Research article

Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),
Vol. 36, No. 2, 133-149
June-July 2023
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2023.3322.2209

Preparation of a Latent Accelerator for Heat Curing of Epoxy Resin and Study of Its Effect on Mechanical Properties of Carbon Fiber-Epoxy Composites

Batol Vasheghani Farahani[1], Mohammad Hosain Beheshty[2*], Said Bazgir[1]

1. Science and Research Branch, Islamic Azad University, Postal Code 1477893855, Tehran, Iran
2. Department of Composite, Faculty of Polymer Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran

Received: 31 January 2023, accepted: 12 August 2023

ABSTRACT

Hypothesis: Some adducts were prepared from three kinds of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)-based epoxy resins, phthalic anhydride and an alkanol amine accelerator, as a latent accelerator for one-pot epoxy/dicy systems. These adducts come with two kinds of accelerators: DMP-30 A, which is lab-grade and Ax-10, which is industrial-grade, as well as DGEBA-based epoxy resins Epikote 828, Epiran 06 and ML 504. The adduct made of Epikote 828 and DMP-30 A was considered as a reference. It seems that it might be possible to prepare a new efficient latent accelerator with the change of epoxy resin and accelerator.
Methods: For this purpose, four different adducts with resins and accelerators and four different epoxy/dicy mixtures with four adduct types and AX-10 accelerator and one with no adduct as a reference were prepared. Measuring the melting point, viscosity build-up versus time, gelation time, non-isothermal differential scanning calorimetry (DSC) and glass transition temperature characterization and also lap shear, interlaminar shear strength, transverse tensile and scanning electron microscope (SEM) were used to study the latent properties of the prepared adducts in the epoxy/dicy system and find its effect on mechanical properties of the final composites and all were compared with references.
Findings: Melting point of all adducts is above room temperature, so they are solid at room temperature. The results show that the adducts containing the industrial accelerator in one-pot epoxy/dicy system has lower gel time at high temperature, higher viscosity changes at ambient temperature and pot life and has made no significant change in cure temperature. The mechanical properties of the composite made with an adduct consisting of ML 504 resin are accompanied by a decrease in the related values. In general, the adduct made with Epiran 06 or Epikote 828 resin and industrial accelerator is an efficient and new latent accelerator and is suitable for preparing one-pot epoxy/dicy systems.

Keywords:
adduct,
latent accelerator,
prepreg,
epoxy resin,
carbon fiber

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: m.beheshty@ippi.ac.ir

Please cite this article using:
Vasheghani Farahani B., Beheshty M.H., Bazgir S., Preparation of a Latent Accelerator for Heat Curing of Epoxy Resin and Study of Its Effect on Mechanical Properties of Carbon Fiber-Epoxy Composites, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **36**, 133-149, 2023.

مقاله پژوهشی

تهیه شتاب‌دهنده تأخیری برای پخت گرمایی رزین اپوکسی و بررسی اثر آن بر خواص مکانیکی کامپوزیت‌های اپوکسی-الیاف کربن

دسترس‌پذیر در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال سی و ششم، شماره ۲،
صفحه ۱۴۹-۱۳۳، ۱۴۰۲
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2023.3322.2209

بتول واشقانی فراهانی[1]، محمد حسین بهشتی[2*]، سعید بازگیر[1]

۱- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، کد پستی ۱۴۷۷۸۹۳۸۵۵
۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند پلیمرها، گروه کامپوزیت،
صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۴۰۱/۱۱/۱۱، پذیرش: ۱۴۰۲/۵/۲۱

چکیده

فرضیه: در این پژوهش، با سه نوع رزین اپوکسی بر پایه دی‌گلیسیدیل‌اتر بیس‌فنول A، فتالیک انیدرید و شتاب‌دهنده آلکانول آمین، چند محصول افزایشی به‌عنوان شتاب‌دهنده تأخیری پخت سامانه‌های تک‌جزئی اپوکسی-دایسی تهیه شد. این محصولات افزایشی با شتاب‌دهنده آزمایشگاهی و صنعتی و نیز با سه نوع رزین اپوکسی Epikote 828، Epiran 06 و ML 504 تهیه شدند. محصولات افزایشی تهیه‌شده با Epikote 828 و شتاب‌دهنده آزمایشگاهی قبلاً بررسی‌شده به‌عنوان مرجع درنظر گرفته شدند. به‌نظر می‌رسد، بتوان با شتاب‌دهنده صنعتی و تغییر نوع رزین اپوکسی، شتاب‌دهنده تأخیری جدید، کارآمد و در دسترسی تهیه کرد.

روش‌ها: چهار نوع محصول افزایشی مختلف با رزین و شتاب‌دهنده‌ها و چهار فرمول‌بندی مختلف اپوکسی-دایسی با چهار نوع محصول افزایشی و شتاب‌دهنده صنعتی Ax-10 و یک فرمول‌بندی بدون محصول افزایشی به‌عنوان مرجع، تهیه شدند. از اندازه‌گیری دمای ذوب، تغییران گران‌روی با زمان، زمان ژل‌شدن، گرماسنجی پویشی تفاضلی ناهم‌دما، دمای گذار شیشه‌ای و نیز استحکام برشی لبه‌ای، استحکام برشی بین‌لایه‌ای، کشش عرضی و میکروسکوپ الکترونی پویشی برای بررسی خواص تأخیری محصولات افزایشی تهیه شده در سامانه اپوکسی-دایسی و اثر آن بر خواص کامپوزیت‌های نهایی استفاده شد و همه موارد با نمونه مرجع مقایسه شدند.

یافته‌ها: دمای ذوب تمام محصولات افزایشی تهیه‌شده بیش از دمای محیط بود، بنابراین در دمای معمولی جامد بودند. نتایج آزمون‌ها نشان داد، محصول افزایشی دارای شتاب‌دهنده صنعتی در سامانه اپوکسی-دایسی، زمان ژل در دمای زیاد را کوتاه‌تر و تغییرات گران‌روی در دمای محیط و عمر کاربری را بیشتر می‌کند، اما دمای پخت را تغییر محسوسی نمی‌دهد. کامپوزیت ساخته‌شده با محصول افزایشی دارای رزین ML 504، خواص مکانیکی کمتری داشت. در مجموع، محصول افزایشی ساخته‌شده با رزین‌های Epiran 06 یا Epikote 828 به‌همراه شتاب‌دهنده صنعتی، شتاب‌دهنده تأخیری جدید و کارآمدی بوده و برای تهیه سامانه‌های تک‌جزئی اپوکسی-دایسی مناسب است.

واژه‌های کلیدی

محصول افزایشی،
شتاب‌دهنده تأخیری،
پیش‌آغشته،
رزین اپوکسی،
الیاف کربن

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
m.beheshty@ippi.ac.ir

مقدمه

رزین اپوکسی یکی از مهم‌ترین رزین‌های گرماسخت است که دارای تنوع ساختار، خصوصیات فرایندی و استحکام مکانیکی خوب، مقاومت شیمیایی عالی و به‌طور کلی کارایی زیاد است [۱]، بنابراین به‌عنوان پلیمر مهندسی در کامپوزیت‌ها، صنایع الکترونیکی، صنایع هوایی و پوشش‌های محافظ کاربرد گسترده‌ای دارد. یکی از کاربردهای مهم رزین اپوکسی در تهیه پیش‌آغشته‌ها و چسب‌های تک‌جزئی است [۴-۲].

یکی از عوامل مهم و مؤثر در خواص متنوع رزین‌های اپوکسی، گستردگی عوامل پخت آن‌هاست [۵]. یکی از عوامل پخت چندعاملی برای پخت گرمایی اپوکسی‌های مصرفی در پوشش‌های پودری یا پیش‌آغشته‌ها، دی‌سیان‌دی‌آمید یا دایسی (Dicy) بوده که عامل پخت گرمایی نهان یا تأخیری و اما با دمای پخت زیاد است. بنابراین، اغلب به‌همراه شتاب‌دهنده‌ای از نوع آمین نوع سوم مشتقات فنولی، مشتقات اوره یا ایمیدازول‌ها برای کاهش دما و زمان پخت استفاده می‌شود. اما، این شتاب‌دهنده‌ها عمر انبارداری (shelf life) را نیز در دمای محیط کاهش می‌دهند. بنابراین پژوهشگران سعی کرده‌اند، این مشکل را با عامل‌های پخت یا شتاب‌دهنده‌هایی مانند آمین نوع سوم مسدودشده با نوولاک اصلاح‌شده، یون‌های فلزی یا ترکیبات هم‌آرا (کوئوردیناسیونی) برطرف کنند [۶]. اما، تهیه شتاب‌دهنده مؤثر که بتواند تمام نیازهای سامانه تک‌جزئی را برآورده سازد و روی خواص محصول نهایی اثر منفی نگذارد، همچنان موضوع مطالعه در این عرصه است.

در سامانه‌های تک‌جزئی نیز داشتن عمر کاربری (pot life) زیاد در دمای محیط بسیار مهم است و در عین حال لازم است، به‌لحاظ اقتصادی سرعت واکنش در دمای زیاد، بیشتر باشد. بنابراین از شتاب‌دهنده‌های تأخیری استفاده می‌شود. این شتاب‌دهنده‌ها ترکیباتی هستند با پیوندهای هیدروژنی برگشت‌پذیر (گسستنی در دمای زیاد)، یا پیوندهای اشتراکی (کووالانسی) ناپایدار دمایی، یا ترکیبات کپسول‌دارشده با پوشش محافظ [۷،۸] یا کمپلکس‌های فلزی ایمیدازول [۱۰-۹] که در دمای محیط فعال نیستند، اما در دماهای زیاد با سازوکارهای متفاوت فعال می‌شوند و دما و زمان پخت سامانه اپوکسی را کاهش می‌دهند.

Lin و همکاران [۱۱] دو شتاب‌دهنده تأخیری با انواع مختلف نمک‌های آنیوم با نام بنزیل-S و بنزیل-P سنتز کردند. آن‌ها عملکرد این دو شتاب‌دهنده و رفتار پخت دو گروه اصلی رزین‌های اپوکسی یعنی فنالیک‌های حلقوی و دی‌گلیسیدل اترها و هیبریدهای پخت‌شده با این کاتالیزگرها را بررسی کردند. این شتاب‌دهنده‌ها پخت سریع در دمای نسبتاً زیاد را برآورده می‌کند که یکی از الزامات کاتالیزگر خوب است. از ویژگی‌های این شتاب‌دهنده‌ها آسانی تهیه و استفاده است و به‌دلیل جذب رطوبت کم، حل‌پذیری زیاد در رزین اپوکسی و نیز عمر کاربری طولانی دارند.

Smith و همکاران [۱۲] ترکیب فسفونیم نوع چهارم (quaternary) به‌عنوان شتاب‌دهنده تأخیری را برای افزایش سرعت پخت در سامانه‌های اپوکسی، با عامل پخت انیدریدی تهیه کردند که برای دستیابی به حد خواص نهایی به پخت در دمای زیاد و پس‌پخت در دمای بیش از ۱۵۰°C نیاز دارند. آن‌ها نشان دادند، نمک‌های فسفونیم نوع چهارم به‌عنوان شتاب‌دهنده تأخیری کاتیونی کارا برای اپوکسی-انیدرید و شروع‌کننده واکنش پلیمرشدن عمل می‌کنند.

