

بکارگیری نانوذرات اکسید گرافن اصلاح سطحی شده توسط بنزایمیدازول جهت بهبود خواص فیزیکی-مکانیکی پوشش اپوکسی پلی آمید

علی اصغر جاویدپارور^۱، رضا نادری^{۲*}، بهرام رمضانزاده^{۲*}

۱- دانشجوی دکترا، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۱۱۵۵-۴۵۶۳

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۱۱۵۵-۴۵۶۳

۳- دانشیار، گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۱/۲۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۲/۳۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۸/۱۲/۲۰

چکیده

در این مقاله از صفحات اکسید گرافن اصلاح سطحی شده توسط بنزایمیدازول به عنوان نانوذرات تقویت کننده پوشش اپوکسی استفاده شد. در این راستا، پس از سنتز اکسید گرافن و جذب فیزیکی مولکول‌های بنزایمیدازول بر روی آن، نانوصفات اکسید گرافن اصلاح شده توسط بنزایمیدازول به همراه نانوذرات اصلاح نشده در بستر رزین اپوکسی به طور کامل پخش شدند. خواص فیزیکی مکانیکی پوشش‌های حاصل توسط آزمون DMTA و کشش مورد بررسی قرار گرفت. همچنین با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، ریخت‌شناسی سطح شکست پوشش‌ها و چگونگی پخش نانوصفات بررسی شد. نتایج نشان داد که مولکول‌های بنزایمیدازول به صورت موفقیت‌آمیزی با ایجاد پیوندهای غیر کووالانسی، سطح اکسیدگرافن را اصلاح نموده است. همچنین با افزودن نانوذرات اصلاح شده به پوشش، استحکام کششی نهایی، مدول یانگ، کرنش تا نقطه شکست و انرژی در نقطه شکست به ترتیب ۸۱، ۱۵، ۳۱۰ و ۲۰۷٪ نسبت به پوشش اپوکسی بدون نانوذرات افزایش یافت. این بهبود خواص فیزیکی-مکانیکی پوشش به دلیل پخش بهتر نانوصفات در پوشش و اتصال قوی‌تر مابین نانوصفات با رزین است.

واژه‌های کلیدی: پوشش اپوکسی پلی آمید، نانو صفات اکسید گرافن، بنزایمیدازول، خواص فیزیکی-مکانیکی.

Incorporation of Graphene Oxide Nanoparticles Modified with Benzimidazole into an Epoxy Polyamide Coating to Enhance the Physical-Mechanical Properties

A. A. Javidparvar¹, R. Naderi^{1*}, B. Ramezanzadeh^{2**}

1- School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, P.O. Box: 11155-4563, Tehran, Iran.

2- Department of Surface Coatings & Corrosion, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

Received: 10-02-2019

Accepted: 21-05-2019

Available online: 10-03-2020

Abstract

In this paper, the graphene oxide nanosheets modified by benzimidazole were used as the epoxy coating reinforcing nanoparticles. In this way, after synthesizing of graphene oxide and physically adsorption of benzimidazole molecules on them, the modified graphene oxide nanosheets and the unmodified graphene oxide were dispersed in the epoxy matrix. The physical-mechanical properties of the coatings obtained were evaluated by DMTA and tensile tests. In addition, by a scanning electron microscope (SEM) the coating fractured surface morphology and the degree of nanoparticle dispersion in the coatings were studied. The results showed that the benzimidazole molecules could successfully modify the graphene oxide nanosheets surface via noncovalent bonds. Furthermore, the ultimate tensile strength, Young's modulus, strain at break, and energy at break were increased 81%, 15%, 310%, and 207%, respectively, compared to the neat epoxy coating. This improvement in physical-mechanical properties of the coating may be attributed to the better dispersion of the nanosheets in the coating as well as the stronger interactions between the nanosheets and the epoxy resin. *J. Color Sci. Tech.* 13(2020), 341-352©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Epoxy polyamide coating, Graphene oxide nanosheets, Benzimidazole, Physical-mechanical properties.

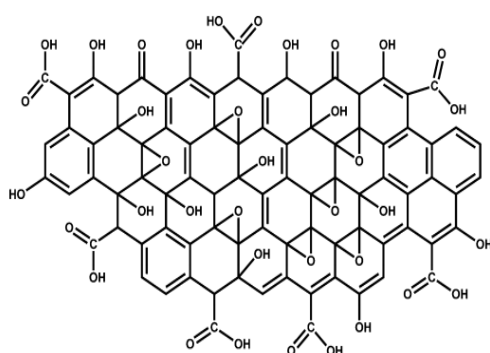
*Corresponding author: rezanaderi@ut.ac.ir

ramezanzadeh-bh@icrc.ac.ir

۱- مقدمه

پوشش‌های اپوکسی پلی‌آمید به دلیل چسبندگی بالا به سطح فلزات و مقاومت بالا به گرما، آب و مواد شیمیایی و همچنین مقاومت به خوردگی مناسب به صورت گسترده در صنایع مورد استفاده قرار گرفته اند. اما مشکل اصلی رزین اپوکسی زرد شدن^۱ و گچی شدن^۲ آن در مقابل نور فرابنفش خورشید به علاوه شکنندگی، چقرمگی شکست پایین و مقاومت کم در برابر گسترش ترک است [۱-۳]. روش‌های مختلفی جهت بهبود خواص فیزیکی-مکانیکی این پوشش‌ها معرفی شده است که استفاده از نانورنگدانه‌های تقویت کننده و ساخت نانوکامپوزیت یکی از مهم‌ترین آنها است [۴]. در این راستا مواد تقویت کننده مختلفی پیشنهاد شده است که نانوذرات به دلیل نسبت سطح به حجم بالا و همچنین خواص مکانیکی مناسب، امروزه بیشتر مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۵، ۶]. در این بین نانوذرات دوبعدی مانند گرافن و اکسید گرافن از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند [۷، ۲۰].

خواص منحصر به فرد گرافن باعث شده است که جایزه نوبل سال ۲۰۱۰ به خاطر "آزمایشات پیشگامانه در زمینه تولید ماده دوبعدی گرافن" به آندره جیم^۳ و کنستانتین نوولسوف^۴ تعلق گیرد. تحرک الکترونی بالا در دمای محیط ($200000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) و بنابراین رسانایی فوق‌العاده (2000 s/cm)، رسانایی گرمایی بسیار بالا (3000 W/mk)، شفافیت بسیار خوب (حدود 97.7%)، مساحت سطحی بالا ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$)، خواص مکانیکی شگفت‌انگیزی مانند مدول یانگ 1 Tpa و استحکام شکست 125 GPa و پایداری گرمایی تا 600°C از جمله خواص این آلوتروپی کربنی است [۸-۱۱]. اما به دلیل برخی مشکلات گرافن از جمله تمایل به چسبندگی لایه‌های گرافنی (به دلیل وجود نیروهای واندروالس^۵ $\pi-\pi$ در بین این صفحات) و همچنین عدم پخش شونده‌گی مناسب در حلال‌های آبی (به دلیل آب‌گریز بودن سطح گرافن)، اکسید گرافن شده مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۱۲-۱۵]. به دلیل تفاوت شرایط آزمایش و مواد اولیه از یک نمونه تا نمونه دیگر و همچنین ضعف آنالیزی ساختارهای اتمی غیر ایزومتری، ساختار شیمیایی دقیق اکسید گرافن همچنان نامشخص است [۱۶] ولی تلاش‌های بسیاری جهت رفع این مشکلات و روشن تر شدن ساختن ترکیبات اکسیدی موجود بر روی صفحات اکسید گرافن انجام پذیرفته است و مدل‌های مختلفی جهت تعیین ساختار شیمیایی این ماده ارائه گردیده است [۱۷، ۱۲]. در شکل ۱، مدل لرف-کلینوفسکی^۶ که از مقبول‌ترین و پرکاربردترین ساختارهای ارائه شده جهت تشریح ساختار اکسید گرافن است، نشان داده شده است [۱۸].



شکل ۱: مدل لرف-کلینوفسکی جهت تشریح ساختار اکسید گرافن [۱۲].

