

Thermally-Latent Curing Agents for Epoxy Resins: A Review

Sayed Morteza Mozaffari¹ and Mohammad Hosain Beheshty^{2*}

1. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Mazandaran, Postal Code: 47416-13534, Mazandaran, Iran
2. Department of Composites, Faculty of Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 25 August 2018, accepted: 11 November 2018

ABSTRACT

Epoxy resins are widely used in composites, aerospace, construction, electronic, adhesive and coatings industries due to their high physical and mechanical, thermal resistance, electrical and chemical properties. For curing epoxy resins, a chemical material, called curing agent or hardener, must be used. Curing agents have strong effect on the processing conditions and final properties of the cured resins. In general, epoxy curing agents can be classified in two groups of normal (room or high temperature) and latent curing agents. Normal curing agents increase the resin viscosity at room temperature due to crosslinking or curing reactions and the resin is gelled and finally cured. The rate of viscosity increment would be different and depends on the kind of curing agent. On the other hand, latent curing agents cannot react with epoxy resin at room temperature and do not increase the resin viscosity. Therefore, they are being used for preparing one-part epoxy resins. Latent curing agents are not active at room temperature, but they will react with epoxy resin by the application of an external force like heat or light. Thermally-latent curing agents are well-known and they are widely used. They include substances with active hydrogen, and are catalyzed and protected by chemical groups and microcapsules. Selection of a latent curing system for an application is an important issue which affects the processing conditions and final properties of the cured resins. In this paper, the latest achievements in this area are reviewed.

Keywords:

epoxy resin,
hardener,
latent curing agent,
composite,
viscosity

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m.beheshty@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

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.

مروری بر عوامل پخت تأخیری-گرمایی رزین اپوکسی

سید مرتضی مظفری^۱، محمد حسین بهشتی^{۲*}

۱- مازندران، دانشگاه مازندران، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، کد پستی ۴۷۴۱۶-۱۳۵۳۴

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه کامپوزیت، صندوق پستی ۱۴۹۷۵-۱۱۲

دریافت: ۱۳۹۷/۶/۳، پذیرش: ۱۳۹۷/۸/۲۰

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و یکم، شماره ۵،

صفحه ۴۲۶-۴۰۹، ۱۳۹۷

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2019.1610

چکیده

رزین‌های اپوکسی به دلیل خواص فیزیکی و مکانیکی و نیز مقاومت گرمایی، الکتریکی و شیمیایی خوب، به‌طور گسترده در صنایع کامپوزیت، هوافضا، ساختمان، الکترونیک، چسب و پوشش به‌کار گرفته می‌شوند. رزین‌های اپوکسی برای پخت به مواد شیمیایی نیاز دارند که عوامل پخت یا سخت‌کننده نامیده می‌شوند. این مواد، شرایط فراورش و خواص نهایی سامانه رزین را تحت تأثیر قرار می‌دهند. در حالت کلی، عوامل پخت اپوکسی‌ها را می‌توان به دو گروه معمولی (پخت محیطی یا پخت گرمایی) و تأخیری دسته‌بندی کرد. افزودن عوامل پخت معمولی به رزین برای انجام واکنش‌های شبکه‌ای شدن حتی در دمای محیط، سبب افزایش تدریجی گرانشی می‌شود و در نهایت رزین ژل شده و پخت می‌شود. اما، عوامل پخت تأخیری پس از افزوده شدن به رزین در دمای محیط واکنشی انجام نمی‌دهند و گرانشی آمیزه تغییر نمی‌کند. بنابراین، برای تهیه سامانه‌های تک‌جزئی رزین اپوکسی استفاده می‌شود. این عوامل پخت در شرایط معمول فعال نیستند و با رزین واکنشی نمی‌دهند. اما، با اعمال محرک خارجی مانند نور و گرما فعال می‌شوند. از آنجا که مهم‌ترین محرک خارجی گرماسست، بنابراین عوامل پخت تأخیری از پرکاربردترین و رایج‌ترین عوامل پخت تأخیری-گرمایی هستند. عوامل پخت تأخیری-گرمایی شامل عوامل پخت تأخیری دارای هیدروژن فعال، کاتالیزی و محافظت‌شده با گروه‌های شیمیایی و میکروکپسول‌ها هستند. عوامل پخت محافظت‌شده با گروه‌های شیمیایی عوامل پخت دارای هیدروژن فعال معمولی هستند که با گروه‌های شیمیایی محافظت می‌شوند. انتخاب نوع سامانه تأخیری موضوع مهمی بوده و بر شرایط فراورش و خواص نهایی رزین پخت‌شده بسیار اثرگذار است. در این مقاله آخرین یافته‌ها در این باره مرور شده است.

واژه‌های کلیدی

رزین اپوکسی،

سخت‌کننده،

عامل پخت تأخیری،

کامپوزیت،

گرانشی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

m.beheshty@ippi.ac.ir

فهرست مطالب

مقدمه

رزین‌های اپوکسی پلیمرهای گرماسختی هستند که به دلیل خواص مکانیکی، شیمیایی و فیزیکی منحصر به فردی که دارند، به‌طور گسترده در کاربردهای مختلف نظیر کامپوزیت‌ها، چسب‌ها، رنگ‌ها و کف‌پوش‌ها استفاده می‌شوند [۳-۱]. عوامل پخت یا سخت‌کننده‌های رزین اپوکسی نقش مهمی در کاربرد و خواص آن دارند، به‌طوری که خواص مختلف این رزین تحت تأثیر این مواد است. این خواص عبارت از سرعت واکنش پخت و مقدار گرمای ناشی از آن، گرانی، زمان ژل‌شدن سامانه رزین، گرمای لازم برای پخت، روش اعمال رزین و عمر مفید سامانه آن، نوع پیوند شیمیایی، درجه شبکه‌ای شدن و خواص نهایی سامانه پخت‌شده که شامل مقاومت شیمیایی و گرمایی، خواص فیزیکی، مکانیکی و الکتریکی است [۶-۴]. در حالت کلی، عوامل پخت رزین‌های اپوکسی از نظر ساختار شیمیایی به سه گروه اصلی دسته‌بندی می‌شوند:

- ترکیبات دارای هیدروژن فعال مانند [۷] آمین‌های نوع اول و دوم [۸]، آمیدها [۹]، هیدروکسیل‌ها [۱۰] و اسیدها یا انیدریدها [۱۱]؛
- کاتالیزورها (آغازگرهای آنیونی و کاتیونی) مانند اسیدهای لوئیس [۱۲]، آمین‌های نوع سوم [۱۳] و هالیدهای معدنی [۱۴] و
- شبکه‌ای‌کننده‌های واکنش‌پذیر مانند ملامین-فرمالدهید [۱۵]، فنول-فرمالدهید [۱۶، ۱۷] و اوره-فرمالدهید [۱۸].

سامانه‌های رزین اپوکسی با توجه به نوع عامل پخت، عمر مفید یا زمان استفاده متفاوتی دارند. وقتی عامل پخت معمولی با رزین اپوکسی مخلوط می‌شود، حتی اگر آمیزه برای پخت کامل به گرما نیاز داشته باشد، باز هم واکنش پخت در دمای معمولی شروع می‌شود. در نتیجه، گرانی مخلوط به مرور زمان در دمای محیط افزایش می‌یابد و به ضایعات صنعتی زیادی منجر می‌شود. برای رفع این نقص از دو سامانه استفاده می‌شود که شامل مواد دوجزئی و تک‌جزئی است [۱۹].

اغلب رزین‌های اپوکسی به صورت دوجزئی (رزین و عامل پخت) به بازار عرضه می‌شوند و رزین و عامل پخت پیش از استفاده به نسبت مشخصی با هم مخلوط می‌شوند. اما، مواد دوجزئی معایبی دارند که روی عملکرد رزین اثر می‌گذارد. این معایب عبارت از تشکیل حباب حین اختلاط، لزوم رعایت دقیق نسبت اختلاط، کاهش خواص فیزیکی و مکانیکی و اختلاط ناقص بوده که به دلیل چسبندگی رزین است [۲۰].

در مواد تک‌جزئی یا یک‌کاسه، رزین به همراه عامل پخت تأخیری با هم مخلوط شده و به صورت تک‌جزئی به بازار عرضه می‌شود. این مواد مزیت‌های فراوانی دارند که در ادامه با جزئیات بحث شدند.

مقدمه	۴۱۱
مواد تک‌جزئی اپوکسی	۴۱۲
عوامل پخت تأخیری- گرمایی	۴۱۲
عوامل پخت تأخیری دارای هیدروژن فعال	۴۱۲
عامل پخت دی‌سیان دی‌آمید	۴۱۲
کاربرد سامانه رزین اپوکسی دارای دایسی	۴۱۲
معایب سامانه رزین اپوکسی دارای دایسی	۴۱۲
هیدرازید اسیدهای آلی	۴۱۳
ترکیبات اوره گسترده‌شده با پلی‌اتیلن گلیکول	۴۱۳
دی‌اتیل فسفیت‌ها	۴۱۴
عوامل پخت تأخیری کاتالیزی	۴۱۴
کاتالیزگرهای تأخیری یونی	۴۱۴
کمپلکس‌های دارای لیگاندهای دی‌آمین	۴۱۵
ایمیدازول‌ها	۴۱۵
کمپلکس ۲-متیل ایمیدازول مس دی‌برمید	۴۱۵
کمپلکس‌های آمین- بور تری‌فلوئورید	۴۱۶
کاتالیزگرهای تأخیری غیریونی	۴۱۷
ترکیبات فسفونامیدات و فسفونامیدودی‌تیوات	۴۱۷
عوامل پخت محافظت‌شده با گروه‌های شیمیایی	۴۱۷
مشقات همی‌استال استرها	۴۱۷
شتاب‌دهنده سامانه رزین اپوکسی دارای ترکیبات همی‌استال	۴۱۸
کتیمین‌ها	۴۱۸
عوامل پخت میکروکپسولی‌شده	۴۱۸
ایمیدازول کپسولی‌شده با کوپلیمر (فنیل اکتیل سیلکسکوئیدی اکسان)	۴۱۹
ایمیدازول کپسولی‌شده با پلی‌متیل متاکریلات	۴۱۹
ایمیدازول کپسولی‌شده با پلی‌کاپرولاکتون	۴۱۹
عوامل پخت تأخیری-نوری	۴۲۰
نمک‌های اونیوم	۴۲۰
پخت تأخیری سامانه رزین اپوکسی- فنولی	۴۲۱
تری‌فنیل فسفین	۴۲۱
نمک‌های کربوکسیلیک اسید	۴۲۱
نمک‌های کربنیک اسید-دی‌آز بی‌سیکلودکان	۴۲۱
نتیجه‌گیری	۴۲۲
مراجع	۴۲۲

مواد تک جزئی اپوکسی

مواد تک جزئی اپوکسی سامانه‌هایی هستند که در آن رزین اپوکسی و عامل پخت در کنار هم قرار دارند، اما در دمای معمولی، زمان شروع واکنش پخت طولانی دارند یا واکنش پخت انجام نمی‌شود. بنابراین، سنتز و تهیه عوامل پختی که بتوانند این نوع نیازمندی‌ها را تأمین کنند، موضوع مهمی است که در این مقاله بحث شده است. این عوامل پخت در شرایط معمول فعال نیستند، ولی با اعمال محرک خارجی از قبیل گرما [۱۹]، نور، فشار [۲۱]، میدان مغناطیسی، امواج فراصوت [۲۲]، تابش الکترونی و پرتو X فعال می‌شوند و پخت رزین آغاز می‌شود. گرما و تابش نور از مهم‌ترین و کاربردی‌ترین محرک‌های خارجی هستند. زیرا این عوامل قیمت کم و ایمنی زیادی دارند. در این راستا، عوامل پخت تأخیری-گرمایی و تأخیری-نوری به‌طور گسترده توسعه یافته‌اند. گرما راحت‌ترین محرک خارجی است. این محرک نسبت به تابش نور واکنش پخت همگن‌تری را امکان‌پذیر می‌کند. واکنش پخت همگن با تابش نور بسیار مشکل است، زیرا همگنی واکنش به منبع تابش و ظرف واکنش بستگی دارد. از طرفی، جذب و پخش نور در محیط مانع از تابش دهی مؤثر می‌شود و تابش دهی همگن را مشکل می‌سازد [۲۳]. بنابراین، مقاله حاضر بر عوامل پخت تأخیری-گرمایی متمرکز شده است.