عامل پخت تأخیری از نوع میکروکپسول برای رزین اپوکسی نیز از موضوع‌های در حال پژوهش بسیاری دانشمندان این عرصه بوده است. در این روش عامل پخت را که به‌راحتی در دمای معمولی با اپوکسی وارد واکنش می‌شود، با ترکیب واکنش‌ناپذیر در دمای معمولی می‌پوشانند و کپسول‌دار می‌کنند که روشی به‌صرفه و اقتصادی در تهیه عامل‌های پخت تأخیری است. Xing و همکاران [۱۳] در پژوهشی ایمیدازول را که آمین نوع سوم و یکی از متداول‌ترین عامل‌های پخت برای رزین اپوکسی بوده و شروع‌کننده هوموپلیمرشدن ترکیبات اپوکسی است، به‌صورت میکروکپسول با پوسته پلی‌اتر ایمید تهیه کردند. آن‌ها نشان دادند، میکروکپسول تهیه‌شده زمان نگه‌داری را بهبود و عمر کاربری را تا ۱۰۰ روز افزایش می‌دهد، اما خواص مکانیکی محصول نهایی به‌دلیل وجود پوسته میکروکپسول کاهش می‌یابد.

Xu و همکاران [۱۴] در مطالعه‌ای، ایمیدازول را با استفاده از دی‌فنوکسی کلروفسفین اکسید اصلاح کرده و دو عامل پخت تأخیری از مشتقات ایمیدازول با نام‌های دی‌فنیل-1H-ایمیدازول-۱-ایل‌فسفونات (DPIPP) و ۱-(دی‌فنیل‌فسفینل)-1H-ایمیدازول‌اکسید (DPPIO) دارای گروه‌های فسفر و مقاوم به شعله را برای رزین اپوکسی سنتز کردند که در دمای معمولی به‌همراه رزین غیرفعال است و با افزایش دما تا ۱۵۰°C، عامل پخت فعال شده و واکنش پخت کامل می‌شود و خواص فیزیکی محصول نهایی را افزایش می‌دهد.

Liu و همکاران [۱۵] اثر ساختار مولکولی انواع N-آریل-N',N'-دی‌آلکیل اوره ساخته‌شده از آمین‌ها و ایزوسیانات‌ها، را بر شتاب‌دهندگی سامانه پخت اپوکسی با دی‌سیان‌دی‌آمید بررسی کردند و نشان دادند، آمین‌های نوع دوم حاصل از N-آریل-N',N'-دی‌آلکیل اوره نقش مهمی در شتاب‌دهندگی واکنش پخت بین اپوکسی و دایسی دارند. Liu و همکاران [۱۶] اثر مسدودکنندگی یون مس را

بر کربونیل‌دی‌ایمیدازول (CDI) و اثر این کمپلکس را بر پایداری سامانه اپوکسی–دایسی بررسی کردند. نتایج نشان داد، کمپلکس‌های مس برای سامانه اپوکسی–دایسی در دمای زیاد، شتاب‌دهنده بهتری از CDI است و در دمای معمولی پایداری و ماندگاری بهتری نسبت به CDI دارد و نیز کمپلکس نیترات و برمید مس از فنورون (fenuron)، N،N-دی‌متیل-N-فنیل اوره بهتر بوده که شتاب‌دهنده متداول صنایع است.

حسابی و همکاران [۱۷] نوعی محصول افزایشی بر پایه آلکانول آمین–فنول به‌عنوان شتاب‌دهنده در سامانه پخت اپوکسی–دایسی را با Epikote 828، دایسی، ۲–دی‌متیل‌آمینواتانول (A1)، (دی‌متیل‌آمینومتیل) فنول (A2)، ۶،۴،۲–تریس(دی‌متیل‌آمینومتیل) فنول (A3) و فتالیک انیدرید تهیه کردند. هر چند فرمول‌بندی دارای هر سه نمونه محصول افزایشی، ماندگاری خوبی تا ۱۲۵ روز در دمای معمولی نشان داد، اما براساس نمودارهای DSC، شتاب‌دهنده تهیه‌شده با A3 اثر کاهنده بیشتری روی پارامترهای سینتیک پخت مانند بیشینه دمای پخت و دمای شروع واکنش شبکه‌ای‌شدن دارد. در ادامه این پژوهش، نیازی و همکاران [۱۸] مقدار بهینه محصول افزایشی بر پایه آلکانول آمین DMP-30 تهیه‌شده توسط حسابی و همکاران را در فرمول‌بندی اپوکسی دایسی بر اساس آزمون‌های گران‌روی، زمان ژل‌شدن و DSC به‌دست آوردند. با بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی محصول نهایی، مقدار ۵ phr به‌عنوان مقدار بهینه محصول افزایشی برای آمیزه اپوکسی–دایسی تعیین شد.

در ادامه کارهای گذشته [۱۷] و سایر پژوهش‌های انجام‌شده [۲۱–۱۸]، در مقاله حاضر، با استفاده از سه رزین اپوکسی بر پایه دی‌گلیسیدیل اتر بیس‌فنول A، فتالیک انیدرید و دو شتاب‌دهنده آلکانول آمینی DMP-30، چند محصول افزایشی به‌عنوان شتاب‌دهنده تأخیری پخت سامانه‌های تک‌جزئی اپوکسی–دایسی تهیه شد. این محصولات افزایشی با دو شتاب‌دهنده DMP-30 آزمایشگاهی و صنعتی و نیز با سه نوع رزین اپوکسی براساس پژوهش‌های پیشین [۱۷] تهیه شدند. شتاب‌دهنده صنعتی با توجه به آسانی دسترسی و کاربرد زیاد در صنعت و رزین‌های متنوع اپوکسی با هدف دستیابی به شتاب‌دهنده تأخیری کارآمد جدید و در دسترس، انتخاب و ارزیابی شد.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از رزین اپوکسی بر پایه دی‌گلیسیدل اتر بیس‌فنول A با نام تجاری Epikote 828 ساخت شرکت Momentive آمریکا در تهیه فرمول‌بندی‌ها استفاده شد. برای پخت رزین اپوکسی از عامل پخت تأخیری دی‌سیان‌دی‌آمید یا دایسی ساخت شرکت Alz Chem (آلمان) با نام تجاری Dyhard®100S استفاده شد. برای تهیه محصول افزایشی از شتاب‌دهنده‌های ۶،۴،۲–تریس(دی‌متیل‌آمینومتیل) فنول (DMP30) نوع صنعتی با نام تجاری AX-10 از شرکت مواد مهندسی مکرر و نوع آزمایشگاهی از شرکت Aldrich آمریکا استفاده شد که در ادامه به‌ترتیب با اختصار M و A نامیده می‌شوند. برای تهیه محصولات افزایشی از رزین‌های Epikote 828، Epiran 06 پتروشیمی خوزستان و ML 504 شرکت مواد مهندسی مکرر و فتالیک انیدرید شرکت Aldrich استفاده شد. ساختار شیمیایی و مشخصات مواد استفاده‌شده و هدف به‌کارگیری هر یک از آن‌ها در جدول ۱ آمده است.

روش‌ها

تهیه محصولات افزایشی

مطابق روش پژوهش پیشین [۱۸] رزین اپوکسی مدنظر با فتالیک انیدرید (الک‌شده با مش ۸۰ µm) خوب مخلوط شده، سپس ترکیب آمین به آن اضافه شد. پس از ۲ h که در دمای محیط ژل شد، به‌مدت ۲ h در دمای ۱۲۰°C گرما داده شد. پس از سردشدن محصول افزایشی، آن را در هاون کوبیده و از الک ۸۰ میکرون عبور داده شد تا پودری زردرنگ با اندازه ذرات کمتر از ۸۰ µm حاصل شود. نسبت ترکیبات بر اساس جدول ۲ و وزن هم‌ارز هیدروژن فعال آمین و فتالیک انیدرید به وزن هم‌ارز گروه اپوکسی رزین محاسبه شد. با سه رزین و دو شتاب‌دهنده، چهار محصول افزایشی مختلف تهیه شد.

تهیه فرمول‌بندی دارای شتاب‌دهنده

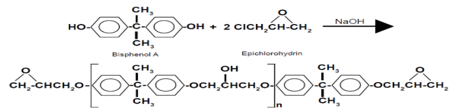
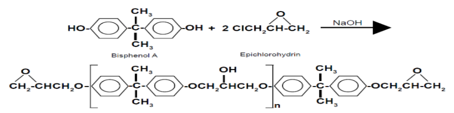
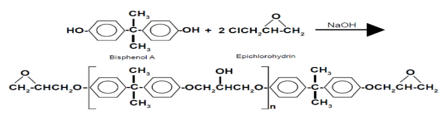
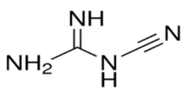
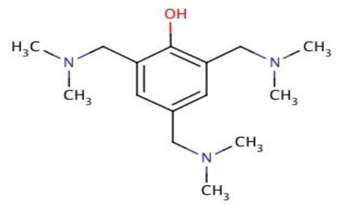
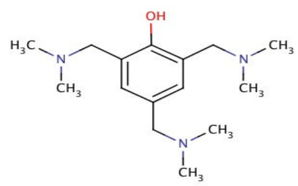
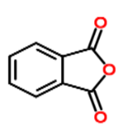
فرمول‌بندی اپوکسی خالص شامل رزین اپوکسی و ۷ phr دایسی به‌مدت ۱ h با همزن مکانیکی با سرعت ۲۰۰۰ rpm در دمای محیط مخلوط شد و سپس مقدار ۰/۶ phr از DMP-30 به آن اضافه شد.

تهیه فرمول‌بندی‌های دارای محصول افزایشی

فرمول‌بندی اپوکسی شامل رزین Epikote 828 و ۷ phr دایسی به‌عنوان عامل پخت به‌مدت ۱ h با همزن مکانیکی با سرعت ۲۰۰۰ rpm در دمای محیط مخلوط شد. سپس، محصول افزایشی مدنظر به‌مقدار ۵ phr به مخلوط اضافه شده و با سرعت ۱۰۰۰ rpm به‌مدت ۳۰ min در دمای ۸۰°C به‌خوبی مخلوط شد. جدول ۳ غلظت دو فرمول‌بندی تهیه‌شده با دونوع شتاب‌دهنده و چهار فرمول‌بندی تهیه‌شده با محصول افزایشی را نشان می‌دهد.

جدول ۱- ساختار شیمیایی و مشخصات مواد استفاده‌شده در این پژوهش.

Table 1. Chemical structure and characteristics of materials used in this work.

Material	Chemical structure	Supplier	Characteristics*	Role
Epoxy resin Epikote 828 (DGEBA)		Momentiv Co.	EMM: 184-190 g/eq	Matrix and adduct preparation
Epoxy resin ML 504 (DGEBA)		Mokarrar Co.	EMM: 232g/eq	Adduct preparation
Epoxy resin Epiran 06 (DGEBA)		Khuzestan Petrochemical Co.	EMM: 185-196 g/eq	Adduct preparation
Dicyandiamide (Dicy)		Alz Chem	MP: 209-212ºC Particle size: 10 µm	Latent accelerator and matrix
2,4,6-Tris (dimethylaminomethyl) phenol (DMP-30-A)		Sigma-Aldrich	MW: 265.4 Liquid BP: 130-135ºC	Accelerator and adduct preparation
2,4,6-Tris (dimethylaminomethyl) phenol (DMP-30-M) AX-10		Mokarrar Co.	MW: 265.4 Liquid BP: 130-135ºC	Accelerator and adduct preparation
Phthalic anhydride		Sigma-Aldrich	MW:148.12 Solid MP: 128-134°C	Adduct preparation

* EMM, Epoxy molar mass; MP, Melting point; MW, Molar weight; BP, Boiling point.

