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

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),
Vol. 31, No. 4, 373-383
October-November 2018
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2018.

Preparation of Thermally-Resistant Nanohybrids Based on Novolac and Epoxy Resins and Epoxidized Carbon Nanotubes

Sina Shahi[1], Hossein Roghani-Mamaqani[1,2*], Mehdi Salami-Kalajahi[1,2*], and Hamidreza Ebrahimi[1]

1. Department of Polymer Engineering, 2. Institute of Polymeric Materials; Sahand University of Technology, P.O. Box: 51335-1996, Tabriz, Iran

Received: 19 April 2018, accepted: 11 September 2018

ABSTRACT

Hypothesis: Thermally stable nanocomposites were prepared by incorporation of carbon nanotubes (CNT) into the epoxy resin matrix cured by novolac resin. CNT modified with epoxy functional groups is capable of reaction with hydroxyl groups of novolac resin. Therefore, a new and robust method was planned for development of covalent bonding between the filler and matrix. On the other hand, due to slow reaction of epoxy and hydroxyl groups in the absence of catalyst, triphenylphosphine was used as the catalyst to accelerate the curing process.
Method: CNT was modified with nitric acid to obtain oxidized CNT (CNTCOOH). After grafting of butane diol at the surface of CNTCOOH, hydroxyl-containing CNT (CNTOH) was prepared. Afterward, epoxy functional groups were applied at the surface of CNTOH through its modification with (3-glycidyloxypropyl) triethoxysilane in order to prepare epoxy-containing CNT (CNTG). Finally, CNTG and epoxy resin were placed in the hybrid network through the curing process with novolac resin.
Finding: The results of FTIR-spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy showed that modification of CNT was effectively carried out. X-ray diffraction analysis confirmed uniform distribution of CNTG in the matrix of cured epoxy resin. As thermogravimetric analysis exhibited, char yield of the cured epoxy resin (26.6%) was considerably increased to 32.8% and 38.2% through incorporation of 2 and 4 wt% of CNTG into the network, respectively. According to the scanning electron microscopy and transmission electron microscopy images, CNT showed tubular and entangled structure with smooth and uniform surface which even retained its structure after modification reaction. Finally, this approach can be successfully used for production of thermally-resistant thermoset hybrids for thermal protection applications.

Keywords:
epoxy resin,
novolac resin,
carbon nanotube,
nanocomposite,
thermal properties

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: r.mamaghani@sut.ac.ir, m.salami@sut.ac.ir

Please cite this article using:
Shahi S., Roghani-Mamaqani H., Salami-Kalajahi M., and Ebrahimi H., Preparation of Thermally-Resistant Nanohybrids Based on Novolac and Epoxy Resins and Epoxidized Carbon Nanotubes, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 373-383, 2018.

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

تهیه نانوهیبریدهای مقاوم گرمایی بر پایه رزین‌های نووالاک و اپوکسی و نانولوله‌های کربن اپوکسی‌دارشده

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال سی‌ویکم، شماره ۴،
صفحه ۳۸۳-۳۷۳، ۱۳۹۷
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2018.

سینا شاهی[۱]، حسین روغنی ممقانی[۲،۱*]، مهدی سلامی کلجاهی[۲،۱*]، حمیدرضا ابراهیمی[۱]

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، صندوق پستی: ۱۹۹۶-۵۱۳۳۵:
۱- دانشکده مهندسی پلیمر، ۲- پژوهشکده مواد پلیمری

دریافت: ۱۳۹۷/۱/۳۰، پذیرش: ۱۳۹۷/۶/۲۰

چکیده

نانوکامپوزیت‌های دارای پایداری گرمایی زیاد از واردکردن نانولوله کربن اصلاح‌شده به داخل ماتریس رزین اپوکسی پخت‌شده با رزین نووالاک تهیه شدند. طی فرایند اصلاح، گروه‌های کربوکسیل در اثر اکسایش با نیتریک اسید و گروه‌های هیدروکسیل با استفاده از واکنش گروه‌های اسیدی ایجاد شده با بوتان دی‌ال روی نانولوله‌های کربن حاصل شدند. سپس، عاملیت اپوکسی روی سطح نانولوله با استفاده از عامل اتصال‌دهنده سیلانی (۳- گلیسیدیلوکسی پروپیل)تری‌متوکسی‌سیلان ایجاد شد. نانولوله کربن اصلاح‌شده با عاملیت اپوکسی قابلیت واکنش‌پذیری با گروه‌های هیدروکسیل نووالاک را دارد. در اثر پخت نانولوله کربن اصلاح‌شده و رزین اپوکسی دارای گروه‌های اپوکسیدی با رزین نووالاک شبکه هیبریدی مقاوم گرمایی حاصل شد. با توجه به واکنش‌پذیری کم گروه‌های اپوکسی و هیدروکسیل در حالت کاتالیز نشده، از تری‌فنیل فسفین به‌عنوان کاتالیزگر برای تسریع واکنش پخت استفاده شد. در نهایت، نتایج حاصل از طیف‌سنجی زیرقرمز و فوتوالکترونی پرتو X نشان داد، اصلاح نانولوله کربن به‌طور مؤثری انجام شده است. آزمون پراش پرتو X، توزیع یکنواخت نانولوله کربن اصلاح‌شده را در ماتریس اپوکسی پخت‌شده، نشان داد. طبق نتایج تجزیه گرماوزن‌سنجی، واردکردن نانولوله کربن اصلاح‌شده به مقدار ۲ و ۴٪ وزنی در داخل شبکه هیبریدی اپوکسی پخت‌شده با نووالاک باعث افزایش شایان توجه مقدار خاکستر باقی‌مانده آن از ۲۶/۶٪ به مقادیر ۳۲/۸ و ۳۸/۲٪ شد. بر اساس نتایج به‌دست آمده از میکروسکوپی‌های الکترونی پویشی و عبوری، نانوله‌های کربن ساختارهای درهم تنیده و گره‌خورده با سطحی بسیار صاف و یکنواخت نشان دادند که حتی پس از اصلاح نیز ساختار خود را حفظ می‌کنند. این روش می‌تواند به‌عنوان روش مناسبی برای تهیه گرماسخت‌های با مقاومت گرمایی زیاد برای استفاده در کاربردهای محافظت گرمایی درنظر گرفته شود.

واژه‌های کلیدی

رزین اپوکسی،
رزین نووالاک،
نانولوله کربن،
نانوکامپوزیت،
خواص گرمایی

* مسئولان مکاتبات، پیام‌نگار:
r.mamaghani@sut.ac.ir, m.salami@sut.ac.ir

مقدمه

رزین‌های فنولی در گروه پلیمرهای گرماسخت دسته‌بندی می‌شوند و به علت داشتن مزایای فراوان از جمله پایداری گرمایی زیاد و قیمت تمام شده بسیار کم به‌عنوان موادی بسیار ارزشمند و مفید در کاربردهای محافظت گرمایی شناخته می‌شوند. این رزین‌ها از واکنش تراکمی بین فنول و آلدهیدها تهیه می‌شوند. بسته به نوع کاتالیزگر استفاده شده و نیز نسبت مولی فنول به آلدهید، می‌توان رزین‌های فنولی را به دو گروه نووالاک و رزول دسته‌بندی کرد [۴-۱]. هگزامتیلن تراآمین (HMTA) معمولاً به‌عنوان عامل پخت رایج در تهیه رزین‌های شبکه‌ای با چگالی اتصالات عرضی زیاد استفاده می‌شود [۵،۶]. با وجود این، استفاده از آن به‌عنوان عامل پخت با مشکلاتی همراه است که از جمله آن‌ها می‌توان به آزادشدن محصولات جانبی فرار از جمله گاز فرمالدهید و آمونیاک و در نتیجه به‌وجود آمدن حفره‌هایی در پیکربندی شبکه و شکنندگی ساختار آن اشاره کرد. بنابراین، استفاده از رزین‌های نووالاک شبکه‌ای‌شده با HMTA فقط محدود به کاربردهایی هستند که تأمین استحکام زیاد به‌عنوان هدف نهایی مطرح نباشد [۱۰-۷].