عوامل پخت تأخیری-گرمایی

همان‌طور که عنوان شد، در عمده سامانه‌های تک جزئی از عوامل پخت تأخیری-گرمایی استفاده می‌شود. پخت رزین اپوکسی با وجود این عوامل در دما با سرعت زیاد امکان‌پذیر است. این عوامل پخت شامل موارد زیر هستند:

- عوامل پخت دارای هیدروژن فعال تأخیری؛
- عوامل پخت کاتالیزی تأخیری؛
- عوامل پخت محافظت‌شده با گروه‌های شیمیایی و
- عوامل پخت میکروکپسولی شده.

عوامل پخت تأخیری دارای هیدروژن فعال

این عوامل پخت تأخیری ترکیباتی هستند که هیدروژن فعال دارند، اما چون دمای ذوب زیادی دارند، در دمای محیط فعال نیستند. در ادامه، تعدادی از این عوامل پخت معرفی شدند.

عامل پخت دی‌سیان‌دی‌آمید

دی‌سیان‌دی‌آمید یا دایسی (Dicy) پودر جامد سفیدرنگ و نمونه‌ای

از عامل پخت دارای هیدروژن فعال تأخیری است [۲۴]. سازوکار واکنش پخت رزین اپوکسی با این عامل پخت در طرح ۱ نشان داده شده است [۲۵]، یعنی از همان سازوکار عمومی و پذیرفته‌شده آمین‌ها پیروی می‌کند.

عمر مفید یا زمان بهره‌برداری سامانه رزین در مجاورت دی‌سیان‌دی‌آمید با توجه به شرایط به‌کارگیری این عامل پخت تغییر می‌کند. این شرایط به شرح زیر است:

- در دماهای زیاد ($160-180^{\circ}\text{C}$) سامانه رزین اپوکسی دارای این ترکیب زمان کاربری $60-20$ min دارد.
- هنگامی که این عامل پخت در رزین اپوکسی به‌کمک حلال حل شود، زمان کاربری 24 h می‌شود.
- اگر این ترکیب به شکل پودر ریز در رزین مخلوط شود، زمان کاربری حدود $12-6$ ماه می‌شود [۲۶].

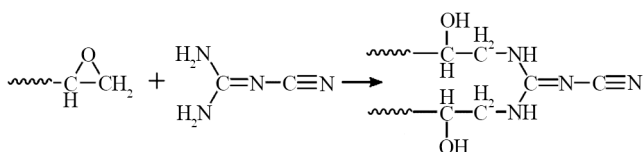
کاربرد سامانه رزین اپوکسی دارای دایسی

از آنجا که گرمای زیادی از واکنش پخت رزین اپوکسی با عامل پخت تأخیری دایسی تولید می‌شود، از این عامل پخت در تهیه فیلم‌های نازک مثل رنگ‌ها، چسب‌ها، و چندلایه‌ای‌ها استفاده می‌شود [۲۷]. بیشترین مصرف این سامانه در چسب‌های تک جزئی، رنگ‌های پودری و پیش‌آغشته‌ها (prepregs) [۲۸، ۲۹] است. عامل پخت تأخیری دایسی اگرچه خاصیت تأخیری خوبی دارد، اما معایبی نیز در سامانه‌های دارای این عامل پخت مشاهده می‌شود [۵].

معایب سامانه رزین اپوکسی دارای دایسی

با توجه به مزیت‌های ارائه‌شده برای سامانه رزین اپوکسی دارای دایسی، دما و زمان پخت زیاد است (180°C) و برای پخت در زمان و دمای کمتر وجود شتاب‌دهنده لازم است [۳۰]. شتاب‌دهنده‌های استفاده‌شده در سامانه رزین اپوکسی دارای دایسی عبارت از:

- ترکیبات بازی مانند آمین نوع سوم [۳۱، ۳۲]، ایمیدازول [۳۳] و آمین‌های آروماتیک (مثل بنزیل دی‌متیل آمین) و



طرح ۱- واکنش پخت رزین اپوکسی با دی‌سیان‌دی‌آمید [۲۵].

Scheme 1. Curing reaction of epoxy resin with dicyandiamide

[25].

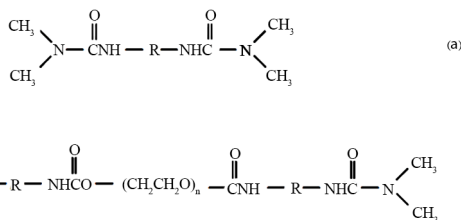
دی‌هیدرازیدها سمی نیستند. به همین دلیل، از این عوامل پخت برای رزین‌های اپوکسی استفاده می‌شود که در تماس غیرمستقیم با مواد غذایی هستند [۳۹،۴۰].

علت پخت تأخیری رزین اپوکسی در مجاورت هیدرازیدها جامد بودن و نامحلول بودن این عوامل پخت در رزین اپوکسی است. به عبارتی، هیدرازیدها ماهیت بلوری دارند و زمانی برای واکنش پخت فعال می‌شوند که ذوب شوند [۴۰]. طرح ۲ سازوکار واکنش پخت رزین اپوکسی با این عوامل پخت تأخیری را نشان می‌دهد. با توجه به این طرح، چهار گروه اپوکسی با یک مولکول دوامی هیدرازید، یک مولکول چهارامی به وجود می‌آورد. بنابراین، حداکثر درجه پخت با نسبت ۲ به ۱ اپوکسی به هیدرازید حاصل می‌شود [۴۰].

منحنی‌های درصد تبدیل پخت رزین اپوکسی برحسب دما نشان می‌دهد، فرایند پخت با عوامل پخت هیدرازیدی در دما و سرعت زیاد انجام می‌شود. پخت رزین اپوکسی در دما و سرعت زیاد برای چسب‌های تک‌جزئی بسیار بااهمیت است. از طرفی با کاهش دمای ذوب این عوامل پخت تأخیری، دمای پخت سامانه رزین اپوکسی دارای این عوامل پخت کاهش می‌یابد. از طرفی، برای کاهش دمای پخت رزین اپوکسی با عوامل پخت هیدرازیدی معمولاً از مقدار کمی شتاب‌دهنده استفاده می‌شود. شتاب‌دهنده‌ها می‌توانند اسید یا باز لوئیس باشند. با بررسی اثر شتاب‌دهنده‌های بنزیل‌دی‌متیل‌آمین (BDMA) و ایتربوم تری‌فلوئورومتان سولفونات (ytterbium (III) trifluoromethanesulfonate, Yb(OTf)₃) بر پخت سامانه دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A-هیدرازید مشخص شده که این شتاب‌دهنده‌ها منحنی DSC را پهن می‌کنند و دمای پخت را کاهش می‌دهند. اما، آنتالپی واکنش با وجود این شتاب‌دهنده‌ها تغییری نمی‌کند [۴۰].

ترکیبات اوره گسترده‌شده با پلی‌اتیلن گلیکول

از ترکیبات اوره گسترده‌شده با پلی‌اتیلن گلیکول به‌عنوان عوامل پخت



شکل ۱- ساختارهای شیمیایی: (a) اوره و (b) اوره گسترده‌شده با پلی‌اتیلن گلیکول [۴۱].

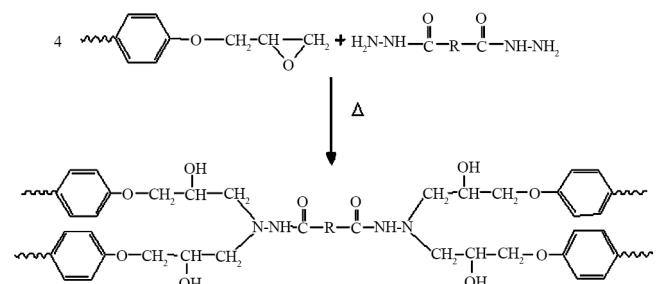
Fig. 1. Chemical structures of the: (a) urea and (b) chain-extended urea with poly(ethylene glycol) [41].

مشتقات اوره [۲۴] مانند مونورون [۳۴،۳۵]، دیورون و فنورون. همچنین، رزین اپوکسی پخت‌شده با دایسی معمولاً شکننده است. از این رو، معمولاً از سایر عوامل پخت مانند پلی‌اکسی پروپیلن دی‌آمین (جف‌آمین) یا پلیمر چقرمه برای افزایش چقرمگی رزین اپوکسی پخت‌شده استفاده می‌شود [۳۶-۳۸].

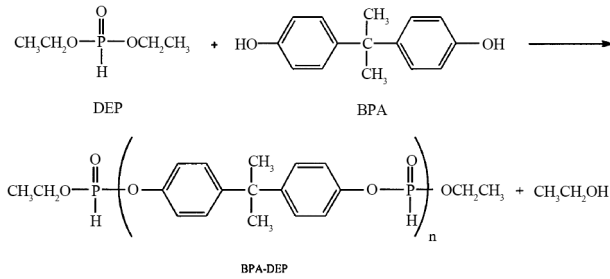
یکی دیگر از محدودیت‌های اصلی سامانه رزین اپوکسی با عامل پخت دایسی انحلال‌پذیری ضعیف این ماده در رزین اپوکسی است که باعث تمایل به جدایی فاز این عامل و تشکیل رسوب سفیدرنگ در سامانه رزین پیش از پخت می‌شود. رسوب کردن بلورهای دایسی بر درجه شبکه‌ای شدن و در نهایت سختی سطح اثر می‌گذارد. از طرفی، بزرگ بودن اندازه ذرات دایسی و اختلاط ضعیف آن در آمیزه اثر نامطلوبی بر خواص مکانیکی رزین‌های پخت‌شده دارد. برای رفع این مشکل از ذرات ریز سیلیکا استفاده می‌شود تا گرانیروی سامانه را افزایش دهد و مانع از جدایی فاز شود [۲۶].

هیدرازید اسیدهای آلی

هیدرازید اسیدهای آلی، $H_2NHN-CO-R-CO-NHNH_2$ ، دمای ذوب زیاد دارند و از واکنش کربوکسیلات استر با هیدرازین سنتز می‌شوند. در روش جدید از واکنش کربوکسیلیک اسید و هیدرازین هیدرات با تابش امواج میکروویو نیز هیدرازید اسید تولید می‌شود [۳۹]. این ترکیب مانند دایسی به حالت پودر با رزین اپوکسی مخلوط می‌شود. عمر مفید سامانه دارای این عامل پخت معمولاً ۴ تا ۶ ماه است. پخت رزین در مجاورت هیدرازید اسیدها معمولاً در دمای $150^\circ C$ به مدت ۱ h تا ۲ h انجام می‌شود. این ترکیبات رزین را در دماهای کمتری نسبت به دایسی پخت می‌کنند و سامانه‌های دارای این ترکیبات چسبندگی و مقاومت رطوبتی بهتری نسبت به رزین پخت‌شده با دایسی دارند. رزین‌های اپوکسی دارای هیدرازید اسیدهای آلی در رنگ‌های پودری و چسب‌های تک‌جزئی استفاده می‌شوند. از طرفی،



طرح ۲- سازوکار شبکه‌ای شدن رزین اپوکسی با عامل پخت هیدرازید [۴۰].
Scheme 2. Crosslinking mechanism of epoxy resin in the presence of a hydrazide curing agent [40].



طرح ۴- مرحله اول واکنش پخت رزین اپوکسی در مجاورت دی اتیل فسفیت [۴۲].

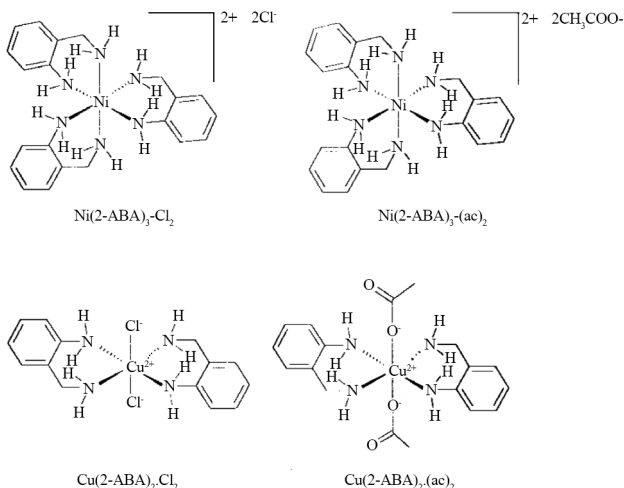
Scheme 4. The first step of the epoxy resin curing reaction in the presence of diethylphosphite [42].