تولید پیش‌آغشته

برای تولید پیش‌آغشته یک لایه از پارچه الیاف کربن تک‌جهتی با ابعاد مدنظر برش داده و وزن شد. فرمول‌بندی رزینی به‌مقدار لازم روی آن به‌طور یکنواخت اعمال شد و الیاف کاملاً با آن‌ها آغشته شدند. سپس، بین دولایه از پلاستیک پلی‌اتیلن قرارگرفت و تعداد لازم از این پیش‌آغشته‌ها تهیه شد.

تهیه کامپوزیت

برای تهیه کامپوزیت به‌منظور انجام آزمون‌های مکانیکی، هشت‌لایه از پیش‌آغشته کربن-اپوکسی تهیه‌شده با روش دستی روی هم قرارگرفت و لایه‌گذاری شد. سپس، ۲ h تحت پرس گرم ۱۵ تن در دمای ۱۳۰°C و فشار ۵۰ bar و ۱ h پس‌پخت در دمای ۱۵۰°C قرار گرفت. زمان پخت فرمول‌بندی‌ها بر اساس پژوهش‌های پیشین بود که در آزمون گرماسنجی در دمای ۱۳۰°C تعیین شده بود [۲۱].

دستگاه‌ها

برای بررسی ساختار شیمیایی دو شتاب‌دهنده DMP-30 صنعتی و آزمایشگاهی از طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) استفاده شد.

بدین منظور، مقداری از نمونه مدنظر روی قرص ساخته‌شده از پتاسیم برمید (KBr) خشک کشیده شد و سپس با دستگاه Bruker-IFS-48 ساخت شرکت Ettlingen آلمان در بازه عدد موجی cm^{-1} ۵۰۰۰–۴۰۰ بررسی شد.

گران‌روی فرمول‌بندی‌ها با گران‌روی‌سنج چرخشی Brookfield مدل RVDV-11+pro براساس استاندارد ASTM D2196 تعیین شد. حدود ۳ mL از فرمول‌بندی مدنظر درون محفظه دستگاه ریخته شد و هنگامی که دمای محفظه با استفاده از حمام چرخشی (circulation) SB15 FA90 ساخت ایتالیا متصل به گران‌روی‌سنج به دمای ۴۰°C رسید، گران‌روی نمونه اندازه‌گیری شد.

برای اندازه‌گیری دمای ذوب محصولات افزایشی از دستگاه Buchi مدل B-545 استفاده شد. بدین صورت که مقداری از پودر محصول افزایشی به‌حالت فشرده در انتهای لوله مویین در دستگاه قرار داده شد و گرمادهی از دمای محیط با سرعت ۱۰°C/min آغاز شد. زمانی که اولین قطره‌های پایدار مایع پدیدار شد، دمای ذوب از روی صفحه نمایشگر خوانده شد.

زمان ژل‌شدن فرمول‌بندی‌ها در دماهای ۱۱۰، ۱۲۰ و ۱۳۰°C تعیین شد. بدین منظور، حدود ۱ g از فرمول‌بندی درون حفره‌ای قرار داده شد که با حمام چرخشی به دمای مدنظر رسانده شده بود و بلافاصله با زمان‌سنج ثبت زمان شروع شد. سپس، به‌کمک سوزن ژل‌شدن فرمول‌بندی بررسی شد تا وقتی ژل‌شدن فرمول‌بندی اتفاق افتاد و زمان ژل ثبت شود.

آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی روش مؤثری در ارزیابی خواص کمی و کیفی رزین گرماسخت است. این آزمایش با گرماسنج پویشی تفاضلی مدل DSC 200 F3 ساخت شرکت Netzsch آلمان، تحت

جدول ۲- کدگذاری و فرمول‌بندی محصولات افزایشی بر اساس نسبت هم‌ارز.

Table 2. Coding and formulations of adducts according to the equivalent ratio.

Material	Adduct-Accelerator-Resin ($E_H/E_{epoxide}$)*			
	AD-A-EPK	AD-M-EPK	AD-M-EP	AD-M-ML
Phthalic anhydride	1.5	1.5	1.5	1.5
DMP-30-A	1	-	-	-
DMP-30-M	-	1	1	0.5
Epikote 828	1	1	-	-
Epiran 06	-	-	1	-
ML 504	-	-	-	1

*The ratio of the equivalent weight of active hydrogen to the equivalent weight of epoxy.

گاز نیتروژن با سرعت ۵۰ mL/min و سرعت گرمادهی ۱۰°C/min از دمای محیط تا دمای ۳۰۰°C روی فرمول‌بندی مختلف انجام شد تا رفتار پخت آن‌ها تعیین شود. سپس، نمونه تا دمای محیط سرد و سپس با همین سرعت گرمادهی تا دمای ۲۰۰°C دوباره گرما داده شد تا دمای گذار شیشه‌ای آن‌ها تعیین شود.

آزمون استحکام برشی لبه‌ای (LLS) پیش‌آغشته‌ها، بر اساس استاندارد ASTM D 1002 انجام شد. لایه‌ای از پیش‌آغشته مدنظر با ابعاد حدود ۱۷×۲۵ mm^2 روی لبه‌های ورق آلومینیم آماده‌سازی شده، به‌گونه‌ای قرار داده شد که طول هم‌پوشانی ۱۳ mm شود. سپس، زیر پرس گرم ۱۵ تن در دمای ۱۳۰°C و فشار ۵۰ bar به‌مدت ۲ h و

جدول ۳- فرمول‌بندی‌های استفاده‌شده در بررسی اثر نوع محصولات افزایشی و شتاب‌دهنده‌ها.

Table 3. Formulations used in this work to investigate the effect of type of adducts and accelerators.

Material	Formulation code					
	DMP-A	DMP-M	ADD-A-EPK	ADD-M-EPK	ADD-M-EP	ADD-M-ML
Epoxy resin (phr)	100	100	100	100	100	100
Dicy (phr)	7	7	7	7	7	7
DMP-30-A (phr)	0.6	-	-	-	-	-
DMP-30-M (phr)	-	0.6	-	-	-	-
AD-A-EPK (phr)	-	-	5	-	-	-
AD-M-EPK (phr)	-	-	-	5	-	-
AD-M-EP (phr)	-	-	-	-	5	-
AD-M-ML (phr)	-	-	-	-	-	5

پس‌پخت در دمای ۱۵۰°C به‌مدت ۱ h قرار گرفت. این آزمون با دستگاه کشش مدل STM-150 ساخت شرکت ایرانی ستتام انجام شد. از هر فرمول‌بندی حداقل سه نمونه در آزمون قرار گرفت.

به‌منظور تعیین استحکام برشی بین‌لایه‌ای (ILSS) کامپوزیت‌ها، نمونه‌هایی از کامپوزیت‌ها مطابق با استاندارد ASTM D2344 برش داده شدند و با سمباده ۱۲۰۰ آماده‌سازی شدند. این آزمون با دستگاه UTM در حالت خمش سه‌نقطه‌ای تیر کوتاه و با تعداد حداقل سه نمونه انجام شد. به‌منظور ارزیابی خواص کششی کامپوزیت‌ها در جهت عرضی الیاف، نمونه‌هایی مطابق با استاندارد ASTM D3039 از ورق کامپوزیت بریده، آزمون به‌کمک دستگاه کشش با سرعت ۲ mm/min انجام شد. مدول کششی و استحکام کششی به‌صورت میانگین حداقل سه نمونه گزارش شد. شکل‌شناسی، ارزیابی چسبندگی فرمول‌بندی به الیاف و نحوه شکست و سطح مقطع شکست نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی پویشی Tescan Vegas-II بررسی شد.

نتایج و بحث

بررسی مواد اولیه

طیف‌سنجی FTIR

یکی از اهداف این پژوهش استفاده و جایگزینی شتاب‌دهنده صنعتی DMP-30 یا همان AX-10 مصرفی در صنعت ایران، به‌جای نوع آزمایشگاهی آن (Aldrich) بود که در مقالات پیشین در ساخت محصول افزایشی استفاده شد. بنابراین، از طیف‌سنجی FTIR برای مقایسه دو شتاب‌دهنده استفاده شد. این روش با تفکیک گروه‌های عاملی موجـود در نمونـه، وجود آن‌ها را در ساختار شتاب‌دهنده تأیید می‌کند. با توجه به ساختار شیمیایی DMP-30، این ماده دارای گروه‌های عاملی هیدروکسیل (OH) و آمین نوع سوم است. نتایج این آزمون در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، پیک پهن و شاخص در ناحیه $۳۴۰۰\ cm^{-1}$ به نمونه DMP-30-M مربوط است که در نمونه DMP-30-A نیز ظاهر شده اما با شدت خیلی کمتر و ضعیف‌تر که این پیک به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل (OH) مربوط است. شدت و پهن‌بودن آن به پیوندهای هیدروژنی تشکیل‌شده بین گروه‌های هیدروکسیل درون‌مولکولی نسبت داده می‌شود [۱۷]. اختلافی نیز در ناحیه $۱۰۰۰\ cm^{-1}$ تا $۱۱۰۰\ cm^{-1}$ دیده می‌شود، به‌صورت جابه‌جایی پیک $۱۱۰۰\ cm^{-1}$ مربوط به DMP-30-A به $۱۰۶۰\ cm^{-1}$ در DMP-30-M که می‌تواند نشانه وجود ناخالصی‌ها در این ماده صنعتی باشد.

جدول ۴- کدگذاری کامپوزیت‌های استفاده‌شده در این پژوهش.

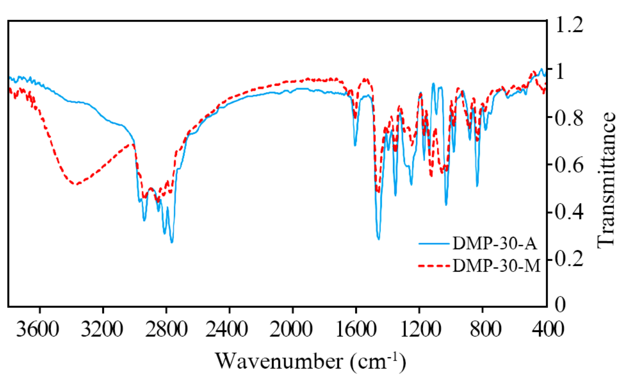
Table 4. Codes used in this work for composites

Code	Composite
C-DMP-M	Composite containing DMP-30-M
C-ADD–A-EPK	Composite containing ADD–A-EPK
C-ADD–M-EPK	Composite containing ADD–M-EPK
C-ADD–M-EP	Composite containing ADD–M-EP
C-ADD–M-ML	Composite containing ADD–M-ML

به‌نظر می‌رسد، این موضوع منشأ تفاوت‌های فیزیکی و شیمیایی فرمول‌بندی‌ها و محصولات افزایشی حاصل باشد، اما به‌لحاظ گروه‌های عاملی یکسان هستند.