در کاربردهایی که به استحکام مکانیکی زیاد نیاز باشد، از رزین‌های اپوکسی به علت چقرمگی زیاد می‌توان استفاده کرد. اما، پایداری گرمایی کم و نیز مقاومت کم در برابر شعله باعث محدودشدن استفاده از آن‌ها به‌عنوان رزین‌های گرماسخت شده است [۱۱،۱۲]. در سال‌های اخیر، رزین‌های فنولی به‌عنوان عامل پخت برای رزین‌های اپوکسی به‌کار رفته‌اند. در نتیجه استحکام زیاد با واردکردن رزین چقرمه اپوکسی در این سامانه‌ها تأمین شده است. اما، همچنان مقاومت زیاد در برابر شعله در این سامانه‌ها مشاهده نشده است [۱۳]. از سوی دیگر، به علت واکنش کند گروه‌های اپوکسی و هیدروکسیل در این سامانه‌ها، معمولاً از کاتالیزگرها برای افزایش سرعت واکنش استفاده می‌شود. از جمله کاتالیزگرهای استفاده شده می‌توان به تری‌فنیل فسفین (TPP) اشاره کرد [۱۴،۱۵]. با وجود TPP، بدون اینکه هیچ واکنش جانبی در سامانه رخ داده و محصولات جانبی فرار ایجاد شود، سرعت واکنش گروه هیدروکسیل و حلقه اپوکسی افزایش می‌یابد [۱۶،۱۷].

معمولاً خواص گرمایی در رزین‌های پایه آلی می‌تواند از راه اصلاح آن‌ها با ترکیبات برم‌دار، فسفردار یا سایر ترکیبات معدنی بهبود یابد [۱۸]. همچنین، مواد بر پایه کربن نظیر گرافن و نانولوله کربن نیز می‌تواند بدین منظور استفاده شوند [۲۳-۱۹]. روش سل-ژل یکی از روش‌هایی است که برای واردکردن پرکننده آلی یا معدنی به ساختار ماتریس پلیمری استفاده می‌شود. در این روش، برهم‌کنش کووالانسی مناسب بین پرکننده و ماتریس ایجاد می‌شود و نیز از ترکیبات آلکوکسی سیلانی آبکافت‌شدنی معمولاً به‌عنوان عوامل اتصال‌دهنده استفاده می‌شود. عوامل مهم کنترل‌کننده بخش‌های اصلی روش سل- ژل (آبکافت و تراکم) عبارت از pH، نوع آلکوکسید، مقدار آب، دما و روش خشک‌کردن است [۲۶-۲۴].

با توجه به دانش پیشین و مطالعات پیوسته روی مواد هیبریدی [۲۹-۲۷،۲۵-۲۲]، قبلاً از روش سل-ژل استفاده شد که روشی ساده و در عین حال کارآمد برای واردکردن نانوپرکننده اصلاح‌شده (نانولوله کربنی و گرافن) به ساختارهای گرماسخت شامل رزین‌های اپوکسی و نووالاک است. در این روش‌ها، نانومواد نام‌برده پیش از اینکه به ساختار ماتریس وارد شوند، باید با عوامل اتصال‌دهنده سیلانی اصلاح می‌شدند تا برهم‌کنش‌های کووالانسی بین نانوپرکننده و ماتریس پلیمری ایجاد شود. در کار حاضر، روش دیگری برای واردکردن نانولوله کربن اصلاح‌شده به ساختار رزین اپوکسی و ایجاد هیبریدهایی با پایداری گرمایی زیاد به‌کار گرفته شد. در بخش اول، پیوندزنی (۳-گلیسیدیلوکسی پروپیل) تری‌متوکسی‌سیلان (GPTMS) روی نانولوله کربن از پیش اصلاح‌شده با بوتان دی‌ال به منظور تهیه نانولوله کربن اپوکسی‌دارشده (CNTG) انجام شد. هدف از این مرحله، ایجاد عاملیت اپوکسی روی سطح نانولوله کربن است. از آنجا که CNTG دارای گروه‌های اپوکسی واکنش‌پذیر است، بنابراین به‌طور مستقیم می‌تواند در فرایند پخت رزین اپوکسی به‌وسیله رزین نووالاک شرکت کند.

بنابراین، روش جایگزین دیگر برای روش سل-ژل به منظور ایجاد برهم‌کنش کووالانسی بین نانوپرکننده و ماتریس، طراحی شد. از آنجا که واکنش بین گروه هیدروکسیل و اپوکسی کند است، از کاتالیزگر TPP برای تسریع واکنش پخت استفاده شد. طی فرایند کاتالیزگری در نخستین مراحل واکنش پخت، حلقه اپوکسی با TPP باز و یک جفت یون ایجاد می‌شود. در مرحله بعد، انتقال پروتون سریع بین گروه فنول و هیدوکسیل نوع دوم اتفاق می‌افتد. تا زمانی که کل گروه‌های هیدروکسیل و اپوکسی طی واکنش مصرف نشده‌اند، واکنش بین آن‌ها در این مرحله، واکنش غالب است [۳۰]. هدف اصلی این پژوهش، بهبود خاکستر باقی‌مانده نانوهیبریدهای تهیه شده در دماهای زیاد بود. در نهایت، مواد هیبریدی به‌دست آمده از نقطه پایداری گرمایی و دمای بیشینه تخریب با هم مقایسه شدند. طراحی و کدگذاری نمونه‌ها در جدول ۱ آمده است.

تجربی

مواد

از رزین نووالاک (NR، نوع IP502، محصول شرکت رزیتان) با دمای

جدول ۱- نام‌گذاری نمونه‌ها.