عوامل پخت تأخیری کاتالیزی

عوامل پخت تأخیری کاتالیزی مانند اسیدهای لوئیس، آمین نوع سوم و هالیدهای معدنی، آغازگرهای آنیونی و کاتیونی هستند. اما، پخت رزین اپوکسی با وجود این عوامل پخت کاتالیزی همانند عوامل پخت تأخیری هیدروژن دار در دماهای زیاد انجام می شود. کاتالیزگرهای تأخیری به کار رفته در سامانه رزین اپوکسی را می توان به دو گروه عمده کاتالیزگرهای تأخیری یونی (نمکی) [۴۳، ۴۴] و غیر یونی (غیرنمکی) [۴۲] دسته بندی کرد.

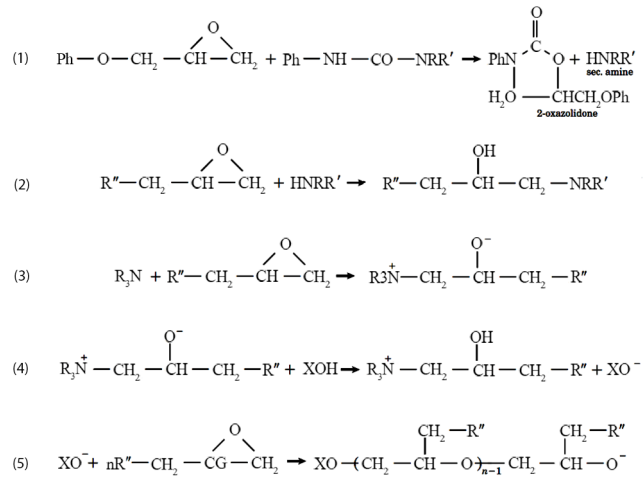
کاتالیزگرهای تأخیری یونی

کاتالیزگرهای تأخیری یونی زیادی برای پخت رزین اپوکسی استفاده



شکل ۲- ساختارهای شیمیایی لیگاندهای کمپلکس ABA بر پایه نمک های کلر و استات فلزات واسطه مس و نیکل [۴۵].

Fig. 2. Chemical structures of ABA complexed ligands based on chloro and acetato salts of nickel and copper [45].

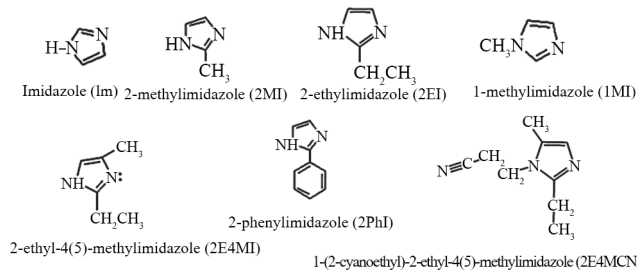


طرح ۳- سازوکار واکنش پخت رزین اپوکسی با اوره [۴۱].
Scheme 3. Curing reaction mechanism of the epoxy resin with urea [41].

تأخیری رزین اپوکسی استفاده می شود. ساختار شیمیایی اوره و اوره گسترده شده با پلی اتیلن گلیکول در شکل ۱ نشان داده شده است. این عوامل پخت باعث چقرمگی رزین اپوکسی نیز می شوند [۴۱].
Izawa و Iwakura برای واکنش حلقه اپوکسی با عامل اوره سازوکاری را پیشنهاد دادند که در طرح ۳ نشان داده شده است. این واکنش در پنج مرحله انجام می شود. در ساختار این ترکیبات گروه R می تواند C_4H_9 ، C_2H_5 ، CH_3 یا H و R' می تواند C_4H_9 ، C_2H_5 ، CH_3 یا C_6H_5 باشد [۴۱].

دی اتیل فسفیت ها

از دی اتیل فسفیت (DEP) به عنوان عامل پخت تأخیری-گرمایی دارای هیدروژن فعال در سامانه های رزین اپوکسی اسفاده می شود. این ترکیب در مقایسه با فسفونیک اسید استرها که به عنوان عامل پخت تأخیری رزین اپوکسی استفاده می شوند، مزایای زیادی از جمله قیمت کم، سازگاری خوب با رزین اپوکسی و درصد فسفر زیاد دارد [۴۲]. به علت درصد زیاد فسفر در ترکیب DEP، رزین های پخت شده با این عامل پخت پایداری نگه داری (storage stability) و مقاومت شعله خوبی دارند. سازوکار واکنش پخت رزین اپوکسی با DEP در طرح ۴ نشان داده شده است. با توجه به این طرح از واکنش بین DEP و بیس فنول A (BPA)، استر فسفونات (BPA-DEP) سنتز می شود و در ادامه استر فسفونات ایجاد شده رزین اپوکسی را پخت می کند. دو پیک گرمازا در منحنی های پخت DSC مشاهده می شود. پیک اول مربوط به تشکیل BPA-DEP و پیک دوم از واکنش پخت رزین اپوکسی حاصل می شود [۴۲].



شکل ۴- ساختار شیمیایی عوامل پخت ایمیدازولی رزین‌های اپوکسی [۴۹].
Fig. 4. The chemical structures of imidazole curing agents of epoxy resins [49].

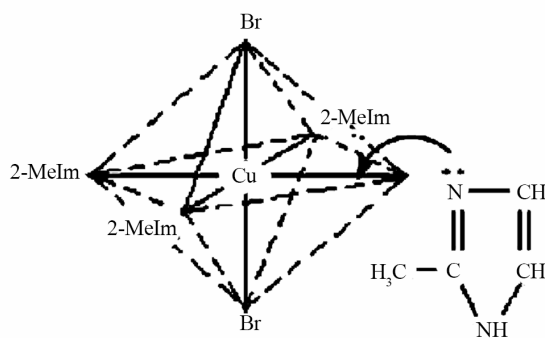
ایمیدازول‌ها

ایمیدازول‌ها عوامل پختی هستند که مانند آمین نوع سوم با انجام پلیمر شدن آنیونی، رزین اپوکسی را پخت می‌کنند. این نوع عوامل پخت عمر مفید نسبتاً طولانی دارند و در دمای 80°C تا 120°C به سرعت رزین اپوکسی را پخت می‌کنند. ساختارهای انواع مختلف ایمیدازول‌هایی که به عنوان عوامل پخت رزین اپوکسی استفاده می‌شوند، در شکل ۴ آمده است [۴۸].

برای کاهش فعالیت ایمیدازول‌ها و ایجاد سامانه رزین اپوکسی تک‌جزئی معمولاً این عوامل پخت را به صورت ترکیب با سایر مواد به کار می‌برند [۵۰، ۵۱]. این ترکیبات عبارت از کربوکسیلات‌های ایمیدازولی [۵۲]، اپوکسی‌های عامل‌دار شده با ایمیدازول [۵۳] و کمپلکس‌های نمک‌های فلزی ایمیدازولی [۵۴] هستند.

کمپلکس ۲-متیل ایمیدازول مس دی‌برمید

ساختار ۲-متیل ایمیدازول مس دی‌برمید $\text{CuBr}_2(2\text{-MeIm})_4$ در شکل ۵



شکل ۵- ساختار شیمیایی عامل پخت تأخیری ۲-متیل ایمیدازول مس دی‌برمید [۵۵].

Fig. 5. Chemical structure of $\text{CuBr}_2(2\text{-MeIm})_4$ latent curing agent [55].

شده‌اند. در ادامه، تعدادی از آن‌ها معرفی شدند.

کمپلکس‌های دارای لیگاندهای دی‌آمینی

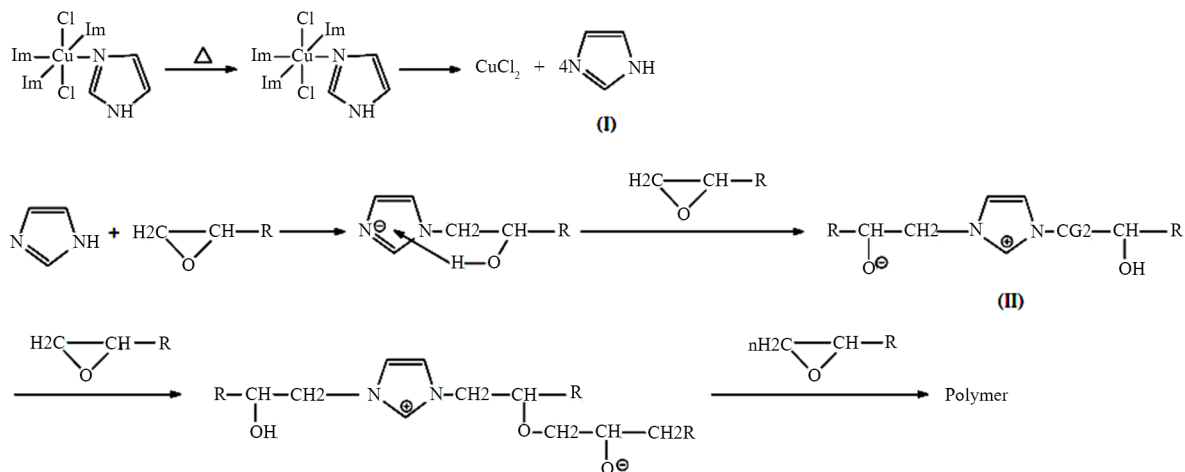
دی‌آمین‌های آروماتیکی دمای انتقال شیشه‌ای رزین اپوکسی پخت شده را افزایش می‌دهند. به همین دلیل، رزین‌های اپوکسی پخت شده با این مواد بیشتر در صنعت هوافضا به کار گرفته می‌شوند. پخت سریع رزین در مجاور این عوامل پخت برای تهیه پیش‌آغشته مشکلاتی ایجاد می‌کند. بدین سبب از کمپلکس‌های دارای لیگاندهای دی‌آمینی استفاده می‌شود. شکل ۲ ساختار کمپلکس‌های نمک‌های فلزات واسطه نیکل یا مس به همراه لیگاندهای دی‌آمینی آروماتیکی را نشان می‌دهد که به عنوان عامل پخت تأخیری استفاده می‌شوند. لیگاندهای دی‌آمینی این عوامل پخت می‌توانند شامل ارتوفیلین دی‌آمین (OPD) و ۲-آمینوبنزیل آمین (2-ABA) باشند. ساختار این لیگاندهای دی‌آمینی در شکل ۳ آمده است [۴۷-۴۵].

منحنی‌های گرانی‌بررسی برحسب زمان رزین اپوکسی در مجاورت کمپلکس‌های دارای لیگاندهای دی‌آمینی، نشانگر اثر ساختار کمپلکس عوامل پخت تأخیری بر افزایش زمان انبارداری است. این منحنی‌ها نشان می‌دهد، ساختارهای کمپلکس گروه‌های دی‌آمینی سرعت شروع واکنش پخت را به‌طور شایان توجهی کاهش می‌دهد. دمانگاشت‌های DSC در زمان‌های مختلف برای رزین اپوکسی دارای $\text{Cu}(2\text{-ABA})_2(\text{ac})_2$ نشان می‌دهد، این دمانگاشت‌ها در زمان‌های مختلف تغییری نکرده و در نتیجه در مقدار پیک گرمازا تغییری مشاهده نشده است. به عبارتی، سامانه رزین اپوکسی دارای این عامل پخت تأخیری طی زمان‌های مختلف پایداری خوبی دارد. این موضوع می‌تواند به دلیل انحلال‌پذیری و سازگاری خوب کمپلکس‌های دارای لیگاندهای دی‌آمینی بر پایه 2-ABA در رزین اپوکسی باشد [۴۵].



شکل ۳- ساختارهای شیمیایی (a) ارتو-فیلین دی‌آمین (OPD) و (b) ۲-آمینوبنزیل آمین (2-ABA) [۴۵].

Fig. 3. Chemical structure of (a) o-phenylenediamine (OPD) and (b) 2-aminobenzylamine (2-ABA) [45].



طرح ۵- سازوکار واکنش پخت بین رزین اپوکسی و کمپلکس $CuCl_2(Im)_4$ [۵۵].

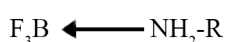
Scheme. 5. Mechanism of curing reaction between epoxy resin and $CuCl_2(Im)_4$ complex [55].

اپوکسی در مجاورت این عامل پخت است. از آنجا که با توجه به معادله آرنیوس کاهش دما باعث کاهش ثابت سرعت واکنش پخت می شود. در نتیجه واکنش پخت در دماهای کمتر با سرعت کمتری رخ می دهد [۵۵].