مطابق شکل ۱، گروه‌های کربوکسیل و کربونیل در لبه صفحات و گروه‌های هیدروکسیل و اپوکسی در وسط صفحات گرافن قرار گرفته‌اند [۱۸]. بنابراین به دلیل قرار گرفتن گروه‌های اکسیدی در دو طرف صفحات گرافن، فاصله صفحات بسته به درجه اکسایش، از ۶ تا حدود ۱۰ آنگستروم افزایش می‌یابد [۱۹]. افزودن این نانوصفات به پوشش‌های آلی می‌تواند منجر به بهبود خواص فیزیکی-مکانیکی آن-ها شود. به عنوان مثال رضوی و همکارانش [۲۰] در پژوهشی به بررسی اثر افزودن پلی سولفون و گرافن بر خواص فیزیکی-مکانیکی رزین اپوکسی پرداختند. مطابق با این پژوهش، نمونه تقویت شده با ۱٪ وزنی پلی سولفون و ۵٪ وزنی گرافن بهترین خواص مکانیکی را نشان داد و اضافه کردن نانوصفات گرافن به کامپوزیت اپوکسی-پلی سولفون سبب بهبود انعطاف‌پذیری شد و به طور کلی مقاومت به ضربه نانوکامپوزیت تولیدی افزایش یافت. در پژوهشی دیگر، بالات^۷ و همکارانش [۲۱] به بررسی اثر افزودن گرافن بر خواص مکانیکی کامپوزیت بازالت-اپوکسی پرداختند. نتایج نشان داد، بیشترین اثر گرافن در ۱٪ وزنی حاصل شد که در حضور این مقدار گرافن استحکام کششی، مدول یانگ، استحکام خمشی، مدول خمشی و مقاومت به ضربه به ترتیب به ترتیب ۱۳،۲، ۲۱،۴، ۳۰،۲، ۶۷،۹ و ۲۶،۴٪ افزایش یافت.

به طور کلی گرافن و اکسید گرافن به منظور کاهش برهم‌کنش نیروهای π و در نتیجه کاهش چسبندگی لایه‌ها و همچنین به جهت بهبود پخش‌شوندگی در بسترهای حلالی و پلیمری مختلف، به روش‌های مختلفی اصلاح سطحی می‌شوند [۲۲]. روش‌های اصلاح سطحی این ساختارها می‌توانند به دو دسته کووالانسی و غیر کووالانسی تقسیم‌بندی شوند. در روش کووالانسی، عوامل واکنش‌دهنده می‌تواند با انجام یک واکنش شیمیایی با سطح کربنی گرافن و یا با عوامل اکسیدی موجود بر روی ساختار اکسید گرافن پیوندی کووالانسی برقرار نمایند. همچنین به دلیل وجود حلقه‌های

- 1- yellowing
- 2- chalking
- 3- Andre Geim
- 4- Konstantin Novoselov
- 5- π -stacking
- 6- Lerf-Klinowski

اسید هیدروکلریک از شرکت مرک^۴ خریداری گردیدند. پرمنگنات پتانسیم، پراکسید هیدروژن و اسید سولفوریک نیز از شرکت آلدریچ^۵ تهیه شدند. همچنین در این تحقیق از رزین اپوکسی بیس فنل A محصول شرکت پتروشیمی خوزستان با کد Epiran-01X75 (با EEW برابر ۲۳۰-۱۸۰) و سخت کننده پلی آمید (Crayamid 115) محصول شرکت Cray Valley استفاده شد. جهت رقیق سازی رزین از بوتیل استات (سیگما آلدریچ) استفاده شد.

۲-۲- روش کار

در این پژوهش اکسید گرافن توسط روش هامر اصلاح شده^۶ سنتز گردید. مطابق مراجع [۳۲، ۳۳]، برای این کار در ابتدا ۱ گرم پودر گرافیت قابل انبساط با ۱۲۰ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ مخلوط گردید و به مدت ۲ ساعت هم خورد، سپس ۶ گرم پرمنگنات پتانسیم و ۱ گرم نیترات سدیم در طول مدت یک ساعت کم کم به مخلوط اضافه شد و برای مدت ۷۲ ساعت هم زدن ادامه یافت. پس از این مدت مخلوط با ۶۰۰ میلی لیتر آب مقطر رقیق شد و پس از ۳۰ دقیقه هم زدن، پراکسید هیدروژن (۳۵٪) به منظور پایان دادن به فرآیند اکسایش به مخلوط اضافه گردید. در پایان، مخلوط زرد طلایی رنگ به دست آمده چندین مرتبه با اسید هیدروکلریک و آب مقطر شستشو داده شد تا اسید و یون های فلزی اضافی در مخلوط خارج گردد.

برای سنتز نانوذرات اکسید گرافن اصلاح شده توسط بنزایمیدازول (که از این پس با عنوان GOBI یاد می شود)، ابتدا ۳۸۵ میلی گرم اکسید گرافن سنتز شده به ۳۰ میلی لیتر آب یون زدایی شده اضافه شد و سپس ۱۰۰۰ میلی گرم بنزایمیدازول حل شده در ۵ میلی لیتر آب یون زدایی شده در pH برابر با ۳ تا ۴ به مخلوط اضافه شد. دلیل انتخاب این محدوده pH، ایجاد شرایط لازم برای پروتونه شدن مولکول های بنزایمیدازول جهت جذب الکترواستاتیک بر روی صفحات اکسید گرافن که در این محدوده pH صفحات دارای پتانسیل زتای منفی هستند [۳۴] بوده است. همچنین دلیل انتخاب ۱۰۰۰ میلی گرم بنزایمیدازول، حصول اطمینان از اصلاح سطحی تمام صفحات اکسید گرافن توسط مولکول های این ماده آلی بوده است. پس از مدت ۲۴ ساعت مخلوط توسط آب مقطر شست و شو داده شد و در دمای ۸۵ درجه سانتی گراد خشک گردید.

به منظور ساخت نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی نانوذرات اکسید گرافن اصلاح شده توسط بنزایمیدازول (که از این پس با کد GOBI/EP شناخته می شود)، ابتدا ۰،۱۵٪ از نانوذرات سنتز شده به رزین اپوکسی افزوده شد و برای مدت ۱۰ دقیقه در حمام یخ هم زده

بنزنی بر روی صفحات گرافن و اکسید گرافن، زمینه جهت ایجاد پیوندهای غیرکووالانسی بین این صفحات و ترکیبات دارای حلقه های بنزنی فراهم است [۲۳]. در این زمینه حائری و همکارانش [۲۴] با عامل دار نمودن اکسید گرافن به صورت کووالانسی توسط عامل سیلانی تترااتیل اورتوسیلان^۱ و پخش نمودن ۰،۱٪ از این نانوذرات در پوشش اپوکسی مشاهده نمودند که استحکام کشش، کرنش تا نقطه شکست، مدول ذخیره، چگالی شبکه ای شدن و دمای انتقال شیشه ای این پوشش نسبت به پوشش بدون نانوذرات به صورت قابل توجهی افزایش پیدا کرده است. همچنین در پژوهشی دیگر رمضانزاده و همکارانش [۲۵] با پخش نمودن ۰،۱٪ وزنی اکسید گرافن اصلاح سطحی شده توسط پلی ایزو سیانات^۲ در پوشش پلی یورتان، مشاهده نمودند که خواص فیزیکی مکانیکی این پوشش از جمله مدول یانگ، کار تا نقطه شکست و تنش و کرنش در نقطه شکست افزایش یافته است.

به دلیل وجود دو اتم نیتروژن در هر مولکول ترکیبات ایمیدازول (آمین های درجه سوم)، در برخی از مطالعات از این ترکیبات به عنوان عامل پخت رزین های اپوکسی استفاده شده است [۳۰-۲۶]. امروزه پوشش های رسانای غیرایزوتروپ^۳ که در تجهیزات الکتریکی مانند نمایشگرهای LCD کاربرد دارد از رزین های اپوکسی پخت شده با ترکیبات ایمیدازولی ساخته می شوند [۳۱]. این ترکیبات با به اشتراک گذاشتن جفت الکترون اشباع نشده نیتروژن موجود در ساختار خود با حلقه های اپوکسی موجود در ساختار رزین اپوکسی باعث باز شدن این حلقه و پلیمریزاسیون رزین اپوکسی می شوند [۳۰].