عمر کاربری یا زمان نگه‌داری در دمای محیط

زمان نگه‌داری در دمای محیط با اندازه‌گیری تغییرات گران‌روی فرمول‌بندی با زمان بررسی شد. هر چقدر مقدار افزایش گران‌روی با گذشت زمان کمتر باشد، زمان نگه‌داری فرمول‌بندی در دمای محیط طولانی‌تر بوده و اثر تأخیری شتاب‌دهنده آن بیشتر است. معمولاً زمانی که گران‌روی به دو یا سه برابر مقدار اولیه برسد، آن زمان را عمر کاربری می‌نامند [۲۲]. بنابراین نمودارهای گران‌روی در این پژوهش به‌صورت بهنجارشده (نرمال‌شده) یعنی نسبت گران‌روی در هر زمان به گران‌روی اولیه رسم شده است و عمر کاربری فرمول‌بندی، زمان دو برابرشدن گران‌روی اولیه آن، درنظر گرفته شده است. شکل ۲ گران‌روی بهنجارشده فرمول‌بندی‌های دارای دو نوع شتاب‌دهنده را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقدار



شکل ۱- طیف‌های FTIR دو شتاب‌دهنده DMP-30-A و DMP-30-M.

Fig. 1. FTIR spectra of two accelerators of DMP-30-A and DMP-30-M.

افزایش گران‌روی فرمول‌بندی DMP-A بسیار بیشتر از DMP-M و عمر کاربری آن نصف (حدود ۳۰ h) است. این موضوع حاکی از فعالیت بیشتر شتاب‌دهنده آزمایشگاهی نسبت به نوع صنعتی است.

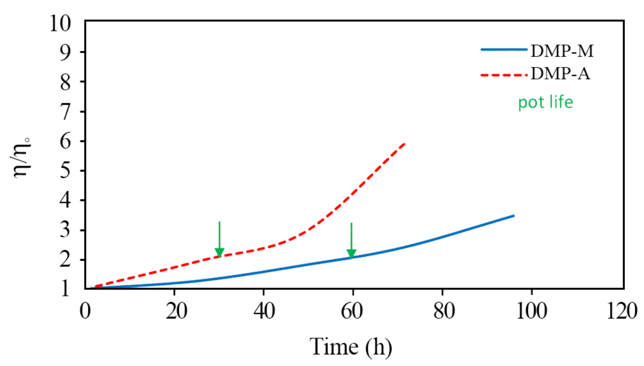
زمان ژل‌شدن

یکی از مهم‌ترین آزمون‌ها برای انتخاب و ارزیابی عامل‌پخت و شتاب‌دهنده متناسب با فرایند شکل‌دهی کامپوزیت‌ها و تهیه پیش‌آغشته‌ها، آزمون زمان ژل‌شدن است. نتایج این آزمون در سه دمای مختلف برای مقایسه عملکرد دو شتاب‌دهنده در جدول ۵ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، زمان ژل‌شدن فرمول‌بندی دارای شتاب‌دهنده صنعتی بیشتر از فرمول‌بندی دارای شتاب‌دهنده آزمایشگاهی بوده و این تأییدی بر نتایج آزمون‌های قبلی مبنی بر فعال‌تربودن شتاب‌دهنده آزمایشگاهی است. اما، این تفاوت زمانی کمتر از ۲ min در هر دماست. بنابراین، زمان پخت با شتاب‌دهنده صنعتی کوتاه و مناسب است. در ادامه، اثرهای این دو شتاب‌دهنده در ترکیب محصول افزایشی تأخیری بررسی می‌شود.

بررسی محصول افزایشی

دمای ذوب

دمای ذوب یکی از خواص مهم محصول افزایشی گرمانرم است و باید حداقل بیشتر از دمای محیط باشد تا محصول شکل جامد خود را حفظ کند. در غیر این صورت به‌حالت مایع زودتر در سامانه تک‌جزئی وارد واکنش می‌شود و عمر کاربری را کاهش می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، نمونه AD-A-EPK با دمای ذوب بیش از ۷۱°C حالت جامد داشته و قابلیت پودرشدن در دمای محیط را دارد.



شکل ۲- گران‌روی نسبی برحسب زمان فرمول‌بندی‌های اپوکسی با دو نوع شتاب‌دهنده (DMP-30) در دمای ۴۰°C.

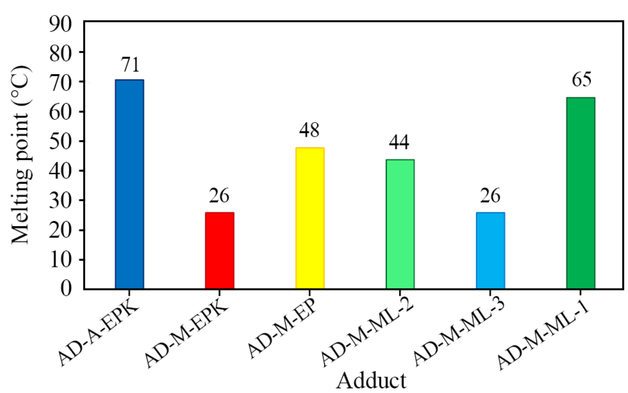
Fig. 2. Relative viscosity versus time of epoxy formulations with two types of acceleator (DMP-30) at 40ºC.

جدول ۵- اثر دو شتاب‌دهنده بر زمان ژل‌شدن رزین اپوکسی (برحسب دقیقه) در دماهای ۱۱۰، ۱۲۰، ۱۳۰°C.

Table 5. Effect of two accelerators on the gel time of epoxy resin (in minutes) at 110, 120 and 130ºC.

Accelerator	Temperature (ºC)		
	110	120	130
DMP-30-A	15.3	7.9	4.0
DMP-30-M	16.7	9.9	5.5

اما، نمونه AD-M-EPK که در آن از شتاب‌دهنده صنعتی استفاده شده است، با دمای ذوب ۲۶°C در دمای محیط ذوب می‌شود. دمای ذوب سایر محصولات افزایشی بیش از دمای محیط است. به‌نظر می‌رسد، با وجود گروه هیدروکسیل موجود در شتاب‌دهنده صنعتی، پیوند هیدروژنی درون‌مولکولی ایجاد شده است و نیز محصول به جذب رطوبت محیط تمایل دارد که این دو عامل به ایجاد حالت چسبناک و کشسان در این محصول افزایشی در طول زمان منجر می‌شود. بنابراین، در دمای معمولی به‌مدت طولانی دوام ندارند و به ناچار باید در یخچال نگه‌داری شوند. اما، محصول افزایشی AD-M-ML که با تغییر نسبت وزن هم‌ارز هیدروژن فعال آمین به وزن هم‌ارز گروه اپوکسی رزین بر اساس جدول ۲، امکان پودرشدن را در محیط پیدا کرد، دمای ذوب بیشتر حدود ۶۵°C نشان داد. بنابراین در ادامه پژوهش، از این فرمول‌بندی استفاده شد. دمای ذوب محصول افزایشی AD-M-ML نزدیک به AD-A-EPK بود و دمای ذوب تمام محصولات افزایشی بیش از دمای محیط بود، اما هیچ یک در دمای معمولی به‌مدت طولانی دوام نداشتند.



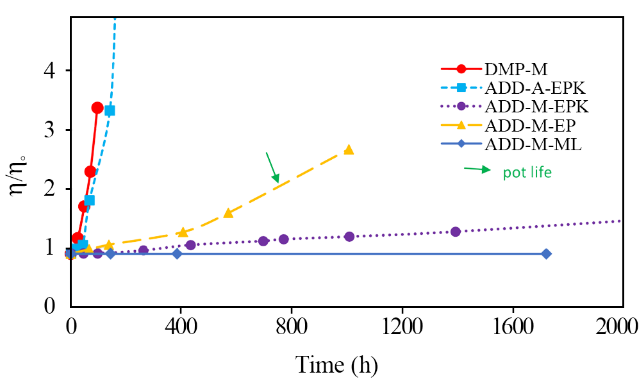
شکل ۳- دمای ذوب محصولات افزایشی تهیه‌شده با سرعت گرمادهی ۱۰°C/min.

Fig. 3. Melting points of prepared adducts at heating rate 10ºC/min.

بررسی تغییرات گران‌روی با زمان و عمر کاربری

نتایج آزمون تغییرات گران‌روی در دمای محیط، بهنجارشده برحسب زمان فرمول‌بندی‌های دارای محصولات افزایشی تهیه‌شده و فرمول‌بندی دارای شتاب‌دهنده صنعتی DMP-M در شکل ۴ آمده است. اندازه‌گیری گران‌روی بلافاصله پس از اختلاط فرمول‌بندی‌ها آغاز شده است و نگه‌داری نمونه‌ها در دمای معمولی بود [۲۱]. اما، اندازه‌گیری گران‌روی حسب تجربه‌های پیشین [۱۷،۱۸] در دمای ۴۰°C انجام شد. برای سامانه تأخیری، مقدار افزایش گران‌روی با زمان در دمای محیط اهمیت زیادی دارد و هر چقدر مقدار افزایش گران‌روی با زمان کمتر باشد، مطلوب‌تر است. نتایج نشان می‌دهد، کمترین تغییرات گران‌روی مربوط به فرمول‌بندی‌های دارای محصول افزایشی دارای شتاب‌دهنده صنعتی است. تغییرات زیاد گران‌روی فرمول‌بندی ADD-A-EPK، معادل فرمول‌بندی DMP-M بود که ناشی از شتاب‌دهنده فعال‌تر آن است.

نتایج عمر کاربری فرمول‌بندی‌ها نیز در شکل ۵ آمده که تأییدی بر همین موضوع است. سامانه‌های تأخیری با قابلیت آزادکردن آمین عمر کاربری سامانه را افزایش می‌دهند [۲۳] بدین دلیل که آمین به‌صورت ترکیب در محصول افزایشی جامد با پیوند هیدروژنی در دمای محیط فعال نیست و با افزایش دما ذوب شده، پیوندها شکسته شده و آمین آزاد می‌شود و می‌تواند وارد واکنش شود. بیشترین عمر کاربری به فرمول‌بندی ADD-M-ML مربوط است که تا حداقل پنج ماه تغییر محسوسی نداشت که این ویژگی یکی از الزام‌های شتاب‌دهنده تأخیری مناسب است، اما شرط کافی نیست و باید زمان ژل‌شدن در دمای زیاد و بیشینه دمای پخت و حفظ خواص مکانیکی نیز بررسی شود.

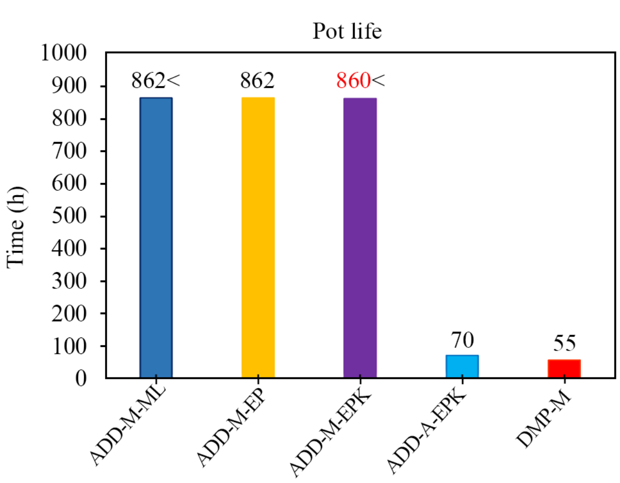


شکل ۴- گران‌روی نسبی برحسب زمان فرمول‌بندی‌های مختلف اپوکسی در دمای ۴۰°C.

Fig. 4. Relative viscosity versus time of different epoxy formulations at 40ºC.