نام نمونه	توضیحات
CNT	نانولوله کربن
CNTCOOH	نانولوله کربن اکسیدشده
CNTOH	نانولوله کربن اصلاح‌شده با بوتان دی‌ال
CNTG	نانولوله کربن اصلاح‌شده با عامل سیلانی دارای گروه اپوکسی
ER	رزین اپوکسی
NR	رزین نووالاک
NEH	رزین اپوکسی پخت‌شده با رزین نووالاک
CNEH2	رزین اپوکسی پخت‌شده با رزین نووالاک در مجاورت ٪۲ وزنی CNTG
CNEH4	رزین اپوکسی پخت‌شده با رزین نووالاک در مجاورت ٪۴ وزنی CNTG

ذوب حدود ۸۵–۱۱۰°C به‌عنوان عامل پخت نانوکامپوزیت‌ها و از رزین اپوکسی (ER، نوع EP-418، محصول شرکت رزیتان) با دمای ذوب حدود ۹۰–۱۲۰°C و اکی‌والان بر گرم حدود ۷۰۰–۸۰۰ به‌عنوان ماتریس در نانوکامپوزیت‌ها استفاده شد. نانولوله کربن چنددیواره ساخت شرکت Shenzhen Nanoport چین و بوتان‌دی‌ال (BD، Merck) و (۳- گلایسیدیل‌اکسی‌پروپیل) تری‌متوکسی‌سیلان (GPTMS، محصول شرکت Aldrich) با وزن مولکولی برابر ۲۳۶/۳۴ g/mol به‌عنوان عوامل اصلاح نانولوله کربن به‌کار گرفته شدند. تری‌فنیل‌فسفین (TPP، Aldrich-Sigmal) به‌عنوان کاتالیزگر واکنش پخت به‌کار گرفته شد. N-،N'- دی‌سیکلوهگزیل‌کربودی‌ایمید (DCC Aldrich، ٪۹۹) و ۴- دی‌متیل‌آمینوپیریدین (DMAP، Aldrich، ٪۹۹) به‌عنوان کاتالیزگرهای واکنش استری‌شدن استفاده شدند. نیتریک اسید، دی‌متیل‌فرمامید (DMF)، تتراهیدروفوران (THF)، کلروفرم، اتانول و متانول نیز بدون عملیات جانبی خاصی استفاده شدند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

اکسیدکردن CNT

نانولوله کربن اکسیدشده (CNTCOOH) از اصلاح اسیدی CNT به‌دست آمد. بدین منظور، ۲/۰ g از CNT در ۱۰۰ mL محلول ٪۶۰ نیتریک اسید تحت بازروانی به‌مدت ۲۴ h قرار گرفت. در نهایت، CNTCOOH با صاف‌کردن و خشک‌کردن پودر حاصل در دمای ۶۵°C درون گرم‌خانه خلأ به‌دست آمد [۳۱].

اصلاح CNTCOOH با بوتان‌دی‌ال برای حصول CNTOH

نانولوله کربن اصلاح‌شده با BD (CNTOH) از واکنش استری‌شدن به‌دست آمد. بدین منظور، ۲/۰ g از CNTCOOH در ۱۲۰ mL اتانول پخش شد. سپس، مخلوط حاصل به‌مدت ۳۰ min در معرض فراصوت‌دهی قرار گرفت. پس از اضافه‌کردن ۲۵ mL بوتان‌دی‌ال، ۶/۰ g از DCC و ۰/۴۵ g از DMAP به مخلوط، همزدن به‌مدت ۲۴ ادامه یافت. در نهایت، با شست‌وشوی مخلوط با اتانول و خشک‌کردن آن در دمای ۶۵°C درون گرم‌خانه خلأ، محصول CNTOH به‌دست آمد [۲۲].

اصلاح CNTOH با GPTMS برای حصول CNTG

نانولوله کربن اصلاح‌شده با گروه اپوکسی (CNTG) با استفاده از اصلاح‌کننده GPTMS به‌دست آمد. بدین منظور، ۰/۲ g از CNTOH در ۸۰ mL از THF پخش شد و سپس مخلوط حاصل به‌مدت ۳۰ min در معرض فراصوت‌دهی قرار گرفت. سپس، ۲۰ mL محلول آمونیاک به مخلوط اضافه شده و در دمای ۴۰°C به‌مدت ۲ h همزده شد. پس از اضافه‌کردن قطره‌قطره ۳ mL از GPTMS حل شده در ۵۰ mL اتانول، مخلوط به‌مدت ۱۲ h همزده شد. پس از آن، محصول سه مرتبه به روش مرکزگریزی جداسازی و با حلال THF شسته شد. در نهایت، CNTG با خشک‌کردن در دمای ۶۰°C در خلأ به‌دست آمد [۳۲].

تهیه نانوکامپوزیت‌های هیبریدی

برای تهیه نانوکامپوزیت‌های هیبریدی، ۱/۰ g از رزین NR در ۵ mL حلال DMF و در ظرف دیگری ۱/۰ g از رزین ER به همراه ۵ mL حلال DMF در دمای ۶۵°C تحت همزدن قرار گرفت تا کامل حل شود. پس از آن، محلول NR با ER مخلوط و در همان دما برای اختلاط کامل همزده شد. سپس، مقدار ۰/۰۱۵ g از TPP به‌عنوان کاتالیزگر پخت به مخلوط اضافه شد و تحت همزدن قرار گرفت. همچنین، مقدار ۰/۰۴ و ۰/۰۸ g CNTG در ظروف جداگانه‌ای در ۵ mL حلال DMF همزده شد. سپس، برای رسیدن به پراکنشی مناسب، نانولوله‌ها به‌مدت

min ۳۰ در معرض فراصوت‌دهی قرار گرفتند. پس از آن، نانولوله (در مقادیر متفاوت) به مخلوط رزین‌ها اضافه و همزده شدند. سپس، برای تبخیر حلال دما تا ۱۰۰°C افزایش یافت. پس از حذف کامل حلال از مخلوط، مخلوط به قالب منتقل شد و نمونه تحت پخت در مراحل دمایی، ۱۲۰°C به‌مدت min ۳۰، ۱۸۰°C به‌مدت h ۱ و ۲۰۰°C به‌مدت h ۱ قرار گرفت.

تعیین مشخصات

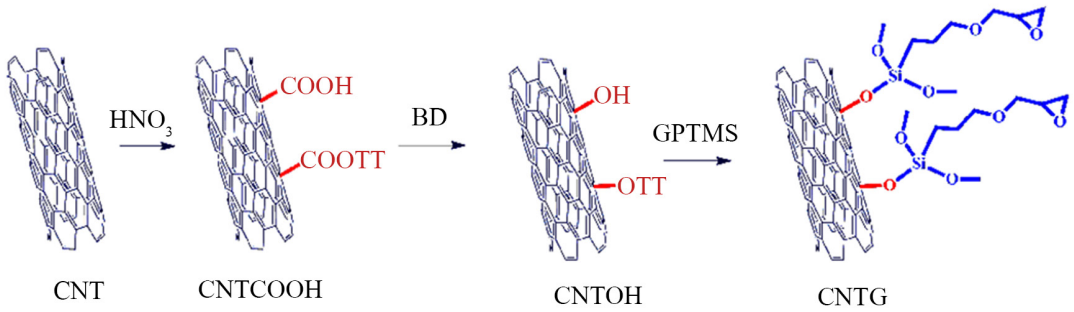
طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) با طیف‌نورسنج Bomem ساخت کانادا انجام شد. به‌طور متوسط برای هر نمونه ۲۴ بار پویش انجام شد. نمونه‌ها برای این آزمون با استفاده از پخش‌شدن در قرص KBr و سپس قرارگرفتن زیر فشار tor ۰/۰۱ حاصل شدند. شناسایی ترکیبات سطح نانولوله‌ها با استفاده از طیف‌سنج فوتوالکترون پرتو X (XPS) مدل Gammadata-Scienta Esca 200 مجهز به منبع پرتو X Al Kα (۶۶/۱۴۸۶ eV) انجام شد. الگوهای پراش پرتو X (XRD) با دستگاه Siemens D5000 ساخت آلمان با استفاده از پرتو با طول موج nm ۱/۵۴۰۵۶ در دمای معمولی به‌دست آمدند. از سرعت پویش معادل ۰/۰۲ درجه بر ثانیه و ولتاژ و جریان به ترتیب برابر با kV ۳۵ و mA ۲۰ استفاده شد. مقاومت دمایی و دمای تخریب نمونه‌ها با روش تجزیه گرماوزن‌سنجی (TGA) به‌کمک دستگاه آزمون مقاومت گرمایی Polymer Laboratories، TGA 1000 ساخت انگلستان بررسی شد. محدوده دمای کاربردی از دمای محیط تا ۶۰۰°C و سرعت گرمادهی برابر با ۱۰°C/min بود و اندازه‌گیری‌ها زیر جو نیتروژن انجام شد. در این آزمون از mg ۱۲ نمونه استفاده شد. برای مشاهده سطح نمونه‌های نانولوله میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) Philips XL30 ساخت هلند با ولتاژ kV ۱۷ به‌کار گرفته شد. برای پوشش‌دهی سطح نمونه‌ها با طلا از روش رسوب‌دهی فیزیکی بخار (physical vapor deposition) با دستگاه لایه‌نشانی طلا ساخت شرکت BAL-TEC سوئیس استفاده شد. از روش میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) نیز برای بررسی شکل‌شناسی نانولوله‌ها استفاده شد. بدین منظور، میکروسکوپ الکترونی عبوری Philips EM 208 ساخت هلند با ولتاژ kV ۸۰ به‌کار گرفته شد. آماده‌سازی نمونه برای این آزمون با رسوب لایه نازکی از نمونه روی گرید انجام شد.