در این پژوهش از بنزایمیدازول به منظور اصلاح سطحی صفحات اکسید گرافن استفاده شد. برای این منظور، پس از سنتز اکسید گرافن و جذب بنزایمیدازول بر روی آن، نانوصفحات اصلاح شده توسط روش های مختلف مشخصه یابی گردید. در نهایت با پخش اکسید گرافن اصلاح سطحی شده در رزین اپوکسی، اثر این نانوذرات بر خواص فیزیکی-مکانیکی نانوکامپوزیت مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

گرافیت منبسط شونده از شرکت Kropfmuehl آلمان خریداری شد. اندازه ذرات این ماده و نرخ انبساط آن به ترتیب $300 < \mu\text{m}$ و $700 - 350 \text{ cm}^3/\text{g}$ است. بنزایمیدازول ($\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$) مورد استفاده در این پژوهش به همراه نیترات سدیم، هیدروکسید سدیم و

4- Merck
5- Aldrich
6- Modified Hummer's method

1- Tetraethyl orthosilicate
2- Polyisocyanate
3- Anisotropic conducting films (ACFs)

جهت بررسی خواص فیزیکی-مکانیکی نانوکامپوزیت اپوکسی، آزمون کشش مورد استفاده قرار گرفت. این آزمون توسط دستگاه Sanatam و بر روی فیلم‌های آزاد با ابعاد $10 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 60 \text{ }\mu\text{m}$ در دمای اتاق و نرخ کرنش ۵ میلی‌متر بر دقیقه انجام گردید. جهت بررسی تکرارپذیری نتایج حاصل از آزمون کشش در هر نمونه این آزمون سه بار تکرار شد.

جهت بررسی مورفولوژی سطح شکست نانوکامپوزیت از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FE-SEM) مدل MIRA TESCAN استفاده شد.

همچنین جهت بررسی دقیق تر خواص مکانیکی پوشش اپوکسی حاوی و فاقد نانوصفات اکسید گرافن اصلاح سطحی شده و اصلاح سطحی نشده از آزمون DMTA استفاده گردید. برای این منظور فیلم‌های آزاد با ابعاد $2.5 \text{ cm} \times 4 \text{ cm} \times 60 \text{ }\mu\text{m}$ بریده شدند و در دستگاه DMA 242c/1/G instrument (NETZSCH cc 200LT, TASC 414/4) از دمای اتاق تا دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد مورد آزمایش قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

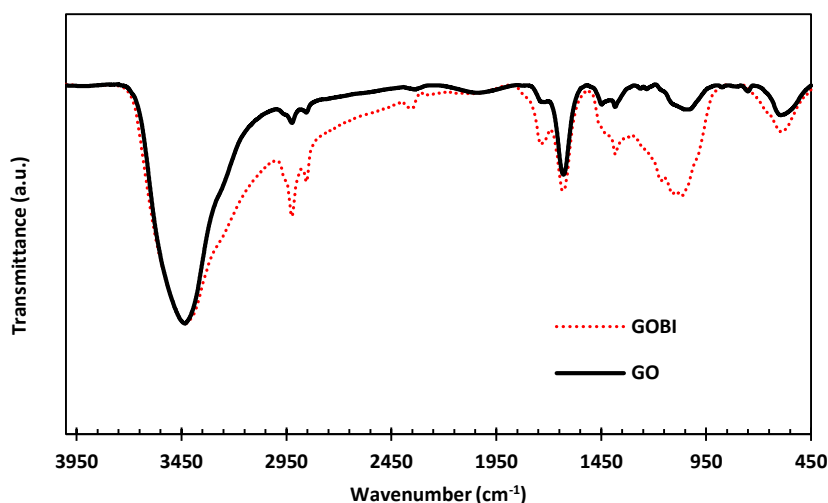
۱-۳ شناسایی نانوذرات

جهت شناسایی ترکیبات موجود در ساختار اکسید گرافن سنتز شده و اکسید گرافن اصلاح سطحی شده با بنزایمیدازول، از این نانوذرات آزمون FT-IR به عمل آمد. نتایج آزمون FT-IR نمونه‌های GO و GOBI سنتز شده در شکل ۲ نشان داده شده است.

شد. سپس به مقدار استوکیومتری سخت‌کننده به رزین افزوده شد. جهت تنظیم ویسکوزیته رزین از حلال بوتیل استات استفاده گردید. سطوح شیشه‌ای پس از استن‌شویی و چربی‌زدایی جهت اعمال پوشش نانوکامپوزیتی تولیدی مورد استفاده قرار گرفت. برای این منظور، پوشش توسط یک فیلم کش با ضخامت ۱۲۰ میکرومتر بر روی سطح شیشه از قبل تمیز شده اعمال شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق و سپس به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد پخت شد. ضخامت لایه خشک ایجاد شده در حدود ۶۰ میکرومتر اندازه‌گیری گردید. جهت به دست آوردن فیلم آزاد از پوشش‌های به دست آمده، صفحات شیشه‌ای به مدت ۴ ساعت در آب قرار داده شدند و سپس فیلم نانوکامپوزیتی از روی صفحات شیشه‌ای جدا گردید.

۲-۳ شناسایی ذرات و تجهیزات

جهت شناسایی ذرات سنتز شده از آزمون‌های FT-IR، UV-Vis و TGA استفاده گردید. آزمون FT-IR توسط قرص‌های KBr از نانوذرات GO و GOBI در محدوده‌ی عدد موج $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ با استفاده از دستگاه Pekin-Elmer spectrometer انجام گردید. همچنین آزمون UV-Vis با استفاده از دستگاه Hitachi U-3010 UV-Vis spectrophotometer در محدوده طول موج ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر انجام گردید. اندازه‌گیری‌های TGA توسط مدل دستگاه SDTA 851 در محدوده دمایی ۲۵ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد با نرخ حرارت‌دهی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه و در اتمسفر آرگن انجام شد.



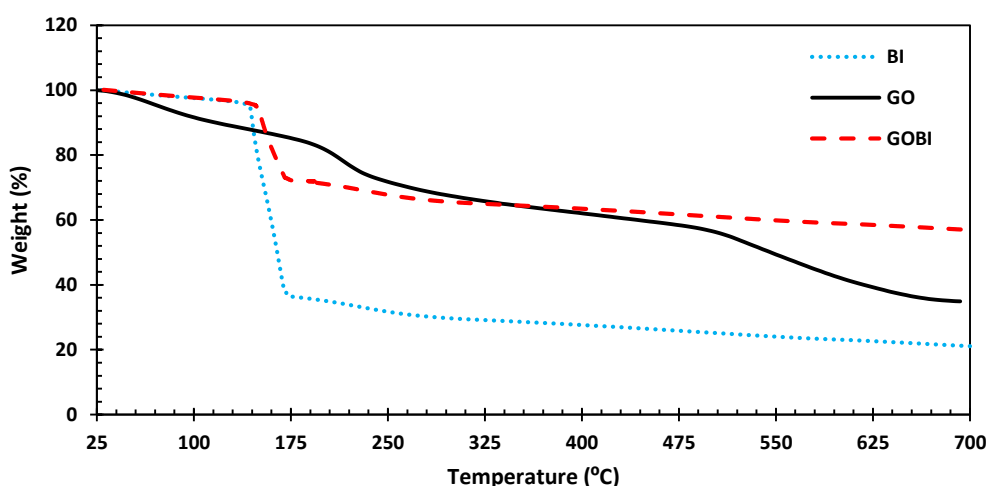
شکل ۲: طیف‌های FT-IR مربوط به نمونه‌های GO و GOBI.

می‌تواند به دلیل هم پوشانی این پیک با پیک مربوط به پیوندهای کششی $C=N$ بنزایمیدازول در عدد موجی حدود 1440 cm^{-1} باشد. همین افزایش شدت جذب در عدد موجی حدود 1035 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های اپوکسی (C-O-C) نیز مشاهده می‌شود که در اینجا نیز هم پوشانی این پیک با پیک مربوط به گروه‌های C-N در عدد موجی حدود 1150 cm^{-1} در ساختار GOBI منجر به این افزایش شدت پیک شده است. همچنین پیک مشاهده شده در عدد موجی 583 cm^{-1} در هر دو ساختار مربوط به حلقه‌های آروماتیک در ساختار GO و GOBI است که افزایش شدت این پیک نیز جذب موفقیت‌آمیز بنزایمیدازول بر روی صفحات اکسید گرافن را نشان می‌دهد.

به منظور بررسی پایداری حرارتی گروه‌های موجود بر روی ساختارهای اکسید گرافن و اکسید گرافن اصلاح شده، آزمون TGA از نمونه‌ها به عمل آمد. نتایج این آزمون در شکل ۳ نشان داده شده است.

منحنی‌های TGA اکسید گرافن به سه ناحیه دمایی تقسیم می‌شوند. کاهش وزن در ناحیه اول از دمای حدود ۲۵ تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به تبخیر آب سطحی موجود بر روی صفحات اکسید گرافن است. مشاهده می‌شود که با جذب بنزایمیدازول بر روی صفحات اکسید گرافن و درگیر شدن گروه‌های اکسیدی موجود در سطح و لبه‌های اکسید گرافن با مولکول‌های بنزایمیدازول، خاصیت آب دوستی سطح کاهش یافته است. این کاهش آب‌دوستی می‌تواند منجر به بهبود پخش نانوذرات در پوشش پلیمری شود. کاهش وزن اکسید گرافن در ناحیه دوم از دمای حدود ۱۴۰ تا ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد به علت تجزیه گروه‌های اکسیدی موجود بر روی صفحات است.