کمپلکس های آمین- بور تری فلورید

اسیدهای لوئیس از قبیل BF_3 ، $ZnCl_2$ ، $SnCl_4$ ، $FeCl_3$ و $AlCl_3$ به عنوان آغازگرهای پلیمر شدن کاتیونی شناخته شده اند. اما، این مواد در مجاورت باز لوئیس (آمین نوع سوم) رزین اپوکسی را به شکل آنیونی پخت می کنند. سامانه های رزین اپوکسی دارای این اسیدها معمولاً در دمای معمولی پخت می شوند و عمر مفید رزین با وجود این عوامل پخت ۳۰ s یا کمتر است. برای افزایش عمر مفید از ساختار کمپلکس اسید لوئیس-آمین استفاده می شود. ساختار این کمپلکس در شکل ۶ نشان داده شده است. نوع آمین بر خواص کمپلکس ها اثرگذار است. دمای ذوب و واکنش پذیری کمپلکس ها به نوع آمین وابسته است [۵۸-۶۰].

افزودن عوامل پخت تأخیری کمپلکس های آمین- BF_3 به مقدار کم (۱٪ تا ۵٪) به رزین اپوکسی، زمان انحراف گرمایی (HDT) رزین های پخت شده را تا دمای حدود $160^\circ C$ افزایش می دهد. این مقدار برای



شکل ۶- ساختار شیمیایی کمپلکس آمین- بور تری فلورید [۵۹].
Fig. 6. Chemical structural of Boron trifluoride-amine complex [59].

نشان داده شده است. این ساختار محتمل ترین ساختار برای این کمپلکس آلی-فلزی است [۵۵].

طیف FTIR کاتالیزگر $CuBr_2(2-MeIm)_4$ و $2-MeIm$ نشان می دهد، امیدازول در ترکیب $CuBr_2(2-MeIm)_4$ ساختار اولیه خود را حفظ می کند. از طرفی مشخص ترین اختلاف طیف این دو ماده در ارتعاش های کششی C-H حلقه امیدازول و متیل در $2500-3200\text{ cm}^{-1}$ است. این نشان می دهد، ساختارهای کوئوردینه ممکن است، مانع از ایجاد ارتعاش های ویژه شوند. طرح ۵ سازوکار واکنش بین اپوکسی و ترکیب نمک فلزی امیدازول را نشان می دهد. با توجه به این طرح با افزایش دما، ترکیب $CuCl_2(Im)_4$ به دو جزء $CuCl_2$ و امیدازول تفکیک می شود. در ادامه، هیدروژن فعال آمین نوع دوم در امیدازول با گروه اپوکسی وارد واکنش می شود. سپس، از راه ترکیبات پیچیده یونی واکنش با بقیه گروه های اپوکسی انجام می شود. همان طور که مشاهده می شود، زمانی که موقعیت آنیونی با گروه های اپوکسی واکنش می دهد، رزین اپوکسی به کمک واکنش پلیمر شدن حلقه گشا پخت می شود [۵۵-۵۷].

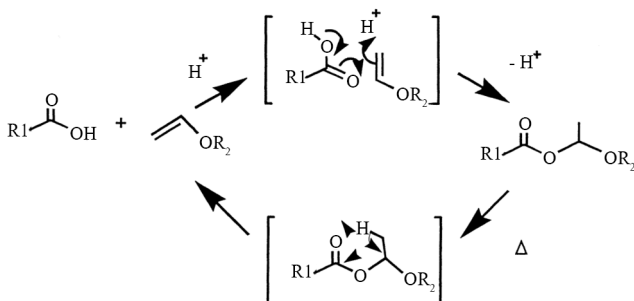
منحنی های پیشرفت واکنش پخت در سرعت گرمادهی متفاوت برحسب دما برای سامانه اپوکسی دارای $CuBr_2(2-MeIm)_4$ نشان می دهد، این سامانه در دمای $141-176^\circ C$ پخت می شود. این نشان می دهد، $CuBr_2(MeIm)_4$ عامل پخت ملایمی است. با استفاده از معادلات Kissinger و Crane، پارامترهای سینتیکی مرتبه واکنش (n) پخت سامانه اپوکسی دارای ۱٪ وزنی $CuBr_2(2-MeIm)_4$ و انرژی فعال سازی (E_a) به ترتیب برابر با $83/7$ و $0/92\text{ kJ/mol}$ است. کسری بودن مقدار n نشانگر پیچیده بودن فرایند پخت سامانه رزین

گروه‌های شیمیایی محافظت می‌شوند. این گروه‌های شیمیایی محافظ در محیط واکنش در شرایط مختلف از قبیل دما و رطوبت از عامل پخت جدا شده و در ادامه واکنش پخت رزین اپوکسی با سرعت خوبی انجام می‌شود. در نتیجه، از این عوامل پخت برای تهیه سامانه‌های اپوکسی تک‌جزئی استفاده می‌شود [۶۴].

مشقات همی‌استال استرها

مشقات همی‌استال استرها از واکنش بین کربوکسیلیک اسیدها و وینیل‌اترها سنتز می‌شوند. این واکنش در دمای محیط و با سرعت زیاد انجام می‌شود. اما واکنش تجزیه همی‌استال استر و تولید کربوکسیلیک اسید و وینیل‌اتر به دماهای زیاد نیاز دارد. به همین دلیل از ترکیبات همی‌استال استر به‌عنوان عوامل پخت تأخیری استفاده می‌شود. دمانگاشت گرمایی تفاضلی و گرماوزن‌سنجی حاصل از تجزیه همی‌استال استر سنتز شده از واکنش ترفتالیک اسید و ایزوبوتیل وینیل‌اتر نشان می‌دهد، تجزیه همی‌استال استر در دمای زیاد انجام می‌شود [۶۵-۶۷]. طرح ۶ سازوکار واکنش تشکیل و تجزیه همی‌استال استر را نشان می‌دهد.

در سازوکار پخت سامانه رزین اپوکسی دارای ترکیبات همی‌استال استر، واکنش پخت رزین در سه مرحله انجام می‌شود. در مرحله اول، همی‌استال استر تجزیه شده و کربوکسیلیک اسید تشکیل می‌شود. در ادامه، کربوکسیلیک اسیدها با گروه‌های اپوکسی واکنش می‌دهند و ۲-هیدروکسیل آلکیل استر تولید می‌شود. سرانجام در مرحله آخر، ۲-استال آلکیل استر از واکنش وینیل‌اتر با ۲-هیدروکسیل آلکیل استر سنتز می‌شود. سازوکار دیگر تولید ۲-استال آلکیل استر بدین ترتیب است که عامل اپوکسی با کمپلکس متشکل از آنیون کربوکسیل و کاتیون آلکوکسی آلکیل واکنش می‌دهد [۶۶، ۶۸]. با پخت رزین اپوکسی در مجاورت ترکیبات همی‌استال استر



طرح ۶- واکنش تشکیل و تجزیه ترکیبات همی‌استال استر [۶۶].

Scheme 6. Blocking and deblocking reaction of hemiacetal ester [66].

سامانه نووالاک-اپوکسی حدود 230°C است. همچنین، با وجود این عوامل پخت خواص عایق الکتریکی سامانه رزین افزایش و مقاومت شیمیایی آن کاهش می‌یابد. با توجه به عایق شدن الکتریکی، از این سامانه برای عایق کردن سازه‌های کامپوزیتی دارای الیاف کربن استفاده می‌شود [۶۲، ۶۱].

کاتالیزگرهای تأخیری غیر یونی

پژوهش‌های زیادی در زمینه سامانه رزین اپوکسی دارای کاتالیزگرهای یونی انجام شده است. با وجود این، کاتالیزگرهای تأخیری غیر یونی به دلیل مزایای کاربردی نظیر انحلال‌پذیری در مونومرها و حلال‌ها، قیمت کم و نبود نمک‌های معدنی در آمیزه [۴۲] مورد توجه هستند. با توجه به این مزایا، در ادامه چند نمونه از این کاتالیزگرها بررسی شدند.

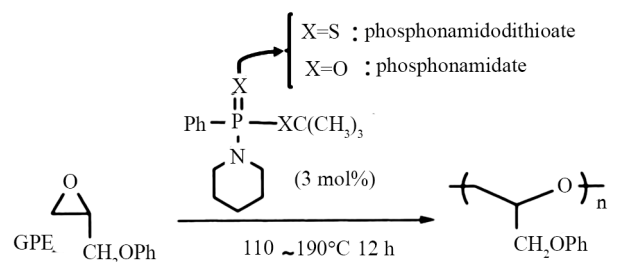
ترکیبات فسفونامیدات و فسفونامیدودی تیوات

ترکیبات فسفونامیدات و فسفونامیدودی تیوات می‌توانند به‌عنوان آغازگرهای تأخیری-گرمايي در پلیمر شدن گلیسیدیل فنیل‌اترها (GPE) استفاده شوند. شکل ۷ نمایی از پلیمر شدن GPE با وجود این ترکیبات را نشان می‌دهد [۶۳].

ترکیب فسفونامیدودی تیوات، به دلیل اینکه در کمتر از دمای 110°C هیچ فعالیتی نشان نمی‌دهد، در مقایسه با ترکیب فسفونامیدات بهتر عمل می‌کند. اما، در دمای بیشتر از این دما این ترکیب به‌سرعت فعال می‌شود و پلیمر با وزن مولکولی متوسط عددی $10000-6000$ را به‌وجود می‌آورد و در ادامه واکنش پخت در دمای 170°C کامل می‌شود [۶۳].

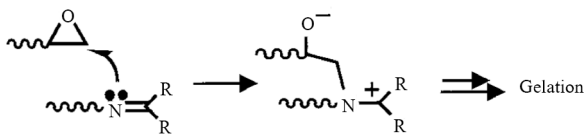
عوامل پخت محافظت‌شده با گروه‌های شیمیایی

بعضی از عوامل پخت که دارای هیدروژن فعال هستند، به‌وسیله



شکل ۷- پلیمر شدن گلیسیدیل فنیل‌اترها در مجاورت فسفونامیدو دی تیوات و فسفونامیدات [۶۳].

Fig. 7. Polymerization of glycidyl phenyl ether in the presence of phosphoramidothioate and phosphonamidate [63].



شکل ۹- سازوکار ژل شدن رزین اپوکسی با وجود عوامل پخت کتیمینی [۷۱].

Fig. 9. Gelation mechanism of epoxy resin in the presence of ketimine curing agents [71].

(ZnCl₂/IR) از کاتالیزگرهایی هستند که در سامانه رزین اپوکسی دارای همی استال استفاده می شوند [۱،۶۹،۷۰].

کتیمین ها

کتیمین ها (ketimines) یا آمین های محافظت شده با کتون ها عوامل پخت تأخیری-رطوبتی هستند که بیشتر در صنعت چسب، پوشش و ساختمان به کار می روند. به عبارتی، این عوامل پخت برای سامانه های تک جزئی رزین اپوکسی استفاده می شوند که در محیط آزاد قرار می گیرند. زیرا، کتیمین ها با توجه به شکل ۸ در مجاورت آب به کتون و دی آمین تبدیل می شوند و در ادامه گروه های آمین با رزین اپوکسی واکنش می دهند [۷۱-۷۳].

وجود بعضی از کتیمین ها در سامانه رزین اپوکسی در زمان انبارداری ممکن است، باعث ژل شدن رزین شود. واکنش ژل شدن رزین اپوکسی با وجود این عوامل پخت در شکل ۹ نشان داده شده است [۷۱].

با توجه به نوع کتون های محافظت کننده، کتیمین ها مختلفی سنتز می شوند. این کتیمین ها از واکنش بین ۳،۱-بیس (آمینو متیل) سیکلوهگزان با استون، متیل اتیل کتون، متیل ایزوبوتیل کتون، متیل ایزوپروپیل کتون، متیل ترشیوبوتیل کتون و دی ایزوپروپیل کتون تهیه می شوند [۷۱].