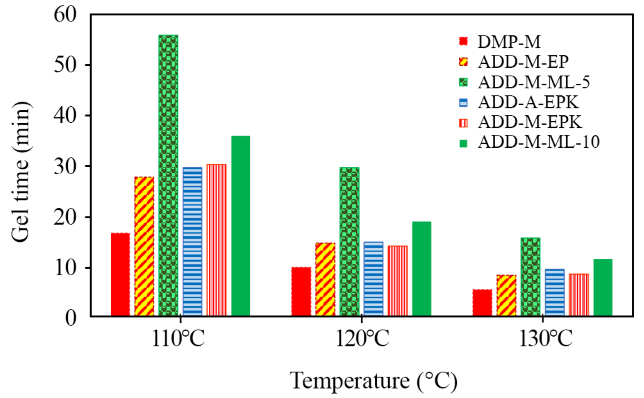
زمان ژل‌شدن

اندازه‌گیری زمان ژل‌شدن یک فرمول‌بندی موضوعی حائز اهمیت از نظر فرایندی است. زمانی که فرمول‌بندی به نقطه ژل‌شدن برسد، فرایندپذیری آن سخت‌تر شده و آمیزه دوباره غیرقابل استفاده می‌شود. زمان ژل‌شدن تابع نوع و مقدار شتاب‌دهنده و معیار مطلوبی از فعالیت آن است [۲۱]. در این پژوهش، اثربخشی محصولات افزایشی بر زمان ژل‌شدن فرمول‌بندی‌ها در سه دمای ۱۱۰، ۱۲۰ و ۱۳۰°C با سه مرتبه تکرار بررسی شد. میانگین نتایج در شکل ۶ گزارش شده است. از آنجا که انحراف معیار کم بود (۰/۱ min)، در شکل قابل مشاهده نیست. زمان ژل‌شدن فرمول‌بندی دارای شتاب‌دهنده DMP-30-M در دماهای زیاد بسیار کوتاه‌تر از فرمول‌بندی‌های دارای محصول افزایشی است و این یعنی اثر تأخیری محصول افزایشی نسبت به شتاب‌دهنده حتی در دمای زیاد نیز محسوس است. پیش‌تر گفته شد، شتاب‌دهنده تأخیری مناسب، زمان ژل را در دمای زیاد کوتاه می‌کند. هر چقدر دما افزایش یافته زمان ژل کم شده است. با افزایش ۱۰°C دما، زمان ژل تا ٪۵۰ کاهش یافته است که دلیل آن ذوب‌شدن بیشتر محصول افزایشی جامد و بنابراین فعال‌ترشدن آن و شرکت در واکنش پخت است. اما در هر دما، بین فرمول‌بندی‌های دارای مقدار محصول افزایشی یکسان (۵ phr) طولانی‌ترین زمان ژل مربوط به ADD-M-ML است و بقیه سامانه‌ها تقریباً زمان ژل یکسانی با نمونه ADD-A-EPK دارند. چون در تهیه محصول افزایشی ML، نسبت آمین به اپوکسی نصف سایر محصولات افزایشی درنظر گرفته شد، می‌توان ادعا کرد، مقدار آمین شرکت‌کننده در واکنش پخت در دماهای زیاد کمتر از سایر محصولات است. بنابراین، در شرایط یکسان مقدار اتصال‌های عرضی کمتری ایجاد می‌شود. با این فرض،



شکل ۵- عمر کاربری فرمول‌بندی‌های مختلف اپوکسی.

Fig. 5. Pot life of different epoxy formulations.



شکل ۶- زمان ژل‌شدن فرمول‌بندی‌های مختلف اپوکسی در دماهای ۱۱۰، ۱۲۰ و ۱۳۰°C.

Fig. 6. The gel time of different epoxy formulations at 110, 120 and 130ºC.

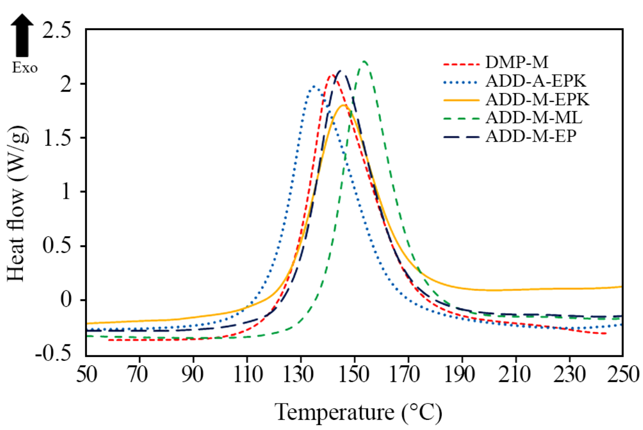
فرمول‌بندی دیگری با مقدار محصول افزایشی دو برابر یعنی ۱۰ phr نیز تهیه شد (ADD-M-ML-10) که مشاهده می‌شود، زمان ژل ۴ تا ۲۰ min کوتاه‌تر شد. اما باز نسبت به سایر فرمول‌بندی‌های محصول افزایشی بیشتر بود. پیش‌تر گفته شد، مطلوب‌بودن شتاب‌دهنده تأخیری، کوتاه‌بودن زمان ژل در دمای زیاد است.

بررسی رفتار پخت فرمول‌بندی‌ها

آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی برای فرمول‌بندی‌های دارای محصول افزایشی و شتاب‌دهنده با شرایط گفته‌شده انجام شد تا رفتار پخت فرمول‌بندی‌های اپوکسی دارای شتاب‌دهنده و محصولات افزایشی مختلف تهیه‌شده بررسی شود. نتایج در شکل ۷ و دماهای مهم پخت در جدول ۶ آمده است. کمترین دمای شروع واکنش (۱۱۸°C) و دمای اوج واکنش (۱۳۵°C) مربوط به فرمول‌بندی مرجع دارای ADD-A-EPK است. در بین فرمول‌بندی‌های دارای DMP-30 صنعتی، آن‌هایی که دارای محصول افزایشی هستند، دمای شروع و اوج واکنش بیشتر و آنتالپی کمتری دارند که ناشی از واکنش‌پذیری کمتر محصولات افزایشی نسبت به شتاب‌دهنده آمینی است. اما، فرمول‌بندی ADD-M-ML دارای محصول افزایشی ساخته‌شده با رزین ML-504 بیشترین دماهای شروع (۱۳۸°C) و اوج (۱۵۳°C) را داشت، یعنی در دماهای بیشتری فعال می‌شود. این رزین که دارای رقیق‌کننده است، وزن هم‌ارز بیشتری از Epikote 828 و Epiran 06 دارد. پیش‌تر گفته شد، در تهیه محصول افزایشی نسبت هم‌ارز هیدروژن آمین به اپوکسی نصف درنظر گرفته شد تا در دمای محیط حالت جامد و پودری داشته باشد. اما به‌نظر می‌رسد، از آنجا که نسبت عامل فعال آمینی کاهش یافته مقدار فعالیت محصول افزایشی حاصل نسبت به سایر محصولات افزایشی کمتر است و در دمای بیش از ۱۳۸°C وارد واکنش می‌شود. بنابراین، دمای پخت افزایش می‌یابد که مطلوب سامانه تأخیری نیست.

درباره آنتالپی استفاده از محصول افزایشی همان‌طور که دیده می‌شود، باعث کاهش گرمای واکنش شده است. این مطلوب است، زیرا زیادبودن گرمای آزادشده حاکی از این واقعیت است که انجام واکنش پخت در مقیاس صنعتی با سطح ایمنی مطلوب دشوار خواهد بود. در بین فرمول‌بندی‌های دارای محصول افزایشی، H ADD-M-EPK نسبت به نمونه مرجع کاهش بیشتری دارد. اما، درباره ADD-M-ML می‌توان گفت، واکنش کامل انجام نشده است که ناشی از وجود رقیق‌کننده در رزین ML 504 است و نیز به‌دلیل کاهش نسبت عامل آمینی، برهم‌کنش بین جزء آمین و مکان‌های فعال رزین اپوکسی کافی و کامل نبوده است.

یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های پلیمرهای گرماسخت، دمای گذار شیشه‌ای (T_g) آن بوده و مقدار آن مستقیم در رفتار مواد مؤثر است و در خواصی مانند مدول، سختی و تردی نقش مهمی دارد [۲۳]. همان‌طور که در شکل ۸ و جدول ۶ مشاهده می‌شود، وجود محصول افزایشی در فرمول‌بندی‌ها مقدار T_g پلیمر را بین ۸/۵٪ تا ۴/۷٪ نسبت به فرمول‌بندی بدون محصول افزایشی کاهش می‌دهد که می‌تواند به‌دلیل کاهش چگالی اتصال‌های عرضی ناشی از حجیم‌بودن محصول افزایشی در فرمول‌بندی باشد. همچنین، محصول افزایشی باقی‌مانده همان‌طور که در تصاویر SEM نشان داده شده است، مانند نرم‌کننده در سامانه پلیمری عمل می‌کند و دمای گذار شیشه‌ای را کاهش می‌دهد.



شکل ۷- گرمانگاشت‌های DSC فرمول‌بندی‌های مختلف اپوکسی پخت‌نشده با سرعت گرمادهی ۱۰°C/min.

Fig. 7. The thermograms of DSC of different uncured epoxy formulations at the heating rate of 10ºC/min.

جدول ۶- اثر محصولات افزایشی تهیه‌شده بر رفتار پخت فرمول‌بندی‌های اپوکسی-دایسی.

Table 6. Effect of prepared adducts on curing behavior of epoxy/dicy compound.

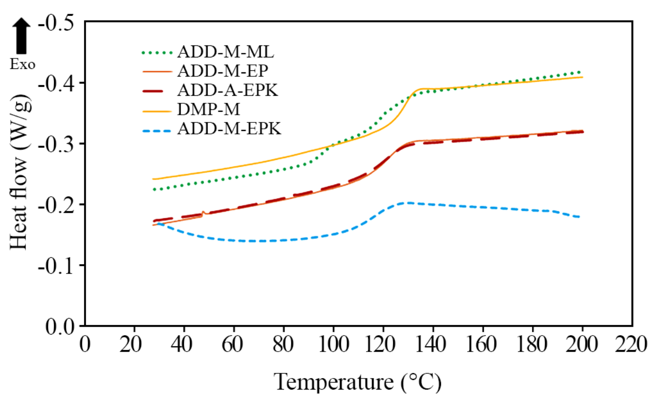
Code	T_{onset} (ºC)	T_{peak} (ºC)	T_{fin} (ºC)	ΔH (J/g)	T_g (ºC)
DMP-30-M	125	142	174	482	129
ADD-A-EPK	118	135	166	436	122
ADD-M-EPK	125	146	171	345	118
ADD-M-EP	127	145	169	407	123
ADD-M-ML	138	153	174	382	120

T_{onset}, Initiation; T_{peak}, Peak and T_{fin}, Final curing temperature.