نتایج و بحث

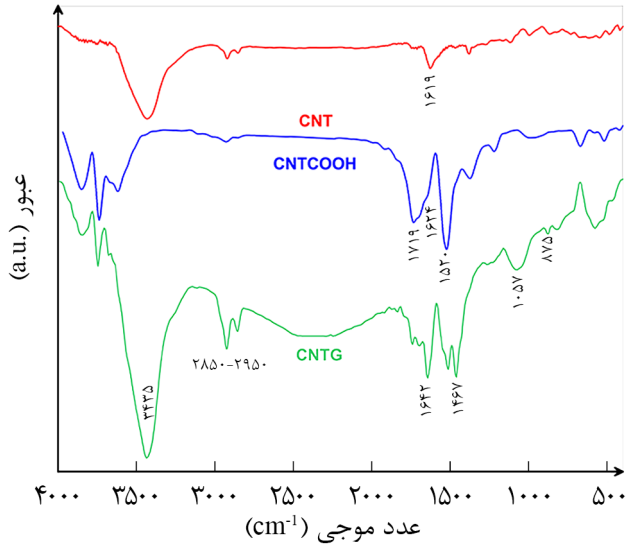
مراحل انجام شده در این مطالعه، به‌طور طرح‌وار در طرح ۱ نشان داده شده است. در مرحله اول، اکسایش CNT به منظور ایجاد گروه‌های کربوکسیلیک اسید روی آن و تهیه CNTCOOH انجام شد و در بخش بعدی گروه هیدروکسیل روی نانولوله کربن اکسید شده با استفاده از واکنش استری‌شدن بین گروه‌های اسیدی روی CNTCOOH و BD ایجاد شد. محصول، CNTOH، در مرحله بعدی با GPTMS به منظور ایجاد عاملیت اپوکسی روی CNTOH و ایجاد CNTG، اصلاح شد (شکل ۱). بنابراین، به علت ایجاد عاملیت اپوکسی روی CNTG، این ترکیب می‌تواند به‌طور مستقیم در فرایند پخت رزین اپوکسی به‌وسیله رزین نووالاک در مجاورت کاتالیزگر TPP شرکت کند و با ایجاد پیوند کووالانسی با ماتریس، در شبکه هیبریدی حاصل جای گیرد.

نتایج آزمون FTIR

شکل ۲ طیف FTIR مربوط به نمونه‌های CNT، CNTCOOH و CNTG را نشان می‌دهد. از طیف‌سنجی FTIR به‌عنوان روشی کارآمد و توسعه‌یافته برای شناسایی پیوندهای شیمیایی و گروه‌های عاملی می‌توان استفاده کرد. در طیف مربوط به CNT ارتعاش کششی واحدهای C=C در $1616\ cm^{-1}$ ظاهر شده است. در طیف مربوط به CNTCOOH، ارتعاش کششی واحدهای C=C در $1624\ cm^{-1}$ ظاهر شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، طیف CNTCOOH پیک بسیار پهن و شدیدی را در گستره $3400–3500\ cm^{-1}$ نشان می‌دهد که مربوط به ارتعاش کششی O–H کربوکسیلیک اسید در ساختار آن است [۲۸]. وجود پیک قوی و پهن در $1719\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش



طرح ۱- مراحل اصلاح سطح نانولوله کربن با اصلاح‌کننده اپوکسی‌دار.

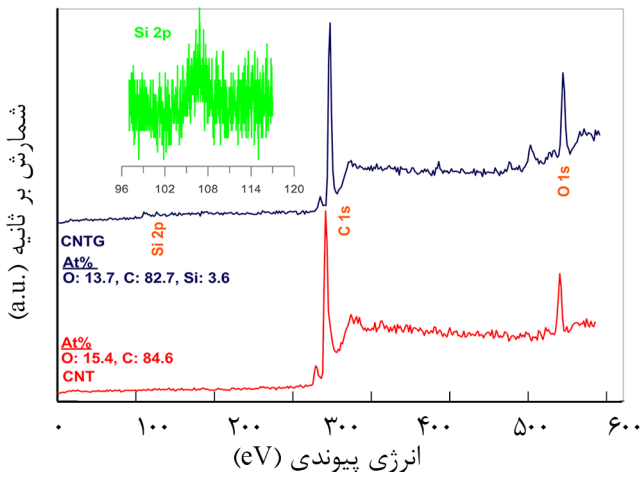


شکل ۱- طیف FTIR مربوط به CNT، CNTCOOH و CNTG.