مطابق شکل ۲، در نمونه GO و GOBI یک پیک پهن در عدد موج حدود 3433 cm^{-1} مشاهده می‌شود که مربوط به کشش متقارن گروه -OH های آب جذب سطحی شده بر روی نانو صفحات اکسید گرافن و اکسید گرافن اصلاح شده با بنزایمیدازول است. همچنین دو پیک در اعداد موجی ۲۹۲۶ و 2855 cm^{-1} مشاهده می‌شود که به ترتیب مربوط به کشش متقارن و نامقارن گروه‌های C-H است. این گروه در اکسید گرافن بیشتر در نواحی عیوب ساختاری گرافن و یا لبه‌های صفحات به وجود می‌آید. همانگونه که از شکل مشخص است شدت این دو پیک در حضور بنزایمیدازول به صورت قابل توجهی افزایش پیدا کرده است که این افزایش می‌تواند به دلیل افزایش گروه‌های C-H پس از جذب بنزایمیدازول بر روی صفحات اکسید گرافن باشد. پیک مربوط به پیوند $C=O$ برای GO و GOBI به ترتیب در عدد موج‌های ۱۷۴۱ و 1734 cm^{-1} مشاهده می‌شود. این جابجایی پیوند $C=O$ می‌تواند به دلیل ایجاد پیوند هیدروژنی بین گروه‌های کربونیل در ساختار اکسید گرافن و گروه‌های N-H در ساختار بنزایمیدازول باشد. همچنین این جابجایی ممکن است به دلیل جذب بنزایمیدازول پروتونه شده در pH اسیدی بر روی گروه‌های اسید کربوکسیلیک پروتون‌زدایی شده در لبه‌های اکسید گرافن باشد. پیک قابل مشاهده بعدی در هر دو ساختار مربوط به $C=C$ (1625 cm^{-1}) است که افزایش شدت آن در حضور بنزایمیدازول مشهود است. این افزایش شدت می‌تواند به دلیل افزایش تعداد حلقه‌های بنزنی پس از جذب بنزایمیدازول بر روی ساختار اکسید گرافن باشد. پیک جذبی قابل مشاهده در عدد موجی 1379 cm^{-1} در ساختار GO مربوط به پیوندهای کششی C-OH است. همان‌گونه که از طیف مربوط به نمونه GOBI مشاهده می‌شود، شدت این پیک نیز با افزایش مواجهه بوده است. این افزایش شدت جذب



شکل ۳: نتایج آزمون TGA مربوط به نمونه‌های بنزایمیدازول (BI)، GO و GOBI.

به پیوند C=O در نمونه اصلاح شده توسط بنزایمیدازول می‌تواند کاهش جذب آب در آزمون TGA را توجیه نماید و نشان دهد که جذب بنزایمیدازول بر روی سطح اکسید گرافن باعث کاهش آب دوستی این ماده شده است.

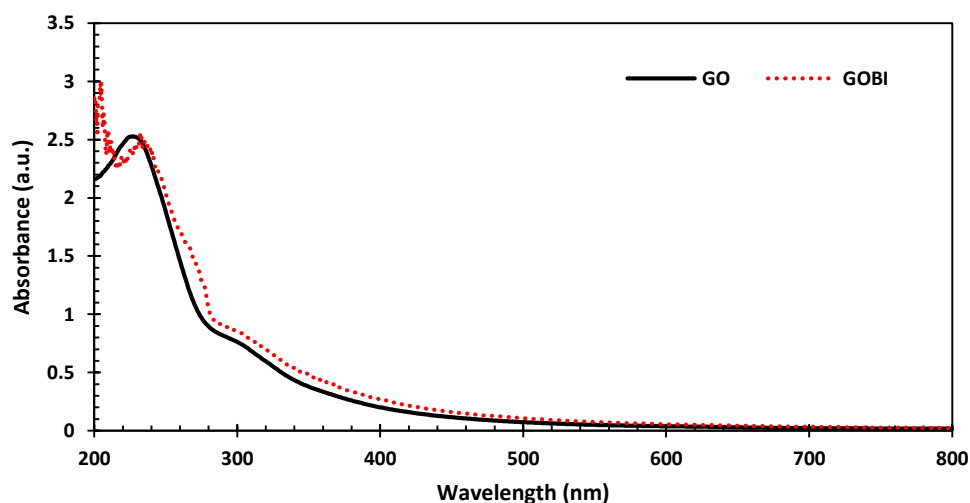
شکل ۵، طرح واژه‌ای از جذب غیر کووالانسی بنزایمیدازول بر روی اکسید گرافن را نشان می‌دهد. مطابق این شکل، حلقه‌های بنزنی اکسید گرافن با ساختار آروماتیک بنزایمیدازول می‌تواند پیوندهای غیر کووالانسی $\pi-\pi$ ایجاد نموده و منجر به جذب بنزایمیدازول بر روی سطح اکسید گرافن شود. همچنین گروه‌های کربوکسیلیک با پروتون‌زدایی شدن می‌توانند مکان الکترواستاتیک برای جذب بنزایمیدازول پروتونه شده ایجاد نمایند. به علاوه گروه‌های N-H موجود در ساختار بنزایمیدازول می‌توانند با گروه‌های O-H موجود در ساختار اکسید گرافن، پیوند هیدروژنی برقرار نموده و باعث جذب این مولکول آلی بر روی سطح اکسید گرافن گردند. بنابراین می‌توان سازوکار جذب غیر کووالانسی بنزایمیدازول بر روی صفحات اکسید گرافن را به صورت جذب $\pi-\pi$ (بین حلقه‌های بنزنی موجود در بنزایمیدازول و اکسید گرافن)، الکترواستاتیک (بین بنزایمیدازول پروتونه شده با سطح اکسید گرافن که در محدوده pH ۳ تا ۴ دارای پتانسیل زتای منفی است [۳۴]) و همچنین پیوند هیدروژنی (بین گروه‌های N-H بنزایمیدازول و O-H اکسید گرافن)، تقسیم‌بندی نمود.

۳-۲- ارزیابی خواص فیزیکی مکانیکی پوشش‌ها

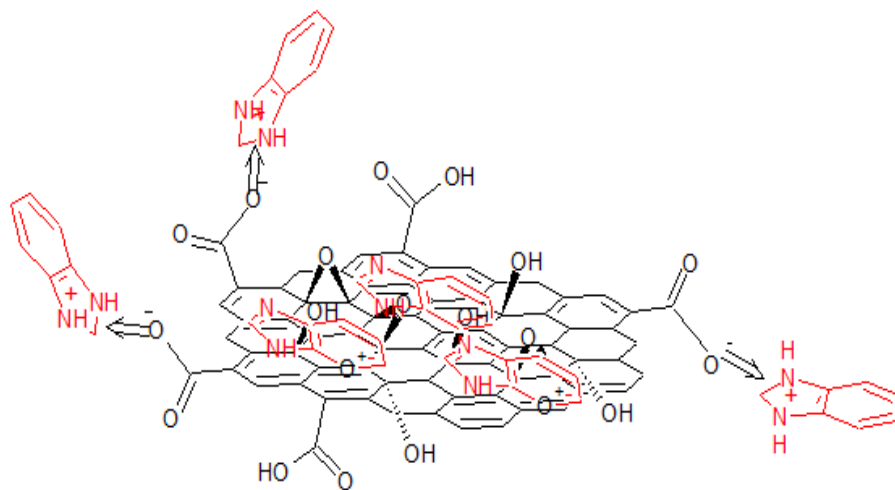
جهت بررسی خواص فیزیکی مکانیکی، اپوکسی بدون نانوذرات، نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی GO و نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی GOBI، آزمون DMTA و آزمون کشش مورد استفاده قرار گرفت. نتایج آزمون DMTA در شکل ۶ نشان داده شده است.

همان‌گونه که از شکل ۳ مشاهده می‌شود، تخریب ساختار بنزایمیدازول نیز از دمای حدود ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد آغاز می‌گردد. منحنی TGA مربوط به نمونه GOBI نشان می‌دهد که در این نمونه نیز کاهش وزنی در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد آغاز شده که مربوط به تخریب ساختار بنزایمیدازول جذب شده بر روی سطح اکسید گرافن است. همچنین مشاهده می‌شود که این کاهش وزن دارای نرخ کمتری نسبت به بنزایمیدازول است که این کاهش می‌تواند به دلیل وجود پیوند غیر کووالانسی بین ساختار بنزنی بنزایمیدازول با ساختار آروماتیک اکسید گرافن باشد. کاهش وزن بعدی برای نمونه GO در محدوده دمایی ۴۷۵ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به علت تخریب چهارچوب کربنی ساختار گرافن است. همان‌گونه که از منحنی مربوط به نمونه GOBI قابل مشاهده است، کاهش وزن این ماده در این مرحله نسبت به نمونه GO کمتر است که این می‌تواند به دلیل افزایش پایداری حرارتی اکسید گرافن اصلاح شده نسبت به اکسید گرافن اصلاح نشده باشد.

