+۹۰ pbw EEC (pbw: قسمت وزنی)
C: ۱ pbw PGC+۰/۵ pbw IIIb+۳۳ pbw ECN+٦۷ pbw EEC D: ۱ pbw PCG+۰/۵ pbw IIIb+۲۵ pbw ESB+۱۳ pbw TCD+٦۲ pbw EEC

روش‌های اصلاح، ترکیب اپوکسی با سامانه تیول-انی است. در این روش نیاز است تا اپوکسی در کنار تیول-ان پخت شود و کل ترکیب با هم تشکیل شبکه یک‌پارچه دهد [۲٤-۲۲]. برای پخت اپوکسی نمی‌توان از سامانه پخت نوری کاتیونی هم‌زمان با پخت نوری تیول-ان استفاده کرد. زیرا، گروه‌های تیول موجود در ترکیب با جایگزینی هسته‌دوستی با گروه اکسونیوم موجود در زنجیر اپوکسی در حال رشد، مانع از پخت اپوکسی می‌شوند و واکنش پخت نیمه‌تمام می‌ماند. میزان تأثیر تیول بر پخت اپوکسی وابسته به مقدار آن است [۲۵].

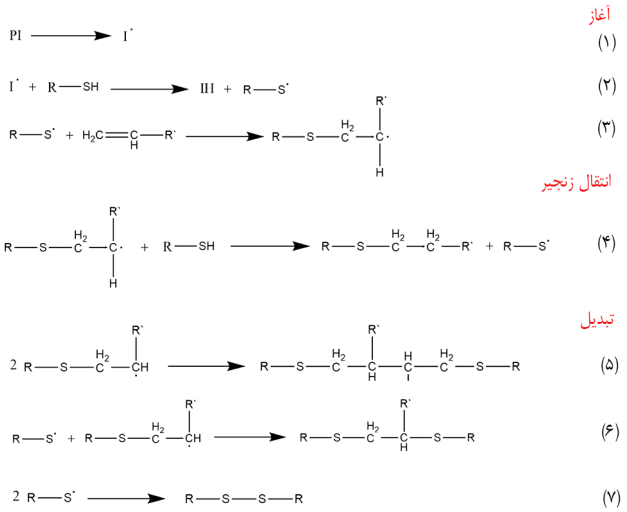


شکل ۱۰- عمر انباری فرمول‌بندی‌های A، B، C و D با آغازگرهای گرمایی مختلف مطابق جدول ۱ [۲۱].

نکته درخور توجه این است که نمک آلکیل سولفونیوم در دماهای بیش از ۱۰۰ °C نه تنها موجب جلوگیری از پخت اپوکسی‌ها نمی‌شود، بلکه به‌عنوان یک آغازگر کاتیونی برای پخت رزین اپوکسی عمل می‌کند. از این رو، با پخت تیول‌ان در دمای محیط و پخت گرمایی اپوکسی در دمای بیش از ۱۰۰ °C می‌توان به نوعی به پخت دومرحله‌ای پی‌درپی دست یافت. همچنین، می‌توان از سامانه پخت تیول-ان و اپوکسی به‌طور پخت دوگانه پی‌درپی نوری با آغازگرهایی استفاده کرد که با دو طول موج مختلف فعال می‌شوند. تیول-ان به‌عنوان سامانه پخت اول و تیول اپوکسی به‌عنوان سامانه پخت دوم استفاده می‌شوند. در این سامانه‌ها، تیول به‌عنوان عامل پخت اپوکسی و ماده دارای پیوند دوگانه استفاده می‌شود، به‌طوری که مقدار تیول باید به‌اندازه کل واکنش‌های احتمالی برای سامانه پخت تیول-انی شکل ۱۱ باشد. واکنش پلیمرشدن و پخت تیول-ان به‌صورت پلیمرشدن زنجیری رادیکالی است.