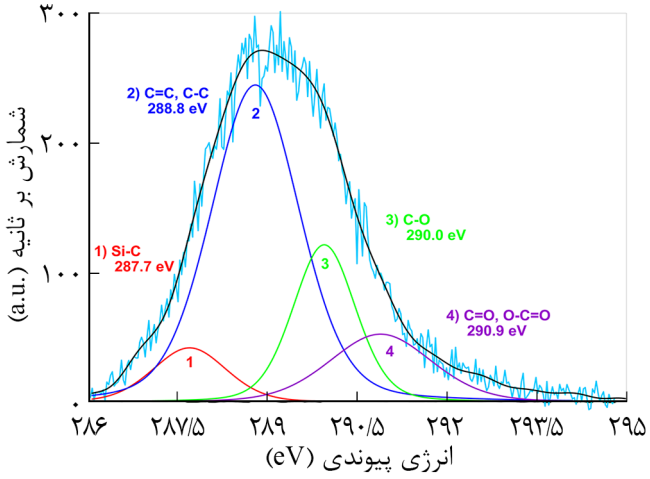
کششی گروه‌های کربونیل (C=O) است. پس از پیوندزنی BD روی گروه‌های اسیدی در CNTCOOH، پیوند بین کربن و اکسیژن (C–O) در CNTOH ایجاد می‌شود که پیک آن در طیف CNTG در ۱۰۵۷ cm^{-1} ظاهر شده است. همچنین، ظهور پیک‌های مربوط به ارتعاش‌های خمشی C–H در ۱۳۵۶ و ۱۴۶۷ cm^{-1} در طیف CNTG مؤید پیوندخوردگی موفق CNTCOOH با BD است [۳۳،۳۴]. در طیف CNTG، شدت پیک‌های ناحیه ۲۸۵۰–۲۹۵۰ cm^{-1} که مربوط به ارتعاش‌های کششی C–H درگروه‌های متیل و متیلن هستند، در مقایسه با CNTCOOH افزایش یافته است [۳۵،۳۶]. همچنین، نوار جذبی گروه‌های هیدروکسیل (۳۴۳۵ cm^{-1}) در CNTG نسبت به CNTCOOH کاهش یافته است. ظهور پیک‌های جدید در ۱۰۸۳ و ۱۰۴۷ cm^{-1} که مربوط به گروه‌های Si–O–C و Si–O–Si هستند، به همراه پیک متمایز ۸۷۵ cm^{-1} گروه‌های اپوکسی در CNTG، موفقیت پیوندخوردگی GPTMS روی CNTOH را نشان می‌دهند [۳۹–۳۷]. نتایج به‌دست آمده مؤید واکنش گروه‌های هیدروکسیل روی CNTOH با گروه‌های متوکسی GPTMS هستند.

نتایج آزمون XPS

در این بخش، ترکیب درصد عنصری سطحی CNTCOOH و CNTG با استفاده از طیف‌سنجی فوتوالکترونی پرتو X (XPS) بررسی شده است. با توجه به نتایج شکل ۲(الف)، پیک جدید در طیف مربوط به CNTG در انرژی اتصال ۱۰۵/۴ eV مشاهده می‌شود که مربوط به وجود اتم‌های سیلیکون GPTMS پیوند خورده روی CNTOH است. نوار یاد شده در طیف مربوط به CNTCOOH غایب است. ظهور این پیک مشخصه مضاعف برای عامل‌دارشدن CNTOH با GPTMS بوده و تأییدی بر عامل‌دارشدن CNTOH با استفاده از عوامل اتصال‌دهنده سیلانی است [۴۰–۳۸]. همچنین، ترکیب درصد عناصر کربن، اکسیژن و سیلیکون در نمونه‌های CNTCOOH و CNTG نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود، مقدار عنصر سیلیکون در نمونه CNTG معادل ٪۳/۶ است. در شکل ۳(ب)، نوار C 1s مربوط به GOG به چهار جزء مجزای (۱) C–Si، (۲) C=C و C–C، (۳) C–O و (۴) C=O/O–C=O در انرژی‌های اتصال ۲۸۷/۷، ۲۸۸،۲۹۰/۸ و ۲۹۰/۹ eV تقسیم شده است. ظهور پیک C–Si در انرژی اتصال ۲۸۷/۷ eV موفقیت‌آمیزبودن اتصال GPTMS بر CNTOH را نشان می‌دهد [۴۱،۴۲].



(الف)



(ب)

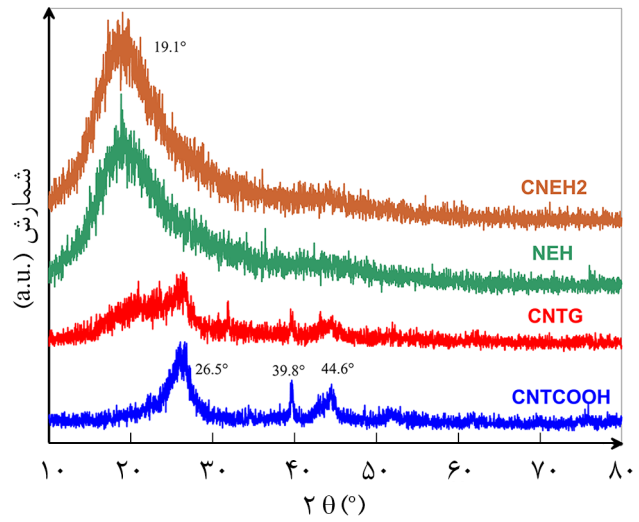
شکل ۲- الگوهای XPS مربوط به: (الف) طیف پویش کلی نمونه‌های CNT و CNTG و (ب) دی‌کانولوت پیک C 1s نمونه CNTG.

نتایج آزمون XRD

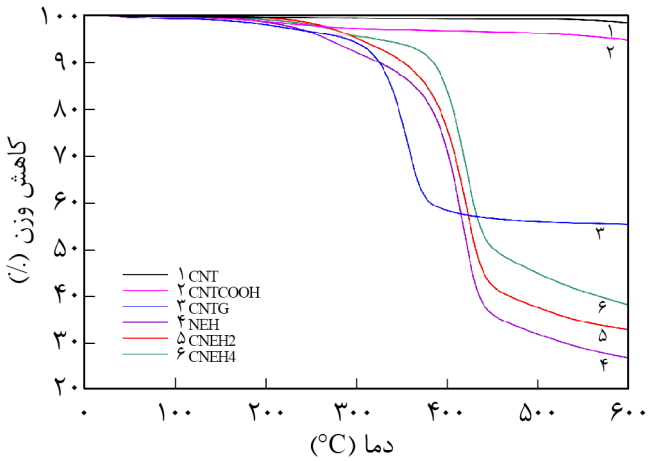
شکل ۳، نتایج آزمون XRD در نمونه‌های CNTCOOH، CNTG، NEH و CNEH2 را نشان می‌دهد. CNTCOOH و CNTG، دو پیک پراشی در زاویه پراش ۲۶/۵ و ۴۴/۲° نشان می‌دهند که به ترتیب مربوط به بازتاب‌های گرافیتی صفحه‌های (۰۰۲) و (۱۰۱) هستند. در NEH و کامپوزیت CNEH2، وجود پیک پهن در ناحیه ۱۹/۶° مشخصه نواحی بی‌شکل در رزین‌های نوع فنولی از جمله نووالاک است. همچنین، هیچ یک از پیک‌های مشخصه CNTG در طیف مربوط به کامپوزیت CNEH2 ظاهر نشده‌اند که این موضوع نشانگر توزیع یکنواخت CNTG در ماتریس اپوکسی پخت شده به‌وسیله رزین نووالاک است [۲۳،۲۴،۲۷].