پیش‌آغشته و کامپوزیت

آزمون استحکام برشی لبه‌ای پیش‌آغشته

به‌منظور بررسی اثر محصولات افزایشی تهیه‌شده بر چسبندگی، آزمون استحکام برشی لبه‌ای انجام شده که نتایج در شکل ۹ آمده است. در این آزمون، هم‌زمان تنش برشی و تنش پوست‌کنی (peel) به نمونه وارد می‌شود و می‌توان گسیختگی پیش‌آغشته و چسبندگی آن به سطح را ارزیابی کرد [۲۴] که در اینجا چسبندگی پیش‌آغشته به زیرآیند آلومینیمی بررسی می‌شود. در تمام نمونه‌ها شکست به‌صورت جداسازی کامل پیش‌آغشته از آلومینیم بود و از هم‌گسیختگی پیش‌آغشته اتفاق نیفتاد، یعنی استحکام ماتریس بیشتر از استحکام چسبندگی آن به آلومینیم بود. این مهم ناشی از فصل مشترک قوی بین رزین و الیاف است. در تصاویر SEM نیز مشهود است. نتایج نشان می‌دهد، نمونه‌های C-ADD-M-EPK و C-ADD-A-EPK افزایش حدود ۳۰٪ نسبت به نمونه بدون محصول افزایشی در استحکام



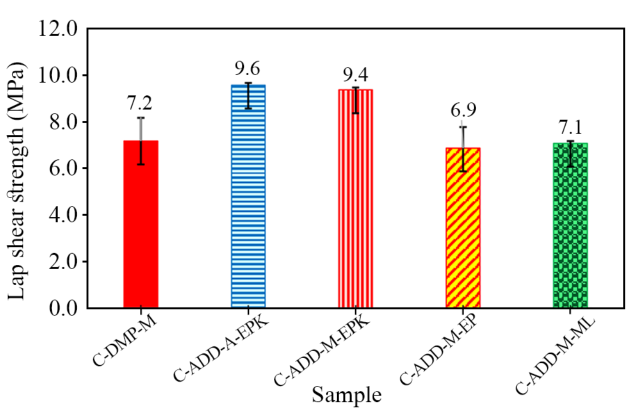
شکل ۸- گرمانگاشت‌های DSC فرمول‌بندی‌های مختلف اپوکسی پخت‌شده با سرعت گرمادهی ۱۰ºC/min.

Fig. 8. The thermograms of DSC of different cured epoxy formulations at heating rate of 10ºC/min.

برشی لبه‌ای به آلومینیم داشت. استحکام برشی لبه‌ای به برهم‌کنش شیمیایی و فیزیکی بین رزین و سطح آلومینیم وابسته است. روی سطح آلومینیم استفاده‌شده هیچ گونه اصلاح شیمیایی انجام نشده بود و مقدار دایسی و رزین فرمول‌بندی‌ها یکسان بود، بنابراین چنین افزایشی فقط به نوع رزین استفاده‌شده در محصولات افزایشی بستگی دارد، یعنی با افزایش دما، محصول افزایشی ذوب می‌شود و چون دارای رزین Epikote 828 بوده، کاملاً با ماتریس زمینه (رزین Epikote 828) هنگام پخت سازگار است و بنابراین چسبندگی بهتری به آلومینیم دارد.

آزمون کشش

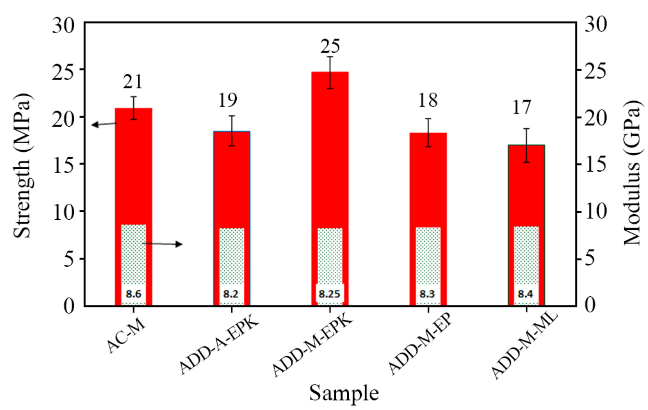
برای بررسی اثر محصولات افزایشی مختلف بر خواص کششی ماتریس کامپوزیت، آزمون کشش در جهت عرضی الیاف انجام شد. خواص کامپوزیت در این راستا اصولاً با ماتریس کنترل می‌شود و هرگونه تغییراتی در خواص ماتریس استحکام کششی عرضی را تحت تاثیر قرار می‌دهد. نتایج حاصل به‌صورت نمودار مدول و استحکام کششی در شکل ۱۰ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد، به‌جز نمونه C-ADD-M-EPK سایر موارد نسبت به نمونه بدون محصول افزایشی کاهش استحکام کششی نشان دادند. دلیل آن، مطابق جدول ۷، کاهش درصد وزنی و حجمی الیاف در کامپوزیت‌های دارای محصول افزایشی نسبت به نمونه بدون محصول افزایشی و نیز مربوط به حل‌ناپذیری کامل ذرات محصول افزایشی است که به ایجاد نقاط تمرکز تنش منجر شده و زمینه نایکنواختی نسبت به نمونه بدون محصول افزایشی ایجاد کرده که در تصاویر SEM مشهود است. بر اساس نتایج شکل‌های ۱۲، ۱۳، ۱۴، ۱۵ (b) و ۱۶ (c)، مقدار تخلخل



شکل ۹- استحکام برشی لبه‌ای پیش‌آغشته‌های اپوکسی-الیاف کربن با سرعت آزمون ۱/۳ mm/min.

Fig. 9. Lap shear strength of epoxy/carbon fiber prepregs at the rate of 1.3 mm/min.

یا حفره‌های قطعات کامپوزیتی با توجه به روش ساخت آن‌ها یعنی قالب‌گیری فشاری و ماتریس اپوکسی بسیار ناچیز و کمتر از ۰/۵٪ است. اما، کمترین استحکام (۱۷ MPa) به نمونه C-ADD-M-ML مربوط است. همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، به‌دلیل کمتربودن نسبت عامل پخت آمینی در این محصول افزایشی و نیز وجود رقیق‌کننده در رزین ML 504 [۲۵]، استحکام کمتر رزین ML 504 پخت‌شده، چگالی اتصال‌های عرضی ماتریس هنگام پخت کاهش یافته و همان‌طور که در تصاویر SEM مشاهده می‌شود (شکل ۱۶ (b))، الیاف کاملاً جدا از ماتریس هستند و فصل مشترک ضعیفی دارند. بنابراین، استحکام کششی نسبت به سایر فرمول‌بندی‌های دارای محصول افزایشی کاهش بیشتری نشان می‌دهد. نمونه C-ADD-M-EPK بیشترین استحکام کششی عرضی (۲۵ MPa) را دارد که به برهم‌کنش بهتر رزین و محصول افزایشی با یکدیگر و چسبندگی بهتر به الیاف کربن مربوط می‌شود. این چسبندگی بهتر به‌واسطه گروه‌های هیدروکسیل بیشتر در شتاب‌دهنده صنعتی موجود در این محصول افزایشی است که به فصل مشترک مستحکم‌تر بین رزین و الیاف کربن نسبت به نمونه C-ADD-A-EPK که رزین یکسانی دارند، منجر شده و در تصاویر SEM نیز مشهود است (شکل‌های ۱۵ و ۱۶). استحکام کششی عرضی بیشتر نشان‌دهنده چسبندگی بهتر رزین و الیاف و استحکام چسبندگی بهتر خود رزین است، زیرا به‌دلیل وجود گروه‌های فعال اکسیژنی و نیتروژنی بسیار در ساختار شتاب‌دهنده افزایشی وجود این ماده بر قدرت چسبندگی سامانه می‌افزاید [۱۷]. بنابراین، بر استحکام کششی سامانه اپوکسی اثر مثبت دارد. اما به‌دلیل



شکل ۱۰- استحکام (محور عمودی) و مدول کششی (ستون‌های داخلی) عرضی کامپوزیت‌های اپوکسی-الیاف کربن تک‌جهتی با سرعت آزمون ۲ mm/min.

Fig. 10. Transverse tensile strength and module of unidirectional carbon fiber-epoxy composites at the rate of 2 mm/min.

جدول ۷- چگالی، جزء وزنی و حجمی الیاف در کامپوزیت‌ها.

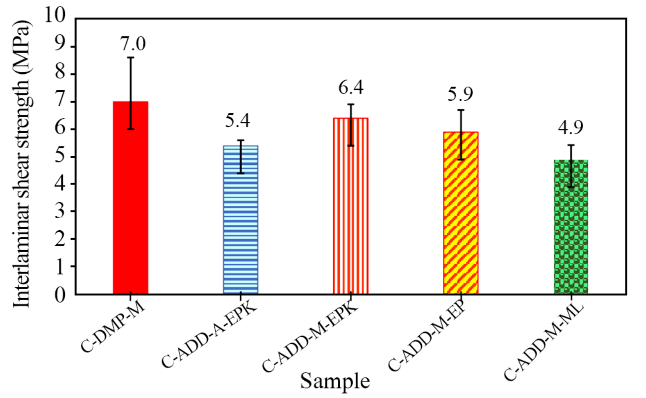
Table 7. Density, fiber weight and volume fraction of composites.

Code	Density (g/L)	W_f (%)	V_f (%)
DMP-30-M	1.48	0.62	0.51
ADD-A-EPK	1.44	0.56	0.45
ADD-M-EPK	1.45	0.57	0.46
ADD-M-EP	1.44	0.55	0.45
ADD-M-ML	1.45	0.57	0.46

اثر کاهنده محصولات افزایشی بر T_g رزین، مدول کششی اندکی (حداکثر ۵٪) کاهش نشان می‌دهد.

آزمون استحکام برشی بین‌لایه‌ای در جهت عرضی

به‌منظور بررسی اثر نوع محصول افزایشی بر استحکام برشی بین‌لایه‌ای چندلایه‌های کامپوزیتی، آزمون برش بین‌لایه‌ای در جهت عرضی انجام شد و نتایج در شکل ۱۱ رسم شده است. این آزمون که در واقع معیار چسبندگی لایه‌ها به‌هم است، روی کامپوزیت‌های دارای محصول افزایشی مختلف و شتاب‌دهنده انجام شد. مشاهده می‌شود، بیشترین استحکام برشی بین‌لایه‌ای (۷ MPa) مربوط به فرمول‌بندی بدون محصول افزایشی C-DMP-M است. این بدان معناست که محصول افزایشی، استحکام برشی بین‌لایه‌ای کامپوزیت‌های لیفی را کاهش می‌دهد که می‌تواند ناشی از عدم ترشوندگی لایه‌ها به‌وسیله ماتریس باشد، زیرا گران‌روی فرمول‌بندی به‌دلیل وجود محصول افزایشی جامد در آن، بیشتر شده است و دلیل دیگر می‌تواند کاهش دمای گذار شیشه‌ای ناشی از وجود ذرات محصول افزایشی باشد (تصاویر SEM) که به کاهش خواص مکانیکی به‌ویژه از نوع خمشی منجر می‌شود. چون این آزمون از نوع خمشی بوده و در جهت عرض الیاف است، استحکام الیاف خیلی در آن نقش ندارد. اما، در بین نمونه‌های دارای محصول افزایشی کمترین مقدار استحکام برشی به نمونه C-ADD-M-ML مربوط است که نسبت به نمونه دارای ماده افزایشی آزمایشگاهی C-ADD-A-EPK، ۹٪ کاهش داشته است که می‌تواند به‌دلیل کاهش چگالی اتصال‌های عرضی و نرسیدن به درجه پخت زیاد ناشی از وجود رقیق‌کننده باشد. اما، C-ADD-M-EPK، ۱۸٪ افزایش استحکام برشی دارد و از آنجا که اختلاف آن با نمونه C-ADD-A-EPK فقط در نوع شتاب‌دهنده به‌کاررفته در محصول افزایشی است، می‌توان گفت، به‌دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل



شکل ۱۱- استحکام برشی بین‌لایه‌ای در جهت عرضی کامپوزیت‌های اپوکسی-الیاف کربن تک‌جهتی با سرعت آزمون ۱ mm/min.