عوامل پخت میکروکپسولی شده

میکروکپسول ها کاربردهای گسترده ای در دارورسانی [۷۴]، جوهرهای الکترونیکی [۷۵]، پوشش ها [۷۶]، خودترمیم شونده ها [۷۱،۷۷] و عوامل پخت تأخیری [۷۸] دارند. به طور کلی، میکروکپسول ها از دو جزء اصلی هسته و پوسته تشکیل می شوند. میکروکپسول ها می توانند به سه دسته تک هسته ای، چند هسته ای و ماتریسی دسته بندی شوند. میکروکپسول های تک هسته ای، تنها یک حفره در مرکز خود دارند. میکروکپسول های چند هسته ای چند حفره با اندازه های مختلف در

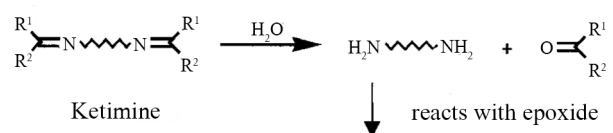
گروه های کربوکسیل و هیدروکسیل کمتری نسبت به پخت این رزین در مجاورت ترکیبات اسیدی تولید می شود. در نتیجه، وجود ترکیبات همی استال استر در سامانه رزین اپوکسی، مقاومت رزین پخت شده را در برابر آب افزایش می دهد. از طرفی، عوامل پخت همی استال استر برای انحلال در رزین اپوکسی نسبت به عوامل پخت کربوکسیلیک اسیدی، به مواد فرار کمتری نیاز دارند و در نتیجه سمیت سامانه پخت شده در مجاورت مشتقات همی استال استر مقاومت زیادی در برابر گرما، باران اسیدی و کثیف شدن دارند [۶۶،۶۷].

هر چند عوامل پخت کربوکسیلیک اسیدی نیز مقاومت خوبی در برابر باران اسیدی دارند، اما استفاده از آن ها محدودیت هایی دارد که عبارت اند از:

- دمای ذوب زیاد؛
 - انحلال پذیری ضعیف در حلال های آلی؛
 - پایداری کم سامانه رزین اپوکسی دارای این مواد و
 - مقاومت کم رزین اپوکسی پخت شده در برابر آب.
- با واکنش عامل کربوکسیلیک اسید با وینیل اتر و تشکیل همی استال استر دمای ذوب کاهش می یابد و انحلال پذیری این اسید در رزین بیشتر می شود. در نتیجه، نیاز به مواد فرار کاهش می یابد. همچنین، ترکیبات همی استال استر زمان نگهداری سامانه رزین را در انبار افزایش می دهند [۶۶،۶۷].

شتاب دهنده سامانه رزین اپوکسی دارای ترکیبات همی استال استر

مشتقات همی استال استر در اثر گرما به کربوکسیلیک اسیدها و وینیل اترها تفکیک می شوند. از آنجا که تفکیک همی استال استرها معمولاً در دماهای خیلی زیاد رخ می دهد (بیشتر از ۱۶۰°C)، بنابراین به کاتالیزگرهایی نیاز است تا با انجام واکنش های هسته دوستی، سنتز کربوکسیلیک اسیدهایی که با گرمادهی تشکیل می شوند، در دماهای کمتری انجام شود و در ادامه پخت رزین اپوکسی در دمای مناسبی (حدود ۱۲۰°C) انجام گیرد. کمپلکس های شیف باز-روی کلرید



شکل ۸- واکنش آبکافت کتیمین (عامل پخت تأخیری-رطوبتی) [۷۱].

Fig. 8. Hyrdolysis reaction of ketimine (moisture-latent curing agent) [71].

پخت کپسولی شده سامانه‌های مختلفی از رزین اپوکسی دارای این عوامل پخت بررسی شده‌اند.

ایمیدازول کپسولی شده با کوپلیمر (فنیل اکتیل سیلسسکوئی اکسان)

ذرات رزین ایمیدازول زمانی که با پلیمر نردبانی مانند سیلسسکوئی اکسان (ladder like polysilsesquioxanes) کپسولی می‌شوند، زمان و دمای پخت رزین اپوکسی در مجاورت این عوامل پخت کپسولی شده به‌طور شایان توجهی افزایش می‌یابد. پلیمرهای معدنی پلی سیلسسکوئی اکسان زمانی که با گروه‌های جانبی اصلاح می‌شود، خواص فیزیکی آن‌ها از جمله مقاومت گرمایی، قدرت چسبندگی، قابلیت تشکیل فیلم و دمای نرم‌شدن تغییر می‌کند [۱۰۳]. برای تهیه میکروکپسول ابتدا با امواج فراصوت ذرات ایمیدازول پراکنده می‌شوند. سپس، با روش خشک کردن افشانه‌ای، کوپلیمر نردبانی این ذرات را پوشش می‌دهد. کربن تتراکلرید هم نقش حلال را برای کوپلیمر نردبانی دارد و هم نقش عامل رسوب‌دهنده ذرات ایمیدازول را ایفا می‌کند [۱۰۳].

ایمیدازول کپسولی شده با پلی متیل متاکریلات

Tong و همکاران [۹۰] با استفاده از روش تبخیر حلال امولسیون جامد روغن-آب، ۲-فنیل ایمیدازول را به‌کمک غشای پلی متیل متاکریلات میکروکپسولی کردند. این عامل پخت میکروکپسولی شده به علت مقاومت گرمایی زیاد پلی متیل متاکریلات ($T_g=105^{\circ}\text{C}$) عمر مفید سامانه رزین اپوکسی را افزایش می‌دهد. از طرفی، T_g سامانه رزین اپوکسی دی گلیسیدیل اتر بیس فنول A در مجاورت ایمیدازول که 165°C است، با وجود این عامل پخت کپسولی شده 20°C کاهش می‌یابد. کاهش دمای T_g و افزایش چقرمگی رزین اپوکسی در مجاورت این عامل پخت متأثر از مولکولی‌های زنجیری گرمانرم پلی متیل متاکریلات است.

ایمیدازول کپسولی شده با پلی کاپرولاکتون

Shin و همکاران [۹۱] برای کپسولی کردن عوامل پخت ایمیدازولی از پلی کاپرولاکتون با دمای ذوب 59°C استفاده کردند تا عوامل پخت در دمای کمتری از میکروکپسول خارج شوند. تبخیر حلال از روش‌های کپسولی کردن ایمیدازول با استفاده از پلی کاپرولاکتون به‌عنوان پوسته است. از این روش بیشتر برای کپسولی کردن عوامل پخت آب‌گریز استفاده شده تا وقتی امولسیون روغن در آب ایجاد می‌شود، عامل پخت داخل فاز پیوسته آبی نفوذ نکند. در این روش، اندازه میکروکپسول با افزایش مقدار ۲-فنیل ایمیدازول افزایش می‌یابد.

میان پوسته دارند. در میکروکپسول‌های ماتریسی، اجزای فعال درون ماتریسی از ماده پوسته قرار می‌گیرند [۷۹]. شکل‌شناسی ساختار درونی میکروکپسول‌ها به پوسته انتخاب‌شده، نسبت مواد پوسته به هسته، سازگاری مواد پوسته با هسته و روش تهیه میکروکپسول‌ها وابستگی شدیدی دارد. میکروکپسول‌ها شکل‌های ظاهری متفاوت دارند و به روش‌های مختلف تهیه می‌شوند [۸۲-۸۰].

راهی برای افزایش طول عمر سامانه‌های رزین اپوکسی، محافظت عوامل پخت رزین با استفاده از فرایند کپسولی کردن است. در این فرایند با پوشاندن سطح یکی از اجزای فعال سامانه رزین می‌توان واکنش پخت را تا زمان دلخواه به تعویق انداخت. با این کار یک جزء در واکنش شرکت نمی‌کند و غلظت آن در واکنش پخت صفر می‌شود، در نتیجه واکنش پخت متوقف می‌شود [۸۵-۸۳]. البته کارایی فرایند کپسولی کردن بر مقدار تأخیر تحت تأثیر عوامل زیر است:

- نوع و کیفیت کپسول؛
- بازده عملیات کپسولی کردن؛
- انتخاب ماده فعال (عامل پخت یا شتاب‌دهنده) برای کپسولی شدن و
- اندازه ذرات میکروکپسول [۸۶، ۸۷].

برای ایجاد شرایط مطلوب در سامانه‌های تک‌جزئی رزین اپوکسی از جمله، عمر مفید حداقل شش ماه، خواص فیزیکی خوب و بدون تغییر، شرایط پخت یک ساعتی در دمای دیواره کپسول، سامانه باید ویژگی‌های زیر را داشته باشد [۸۶]:

- دیواره کپسول باید محدوده دمای ذوب $100-115^{\circ}\text{C}$ داشته باشد، زیرا با افزایش دمای ذوب دیواره، دمای پخت افزایش و زمان پخت رزین زیاد می‌شود. از طرفی، با کمتر شدن دمای ذوب دیواره دمای پخت رزین کم می‌شود و عمر مفید سامانه رزین کاهش می‌یابد.
- دیواره کپسول در حلال‌های قطبی استفاده‌شده در سامانه رزین (استون و متیل اتیل کتون) حل نشود.
- دیواره کپسول با اجزای سامانه رزین برهم‌کنش شیمیایی نامطلوب نداشته باشد. به دلیل اینکه با انجام این واکنش‌ها گرانش سامانه رزین افزایش می‌یابد.

برای کپسولی کردن عامل پخت رزین اپوکسی از پلیمرهای مختلفی استفاده شده است. این پلیمرها شامل پلی متیل متاکریلات [۹۰-۸۸]، پلی کاپرولاکتون [۹۳-۹۱]، اتیل سلولوز [۸۹، ۹۴]، پلی وینیل استات، پلی استیرن [۸۹]، پلی اتر ایمید [۹۵]، کوپلیمر متاکریلیک اسید و دودسیل متاکریلات [۹۶]، اپوکسی جامد [۹۷-۹۹]، آکریلیک گلیسیدیل استر [۱۰۰، ۱۰۱] و پلی تیواتر [۱۰۲] با مقاومت‌های گرمایی متفاوت هستند. با توجه به مزایای ارائه‌شده برای عوامل

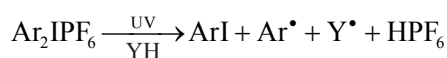
سامانه رزین اپوکسی در مجاورت این عوامل پخت است [۹۲]. برای افزایش عمر مفید سامانه رزین اپوکسی میکروکپسول دارای ایمیدازول، میکروکپسول‌هایی به روش خشک‌کردن افشانه‌ای امولسیون آب در روغن (SDWOE) تهیه شدند. در این فرایند، محلول آب-ایمیدازول به محلول پلی‌کاپرولاکتون-دی‌کلرومتان افزوده شده و با روش خشک‌کردن افشانه‌ای میکروکپسول تشکیل می‌شود [۱۰۴]. در مقدار یکسان ایمیدازول در میکروکپسول، رفتار پخت سامانه رزین در هر دو روش یکسان است. به عبارتی، دمای شروع و دمای پیک دمانگاشت DSC سامانه رزین اپوکسی در مجاورت عوامل پخت میکروکپسولی‌شده از دو روش تقریباً یکسان است. اما، عمر مفید سامانه رزین اپوکسی در میکروکپسول تهیه‌شده از روش SDWOE بیشتر از عمر مفید این سامانه در میکروکپسول حاصل از روش SDSS است. کاهش رهایش عامل پخت ایمیدازولی از میکروکپسول‌های تهیه‌شده با روش SDWOE نیز تأییدی بر این موضوع است که میکروکپسول‌های تهیه‌شده با روش SDWOE دیواره یکنواخت‌تری دارند [۱۰۴].

عوامل پخت تأخیری نوری

عوامل پخت نوری زمانی فعال می‌شوند که در معرض نور یا امواج فرابنفش (UV) قرار گیرند. از این رو، این عوامل پخت، عوامل پخت تأخیری به‌شمار می‌آیند. عوامل پخت نوری بیشتر در تهیه جوهر چاپ و رنگ‌های بدون آلودگی استفاده می‌شوند [۱۰۵]. از آنجا که انحلال‌پذیری این عوامل پخت در رزین اپوکسی زیاد است، در نتیجه برای حل کردن آن‌ها به حلال نیازی نیست که بدین ترتیب آلودگی محیطی حاصل از مواد فرار کمتر می‌شود [۱۰۶، ۱۰۷]. در ادامه، نمونه‌ای از این عوامل پخت معرفی شده است.