نتایج آزمون TGA

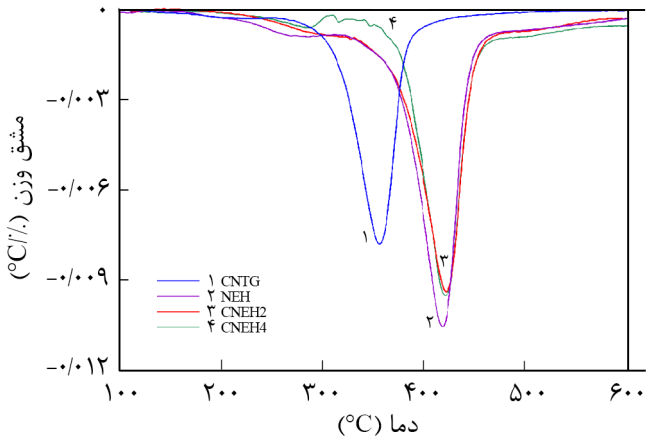
مقاومت گرمایی نمونه‌های نانولوله کربن، دماهای تخریب و نیز رفتار تخریب گرمایی نمونه‌های نانوکامپوزیتی با استفاده از آزمون TGA بررسی شد (شکل ۴). نمودار TGA مربوط به CNT، CNTCOOH و CNTOH در شکل ۴(الف) آورده شده است. مقدار کاهش وزن بسیار جزئی CNT در کمتراز ۱۰۰°C مربوط به جذب آب است [۳۳]. همان‌طور که در این شکل نشان داده شده است، CNT بیشترین پایداری گرمایی را در بین نمونه‌ها نشان می‌دهد و مقدار خاکستر باقی‌مانده در دمای حدود ۶۰۰°C به حدود ۹۸/۵٪ می‌رسد. بیشترین تخریب گرمایی در CNTCOOH در محدوده دمایی ۱۰۰–۳۰۰°C رخ می‌دهد که مربوط به تخریب گروه‌های کربوکسیل و BD موجود روی سطح است و مقدار خاکستر باقی‌مانده در آن در دمای ۶۰۰°C به حدود ۹۴/۹٪ می‌رسد. طبق شکل ۴(الف)، CNT و CNTCOH پس از ۳۵۰°C هیچ تخریب گرمایی نشان نمی‌دهند. در CNTG سازوکار تخریب متفاوتی نسبت به CNTCOOH و CNT دیده می‌شود. شکل ۴(الف)، سه مرحله تخریب را برای CNTG نشان می‌دهد. اولین مرحله تخریب در دماهای کمتر از ۱۸۰°C که مربوط به از دست‌دادن رطوبت جذب شده است. دومین مرحله از تخریب در دماهای بین ۱۸۰–۳۴۰°C رخ می‌دهد. این مرحله از تخریب مربوط به تخریب گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار موجود روی سطح CNTG است. سومین مرحله از کاهش وزن در محدوده دمایی ۳۴۰–۶۰۰°C رخ می‌دهد که مربوط به پیرولیز گروه‌های Si–O و نیز تخریب پیکره کربنی در دماهای بیشتر است و در دمای حدود ۶۰۰°C، مقدار محتوای



شکل ۳– الگوی XRD برای نمونه‌های CNTCOOH، CNTG، NEH و CNEH2.



(الف)



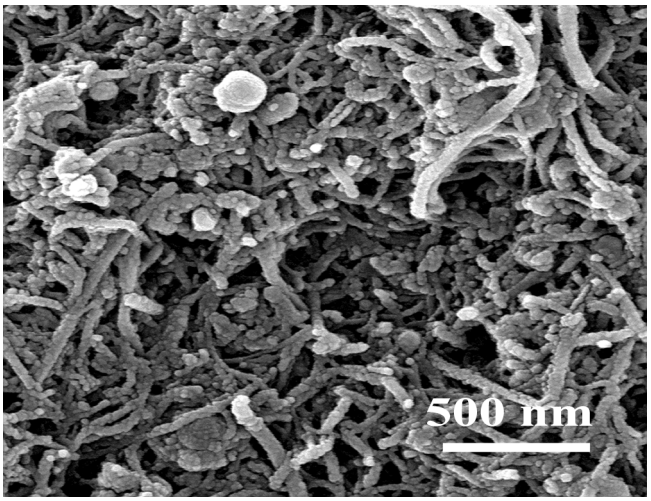
(ب)

شکل ۴– دمانگاشت‌های: (الف) TGA نمونه‌های CNT، CNTCOOH، CNTG، NEH، CNEH2 و CNEH4 و (ب) DTG مربوط به نمونه‌های CNTG، NEH، CNEH2 و CNEH4.

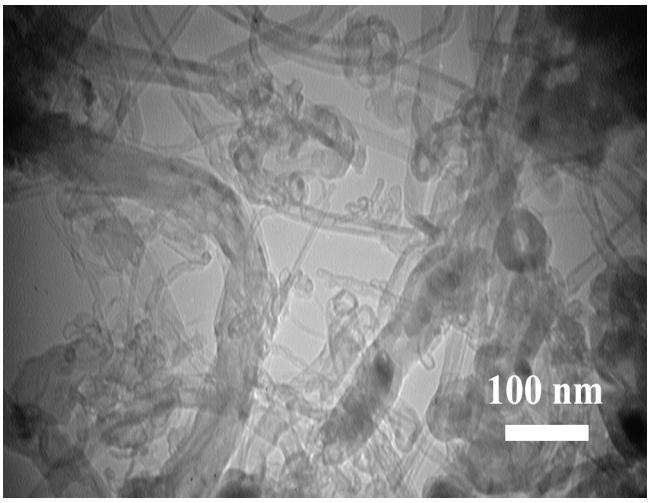
خاکستر آن به ٪۵۵/۴ می‌رسد [۲۷،۲۸،۳۳،۴۳]. مقاومت گرمایی و مقدار باقی‌مانده پس از سوختن نمونه‌های نانوکامپوزیتی با استفاده از روش TGA بررسی شد. شکل ۴(ب)، شروع دمای تخریب در رزین اپوکسی پخت‌شده به‌وسیله رزین نووالاک با وجود TPP، حدود ۱۵۰°C است. همان‌طور که در این شکل نشان داده شده است، بیشترین کاهش وزن شبکه NEH در محدوده دمایی حدود ۴۱۷°C رخ داده است که در آن پل‌های متیلنی در نووالاک به گروه‌های کروزول، متیلن و فنول تجزیه شده و در مرحله بعدی تخریب این ترکیبات یاد شده مشاهده می‌شود. همچنین، در این مرحله تخریب گروه‌های دارای اکسیژن و پیکره کربنی نیز رخ می‌دهد [۴۴،۴۵]. طبق نتایج شکل ۴، پس از تشکیل کامپوزیت بین رزین اپوکسی پخت شده با نووالاک با وجود ٪۲ وزنی از CNTG، دمای بیشینه تخریب و نیز مقدار خاکستر باقی‌مانده به مقدار شایان توجهی افزایش یافته است. مقدار باقی‌مانده پس از سوختن NEH برابر با ٪۲۶/۶ است که با افزودن ۲ و ٪۴ وزنی از CNTG این مقدار به ۳۲/۸ و ٪۳۸/۲ افزایش یافته است. افزون براین، دمای بیشینه تخریب NEH برابر با ۴۱۷°C است که با افزودن ۲ و ٪۴ وزنی از CNTG این مقدار به ۴۲۱/۵ و ۴۲۲/۵°C افزایش یافته است. همان‌طور که در کارهای پیشین نیز مشاهده شد، وجود CNT دارای گروه‌های سیلانی باعث افزایش مقادیر خاکستر باقی‌مانده در کامپوزیت می‌شود. افزون بر این، تشکیل ساختار هیبریدی و نیز وجود CNT در این شبکه که با پیوند کووالانسی به ماتریس وصل شده است، باعث افزایش دمای بیشینه تخریب و نیز پایداری گرمایی محصول هیبریدی می‌شود. همچنین، با بیشترشدن مقدار CNT بارگذاری شده در سامانه، مقدار بهبود خواص گرمایی نیز افزایش می‌یابد [۲۳،۲۴،۲۷،۲۸]. خلاصه نتایج حاصل از نمودارهای TGA و DTG در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲- داده‌های به‌دست آمده از نمودارهای TGA و DTG.