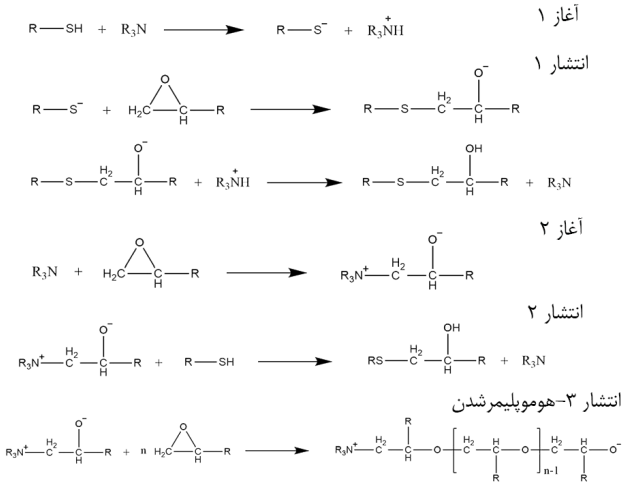
برای پخت مرحله دوم نیز مطابق شکل ۱۲ از پلیمرشدن نوری اپوکسی با تیول و استفاده از آمین نوع سوم به‌عنوان کاتالیزگر و کمک‌واکنش‌دهنده استفاده شده است. همان‌طور که گزارش شده است، آمین نوع سوم افزون بر ایفای نقش کاتالیزگر برای عملکرد تیول نقش عامل پخت اپوکسی را نیز دارد.

برای مشاهده اثر نسبت هر یک از اجزای تیول-آکریلات اپوکسی، پخت نمونه‌هایی با نسبت‌های مولی مختلف بررسی

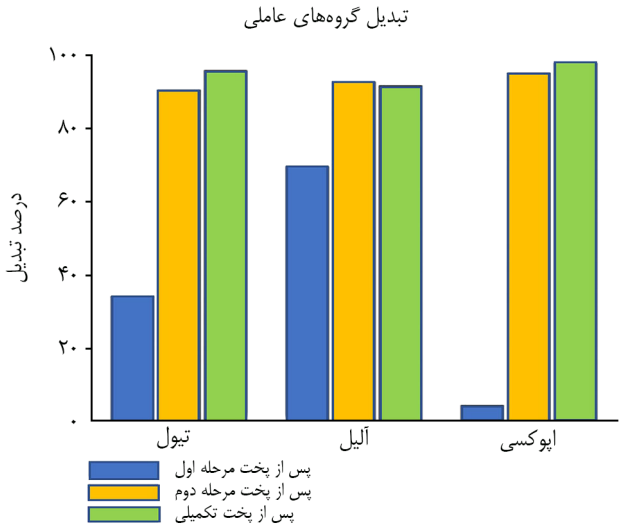


شکل ۱۱- مراحل کلی پلیمرشدن نوری تیول-ان [۲۵].

شد. پس از بررسی نمونه‌ها مشاهده شد، درصد تبدیل به‌شکل نسبت‌های موجود در شکل ۱۳ اتفاق می‌افتد. پس از پخت مرحله اول، درصد زیادی از مونومرهای دی‌انی (آلیل‌ها) پخت شدند. اما، پخت کامل انجام نشد و مقدار باقی‌مانده آلیل‌ها پس از مرحله دوم پخت، وارد واکنش شدند. دلیل این است که طول موج اعمالی برای آغاز پخت تنها مونومرهای آزاد را فعال کرده و با پیشرفت واکنش، قدرت فعال‌سازی آن از دست رفته است. همان‌طور که در سایر گزارش‌ها عنوان شده است، پخت نوری با پیشرفت واکنش یا افزایش ضخامت رزین، کارایی لازم را برای درصد پخت‌های لازم ندارد. همچنین مطابق شکل ۱۳ مشاهده شد، پس از پایان مرحله اول پخت، تنها بخش کوچکی از رزین اپوکسی پخت شده است و باقی‌مانده آن در مرحله دوم پخت وارد واکنش می‌شود.