نمک‌های اونیم

نمک‌های اونیم (onium salt) از عوامل پخت تأخیری-نوری هستند که تحت تأثیر UV رزین اپوکسی را پخت می‌کنند. پخت رزین اپوکسی با این عوامل بدین ترتیب است که دی‌آریل یدنیوم تحت تأثیر UV و در مجاورت موادی با هیدروژن ناپایدار (YH) مطابق واکنش زیر تجزیه می‌شود [۲۲، ۱۰۶، ۱۰۷]:



در ادامه، HPF₆ به‌عنوان آغازگر پلیمرشدن کاتیونی حلقه‌گشا، رزین اپوکسی را پخت می‌کند. تجزیه نمک تری‌آریل سولفونیم تحت تأثیر

وزن مولکولی پلی‌کاپرولاکتون نیز روی اندازه ذرات میکروکپسول اثر می‌گذارد، به‌طوری که با کاهش آن، اندازه میکروکپسول کاهش می‌یابد. روش دیگر کپسولی‌کردن ایمیدازول به‌کمک پلی‌کاپرولاکتون روش خشک‌کردن افشانه‌ای است. در این روش، محلول سه‌جزئی ایمیدازول و پلی‌کاپرولاکتون در دی‌کلرومتان با خشک‌کردن افشانه‌ای به میکروکپسول تبدیل می‌شود. ناهمواری‌های زیادی روی سطح میکروکپسول‌های تهیه‌شده در این روش مشاهده شده است. این ناهمواری‌ها به علت برخورد ذرات با دیواره در زمان تشکیل میکروکپسول است. در این روش با افزایش مقدار فنیل ایمیدازول در محلول اندازه ذرات کاهش و با افزایش وزن مولکولی پلی‌کاپرولاکتون اندازه میکروکپسول افزایش می‌یابد [۹۱].

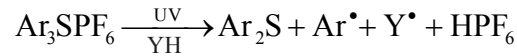
با به‌کارگیری این عوامل پخت کپسولی‌شده در سامانه رزین اپوکسی، گرماسنج پویشی تفاضلی تأخیر در واکنش پخت را نشان داده است. به‌طوری که دما و زمان‌های شروع پخت و پیک گرمازا با وجود این عوامل پخت افزایش می‌یابد. افزایش دما و زمان با افزایش مقدار پلی‌کاپرولاکتون در میکروکپسول نیز بیشتر می‌شود. از آنجا که عوامل پخت ایمیدازولی سرعت واکنش‌دهی متفاوتی دارند، نتایج نشان داده است که این روند پس از کپسولی‌شدن این عوامل پخت نیز مشاهده می‌شود [۹۱]. با بررسی سرعت رهایش مواد هسته از میکروکپسول مشاهده شد، با افزایش وزن مولکولی دیواره پلیمری (پلی‌کاپرولاکتون) سرعت رهایش به علت کاهش نفوذ عامل پخت کاهش می‌یابد [۹۲]. با مقایسه روش‌های تبخیر حلال و خشک‌کردن افشانه‌ای برای تهیه میکروکپسول موارد زیر دیده شده است.

- با مشاهده شکل‌شناسی ذرات میکروکپسول، ناهمواری‌های سطحی در روش خشک‌کردن افشانه‌ای بیشتر از روش تبخیر حلال است. - اندازه میکروکپسول تهیه‌شده از روش خشک‌کردن افشانه‌ای بزرگ‌تر از روش تبخیر حلال است.

- بازده میکروکپسولی‌شدن عامل پخت در روش خشک‌کردن افشانه‌ای بیشتر از روش تبخیر حلال است. به‌عبارتی، مقدار زیادی از عوامل پخت ایمیدازول در روش تبخیر حلال نمی‌توانند کپسولی شوند.

- عمر مفید سامانه رزین در مجاورت میکروکپسول‌های ایجادشده از روش خشک‌کردن افشانه‌ای کوتاه‌تر از عمر مفید سامانه رزین دارای میکروکپسول‌های ایجادشده از روش تبخیر حلال است. این پدیده می‌تواند به علت ناهمواری‌های سطح ایجادشده در روش خشک‌کردن افشانه‌ای باشد که در اثر برخورد ذرات میکروکپسول با دیواره حین ساخت میکروکپسول ایجاد می‌شود. همچنین، افزایش سرعت رهایش عوامل پخت ایمیدازولی در میکروکپسول‌هایی که به روش خشک‌کردن افشانه‌ای تهیه شده، تأییدی بر عمر مفید کوتاه‌تر

UV نیز به ترتیب زیر است:



در اینجا نیز HPF_6 به سرعت رزین اپوکسی را پخت می‌کند. با توجه به تولید رادیکال در تجزیه عوامل پخت تأخیری-نوری، بازدارنده‌های آنزیمی نمی‌توانند مانع از پخت اپوکسی در مجاورت این عوامل پخت شوند. در نتیجه، رزین‌های اپوکسی دارای این عوامل پخت چسبندگی زیادی دارند [۱۰۸، ۱۰۹].

پخت تأخیری سامانه رزین اپوکسی- فنولی

سامانه‌های رزین اپوکسی-فنولی برای تهیه کامپوزیت‌های چقرمه و مقاوم در برابر شعله استفاده می‌شوند. رزین اپوکسی پخت‌شده با رزین فنولی (نوالاک) بیشتر در صنایع میکروالکترونیک به کار گرفته می‌شود [۱۱۰-۱۱۲]. به دلیل گرانبوی زیاد سامانه‌های رزین اپوکسی-فنولی، آغشته‌سازی الیاف با این سامانه‌ها به سختی انجام می‌شود. برای آغشته‌سازی الیاف از روش مذاب داغ استفاده می‌شود. در این روش، دمای سامانه رزین اپوکسی-فنولی باید حدود 140°C باشد تا گرانبوی سامانه به 5 Pa.s برسد و آغشته‌سازی به خوبی انجام شود. دمای پخت مناسب سامانه در این روش 180°C تا 200°C است. از این رو، از عوامل پخت تأخیری برای این سامانه‌ها استفاده می‌شود. در ادامه، عوامل پخت تأخیری مختلفی معرفی می‌شوند که برای این سامانه‌ها به کار گرفته می‌شوند [۱۱۳، ۱۱۴].

تری‌فنیل فسفین

تری‌فنیل فسفین از آغازگرهای تأخیری است که برای پخت سامانه اپوکسی-فنولی استفاده می‌شود. این آغازگر در دمای 145°C پس از ۳۵ min سامانه اپوکسی-فنولی را پخت می‌کند. این زمان پخت برای فرایند پولتروژن و آهارزنی (sizing) الیاف مناسب است [۴۴]. در آغاز تأخیری با تری‌فنیل فسفین، یون فنولات می‌تواند با کربن الکترون‌دوستی که به وسیله تری‌فنیل فسفین ایجاد شده واکنش دهد و سامانه رزین اپوکسی-فنولی را پخت کند. از طرفی، یون فنولات می‌تواند با گروه اپوکسی به طور مستقیم وارد واکنش شده و رزین اپوکسی را پخت کند [۱۱۴]. برای افزایش پایداری سامانه رزین اپوکسی می‌توان عامل پخت تأخیری تری‌فنیل فسفین را با پلی‌متیل‌متاکریلات کپسولی کرد. میکروکپسولی کردن تری‌فنیل فسفین عمر مفید این سامانه را به طور شایان توجهی افزایش می‌دهد. اما با افزایش دما اثر کپسولی کردن بر عمر مفید سامانه کمتر می‌شود [۴۳].

نمک‌های کربوکسیلیک اسید

نمک‌های کربوکسیلیک اسید از آغازگرهای تأخیری هستند که در سامانه رزین اپوکسی-فنولی استفاده می‌شوند. این مواد می‌توانند نقش مواد آهاردهنده الیاف آغشته‌شده را نیز داشته باشند. انواع مختلفی از این آغازگرهای تأخیری در سامانه رزین اپوکسی-فنولی به کار گرفته شدند که شامل نمک پلی‌آمیک اسید با تری‌پروپیل آمین، نمک پلی‌آمیک اسید با تری‌متوکسی فنیل فسفین (TMOPP)، نمک پتاسیم نوالاک و نمک پلی‌هیدروکسی اتر اصلاح‌شده با فتالیک انیدرید در مجاورت TMOPP است [۱۱۴].

نتایج بررسی اثر آغازگرهای تأخیری آنیون کربوکسیلات بر سینتیک پخت سامانه رزین اپوکسی-فنولی نشان می‌دهد، نوع و اندازه یون روی پارامترهای سینتیکی واکنش پخت اثر می‌گذارد. با توجه به این نتایج با افزایش اندازه آنیون سرعت واکنش فنولات کاهش می‌یابد. زیرا هر چه اندازه آنیون بزرگ‌تر شود، توزیع بار منفی آنیون باعث ضعیف‌تر شدن جفت یون می‌شود و واکنش‌پذیری آنیون کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج، این موضوع می‌تواند علت آهسته‌بودن سرعت پخت سامانه اپوکسی-فنولی در مجاورت نمک پلی‌هیدروکسی اتر اصلاح‌شده با فتالیک انیدرید-TMOPP یا نمک نوالاک-سدیم باشد [۱۱۴].

با بررسی اثر نمک سدیم-فنول و نمک سدیم-نوالاک بر سرعت واکنش پخت سامانه رزین اپوکسی-نوالاک در دمای 180°C به کمک دمانگاشت‌های DSC مشخص شد، نمک سدیم-نوالاک به علت بزرگ‌تر بودن اندازه آنیون در غلظت یکسان سرعت پخت کمتری نسبت به نمک سدیم-فنول ایجاد می‌کند. همچنین با توجه به اثر اندازه آنیون بر سرعت واکنش پخت سامانه اپوکسی-فنولی، نمک TMOPP-پلی‌هیدروکسی اتر اصلاح‌شده با فتالیک انیدرید به علت بزرگ‌تر بودن اندازه آنیون سرعت پخت کمتری نسبت به نمک TMOPP-استیک اسید دارد [۱۱۴].

نمک‌های کربنیک اسید-دی‌آزای سیکلودکان

نمک‌های کربنیک اسید-دی‌آزای سیکلودکان (DBU) از عوامل پخت تأخیری سامانه رزین اپوکسی-نوالاک هستند. پایداری سامانه رزین اپوکسی-فنولی با وجود این عوامل پخت متأثر از نوع کربنیک اسید است. با توجه به سازوکار واکنش کربنیک اسید با DBU و تشکیل نمک کربنیک اسید-DBU، از آنجا که جفت الکترون ناپیوندی نیتروژن در DBU نقش مهمی در واکنش پخت سامانه رزین اپوکسی-فنولی دارد، بلوک‌شدن این الکترون‌ها به وسیله کربنیک اسید ایده اصلی برای تأخیر واکنش پخت رزین در مجاورت نمک کربنیک

وجود دارد، باید عوامل پخت نامحلول در رزین اپوکسی، دمای ذوب زیادی داشته باشند یا به وسیله گروه‌های شیمیایی، کمپلکس‌های آلی-فلزی یا مواد دیگری (با کپسولی شدن) محافظت شوند. در بیشتر مواقع این عوامل پخت تأخیری دمای پخت رزین اپوکسی را به مقدار زیادی افزایش می‌دهند. در این حالت برای کاهش دمای پخت از شتاب‌دهنده‌های مختلف استفاده می‌شود. این شتاب‌دهنده‌ها که عوامل پخت معمولی یا نمک‌های فلزی هستند، به مقدار کمی به سامانه‌های رزین اپوکسی دارای عامل پخت تأخیری اضافه می‌شوند. اما به دلیل حفظ حالت تأخیری باید آن‌ها را میکروکپسولی کرد. میکروکپسولی کردن عوامل پخت یا شتاب‌دهنده‌ها افزون بر نوع و مقدار آن‌ها به نوع لایه غشایی محافظ و دمای ذوب (از بین رفتن غشا در اثر گرما) غشا و ضخامت آن نیز مرتبط است. در نهایت، طراحی یا انتخاب عامل پخت تأخیری با توجه به مزایا، محدودیت‌ها، خواص لازم، نوع فرایند شکل‌دهی و هزینه تمام‌شده تعیین می‌شود و توسعه مواد جدید از این دسته از عوامل پخت، از مواردی است که به پژوهش‌های بیشتری نیاز دارد.