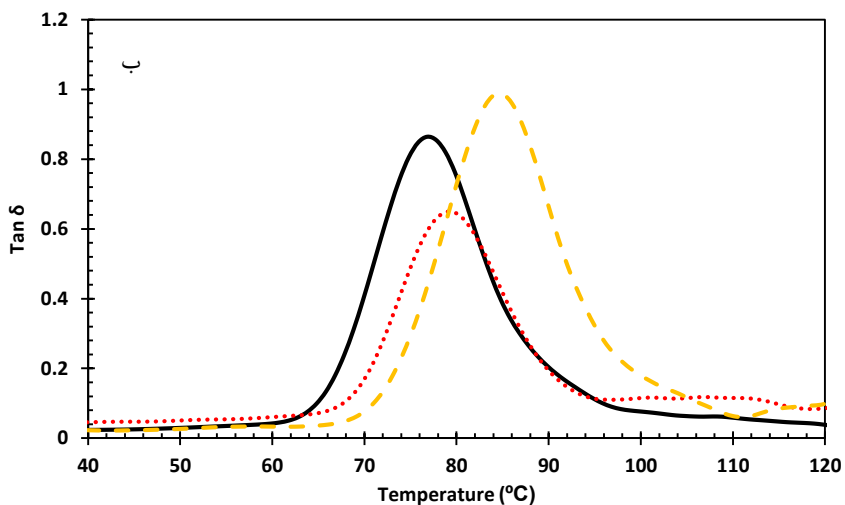
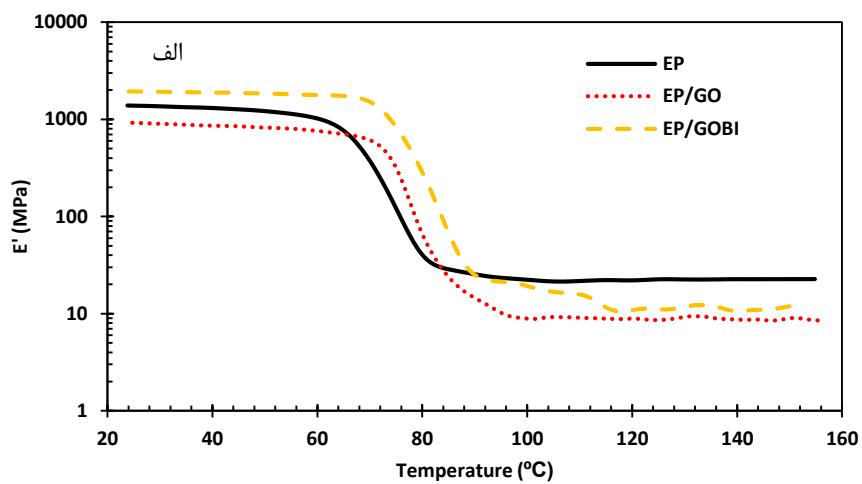
آزمون UV-Vis جهت بررسی ساختار شیمیایی اکسید گرافن قبل و بعد از جذب بنزایمیدازول مورد استفاده قرار گرفته است (شکل ۴). مطابق شکل ۴، طیف UV-Vis مربوط به نمونه GO دارای یک پیک در طول موج ۲۲۸٫۸ نانومتر و یک شانه در طول موج حدود ۳۰۰ نانومتر است که به ترتیب انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ گروه‌های C=C و انتقال $n \rightarrow \pi^*$ گروه‌های C=O را نشان می‌دهد. اما در نمونه GOBI طیف مربوط به C=C به سمت طول موج‌های بیشتر جابجا شده که می‌تواند ناشی از پیوندهای $\pi-\pi$ حلقه‌های بنزنی اکسید گرافن و بنزایمیدازول باشد. همچنین ظاهر شدن یک شانه دیگر بر روی طیف مربوط به نمونه GOBI در طول موج حدود ۲۷۰ نانومتر مشاهده می‌شود که می‌تواند مربوط به انتقال $n \rightarrow \pi^*$ پیوندهای C=N در ساختار بنزایمیدازول باشد. همچنین کاهش شدت جذب شانه مربوط



شکل ۴: طیف UV-Vis مربوط به نمونه‌های GO و GOBI.



شکل ۵: طرح واره‌ای از پیوندهای غیر کووالانسی بین اکسید گرافن و بنزایمیدازول.



شکل ۶: (الف) تغییرات مدول ذخیره برحسب دما و (ب) تغییرات $\tan \delta$ برحسب دما به دست آمده از آزمون DMTA.

پوشش بدون نانوذرات نیز کمتر شود. عامل مهم دیگر قابل بررسی در آزمون DMTA دمای انتقال شیشه‌ای است. مطابق نتایج گزارش شده در جدول ۱، دمای انتقال شیشه‌ای پوشش حاوی نانوذرات از پوشش بدون نانوذرات بیشتر است. همچنین پوشش حاوی نانوصفحات اکسید گرافن اصلاح شده با بنزایمیدازول دارای بالاترین دمای انتقال شیشه‌ای است. دمای انتقال شیشه‌ای را عمدتاً به تحرک زنجیره‌های پلیمری وابسته می‌دانند [۳۲]. با افزودن نانوذرات به پوشش تحرک زنجیره‌های پلیمری کاهش یافته و در نتیجه دمای انتقال شیشه‌ای افزایش می‌یابد. نانوذرات اصلاح سطحی شده توسط بنزایمیدازول به دلیل پخش شونده‌گی بهتر در بستر پلیمری و همچنین ایجاد پیوند کووالانسی با پوشش توسط انجام واکنش باز کردن حلقه اپوکسی توسط عوامل آمینی، می‌توانند اثرگذاری بیشتری بر روی دمای انتقال شیشه‌ای داشته باشند.

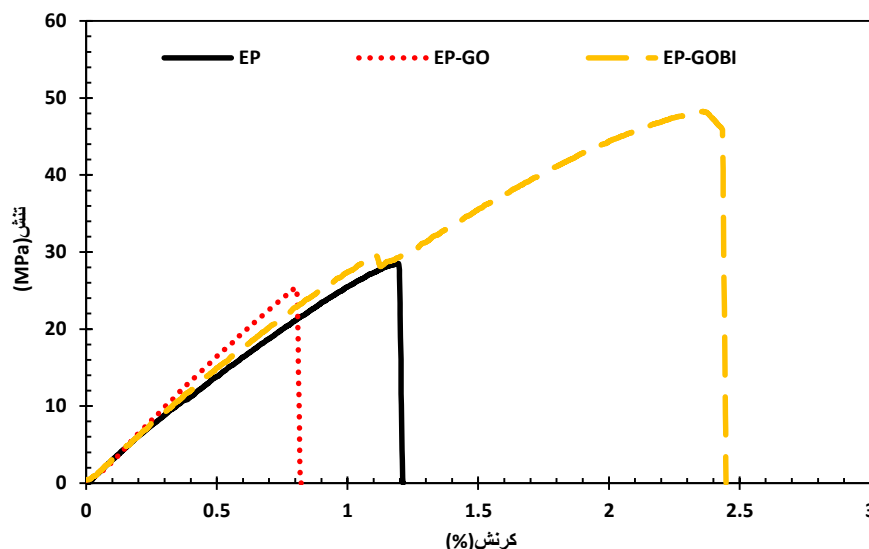
نتایج حاصل از آزمون کشش (شکل ۷) می‌تواند در تعیین دقیق‌تر خواص فیزیکی-مکانیکی پوشش اپوکسی در حضور و عدم حضور نانوذرات، کمک کننده باشد. نتایج حاصل از این آزمون در جدول ۲ گزارش شده است.

مقادیر دمای انتقال شیشه‌ای (T_g)، مدول ذخیره در ناحیه شیشه‌ای و مدول ذخیره در ناحیه رابری برای همه نمونه‌ها در جدول ۱ گزارش شده است.