شکل ۱۲- مراحل کلی پلیمرشدن نوری تیول و اپوکسی در مجاورت آمین نوع سوم [۲۵].



شکل ۱۳- درصد تبدیل هر یک از اجزای تیول، اپوکسی و آلیل پس از مراحل مختلف پخت [۲۵].

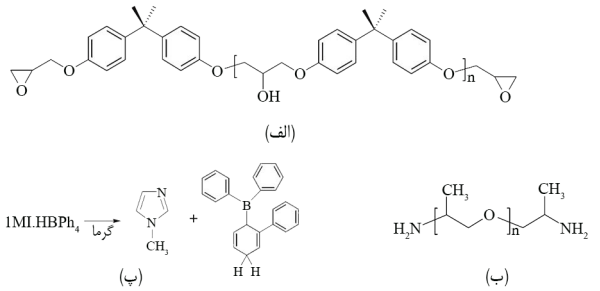
این مشاهده، قابلیت پخت دوگانه جداگانه تیول-ان و اپوکسی را اثبات می‌کند.

اپوکسی-آمین

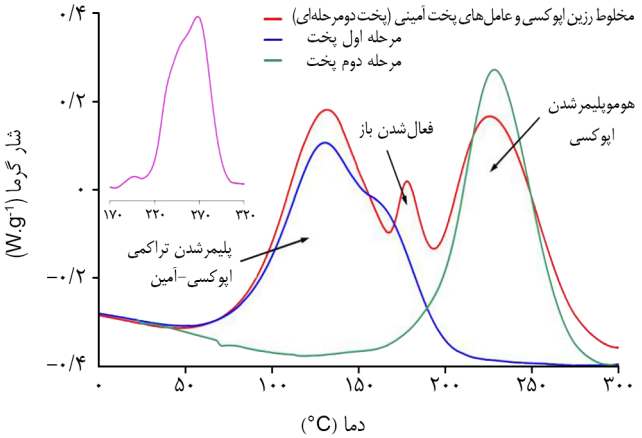
پیش‌تر انواع سامانه‌های پخت دوگانه برای پیش‌آغشته اپوکسی معرفی شدند. اما همه روش‌های یادشده در برطرف‌سازی قابلیت انبارش بدون کاهش خواص ذاتی رزین اپوکسی ناموفق عمل کردند. دلیل این عدم موفقیت‌ها استفاده از رزین دیگری در کنار رزین اپوکسی یا استفاده از آغازگرهای تأخیری بود که در شرایط نزدیک به پخت مرحله اول فعال می‌شد. البته هر یک از سامانه‌های معرفی‌شده در کاربرد خاص آن، عملکرد قابل قبولی داشتند.

برای افزایش عمر انباری بدون کاهش خواص ذاتی رزین اپوکسی، راهکار استفاده از دو عامل پخت مجزا با شرایط پخت متفاوت می‌تواند گزینه مناسبی باشد. یکی از این سامانه‌ها، مبتنی بر استفاده از عامل‌های پخت آمینی متفاوت در نسبت‌های غیراستوکیومتری نسبت به گروه‌های اپوکسی است [۲۸-۲۶]. در یکی از این سامانه‌ها برای پخت مرحله اول از آمین نوع اول پلی‌پروپیلن گلیکول بیس (۲-آمینوپروپیل اتر) (Jeffamine) در پلیمرشدن تراکمی و برای پخت مرحله دوم از پلیمرشدن آنیونی با عامل پخت متیل‌ایمیدازول تترافنیل هیدروبورات (BG) مطابق شکل ۱۴ استفاده شده است [۱۲]. هر دو مراحل پخت با دما فعال می‌شوند.