مراجع

- Komatsu H., Ochiai B., Hino T., and Endo T., Thermally Latent Reaction of Hemiacetal Ester with Epoxide Controlled by Schiff-base-Zinc Chloride Complexes with Tunable Catalytic Activity, *J. Molecul. Catal. A: Chem.*, **273**, 289-297, 2007.
- Koczak M.J., Khatri S.C., Allison J.E., and Bader M.G., *Metal-Matrix Composites for Ground Vehicle, Aerospace, and Industrial Applications*, 1st ed. Butterworth-Heinemann, **16**, 297-326, 1993.
- Nazarpour-Fard H., Rad-Moghadam K., Shirini F., Beheshty M.H., and Asghari G.H., Reinforcement of Epoxy Resin/Carbon Fiber Composites by Carboxylated Carbon Nanotubes: A Dynamic Mechanical Study, *Polimery*, **63**, 253-263, 2018.
- Yarovskiy I. and Evans E., Computer Simulation of Structure and Properties of Crosslinked Polymers: Application to Epoxy Resins, *Polymer*, **43**, 963-969, 2002.
- Jin F.L., Li X., and Park S.J., Synthesis and Application of Epoxy Resins: A Review, *J. Indust. Eng. Chem.*, **29**, 1-11, 2015.
- Vafayan M., Ghoreishy M.H.R., Abedini H., and Beheshty M.H., Development of an Optimized Thermal Cure Cycle for a Complex-Shape Composite Part Using a Coupled Finite Element/Genetic Algorithm Technique, *Iran. Polym. J.*, **24**, 459-469, 2015.
- Eldin S.H., Maurer J., Peyer R.P., Grieshaber P., and Rime F., Epoxy Resin with Anhydride, Toughener and Active Hydrogen-Containing Compound, *US Pat.*, 5,789,482, 1998.
- Wegmann A., Chemical Resistance of Waterborne Epoxy/Amine Coatings, *Prog. Org. Coat.*, **32**, 231-239, 1997.
- Srividhya M., Lakshmi M.S., and Reddy B.S.R., Chemistry of Siloxane Amide as a New Curing Agent for Epoxy Resins: Material Characterization and Properties, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 2501-2511, 2005.
- Rubinsztajn M.I. and Rubinsztajn S., Composition Comprising Silicone Epoxy Resin, Hydroxyl Compound, Anhydride and Curing Catalyst, *US Pat.* 6,632,892, 2003.
- Ma S., Liu X., Jiang Y., Tang Z., Zhang C., and Zhu J., Bio-based Epoxy Resin from Itaconic Acid and Its Thermosets Cured with Anhydride and Comonomers, *Green Chem.*, **15**, 245-254, 2013.
- Pham H.Q. and Marks M.J., Epoxy Resins, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 219-220, 2000.

نتیجه‌گیری

با توجه به اهمیت عوامل پخت تأخیری و استفاده از این مواد برای تهیه سامانه‌های اپوکسی تک‌جزئی، کاربرد این مواد در سامانه‌های رزین اپوکسی رو به گسترش است. این عوامل پخت زمانی فعال می‌شوند که تحت تأثیر محرک خارجی نظیر گرما یا نور قرار گیرند. برای تأخیر گرمایی در واکنش پخت در حالت کلی دو سازوکار

13. Kugler S., Kowalczyk K., and Spychaj T., Influence of Synthetic and Bio-based Amine Curing Agents on Properties of Solventless Epoxy Varnishes and Coatings with Carbon Nanofillers, *Prog. Org. Coat.*, **109**, 83-91, 2017.
14. Shiobara T., Sawada J., Wakao M., Kashiwagi T., Miyagawa N., Kawada Y., Sasaki C., and Taniguchi N., Silicone-modified Epoxy Resin, Composition Containing the Epoxy Resin, and Cured Product of Same, *US Pat. 9,963,542*, 2018.
15. Zafar S., Riaz U., and Ahmad S., Water-Borne Melamine-Formaldehyde-Cured Epoxy-Acrylate Corrosion Resistant Coatings, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 215-222, 2008.
16. Meyer K.J., Hunter G.A., Potts D.L., and Ritter W.L., A Curable Epoxy Resin Composition and a Curative Therefore, *US Pat. App. 15/505,629*, 2017.
17. Khalina M., Beheshty M.H., and Salimi A., Preparation and Characterization of DGEBA/EPN Epoxy Blends with Improved Fracture Toughness, *Chinese J. Polym. Sci.*, **36**, 632-640, 2018.
18. Watts J.F., Abel M.L., Perruchot C., Lowe C., Maxted J.T., and White R.G., Segregation and Crosslinking in Urea Formaldehyde/Epoxy Resins: A Study by High-Resolution XPS, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenomena*, **121**, 233-247, 2001.
19. Walker J., One Part Epoxy-Based Composition, *US Pat. App. 15/547,983*, 2018.
20. Perez M.A. and Higgins J.M., High Temperature Stable, One-Part, Curable Thermoset Compositions, *US Pat. App. 15/573,710*, 2018.
21. Chernack M., Pressure Sensitive Adhesive Composition, *US Pat. 4,940,852*, 1990.
22. Endruweit A., Johnson M.S., and Long A.C., Curing of Composite Components by Ultraviolet Radiation: A Review, *Polym. Compos.*, **27**, 119-128, 2006.
23. Kreibich U.T. and Schmid R., Inhomogeneities in Epoxy Resin Networks, *J. Polym. Sci.: Polym. Symposia*, **53**, 177-185, 1975.
24. G thner T. and Hammer B., Curing of Epoxy Resins with Dicyandiamide and Urones, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1453-1459, 1993.
25. Wu F., Zhou X., and Yu X., Reaction Mechanism, Cure Behavior and Properties of a Multifunctional Epoxy Resin, TGDDM, with Latent Curing Agent Dicyandiamide, *RSC Adv.*, **8**, 8248-8258, 2018.
26. Hagnauer G.L. and Dunn D.A., Dicyandiamide Analysis and Solubility in Epoxy Resins, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1837-1846, 1981.
27. Hayaty M., Beheshty M.H., and Esfandeh M., Cure Kinetics of a Glass/Epoxy Prepreg by Dynamic Differential Scanning Calorimetry, *J. Appl. Polym. Sci.*, **120**, 62-69, 2011.
28. Hayaty M., Beheshty M.H., and Esfandeh M., A New Approach for Determination of Gel Time of a Glass/Epoxy Prepreg, *J. Appl. Polym. Sci.*, **120**, 1483-1489, 2011.
29. Hayaty M., Beheshty M.H., and Esfandeh M., Isothermal Differential Scanning Calorimetry Study of a Glass/Epoxy Prepreg, *Polym. Adv. Technol.*, **22**, 1001-1006, 2011.
30. Hayaty M., Honarkar H., and Beheshty M.H., Curing Behavior of Dicyandiamide/Epoxy Resin System Using Different Accelerators, *Iran. Polym. J.*, **22**, 591-598, 2013.
31. Saunders T.F., Levy M.F., and Serino J.F., Mechanism of the Tertiary Amine-Catalyzed Dicyandiamide Cure of Epoxy Resins, *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.*, **5**, 1609-1617, 1967.
32. Hesabi M., Salimi A., and Beheshty M.H., Effect of Tertiary Amine Accelerators with Different Substituents on Curing Kinetics and Reactivity of Epoxy/Dicyandiamide System, *Polym. Test.*, **59**, 344-354, 2017.
33. Yamada T., Okumoto T., Ohtani H., and Tsuge S., Characterization of Epoxy Resins Cured with Dicyandiamide in the Presence of Imidazole Catalysts by High-Resolution Pyrolysis Gas Chromatography, *J. Analy. Appl. Pyrol.*, **33**, 157-166, 1995.
34. Son P.-N. and Weber C.D., Some Aspects of Monuron-Accelerated Dicyandiamide Cure of Epoxy Resins, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 1305-1313, 1973.
35. Galledari N.A., Beheshty M.H., and Barmar M., Effect of NBR on Epoxy/Glass Prepregs Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **123**, 1597-1603, 2012.
36. Jamshidi H., Akbari R., and Beheshty M.H., Toughening of dicyandiamide-cured DGEBA-Based Epoxy Resins Using Flexible Diamine, *Iran. Polym. J.*, **24**, 399-410, 2015.
37. Razavi S.M.J., Neisiany R.E., Khorasani S.N., Ramakrishna S., and Berto F., Effect of Neat and Reinforced Polyacrylonitrile Nanofibers Incorporation on Interlaminar Fracture Toughness of Carbon/Epoxy Composite, *Theor. Appl. Mech. Lett.*, **8**, 126-131, 2018.
38. Mahnam N., Beheshty M.H., Barmar M., and Shervin M., Modification of Dicyandiamide-Cured Epoxy Resin with Different Molecular Weights of Polyethylene Glycol and Its Effect on Epoxy/Glass Prepreg Characteristics, *High Perform. Polym.*, **25**, 705-713, 2013.

39. Saha A., Kumar R., Kumar R., and Devakumar C., Development and Assessment of Green Synthesis of Hydrazides, *Indian J. Chem. Section B*, **49**, 526-531, 2010.
40. Tomuta A.M., Ramis X., Ferrando F., and Serra A., The Use of Dihydrazides as Latent Curing Agents in Diglycidyl Ether of Bisphenol A Coatings, *Prog. Org. Coat.*, **74**, 59-66, 2012.
41. Zhang B.L., Zhang H.Q., You Y.C., Du Z.J., Ding P.Y., and Wang T., Application of a Series of Novel Chain-Extended Ureas as Latent-Curing Agents and Toughening Modifiers for Epoxy Resin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 339-347, 1998.
42. Chiu Y.S., Liu Y.L., Wei W.L., and Chen W.Y., Using Diethylphosphites as Thermally Latent Curing Agents for Epoxy Compounds, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **41**, 432-440, 2003.
43. Ryu J.H., Choi K.S., and Kim W.G., Latent Catalyst Effects in Halogen-Free Epoxy Molding Compounds for Semiconductor Encapsulation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 2287-2299, 2005.
44. Kim W.G., Yoon H.G., and Lee J.Y., Cure Kinetics of Biphenyl Epoxy Resin System Using Latent Catalysts, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 2711-2720, 2001.
45. Hamerton I., Hay J.N., Howlin B.J., Jepson P., and Mortimer S., The Development of Controllable Complex Curing Agents for Epoxy Resins. I. Preparation, Characterization, and Storage Behavior of Transition Metal-Diamine Complexes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 1489-1503, 2001.
46. Hamerton I., Hay J.N., Herman H., Howlin B.J., Jepson P., and Gillies D.G., The Development of Controllable Complex Curing Agents for Epoxy Resins. II. Examining the Dissociation and Thermal Behavior of Transition Metal-Diamine Complex-Epoxy Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 2411-2424, 2002.
47. Roche A.A., Bouchet J., and Bentadjine S., Formation of Epoxy-Diamine/Metal Interphases, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **22**, 431-441, 2002.
48. Arimitsu K., Fuse S., Kudo K., and Furutani M., Imidazole Derivatives as Latent Curing Agents for Epoxy Thermosetting Resins, *Mater. Lett.*, **161**, 408-410, 2015.
49. Ham Y.R., Kim S.H., Shin Y.J., Lee D.H., Yang M., Min J.H., and Shin J.S., A Comparison of Some Imidazoles in the Curing of Epoxy Resin, *J. Indust. Eng. Chem.*, **16**, 556-559, 2010.
50. Kudo K., Furutani M., and Arimitsu K., Imidazole Derivatives with an Intramolecular Hydrogen Bond as Thermal Latent Curing Agents for Thermosetting Resins, *ACS Macro Lett.*, **4**, 1085-1088, 2015.
51. Kudo K., Fuse S., Furutani M., and Arimitsu K., Imidazole-type Thermal Latent Curing Agents with High Miscibility for One-Component Epoxy Thermosetting Resins, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **54**, 2680-2688, 2016.
52. Abraham J. and Subit J., Method and Apparatus for Ultrasound Transducer Arrays with Accelerated Cure Adhesives, *US Pat. 9,758,668*, 2017.
53. Sano K., Takaiwa R., and Hirano N., Epoxy Resin Composition, Prepreg, and Fiber Reinforced Composite Material, *US Pat. App. 15/549,527*, 2018.
54. Dowbenko R., Anderson C.C., and Chang W.H., Imidazole Complexes as Hardeners for Epoxy Adhesives, *Indust. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **10**, 344-351, 1971.
55. Yin T., Rong M.Z., Zhang M.Q., and Yang G.C., Self-healing Epoxy Composites-preparation and Effect of the Healant Consisting of Microencapsulated Epoxy and Latent Curing Agent, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 201-212, 2007.
56. Yin T., Rong M.Z., and Zhang M.Q., Self-healing of Cracks in Epoxy Composites, *Adv. Mater. Res.*, **47**, 282-285, 2008.
57. Zhang M.Q., Rong M.Z., and Yin T., Self-healing Polymers and Polymer Composites, *Self-healing Materials: Fundamentals, Design Strategies, and Applications*, John Wiley and Sons, Weinheim, 29-72, 2011.
58. Bouillon N., Pascault J.P., and Tighzert L., Epoxy Prepolymers Cured with Boron Trifluoride-Amine Complexes, 2. Polymerization Mechanisms, *Die Makromolekulare Chemie: Macromol. Chem. Phys.*, **191**, 1417-1433, 1990.
59. Bouillon N., Pascault J.P., and Tighzert L., Epoxy Prepolymers Cured with Boron Trifluoride-Amine Complexes, 1. Influence of the Amine on the Curing Window, *Die Makromolekulare Chemie: Macromol. Chem. Phys.*, **191**, 1403-1416, 1990.
60. Bouillon N., Pascault J.-P., and Tighzert L., Epoxy Prepolymers Cured with Boron Trifluoride-Amine Complexes, 3. Polymerization Mechanism of a Prepolymer Containing Epoxy Groups, *Die Makromolekulare Chemie: Macromol. Chem. Phys.*, **191**, 1435-1449, 1990.
61. Chabanne P., Tighzert L., Pascault J.P., and Bonnetot B., Epoxy Polymerization Initiated by BF₃-Amine Complexes. I. Synthesis and Characterization of BF₃-Amine Complexes and BF₃-Amine Complexes Dissolved in γ -Butyrolactone, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 685-699, 1993.
62. Smith R.E. and Smith C.H., Epoxy Resin Cure III: Boron Trifluoride Catalysts, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 929-939, 1986.
63. Kim M., Sanda F., and Endo T., Phosphonamidodithioate as a Novel Thermally Latent Initiator in the Polymerization of