مطابق شکل ۶ و نتایج گزارش شده در جدول ۱ مشاهده می‌شود که در قسمت شیشه‌ای (دمای ۲۵ تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد) مقدار مدول ذخیره در پوشش اپوکسی حاوی نانوصفحات اکسید گرافن اصلاح سطحی شده با بنزایمیدازول از دو نمونه دیگر بیشتر است. مقدار مدول ذخیره در این ناحیه به حفرات و مناطق آزاد موجود در ساختار اپوکسی وابسته است [۳۵]. حضور نانوصفحات اکسید گرافن اصلاح شده در ساختار اپوکسی باعث پرکردن این فضاهای خالی و حفرات شده و بدین طریق مدول ذخیره در ناحیه شیشه‌ای را افزایش می‌دهد. همچنین به دلیل عدم پخش شونده‌گی مناسب صفحات اکسید گرافن اصلاح سطحی نشده در بستر پوشش آلی، این ذرات نه تنها باعث پر شدن فضاهای خالی در پوشش نشده‌اند بلکه با کلوخه‌ای شدن در پوشش، فضاهای نقص بیشتری در سیستم ایجاد نموده‌اند که این باعث شده است در نمونه پوشش اپوکسی حاوی نانوصفحات اکسید گرافن اصلاح سطحی نشده، مدول ذخیره در ناحیه شیشه‌ای از مدول ذخیره

جدول ۱. نتایج بدست آمده از آزمون DMTA مربوط به نمونه‌های مختلف.

نمونه	مدول ذخیره در ناحیه شیشه‌ای (MPa)	مدول ذخیره در ناحیه رابری (MPa)	دمای انتقال شیشه‌ای (°C)
EP	۱۳۸۲	۲۲٫۶	۷۶٫۸
EP/GO	۹۲۵	۸٫۸	۷۹٫۷
EP/GOBI	۱۹۳۱	۱۲٫۳	۸۵٫۱



شکل ۷: نتایج آزمون کشش پوشش اپوکسی بدون نانوذرات، پوشش اپوکسی حاوی نانو ذرات اکسید گرافن و پوشش اپوکسی حاوی نانو ذرات اصلاح سطحی شده.

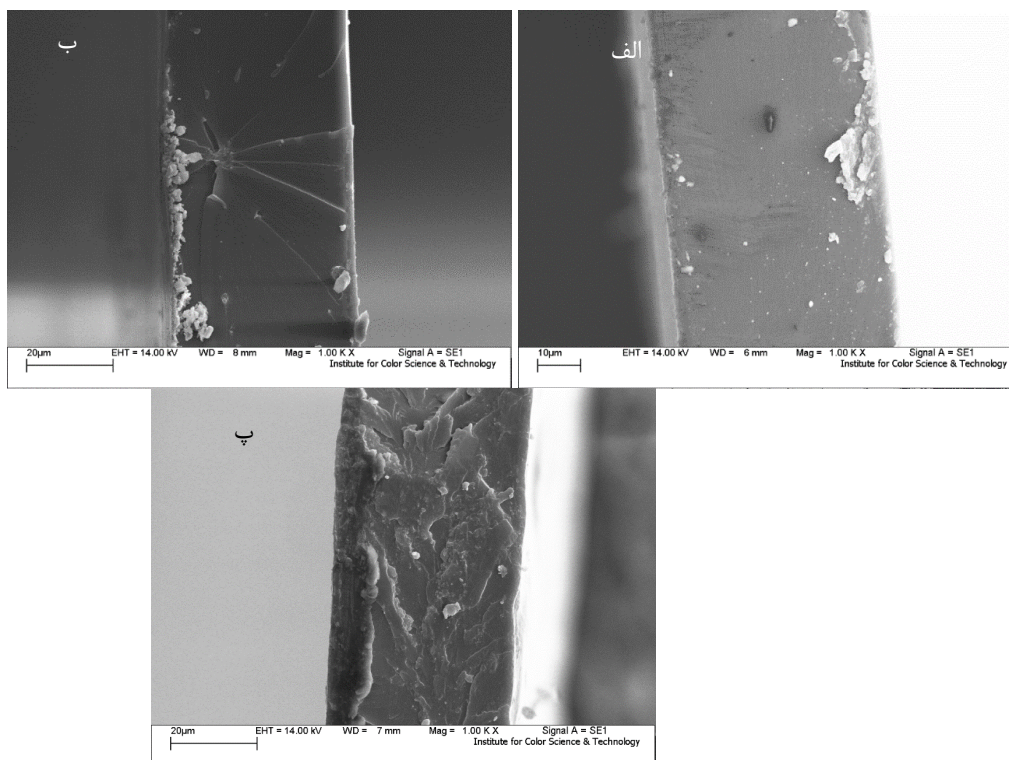
جدول ۲: نتایج حاصل از آزمون کشش مربوط به پوشش اپوکسی بدون نانوذرات، پوشش اپوکسی حاوی نانو ذرات اکسید گرافن و پوشش اپوکسی حاوی نانو ذرات اصلاح سطحی شده.

نمونه	UTS (MPa)	مدول یانگ (GPa)	کرنش تا نقطه شکست (%)	انرژی در نقطه شکست (J)
EP	28.53 ± 3.31	1.14 ± 0.31	0.28 ± 0.07	19.56 ± 5.08
EP-GO	25.41 ± 2.22	1.89 ± 0.19	0.06 ± 0.01	9.79 ± 1.98
EP-GOBI	51.70 ± 9.17	1.31 ± 0.28	1.15 ± 0.09	60.05 ± 9.65

مکانیکی پوشش با افزایش همراه بوده است. مطابق جدول ۲، مقادیر UTS، مدول یانگ، کرنش تا نقطه شکست و انرژی در نقطه شکست به ترتیب ۸۱، ۱۵، ۳۱۰ و ۲۰۷٪ افزایش یافته است. کاهش آب دوستی سطح اکسید گرافن و بهبود پخش شونده نانوذرات اصلاح سطحی شده در پلیمر می تواند دلیل بهبود پارامترهای فیزیکی- مکانیکی پوشش باشد.

ریخت شناسی سطح شکست پوشش ها پس از آزمون کشش می تواند اطلاعات مفیدی درباره نوع شکست پلیمر و اثر پخش نانوذرات در پوشش حاصل کند (شکل ۸).

مطابق جدول ۲ مشاهده می شود که با افزودن ۰،۱۵٪ وزنی اکسید گرافن اصلاح سطحی نشده به پوشش اپوکسی، به جز مدول یانگ در بقیه موارد محاسبه شده با کاهش مواجهه بوده است. این کاهش می تواند به دلیل ساختار آب دوست اکسید گرافن و به علت عدم پخش شونده مناسب در بستر پوشش پلیمری به وجود آید. این عدم بهبود خواص فیزیکی مکانیکی پوشش اپوکسی با افزودن اکسید گرافن اصلاح نشده در پژوهشی توسط حائری و همکارانش [۲۴] نیز گزارش شده است. با اصلاح سطحی اکسید گرافن توسط بنزایمیدازول مشاهده می شود که مقادیر تمام عوامل فیزیکی



شکل ۸: ریخت شناسی سطح شکست پوشش های (الف) اپوکسی، (ب) اپوکسی حاوی نانوذرات اکسید گرافن اصلاح نشده و (پ) اپوکسی حاوی نانوذرات اکسید گرافن اصلاح شده.

بهبود پخش شونده‌گی این نانوذرات در بستر پلیمری است. نانوذرات اکسید گرافن به دلیل آب‌دوستی و همچنین وجود پیوندهای $\pi-\pi$ بین حلقه‌های بنزنی موجود در ساختار آنها، معمولاً پخش شونده‌گی مناسبی در پوشش آلی از خود نشان نمی‌دهند. عامل‌دار کردن این نانوذرات به روش‌های کووالانسی و غیر کووالانسی یکی از راهکارهای کاهش این پیوندها و افزایش آب‌گریزی نانوصفحات و در نتیجه بهبود پخش شونده‌گی آنها در بستر اپوکسی است. در این پژوهش جذب غیر کووالانسی مولکول‌های آلی بنزایمیدازول بر روی نانوصفحات اکسید گرافن باعث بهبود پخش شونده‌گی این نانوصفحات در بستر اپوکسی شده است. این بهبود پخش شونده‌گی در تصاویر FE-SEM مربوط به سطح شکست فیلم‌های آزاد مربوط به پوشش اپوکسی بدون نانوذرات و همچنین پوشش اپوکسی حاوی نانوصفحات اکسید گرافن اصلاح سطحی شده و اصلاح سطحی نشده مشاهده گردید.