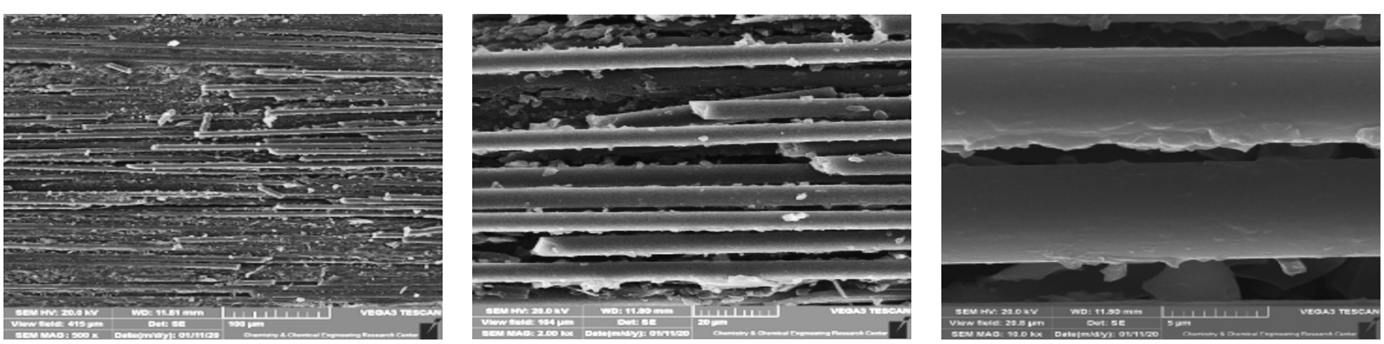
Fig. 11. Transverse interlaminar shear strength of unidirectional carbon fiber-epoxy composites at the rate of 1mm/min.

موجود در شتاب‌دهنده صنعتی، این گروه‌ها در واکنش پخت به چسبندگی بهتر لیف و ماتریس کمک کرده و فصل مشترک مستحکم‌تری ایجاد می‌کنند و استحکام برشی را افزایش می‌دهند. نمونه C-ADD-M-EP نیز افزایش استحکام برشی را نشان داد.

بررسی شکل‌شناسی

برای مشاهده اثر محصول افزایشی مختلف بر فصل مشترک و چسبندگی الیاف کربن و ماتریس اپوکسی در کامپوزیت‌های تهیه‌شده، آزمون میکروسکوپ الکترونی پویشی روی سطح شکست ایجادشده قطعات کامپوزیت پس از آزمون کشش در جهت عرض الیاف انجام شد. تصاویر با بزرگ‌نمایی ۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۱۰۰۰۰ در شکل‌های ۱۲ تا ۱۶ نشان داده شده است. در نمونه بدون محصول افزایشی C-DMP-M (شکل ۱۲)، چسبندگی ماتریس به الیاف مطلوب به‌نظر می‌رسد و بر سطح الیاف بقایای ماتریس و چسبندگی خوب آن به الیاف دیده می‌شود، این موضوع ناشی از آن است که الیاف کربن استفاده‌شده سازگاری خوبی با رزین اپوکسی دارد و معمولاً برای استفاده در همین رزین‌ها آماده‌سازی سطح شده و عرضه می‌شوند. در شکل ۱۳، نمونه با محصول افزایشی C-ADD-M-EP، چسبندگی ماتریس به الیاف مطلوبی دارد و سطح الیاف آغشته و ناصاف است، اما بقایای محصول افزایشی حل‌نشده ناشی از خطای نمونه‌سازی نیز دیده می‌شود که با ایجاد تمرکز تنش باعث کاهش خواص مکانیکی می‌شود.

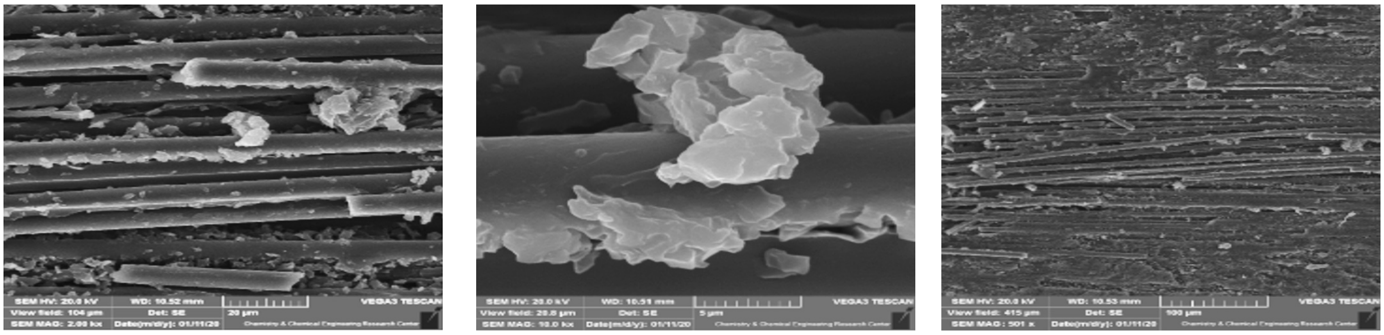
در شکل‌های ۱۴ و ۱۵ به‌ترتیب مربوط به کامپوزیت‌های C-ADD-A-EPK و C-ADD-M-EPK چسبندگی ماتریس و الیاف هر دو فرمول‌بندی از نمونه بدون محصول افزایشی بهتر است. این نتیجه‌گیری از سطوح ناصاف الیاف جداشده از ماتریس استنباط شده است، اما در کامپوزیت C-ADD-M-EPK با شتاب‌دهنده صنعتی چسبندگی بسیار بهتر است و الیاف کاملاً آغشته به ماتریس هستند، به‌طوری که فضای خالی بین الیاف به‌سختی دیده می‌شود. از آنجا که شتاب‌دهنده M دارای گروه‌های هیدروکسیل بیشتر و در عین حال فعالیت کمتر بود، هنگام واکنش پخت فرصت بیشتری برای آغشته‌سازی الیاف کربن دارد و نیز پیوند هیدروژنی بیشتری با الیاف برقرار می‌کند که به فصل مشترک قوی‌تر منجر می‌شود. درضمن بقایایی از محصول افزایشی نیز مشهود نیست، به‌همین دلیل افزایش خواص مکانیکی در آزمون‌های کشش و برش این کامپوزیت دیده شد. در شکل ۱۶ مربوط به کامپوزیت C-ADD-M-ML چسبندگی ماتریس به الیاف کمتر بوده و نیز ذرات باقی‌مانده از محصول افزایشی مشهود است که به کاهش خواص مکانیکی این کامپوزیت منجر شده است.



(a) (b) (c)

شکل ۱۲- تصاویر SEM از سطح شکست آزمون کشش عرضی کامپوزیت اپوکسی-الیاف کربن C-DMP-MF با سه بزرگ‌نمایی ۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۱۰۰۰۰.

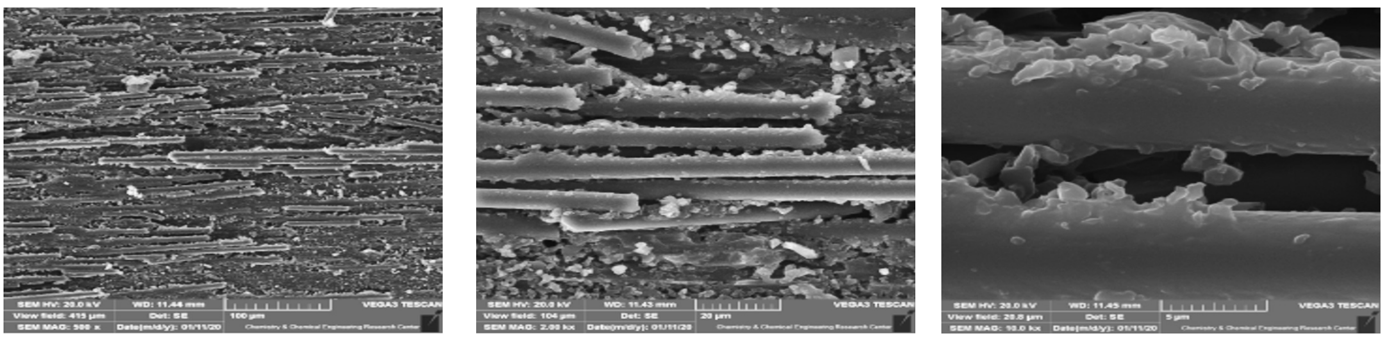
Fig. 12. SEM images of the fracture surface of transverse tensile test of carbon fiber/epoxy composite C-DMP-M at three magnifications 500, 2000, and 10000.



(a) (b) (c)

شکل ۱۳- تصاویر SEM از سطح شکست آزمون کشش عرضی کامپوزیت اپوکسی-الیاف کربن C-ADD-M-EP با سه بزرگ‌نمایی ۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۱۰۰۰۰.

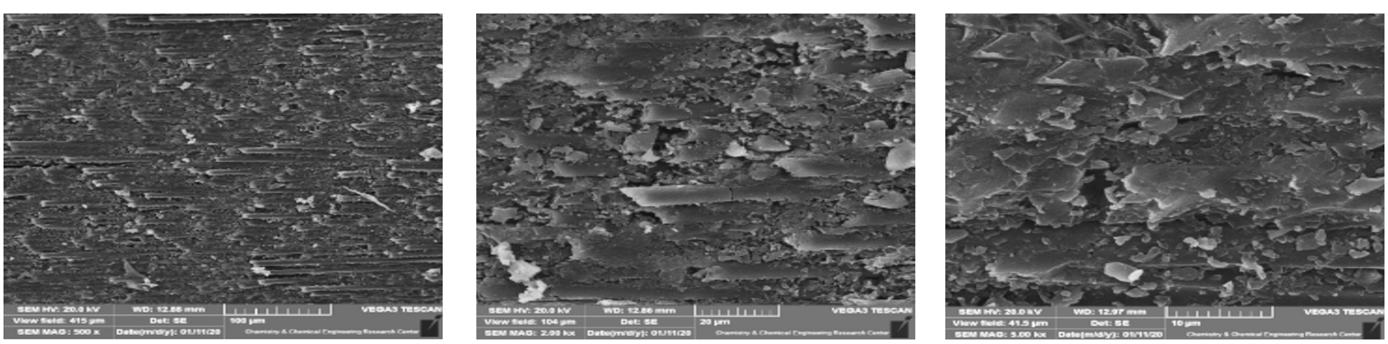
Fig. 13. SEM images of the fracture surface of transverse tensile test of carbon fiber/epoxy composite C-ADD-M-EP at three magnifications 500, 2000, and 10000.



(a) (b) (c)

شکل ۱۴- تصاویر SEM از سطح شکست آزمون کشش عرضی کامپوزیت اپوکسی-الیاف کربن C-ADD-A-EPK با سه بزرگ‌نمایی ۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۱۰۰۰۰.