- Glycidyl Phenyl Ether, *Tetrahedron Lett.*, **41**, 7487-7491, 2000.
64. Ulrich G., Mathes A., Hansen A., and Herzog R., Epoxy Hardening Agents, *US Pat. 5,071,951*, 1991.
 65. Komatsu H., Hino T., and Endo T., Novel Thermally Latent Self-Crosslinkable Copolymers Bearing Oxetane and Hemiacetal Ester Moieties: The Synthesis, Self-Crosslinking Behavior, and Thermal Properties, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 4260-4270, 2005.
 66. Yamamoto T. and Ishidoya M., New Thermosetting Coatings Using Blocked Carboxyl Groups, *Prog. Org. Coat.*, **40**, 267-273, 2000.
 67. Nakane Y. and Ishidoya M., New Crosslinking System Using Blocked Carboxylic Acid, *Prog. Org. Coat.*, **31**, 113-120, 1997.
 68. Komatsu H., Hino T., and Endo T., Thermal Dissociation Behavior of Copolymers Bearing Hemiacetal Ester Moieties and Their Reactions with Epoxides, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 3966-3977, 2006.
 69. Komatsu H., Ochiai B., and Endo T., Thermally Latent Reaction of Hemiacetal Ester with Epoxide Catalyzed by Recyclable Polymeric Catalyst Consisting of Salen-Zinc Complex and Polyurethane Main Chain, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 3673-3681, 2008.
 70. Komatsu H., Ochiai B., Hino T., and Endo T., Model Reaction for Thermally Latent Curing Through Addition of Hemiacetal Ester and Epoxide by Schiff-Base-Zinc Halide Complexes, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **45**, 3370-3379, 2007.
 71. Okuhira H., Kii T., Ochi M., and Takeyama H., Novel Moisture-Curable Epoxy Resins and Their Characterization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 91-95, 2003.
 72. Holm R.T., Ketimines as Latent Epoxy Curing Agents, *J. Paint Technol.*, **39**, 385-388, 1967.
 73. Minnich K.E., Rufo M., and Vedage G.A., Ketimines of Benzylated Polyamines as Curing Agents, *US Pat. 9,708,248*, 2017.
 74. Wesoly M., Cal K., Ciosek P., and Wróblewski W., Influence of Dissolution-Modifying Excipients in Various Pharmaceutical Formulations on Electronic Tongue Results, *Talanta*, **162**, 203-209, 2017.
 75. Urbas R., Milošević R., Kašiković N., Pavlović Ž., and Elesini U.S., Microcapsules Application in Graphic Arts Industry: A Review on the State-Of-The-Art, *Iran. Polym. J.*, **26**, 541-561, 2017.
 76. Silva A.C.M., Moghadam A.D., Singh P., and Rohatgi, P.K., Self-healing Composite Coatings Based on In Situ Micro-Nanoencapsulation Process for Corrosion Protection, *J. Coat. Technol. Res.*, 1-29, 2017.
 77. Li H., Cui Y., Wang H., Zhu Y., and Wang B., Preparation and Application of Polysulfone Microcapsules Containing Tung Oil in Self-healing and Self-lubricating Epoxy Coating, *Colloid. Surface. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **518**, 181-187, 2017.
 78. Fan J., Zheng Y., Xie Y., Sun Y., Luan Y., Jiang W., Wang C., Liu S., and Liu X., Effect of Solvent Evaporation Technique on the Characteristics of Curing Agent Microcapsules and the Curing Process, *Compos. Sc. Technol.*, **138**, 80-90, 2017.
 79. Jyothi S.S., Seethadevi A., Prabha K.S., Muthuprasanna P., and Pavitra P., Microencapsulation: A Review, *Int. J. Pharm. Biol. Sci.*, **3**, 509-531, 2012.
 80. Balassa L.L., Fanger G.O., and Wurzburg O.B., Microencapsulation in the Food Industry, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **2**, 245-265, 1971.
 81. Dubey R., Microencapsulation Technology and Applications, *Defence Sci. J.*, **59**, 82 2009.
 82. Umer H., Nigam H., Tamboli A.M., and Nainar M.S.M., Microencapsulation: Process, Techniques and Applications, *Int. J. Res. Pharm. Biomed. Sci.*, **2**, 474-481 2011.
 83. Akagawa M. and Yasuhara T., Microencapsulated Curing Agent, *US Pat. 9,725,575*, 2017.
 84. Shin M.J., Shin Y.J., and Shin J.S., Latent Imidazole Curing Agents by Microencapsulation with Copolymers, *Particulate Sci. Technol.*, **36**, 112-116, 2018.
 85. Cervi G., Pezzin S.H., and Meier M.M., Differential Scanning Calorimetry Study on Curing Kinetics of Diglycidyl Ether of Bisphenol A with Amine Curing Agents for Self-healing Systems, *Matéria*, **22**, 2017.
 86. Johns R.M. and Schiffman C.W., Room Temperature Storable Prepregs-An Advancement in Prepreg Resin, Composites for the Real World, *International SAMPE Technical Conference*, **29**, 122-127, 1997.
 87. Shaikh M.Q., *Free Volume and Storage Stability of One-component Epoxy Nanocomposites*, PhD Thesis, Kiel, 2010.
 88. Zhang L. and Wang X., Curing Behavior for Microencapsulated Curing Agents on Epoxy Resin Systems, *5th International Conference on Civil Engineering and Transportation*, 1739-1742, 2015.
 89. Fuensanta M., Grau A., Romero-Sánchez M.D., Guillem C., and López-Buendía Á.M., Effect of the Polymer Shell in Imidazole Microencapsulation by Solvent Evaporation

- Method, *Polym. Bull.*, **70**, 3055-3074, 2013.
90. Xu H., Fang Z., and Tong L., Effect of Microencapsulated Curing Agents on the Curing Behavior for Diglycidyl Ether Of Bisphenol A Epoxy Resin Systems, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 1661-1669, 2008.
 91. Ham Y.R., Lee D.H., Kim S.H., Shin Y.J., Yang M., and Shin J.S., Microencapsulation of Imidazole Curing Agent for Epoxy Resin, *J. Indust. Eng. Chem.*, **16**, 728-733, 2010.
 92. Lee D.H., Yang M., Kim S.H., Shin M.J., and Shin J.S., Microencapsulation of Imidazole Curing Agents by Spray-Drying Method, *J. Appl. Polym. Sci.*, **122**, 782-788, 2011.
 93. Shin M.J., Shin Y.J., Hwang S.W., and Shin J.S., Microencapsulation of Imidazole Curing Agent by Solvent Evaporation Method Using W/O/W Emulsion, *J. Appl. Polym. Sci.*, **129**, 1036-1044, 2013.
 94. Masuko D., Komuro K., Ito M., and Kawashima T., Latent Curing Agent for Epoxy Resin and Method for Manufacturing the Same, *US Pat. 8,211,330*, 2012.
 95. 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.
 96. Shin Y.J., Kim M., Hwang S.W., Shin M.J., and Shin J.S., One-Component Epoxy Adhesive for Repair of Cell Phone Board, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **32**, 1278-1286, 2018.
 97. Mozaffari S.M., Beheshty M. H., and Mirabedini S.M., Microencapsulation of 1-Methylimidazole Using Solid Epoxy Resin: Study on Microcapsule Residence Time and Properties of the System, *Iran. Polym. J.*, **25**, 385-394, 2016.
 98. Mozaffari S.M., Beheshty M.H., and Mirabedini S.M., Effect of Processing Conditions on the Microencapsulation of 1-Methylimidazole Curing Agent Using Solid Epoxy Resins, *Iran. Polym. J.*, **26**, 629-637, 2017.
 99. Mozaffari S.M., Beheshty M.H., and Mirabedini S.M., Dynamic Mechanical Thermal Analysis of Cured Epoxy Resin by Capsulated 1-Methylimidazole Curing Agent for Making Advanced Composites, *5th International Conference on Composites: Characterization, Fabrication and Application, University of Science and Technology*, Tehran, Iran, 20-21 December, 2016.
 100. Ma A., Zhang Q., Zhang H., Shi Y., and Liu Y., A Novel Single Component Epoxy Resin Adhesive with Microcapsule Latent Curing Agent of 2-Phenylimidazole/Polymethyl Acrylic Glycidyl Ester, *J. Elast. Plast.*, **47**, 439-448, 2015.
 101. Ma A.J., Zhang Q.Y., and Shi Y.Q., Study on the Preparation of 2-Phenyl Imidazole Microcapsule and Its Effect on Curing Epoxy Resin, *Adv. Mater. Res.*, **690**, 1649-1652, 2013.
 102. Li C., Tan J., Gu J., Xue Y., Qiao L., and Zhang Q., Facile Synthesis of Imidazole Microcapsules via Thiol-Click Chemistry and Their Application as Thermally Latent Curing Agent for Epoxy Resins, *Compos. Sci. Technol.*, **142**, 198-206, 2017.
 103. Cao M., Xie P., Jin Z., Zhang Y., Zhang R., Chung T.S., and He C., Novel Microencapsulated Curing Accelerator for Prolonging Shelf Life of Epoxy Resin Composition, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 873-878, 2002.
 104. Shin M.J., Kim J.G., and Shin J.S., Microencapsulation of Imidazole Curing Agents by Spray-Drying Method Using W/O Emulsion, *J. Appl. Polym. Sci.*, **126**, 108-115, 2012.
 105. Clark E.A., Alexander M.R., Irvine D.J., Wallace M.J., Sharpe S., Yoo J., Hague R.J., Tuck C.J., Wildman R.D., 3D Printing of Tablets Using Inkjet with UV Photoinitiation, *Int. J. Pharm.*, **529**, 523-530, 2017.
 106. Decker C., UV-Radiation Curing Chemistry, *Pigm. Resin Technol.*, **30**, 278-286, 2001.
 107. Sangermano M., Razza N., and Crivello J.V., Cationic UV-curing: Technology and Applications, *Macromol. Mater. Eng.*, **299**, 775-793, 2014.
 108. Dixon G.D., Carlson N.W., and Saunders H.E., Solventless UV Dryable B-Stageable Epoxy Adhesive, *US Pat. 4,412,048*, 1983.
 109. Hayase S., Suzuki S., and Wada M., Photo-Curable Epoxy Resin Type Composition, *US Pat. 4,975,471*, 1990.
 110. Biernath R.W., and Soane D.S., Cure Kinetics of Epoxy Cresol Novolac Encapsulant for Microelectronics Packaging, *Advances in New Materials*, Springer, Boston, 103-159, 1992.
 111. Morsch S., Lyon S., Greensmith P., Smith S.D., and Gibbon, S.R., Water Transport in an Epoxy-Phenolic Coating, *Prog. Org. Coat.*, **78**, 293-299, 2015.
 112. Granado L., Kempa S., Bremmert S., Gregoriades L.J., Brüning F., Anglaret E., and Fréty N., Isothermal DSC Study of the Curing Kinetics of an Epoxy/Silica Composite for Microelectronics, *J. Microelectron. Electron. Packag.*, **14**, 45-50, 2017.
 113. Bertram J.L., Walker L.L., and Muskopf J.W., Latent Catalysts for Epoxy-Phenolic Reactions, *US Pat. 5,134,239*, 1992.
 114. Tyberg C.S., Shih P., Verghese K.N., Loos A.C., Lesko J.J., and Riffle J.S., Latent Nucleophilic Initiators for Melt Processing Phenolic-Epoxy Matrix Composites, *Polymer*, **41**, 9033-9048, 2000.