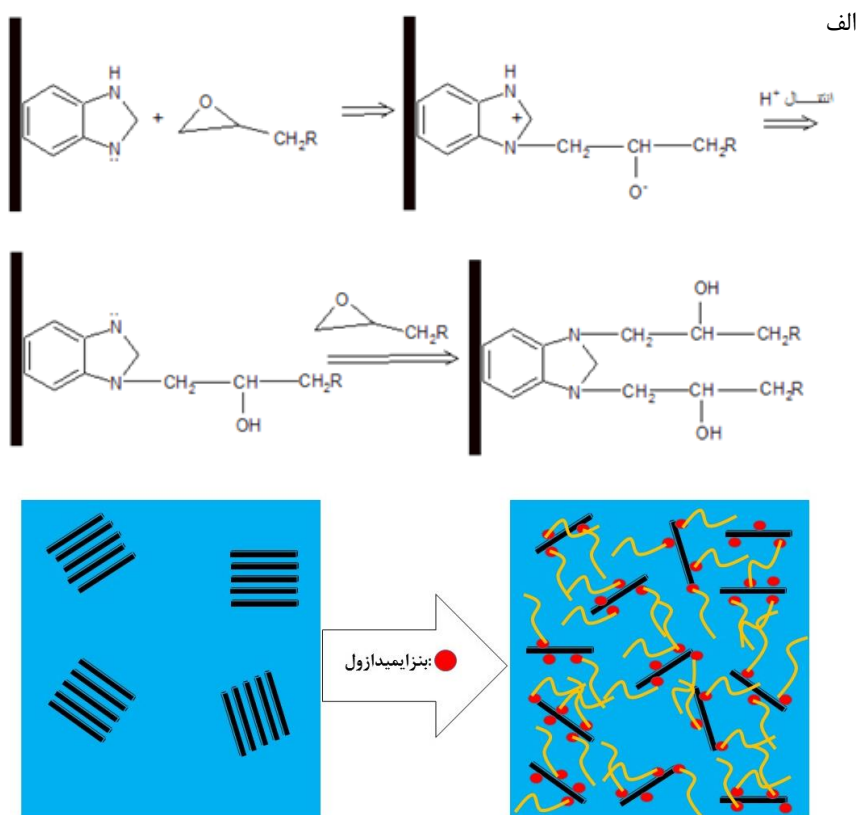
یکی دیگر از روش‌های بهبود خواص مکانیکی نانوکامپوزیت، ایجاد اندرکنش‌هایی بین فاز تقویت‌کننده و بستر است که می‌تواند باعث ایجاد پیوندهایی به صورت زنجیره خطی بین نانوذرات و بستر پلیمری شود [۳۶]. این پیوندهای خطی به جای پلیمریزاسیون متراکم بین رزین اپوکسی و سخت‌کننده، باعث ایجاد مناطق انعطاف‌پذیری می‌شود که منجر به افزایش انعطاف‌پذیری و کاهش تردی پلیمر اپوکسی می‌شود. طرح واژه‌ای از واکنش کووالانسی بین مولکول‌های بنزایمیدازول جذب شده بر روی سطح اکسید گرافن با رزین اپوکسی در شکل ۹ نشان داده شده است.

مطابق واکنش‌های نشان داده شده در شکل ۹ الف اتم‌های نیتروژن موجود در ساختار بنزایمیدازول جذب شده به سطح اکسید گرافن می‌تواند با باز کردن حلقه اپوکسی و ایجاد پیوند کووالانسی بین این عوامل با رزین اپوکسی، مناطقی انعطاف‌پذیر در ساختار پوشش ایجاد می‌شود که با دفع تنش اعمالی به پوشش، خواص فیزیکی مکانیکی نانوکامپوزیت را بهبود بخشد. همچنین مطابق شکل ۹ ب بهبود پخش شونده‌گی فاز تقویت‌کننده اصلاح سطحی شده توسط بنزایمیدازول در پوشش اپوکسی باعث ایجاد مراکز جهت‌گیری از رشد ترک و یا منحرف کردن مسیر این رشد می‌شود و بدین طریق از ایجاد مناطق تمرکز تنش در ساختار پوشش جلوگیری به عمل می‌آورد.

همان‌طور که از شکل ۸ الف مشاهده می‌شود، سطح شکست پوشش اپوکسی بدون نانوذرات کاملاً صاف و هموار است که این می‌تواند به دلیل طبیعت شکننده اپوکسی باشد. در شکل ۸ ب، ترک‌های انتشار یافته از یک نقطه به سمت لبه‌های پوشش کاملاً مشهود است. این ذره می‌تواند توده‌ای از نانوصفحات اکسید گرافن باشد که با تجمع و ایجاد ناحیه نقص، باعث تمرکز تنش شده و منجر به کاهش خواص فیزیکی مکانیکی پوشش گردد. مورفولوژی سطح شکست پوشش حاوی نانوصفحات اصلاح شده (شکل ۸ پ) سطحی کاملاً غیریکنواخت را نشان می‌دهد. در واقع با پخش نمودن نانو صفحات اصلاح سطحی شده در پوشش اپوکسی، مناطقی برای جلوگیری از انتشار ترک در ساختار پوشش ایجاد شده و این مناطق با ایجاد سد در برابر رشد ترک و یا منحرف نمودن آنها، از تمرکز تنش و شکست نمونه جلوگیری به عمل می‌آورند. بنابراین افزایش سازگاری نانوذرات اکسید گرافن اصلاح شده توسط بنزایمیدازول با پوشش اپوکسی و همچنین بهبود پخش این نانوذرات در بستر پلیمری موجب بهبود خواص فیزیکی مکانیکی پوشش نسبت به پوشش بدون نانوذرات و همچنین پوشش حاوی نانوذرات بدون اصلاح سطحی شده است.

۳-۳- سازوکار بهبود خواص فیزیکی - مکانیکی

جز تقویت‌کننده یک کامپوزیت می‌تواند با سازوکارهای مختلفی، خواص فیزیکی مکانیکی آن کامپوزیت را بهبود دهد. یکی از مهم‌ترین عوامل موثر بر خواص فیزیکی مکانیکی یک نانوکامپوزیت، سطح در تماس مواد تقویت‌کننده با بستر است. به عبارت دیگر افزایش فصل مشترک بین ذرات تقویت‌کننده با بستر پلیمری می‌تواند اثرگذاری خواص فیزیکی مکانیکی ماده تقویت‌کننده بر ماتریس را افزایش دهد. به همین منظور عمدتاً از نانوذرات که دارای سطح ویژه بزرگتری هستند، استفاده می‌شود. همچنین ذرات دو بعدی و صفحه‌ای شکل به دلیل نسبت سطح به حجم بالاتر می‌توانند خواص کامپوزیت را بیشتر تحت تاثیر قرار دهند. بنابراین هرچقدر سطح در تماس نانوذرات صفحه‌ای شکل اکسید گرافن با بستر اپوکسی افزایش یابد انتظار می‌رود که خواص فیزیکی مکانیکی پوشش پلیمری بهبود یابد. مهم‌ترین شیوه افزایش سطح ویژه نانوصفحات اکسید گرافن در پوشش، استفاده از روش‌هایی جهت



شکل ۹: طرحواره‌ای از (الف) واکنش کووالانسی بین مولکول‌های بنزایمیدازول جذب شده بر روی سطح اکسید گرافن با رزین اپوکسی و (ب) بهبود پخش‌شوندگی نانوذرات اصلاح سطحی شده و ایجاد مناطق پیوند خطی در پوشش.

مقادیر مشخصه‌های خواص فیزیکی مکانیکی و پوشش حاوی نانوذرات اصلاح شده دارای بیشترین مقادیر بوده است. این بهبود خواص فیزیکی مکانیکی به دلیل پخش‌شوندگی بهتر نانوذرات اصلاح شده در پوشش اپوکسی و جلوگیری از رشد ترک توسط این نانوذرات بود.