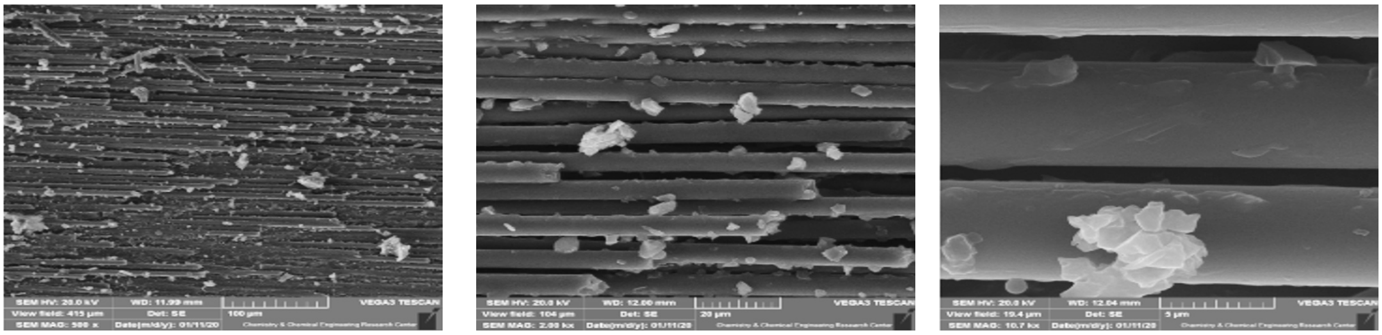
Fig. 14. SEM images of the fracture surface of transverse tensile test of carbon fiber/epoxy composite C-ADD-A-EPK at three magnifications 500, 2000, and 10000.



(a) (b) (c)

شکل ۱۵- تصاویر SEM از سطح شکست آزمون کشش عرضی کامپوزیت اپوکسی-الیاف کربن C-ADD-M-EPK با سه بزرگ‌نمایی ۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۱۰۰۰۰.

Fig. 15. SEM images of the fracture surface of transverse tensile test of carbon fiber/epoxy composite C-ADD-M-EPK at three magnifications 500, 2000, and 10000.



(a) (b) (c)

شکل ۱۶- تصاویر SEM از سطح شکست آزمون کشش عرضی کامپوزیت اپوکسی-الیاف کربن C-ADD-M-ML با سه بزرگ‌نمایی ۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۱۰۰۰۰.

Fig. 16. SEM images of the fracture surface of transverse tensile test of carbon fiber/epoxy composite C-ADD-M-ML at three magnifications 500, 2000, and 10000.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش سعی شد تا محصول افزایشی بر پایه رزین اپوکسی بر پایه دی‌گلیسیدیل اتر بیس‌فنول A و فتالیک انیدرید و شتاب‌دهنده آمینی DMP-30 که در پژوهش‌های پیشین تهیه شده بود، به‌منظور ارتقای خواص نهایی فرمول‌بندی و نیز آسانی دستیابی به مواد اولیه، با ترکیبات دیگری با خواص فیزیکی متفاوت یا از نوع صنعتی موجود مصرفی در صنایع تهیه و بهینه شود. بدین منظور از سه نوع رزین اپوکسی DGEBA با وزن هم‌ارز و گران‌روی متفاوت و شتاب‌دهنده صنعتی و آزمایشگاهی استفاده شد و در نهایت چهار نمونه تهیه شد. از آنجا که هدف از استفاده از محصول افزایشی بهینه در سامانه‌های تک‌جزئی اپوکسی-دایسی عبارت از افزایش عمر کاربری در دمای معمولی است، کاهش دمای واکنش، کاهش زمان ژل‌شدن در دمای پخت و در عین حال اثر منفی نداشتن بر خواص مکانیکی و فیزیکی کامپوزیت نهایی است. آزمون‌های مربوط نشان داد، هرچند شتاب‌دهنده صنعتی مصرف‌شده در این مطالعه فعالیت کمتری از نوع آزمایشگاهی دارد، اما محصولات افزایشی تهیه‌شده از آن، عمر کاربری فرمول‌بندی‌ها را تا ۹ برابر افزایش داد و زمان ژل‌شدن در دمای زیاد به‌جز در نمونه ADD-M-ML، تقریباً با نمونه مرجع یکی بود و افزایش نیافت. آزمون‌های خواص مکانیکی کشش و برشی لبه‌ای و برشی بین‌لایه‌ای نیز برای کامپوزیت‌های ساخته‌شده از فرمول‌بندی‌ها به‌ویژه C-ADD-M-EPK، افزایش و برای نمونه C-ADD-M-ML کاهش نشان داد. نتایج نشان داد، در تهیه محصول افزایشی، به‌لحاظ حفظ خواص تأخیری و عدم کاهش خواص مکانیکی، از شتاب‌دهنده صنعتی می‌توان استفاده کرد، اما باید محصول افزایشی تهیه‌شده، حالت جامدبودن خود را در دمای محیط حفظ کند و دمای ذوب بیشتری داشته باشد که با تغییرات جزئی در نسبت مواد اولیه، این مشکل برطرف می‌شود. درباره اثر رزین‌های مختلف اپوکسی بر پایه DGEBA در تهیه محصول افزایشی، رزین‌های Epiran 06 و Epikote 828 که بدون رقیق‌کننده هستند، به‌همراه شتاب‌دهنده تجاری رفتار مطلوبی داشتند و با استفاده از آن‌ها محصول افزایشی بهینه‌ای می‌توان تهیه کرد.

علائم اختصاری

CDI	Carbonyldiimidazole
DGEBA	Diglycidyl ether of bisphenol A
DPIPP	Diphenyl 1H-Imidazol-1-ylphosphonate
DPPIO	Diphenylphosphinyl-1H-imidazole oxide
DSC	Differential scanning calorimetry
FTIR	Fourier transform infrared spectrometry
ILSS	Interlaminar shear strength
LSS	Lap shear strength
SEM	Scanning electron microscopy
T_g	Glass transition temperature

مراجع

1. Ke L., Li C., He J., Dong S., Chen C., and Jiao Y., Effects of Elevated Temperatures on Mechanical Behavior of Epoxy Adhesives and CFRP-Steel Hybrid Joints, *Compos. Struct.*, **235**, 111789-11798, 2020.
2. Mozaffari S.M. and Beheshty M.H., Thermally-Latent Curing Agents for Epoxy Resins: A Review, *Iran. J. Polym. Scie. Technol. (Persian)*, **31**, 409-426, 2018.
3. Yang B., Mao Y., Zhang Y., Guofeng B., Zhang L., Wei Y., and Liu W., A Novel Liquid Imidazole-Copper (II) Complex as a Thermal Latent Curing Agent for Epoxy Resins, *Polymer*, **178**, 121586, 2019.
4. Varganici C.D., Rosu L., Rosu D., Hamciuc C., Rosca I., and Vasiliu A.L., Effect of Hardener Type on the Photochemical and Antifungal Performance of Epoxy and Oligophosphonate S–IPNs, *Polymers*, **14**, 3784-3805, 2022.
5. Shi K., Shen Y., Yang Y., and Wang T., Novel Imidazole Derivatives with Recoverable Activity as Latent Curing Agents for Epoxy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **138**, 49730, 2021.
6. Gaukler J.C., Müller U., Krüger J.K., and Possart W., Functional Nano Fillers in Epoxy-Dicyandiamide Adhesives for Prolonged Shelf Life and Efficient Cure, *e-Polymers*, **11**, 2011.
7. Mozaffari S.M. and Beheshty M.H., and Nanoclay-Modified Microcapsules as a Latent Curing Agent in Epoxy, *Polym. Bull.*, **78**, 3103-3115. 2021.
8. Reuther P., Dünnwald P., Tabatabai M., Schuh C., Hartmann L., and Ritter H., Thermally Controlled Acceleration of Epoxy Resin Curing through Polymer-Bound Imidazole Derivatives with High Latency, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **4**, 1150-1158, 2022.
9. Hamerton I., Howlin B.J., and Jepson P., Metals and Coordination Compounds as Modifiers for Epoxy Resins, *Coord. Chem. Rev.*, **224**, 67-85, 2002.
10. Barton J.M., Buist G.J., Hamerton L., Howlin B.J., Jones J.R., and Liu S., Preparation and Characterization of Imidazole-Metal Complexes and Evaluation of Cured Epoxy Networks, *J. Mater. Chem.*, **4**, 379-384, 1994.
11. Lin R.H., Chen C.L., Kao L.H., and Yang P.R., Cure Behavior of Epoxy Resins with Different Kinds of Onium Salts as Latent Thermal Catalysts, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 3539-3551, 2001.
12. Smith J.D.B., Quaternary Phosphonium Compound Latent Accelerators for Anhydride-Cured Epoxy Resins, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 47-56, 2009.
13. Xing S., Yang J., Huang Y., Zheng Q., and Zeng J., Preparation and Characterization of a Novel Microcapsule-Type Latent Curing Agent for Epoxy Resin, *Mater. Design*, **85**, 661-670, 2015.
14. Xu Y., Wang J., Tan Y., Qi M., Chen L., and Wang Y., A Novel and Feasible Approach for One-Pack Flame-Retardant Epoxy Resin with Long Pot Life and Fast Curing, *Chem. Eng. J.*, **337**, 30-39, 2018.
15. Liu X.D., Kimura M., Sudo A., and Endo T., Accelerating Effects of N-Aryl-N′,N′-Dialkyl Ureas on Epoxy-Dicyandiamide Curing System, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **48**, 5298-5305, 2010.
16. Liu X.D., Zhao C.H., Sudo A., and Endo T., Storage Stability and Curing Behavior of Epoxy-Dicyandiamide Systems with Carbonyldiimidazole-Cu (II) Complexes as the Accelerator, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **51**, 3470-3476, 2013.
17. Hesabi M., Salimi A., 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
18. Niazi M. and Beheshty M.H., A New Latent Accelerator and Study of Its Effect on Physical, Mechanical and Shelf-Life of Carbon Fiber Epoxy Prepreg, *Iran. Polym. J.*, **28**, 337-346, 2019.
19. Saadatyar S., Beheshty M.H., and Sahraeian R., Mechanical Properties of Multiwall Carbon Nanotubes/Unidirectional Carbon Fiber-Reinforced Epoxy Hybrid Nanocomposites in Transverse and Longitudinal Fiber Directions, *Polym. Polym. Compos.*, **29**, S74-S84, 2021.
20. Kamalipour J., Beheshty M.H., and Zohurianmehr J., Novel Phosphonated Hardeners Derived from Diamino Diphenyl Sulfone for Epoxy Resins: Synthesis and One-Pack Flame-Retardant Formulation Alongside Dicyandiamide, *Polym. Degrad. Stab.*, **199**, 109917-109935, 2022.
21. Dareh M., Beheshty M.H., and Bazgir S., Effect of Type and Amount of Accelerator on Reactivity and Curing Behavior of Epoxy/Dicyandiamide/Accelerator System, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),* **33**, 329–338, 2020.
22. Yang S., Zhang Q., Hu Y., Ding G., and Wang J., Synthesis of Maleimide Modified Imidazole Derivatives and Their

Application in One-Component Epoxy Resin Systems, *Mat. Lett.*, **234**, 379-383, 2019.

23. Guzmán D., Ramis X., Fernández-Francos X., and Serra A., New Catalysts for Diglycidyl Ether of Bisphenol A Curing Based on Thiol–Epoxy Click Reaction, *Eur. Polym. J.*, **59**, 377-386, 2014.
24. Baek D., Sim K.B., and Kim H.J., Mechanical Characterization of Core-Shell Rubber/Epoxy Polymers for Automotive Structural Adhesives as a Function of Operating Temperature, *Polymers*, **13**, 734, 2021.
25. Xiao S., Bi. M., Huang L., Rong H., Jia L., Ran J., Low Viscosity and High Strength Room Temperature Cured Epoxy Structural Adhesive Based on Different Amine Curing Agents, Available at SSRN,18 February 2022. DOI: http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4135042