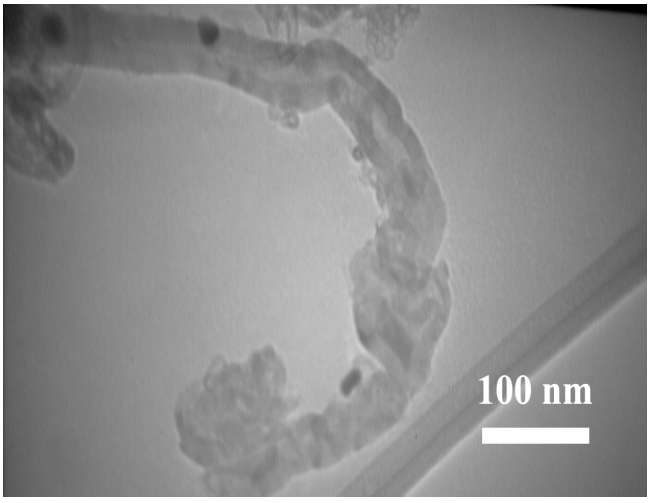
نام نمونه	بیشینه دمای تخریب (°C)	مقدار خاکستر باقی‌مانده (٪)
CNT	–	۹۸/۵
CNTCOOH	–	۹۴/۹
CNTG	–	۵۵/۴
NEH	۴۱۷	۲۶/۶
CNEH2	۴۲۱/۵	۳۲/۸
CNEH4	۴۲۲/۵	۳۸/۲



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۵- (الف) تصویر SEM مربوط به CNT و تصاویر TEM مربوط به (ب) CNT و (ج) CNTG.

نتایج آزمون های SEM و TEM

شکل ۵ (الف) تصویر SEM مربوط به CNT را نشان می‌دهد. تصویر با استفاده از نشاندن لایه نازکی از نمونه روی سطح میکا با استفاده از پوشش‌دهنده چرخشی ثبت شده است. بر اساس تصویر، CNT سطحی صاف و یکنواخت با قطری در محدوده چند نانومتر و محدوده طولی چند میکرومتر را نشان می‌دهد که به‌شدت نانولوله‌ها به‌هم پیچیده و تاخورده‌اند. شکل‌های ۵ (ب) و ۵ (ج) به ترتیب تصاویر TEM مربوط به CNT و CNTG را نشان می‌دهد. آماده‌سازی نمونه برای این آزمون با رسوب لایه نازکی از پراکنش نمونه در اتانول روی گرید انجام شد. همان‌طور که در شکل به‌وضوح نشان داده شده، نانولوله‌های کربن سطح صاف و بسیار یکنواختی دارند، درهم تنیده‌اند و گره‌خوردگی آن‌ها نیز مشهود است. نتیجه دیگری که از تصاویر می‌توان استنباط کرد، اینکه ساختار کلی CNT پس از اصلاح آن با BD و GPTMS، دچار تخریب نشده و شکل کلی خود را حفظ کرده است که کارآمدبودن واکنش اصلاح و نیز مخرب‌نبودن آن را نشان می‌دهد. افزون براین، نانولوله‌ها پس از اصلاح از هم فاصله گرفته و به شکل تک‌لوله‌ای مشاهده می‌شوند.

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، اصلاح نانولوله کربن با نیتریک اسید برای ایجاد گروه‌های اسیدی روی آن و ایجاد CNTCOOH انجام شد. در مرحله بعدی گروه‌های هیدروکسیل به CNTCCOH متصل شدند. سپس، با استفاده از عامل اتصال‌دهنده سیلانی GPTMS، عاملیت اپوکسی روی نانولوله کربن ایجاد شد. از طرفی دیگر، از رزین نووالاک به‌عنوان عامل پخت برای رزین اپوکسی در مجاورت TPP استفاده شد. CNTG دارای گروه‌های اپوکسی واکنش‌پذیر با گروه‌های هیدروکسیل نووالاک است و در نتیجه می‌تواند با برقراری پیوند کووالانسی با زمینه اپوکسی در شبکه هیبریدی جای گیرد.

نتایج XPS و نیز FTIR، اصلاح موفقیت‌آمیز CNT با GPTMS را نشان داد. نتایج XRD حاکی از توزیع یکنواخت CNTG در ماتریس پلیمری در نمونه CNEH2 است. نتایج حاصل از TGA نشان داد، اصلاح نانولوله کربن با GPTMS به کاهش پایداری گرمایی و محتوای خاکستر باقی‌مانده در آن منجر می‌شود که به علت ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار با پایداری گرمایی کم روی آن است. پس از واردشدن CNTG به ماتریس NEH، دمای شروع تخریب کاهش می‌یابد. اما، دمای بیشینه تخریب و نیز محتوای خاکستر باقی‌مانده در آن افزایش می‌یابد که این افزایش با بیشترشدن محتوای CNTG بارگذاری شده ملموس‌تر است. مقدار خاکستر باقی‌مانده پس از سوختن NEH برابر با ٪۲۶/۶ است که با افزودن ۲ و ٪۴ وزنی از CNTG این مقدار به ۳۲/۸ و ٪۳۸/۲ افزایش یافته است. افزون براین، دمای بیشینه تخریب NEH برابر با ۴۱۷°C است که با افزودن ۲ و ٪۴ وزنی CNTG این مقدار به ۴۲۱/۵ و ۴۲۲/۵°C افزایش یافته است. شکل‌شناسی نانولوله‌ها پس از اصلاح نیز با آزمون‌های SEM و TEM مشاهده شد. نتایج این آزمون‌ها نشان داد، نانولوله کربن دارای سطحی صاف و یکنواخت با ساختار درهم تنیده و گره‌خورده است که حتی پس از واکنش اصلاح نیز ساختار خود را حفظ می‌کنند.

مراجع

1. Liu Y. and Jing X., Pyrolysis and Structure of Hyperbranched Polyborate Modified Phenolic Resins, *Carbon*, **45**, 1965-71, 2007.
2. Xu P. and Jing X., Pyrolysis of Hyperbranched Polyborate Modified Phenolic Resin, *Polym. Eng. Sci*., **50**, 1382-1388, 2010.
3. Chiang C.L., Ma C.C.M., Wu D.L., and Kuan H.C., Preparation, Characterization, and Properties of Novolac-Type Phenolic/ SiO_2 Hybrid Organic–Inorganic Nanocomposite Materials by Sol-Gel Method, *J. Polym. Sci., Part A: Polym Chem*, **41**, 905-913, 2003.
4. Lin J.M., Ma C.C., Wang F.Y., Wu H.D., and Kuang S.C., Thermal, Mechanical, and Morphological Properties of Phenolic Resin/Silica Hybrid Creamers, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys*., **38**, 1699-1706, 2000.
5. Phenolic Resins, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Mark H.F., Bikales N.M., Overberger C.G., Menges G., and Kroschwitz J.I. (Eds.), **11**. New York, Wiley, 1988.
6. Zhang X., Looney M.G., Solomon D.H., and Whittaker A.K., The Chemistry of Novolac Resins: 3. ^{13}C and ^{15}N NMR Studies of Curing with Hexamethylenetetramine, *Polymer*, **38**, 5835-

5848, 1997.