تشکر و قدردانی

از صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور معاونت علمی و فناوری ریاست جمهوری بابت حمایت مالی از این طرح پژوهشی با شماره ۹۷۰۰۷۶۹۶ تشکر و قدردانی می‌گردد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوذرات اکسید گرافن توسط روش هامر اصلاح شده سنتز و سپس توسط بنزایمیدازول به صورت غیر کووالانسی اصلاح سطحی شدند. آزمون‌های مشخصه‌یابی نشان داد که بنزایمیدازول به صورت موفقیت‌آمیزی بر روی صفحات اکسید گرافن جذب شده و منجر به کاهش آب‌دوستی این نانوذرات شده است. آزمون کشش از پوشش اپوکسی بدون نانوذرات و همچنین پوشش حاوی نانوذرات اصلاح نشده و اصلاح شده نشان داد که پوشش حاوی نانوذرات اصلاح نشده به دلیل تجمع نانوذرات و ایجاد مناطق نقص دارای کمترین

۵- مراجع

1. A. A. Javidparvar, B. Ramezanzadeh, E. Ghasemi, Effects of surface morphology and treatment of iron oxide nanoparticles on the mechanical properties of an epoxy coating. *Prog. Org. Coat.* 90 (2016), 10–20.
2. R. Atif, I. Shyha, F. Inam, Mechanical, thermal, and electrical properties of graphene-epoxy nanocomposites-A review, *Polym.* 8 (2016).
3. Y. C. Chiu, C. C. Huang, H. C. Tsai, Synthesis, characterization, and thermo mechanical properties of siloxane-modified epoxy-based nano composite. *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2014), 40984.
4. A. A. Javidparvar, B. Ramezanzadeh, E. Ghasemi, The effect of oleic acid/silane treatments of Fe₃O₄ nanoparticles on the mechanical properties of an epoxy coating, in: 6th International Color and Coating Congress, Institute for Color Science and Technology, Tehran, 2015.
5. P. Rosso, L. Ye, K. Friedrich, S. Sprenger, A toughened epoxy resin by silica nanoparticle reinforcement. *J. Appl. Polym. Sci.* 100 (2006) 1849–1855. doi:10.1002/app.22805.
6. N. Domun, H. Hadavinia, T. Zhang, T. Sainsbury, G. H. Liaghat, S. Vahid, Improving the fracture toughness and the strength of epoxy using nanomaterials – a review of the current

- status, *Nanoscale*. 7 (2015), 10294–10329.
7. M. A. Rafiee, J. Rafiee, Z. Wang, H. Song, Z.-Z. Yu, N. Koratkar, Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content, *ACS Nano*. 3 (2009), 3884–3890.
 8. X. Ji, Y. Xu, W. Zhang, L. Cui, J. Liu, Review of functionalization, structure and properties of graphene/polymer composite fibers. *Composites Part A*. 87 (2016), 29–45.
 9. F. V. Ferreira, L. Cividanes, F. S. Brito, B. R. C. de Menezes, W. Franceschi, E. A. Nunes Simonetti, G. P. Thim, Functionalizing Graphene and Carbon Nanotubes. *SpringerBriefs Appl. Sci. Technol.* (2016), 1–29.
 10. V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal, Graphene based materials: Past, present and future. *Prog. Mater. Sci.* 56 (2011), 1178–1271.
 11. X. Huang, Z. Yin, S. Wu, X. Qi, Q. He, Q. Zhang, et al., Graphene-based materials: Synthesis, characterization, properties, and applications, *Small*. 7 (2011), 1876–1902. doi:10.1002/sml.201002009.
 12. J. Li, X. Zeng, T. Ren, E. van der Heide, The Preparation of Graphene Oxide and Its Derivatives and Their Application in Bio-Tribological Systems, *Lubricants*. 2 (2014), 137–161.
 13. M. M. Gudarzi, F. Sharif, Enhancement of dispersion and bonding of graphene-polymer through wet transfer of functionalized graphene oxide. *Express Polym. Lett.* 6(2012), 1017–1031.
 14. T. Ramanathan, A. A. Abdala, S. Stankovich, D. A. Dikin, M. Herrera-Alonso, R. D. Piner, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, X. Chen, R. S. Ruoff, S. T. Nguyen, A. Aksay, R. K. Prud Homme, L. C. Brinson, Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites, *Nat Nano*. 3 (2008), 327–331.
 15. S. A. Bhuyan, N. Uddin, F.A. Bipasha, M. Islam, S. Shafayat, A Review of Functionalized Graphene properties and its application. *Int. J. Innovation Sci. Res.* 17 (2015), 303–315.
 16. W. Gao, The Chemistry of Graphene Oxide, in: Graphene Oxide. Springer. *Int. Publishing, Cham.* (2015), 61–95.
 17. T. T. Wu, Preparation and characteristics of graphene oxide and its thin films. *Surf. Coat. Technol.* 231 (2013), 487–491.
 18. A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, Structure of Graphite Oxide Revisited. *J. Phys. Chem. B*. 23(1998), 4477–4482.
 19. H. Kim, A. A. Abdala, C. W. MacOsco, Graphene/polymer nanocomposites. *Macromol.* 43 (2010), 6515–6530.
 20. B. Razavi, N. Ramezani, S. Ahmadjo, Effect of Polysulfone and Graphene Nanosheets on the Flexibility of Epoxy Coatings, Iran. *J. Polym. Sci. Technol.* 30 (2017), 105–114.
 21. M. Bulut, Mechanical characterization of Basalt/epoxy composite laminates containing graphene nanopellets. *Composites Part B*. 122 (2017), 71–78.
 22. D. Cai, M. Song, Recent advance in functionalized graphene/polymer nanocomposites. *J. Mater. Chem.* 20 (2010), 7906.
 23. K. C. Kemp, V. Georgakilas, M. Otyepka, A.B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, P. Hobzaet, R. Zboril, K. S. Kim, Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches. derivatives and applications. *Chem. Rev.* 11(2012), 6156–6214.
 24. S. Z. Haeri, M. Asghari, B. Ramezanzadeh, Enhancement of the mechanical properties of an epoxy composite through inclusion of graphene oxide nanosheets functionalized with silica nanoparticles through one and two steps sol-gel routes. *Prog. Org. Coat.* 111 (2017), 1–12.
 25. B. Ramezanzadeh, E. Ghasemi, M. Mahdavian, E. Changizi, M.H. Mohamadzadeh Moghadam, Characterization of covalently-grafted polyisocyanate chains onto graphene oxide for polyurethane composites with improved mechanical properties. *Chem. Eng. J.* 281 (2015), 869–883.
 26. K. Arimitsu, S. Fuse, K. Kudo, M. Furutani, Imidazole derivatives as latent curing agents for epoxy thermosetting resins. *Mater. Lett.* 161 (2015), 408–410.
 27. F. C. Binks, G. Cavalli, M. Henningsen, B. J. Howlin, I. Hamerton, Examining the kinetics of the thermal polymerisation behaviour of epoxy resins initiated with a series of 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *Thermochim. Acta.* 663 (2018), 19–26.
 28. S. Yang, Q. Zhang, Y. Hu, G. Ding, J. Wang, Synthesis of maleimide modified imidazole derivatives and their application in one-component epoxy resin systems. *Mater. Lett.* 234 (2019), 379–383.
 29. Y. R. Ham, D. H. Lee, S. H. Kim, Y. J. Shin, M. Yang, J. S. Shin, Microencapsulation of imidazole curing agent for epoxy resin. *J. Ind. Eng. Chem.* 16 (2010), 728–733.
 30. Y. R. Ham, S. H. Kim, Y. J. Shin, D. H. Lee, M. Yang, J. H. Min, et al., A comparison of some imidazoles in the curing of epoxy resin. *J. Ind. and Eng. Chem.* 16 (2010), 556–559.
 31. M. J. Yim, K. W. Paik, Recent advances on anisotropic conductive adhesives (ACAs) for flat panel displays and semiconductor packaging applications. *Int. J. Adhes. Adhes.* 26 (2006), 304–313.
 32. A. K. Dermeni, E. Kowsari, B. Ramezanzadeh, R. Amini, Screening the effect of graphene oxide nanosheets functionalization with ionic liquid on the mechanical properties of an epoxy coating. *Prog. Org. Coat.* 122 (2018), 255–262.
 33. B. Ramezanzadeh, A. Ahmadi, The effect of sol-gel based silane film loaded with functionalized graphene oxide on the corrosion protection performance of epoxy coating on the steel substrate The 6th International Color & Coating Congress, (2015).
 34. A. A. Javidparvar, R. Naderi, B. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, Graphene oxide as a pH-sensitive carrier for targeted delivery of eco-friendly corrosion inhibitors in chloride solution: Experimental and theoretical investigations. *J. Ind. Eng. Chem.* 72(2019), 196–213.
 35. B. Karimi, B. Ramezanzadeh, A comparative study on the effects of ultrathin luminescent graphene oxide quantum dot (GOQD) and graphene oxide (GO) nanosheets on the interfacial interactions and mechanical properties of an epoxy composite. *J. Colloid Interface Sci.* 493 (2017) 62–76.
 36. B. Ramezanzadeh, M. Rostami, S. Niroumandrad, Enhancement of the physical/mechanical properties of an epoxy composite by addition of aluminum nanoparticles through modification with cerium oxides and functionalization by SiO₂-NH₂ thin films. *Prog. Org. Coat.* 112 (2017), 244–253.