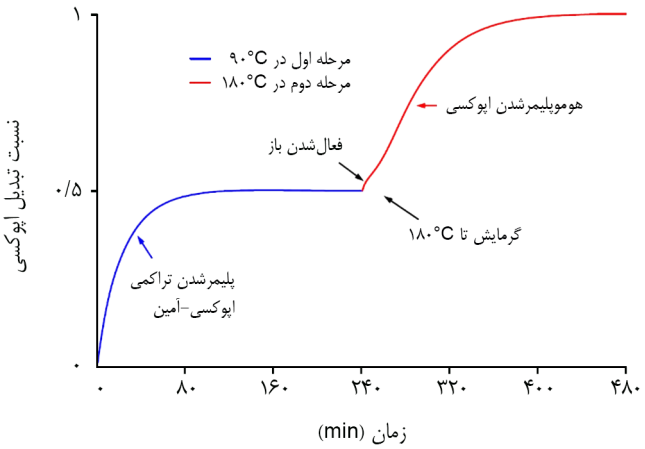
در این سامانه‌ها، رزین اپوکسی و دو عامل پخت مختلف با نسبت‌های مختلف با یکدیگر ترکیب می‌شوند. آزمون DSC مطابق شکل ۱۵ در هر مرحله پخت، گرمای ۱۰۰ kJ را نشان می‌دهد که



شکل ۱۴- (الف) دی‌گلیسیدیل اتر بیس‌فنول A، (ب) پلی‌پروپیلن گلیکول بیس(-۲آمینوپروپیل اتر) و (پ) -۱متیل‌ایمیدازول تترافنیل هیدروبورات [۱۲].



شکل ۱۵- آزمون DSC برای رزین اپوکسی و Jeffamine (آبی)، رزین اپوکسی و BG (سبز) و ترکیب رزین اپوکسی و هر دو عامل پخت (قرمز) [۱۲].



شکل ۱۶- نسبت درصد پخت به زمان در دماهای ۹۰ و ۱۸۰ °C برای ترکیب اپوکسی و عوامل پخت [۱۲].

نمایانگر پخت کامل اپوکسی است. همچنین، اثبات پخت رزین اپوکسی با آزمون FTIR نیز امکان‌پذیر است.

نتایج به‌دست‌آمده مطابق شکل ۱۶ نشان می‌دهد، دمای مورد نیاز برای هر مرحله متفاوت بوده و مرحله دوم پخت پس از پخت کامل مرحله اول است. ترکیب هر دو عامل پخت و رزین اپوکسی جدایی پخت و بازه نسبتاً امن ۵۰-۷۰ °C برای ذخیره‌سازی ماده حدواسط را نشان می‌دهد.

در جدول ۲ سامانه‌های دوگانه پخت مختلف استفاده‌شده برای رزین‌های اپوکسی و خواص به‌دست‌آمده شامل دماهای پخت مراحل اول و دوم، عمر انباری، تأثیر بر خواص رزین پخت‌شده و

جدول ۲- مقایسه‌ی خصوصیات سامانه‌های مختلف پخت دوگانه رزین اپوکسی.

سامانه پخت دوگانه	اثر بر خواص رزین اپوکسی	عمر انباری* (day)	دمای پخت (°C)		کاربرد	مراجع
			مرحله ۱	مرحله ۲		
اپوکسی-آکریلات	بهبود سفتی و مدول	۶-۵	۳۵	۱۰۰	پوشش و چسب	۱۱ و ۱۵
اپوکسی-فنول	افزایش چقرمگی و دمای انتقال شیشه‌ای	گزارش‌نشده	۱۵۰	۲۵۰	چسب و رزین‌های گرمامقاوم	۱۹
اپوکسی-سیلوکسان	افزایش پایداری شیمیایی و دمای انتقال شیشه‌ای	گزارش‌نشده	۱۵۰-۱۰۰	۲۵۰	پوشش با مقاومت جوی زیاد	۲۰
اپوکسی-نمک سولفونیوم	افزایش عمر انباری	۱۷۵-۷	پخت نوری	۱۳۰-۷۸	ساخت قطعات الکترونیکی	۲۱
اپوکسی-تیول	بهبود انعطاف‌پذیری	گزارش‌نشده	پخت نوری	پخت نوری	تهیه مواد زیست‌فناوری	۲۲ و ۲۵
اپوکسی-آمین	ثبات خواص رزین	۲۱	۱۴۰	۲۴۰	کاربردهای عمومی	۴، ۱۲ و ۲۷

* دمای مدنظر برای انبارش، ۳۰ °C -۲۵ است. بدیهی است که عمر انباری با تغییر دما و شرایط نگهداری تغییر می‌کند.

کاربردهای سامانه مدنظر خلاصه شده است.

نتیجه‌گیری

مطابق بررسی‌های به‌عمل‌آمده ثابت شد، پخت رزین‌های اپوکسی با استفاده از سامانه‌های پخت دوگانه امکان‌پذیر است و می‌تواند مشکل عمر انباری، کنترل خواص به‌دست‌آمده پیش‌آغشته‌های اپوکسی را در مرحله حد واسط و نهایی نسبت به سامانه‌های پخت متداول، بسیار بهبود بخشد. با توجه به گستردگی عوامل و شرایط پخت رزین اپوکسی برای کاربردهایی مانند افزایش عمر انباری، بهبود و تعیین خواص، ابتدا باید خواص مدنظر رزین تعیین شود. سپس با توجه بدین مسئله، سامانه‌های پخت انتخاب شوند. بررسی انواع سامانه‌های پخت نشان داد، در صورتی که تنها افزایش عمر انباری مدنظر 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، استفاده از واکنش‌های کلیک با آغازگر نوری برای پخت مرحله اول و واکنش کلیک گرمایی برای پخت مرحله دوم می‌تواند اثر چشم‌گیری بر افزایش عمر انباری و کنترل هرچه بیشتر خواص پیش‌آغشته پس از هر مرحله از پخت داشته باشد.

مراجع

1. Bashford D., Basic Aspects of Joining Technology for Fibre Reinforced Plastics, In *Developments in Reinforced Plastics*, Pritchard G. (Ed.), Springer, Dordrecht, **5**, 205-232,1986.
2. Pouladvand A. and Mortezaei M., Tack Property of Prepregs: Effective Parameters, Methods of Measurement and Failure Mechanisms, *Polymerization (Persian)*, **9**, 39-49, 2019.
3. Mozaffari S.M. and Beheshty M.H., Thermally-Latent Curing Agents for Epoxy Resins: A Review, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **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, *Polymerization (Persian)*, **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., Areny A., Morancho J.M., Fernández-Francoc X., Serra À., and Ramis X., Preparation and Characterization of Dual-Curable Off-Stoichiometric Amine-Epoxy Thermosets with Latent Reactivity, *Polymer*, **146**, 42-52, 2018.
13. Ramis X., Fernández-Francoc X., Ferrando F., and Serra A., Click-Based Dual-Curing Thermosets and Their Applications, In *Thermosets*, Elsevier, Australia, 511-541, 2018.
14. Soleimani M. and Mortezaei M., One-Component Adhesives and Epoxy systems, *Polymerization (Persian)*, **6**, 52-63, 2016.
15. Su Y.C., Liao-Ping C., Kuo-Chung C., and Trong-Ming D., 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. 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, *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 Thiolene/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 Thiolene Epoxy Thermosets Featuring Temporally Controlled Curing Stages Via An UV/UV Dual Cure Process, *J. Polym. Sci. 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., Salla J.M., Morancho J.M., Fernández-Francosa X., García-Alvarez M., and Ramis X., Time-Temperature-Transformation (TTT) Diagram of Dual-Curable Epoxy Thermosets Obtained Via Two Sequential Epoxy-Amine Condensations, *Thermochim. Acta*, **678**, 178-305. 2019.