7. Klett M.W., Dailey T.H., Jr, and Allison R., New Advancements in Phenolic Resin Pultrusion, *Proceeding 25h International SAMPE Technical Conference*., October 1993.
8. Branco C.M., Ferreira J.M., Fael P., and Richardson M.O.W., A Comparative Study of the Fatigue Behaviour of GRP Hand Lay-Up and Pultruded Phenolic Composites, *Int. J. Fatigue*, **18**, 255-263, 1995.
9. Wu H.D., Wu Y.D., Su Y.F., and Ma C.C.M., Pultruded Fiber-Reinforced Polyurethane-Toughened Phenolic Resin. II. Mechanical Properties, Thermal Properties, and Flame Resistance, *J. Appl. Polym. Sci*., **62**, 227-234, 1996.
10. Walton G., Manufacturers Tackle Phenolic Processing Challenges, *High Perform. Compos.*, **6**, 34-38, 1998.
11. Levchik S.V. and Weil E.D., Thermal Decomposition, Combustion and Flame-Retardancy of Epoxy Resins Review of the Recent Literature, *Polym. Int*., **53**, 1901-1929, 2004.
12. Levchik S.V., Piotrowski A., Weil E.D., and Yao Q., New Developments in Flame Retardancy of Epoxy Resins, *Polym. Degrad. Stabil*., **88**, 57-62, 2005.
13. Hale A., Macosko C.W., and Bair H.E., DSC and ^{13}C-NMR Studies of the Imidazole-Accelerated Reaction Between Epoxides and Phenols, *J. Appl. Polym. Sci*., **38**, 1253-1269, 1989.
14. Shechter L., Wynstra J., and Kurkjy R.P., Glycidyl Ether Reactions with Amines, *Ind. Eng. Chem*., **48**, 94-97, 1956.
15. Mih W.C., *Polymers in Electronics,* Davidson T. (Ed.), ACS Symp Ser 242, American Chemical Society, Washington, 273, 1984.
16. Han S., Kim W.G., Yoon H.G., and Moon T.J., Curing Reaction of Biphenyl Epoxy Resin with Different Phenolic Functional Hardeners, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem*., **36**, 773-783, 1998.
17. Han S., Yoon H.G., Suh K.S., Kim W.G., and Moon T.G., Cure Kinetics of Biphenyl Epoxy-Phenol Novolac Resin System using Triphenylphosphine as Catalyst, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem*., **37**, 713-720, 1999.
18. Dogana M. and Unlu S.M., Flame Retardant Effect of Boron Compounds on Red Phosphorus Containing Epoxy Resins, *Polym. Degrad. Stabil.*, **99**, 12-17, 2014.
19. Ebrahimi H., Roghani-Mamaqani H., Salami-Kalajahi M., Shahi S., and Abdollahi A., Preparation of Furfuryl Alcohol-Functionalized Carbon Nanotube and Epoxidized Novolac Resin Composites with High Char Yield, *Polym. Compos*., **39**, E1231-E1236, 2018.
20. Mousavi A., Roghani-Mamaqani H., Salami-Kalajahi M., Shahi S., and Abdollahi A., Modification of Graphene with Silica Nanoparticles for Use in Hybrid Network Formation from Epoxy, Novolac, and Epoxidized Novolac Resins by Sol-Gel Method: Investigation of Thermal Properties, *Express Polym. Lett.,* **12, 187-202, 2018.**
21. Abdollahi A., Roghani-Mamaqani H., Salami-Kalajahi M., Mousavi A., Razavi B., and Shahi S., Preparation of Organic-Inorganic Hybrid Nanocomposites from Chemically Modified Epoxy and Novolac Resins and Silica-Attached Carbon Nanotubes by Sol-Gel Process: Investigation of Thermal Degradation and Stability, *Prog. Organ. Coat*., **117**, 154-165, 2018.
22. Roghani-Mamaqani H., Haddadi-Asl V., Mortezaei M., and Khezri K., Furfuryl Alcohol Functionalized Graphene Nanosheets for Synthesis of High Carbon Yield Novolak Composites, *J. Appl. Polym. Sci*., **131**, 40273, 2014.
23. Noparvar-Qarebagh A., Roghani-Mamaqani H., and Salami-Kalajahi M., Functionalization of Carbon Nanotubes by Furfuryl Alcohol Moieties for Preparation of Novolac Phenolic Resin Composites with High Carbon Yield Values. *Colloid. Polym. Sci*., **293**, 3623-3631, 2015.
24. Noparvar-Qarebagh A., Roghani-Mamaqani H., and Salami-Kalajahi M., Organic-Inorganic Nanohybrids of Novolac Phenolic Resin and Carbon Nanotube: High Carbon Yields by Using Carbon Nanotube Aerogel and Resin Incorporation into Aerogel Network, *Microporous Mesoporous Mater.,* **224**, 58-67, 2016.
25. Noparvar-Qarebagh A., Roghani-Mamaqani H., and Salami-Kalajahi M., Novolac Phenolic Resin and Graphene Aerogel Organic-Inorganic Nanohybrids: High Carbon Yields by Resin Modification and Its Incorporation into Aerogel Network, *Polym. Degrad. Stabil*., **124**, 1-14, 2016.
26. Siouffi A.M., Silica Gel-Based Monoliths Prepared By the Sol-Gel Method: Facts and Figures, *J. Chromatogr A*, **1000**, 801-818. 2003.
27. Noparvar-Qarebagh A., Roghani-Mamaqani H., Salami-Kalajahi M., and Kariminejad B., Nanohybrids of Novolac Phenolic Resin and Carbon Nanotube-Containing Silica Network, *J. Therm. Anal. Calorim*., **128**, 1027-1037, 2017.
28. Najafi-Shoa S., Roghani-Mamaqani H., Salami-Kalajahi M.,

Azimi R., and Gholipour-Mahmoudalilou M., Incorporation of Epoxy Resin and Carbon Nanotube into Silica/Siloxane Network for Improving Thermal Properties, *J. Mater. Sci*., **51**, 9057-9073, 2016.

29. Najafi-Shoa S., Roghani-Mamaqani H., and Salami-Kalajahi M., Incorporation of Epoxy Resin and Graphene Nanolayers into Silica Xerogel Network: An Insight into Thermal Improvement of Resin, *J. Sol-Gel Sci. Technol*., **80**, 362-377, 2016.
30. Ren S.P., Lan Y.X., Zhen Y.Q., Ling Y.D., and Lu M.G., Curing Reaction Characteristics and Phase Behaviors of Biphenol Type Epoxy Resins with Phenol Novolac Resins, *Thermochim Acta*, **440**, 60-67, 2006.
31. Pourhosseini-Pakdel Z., Roghani-Mamaqani H., Azimi R., and Gholipour-Mahmoudalilou M., Multifunctional Curing Component for Epoxidized Novolac Resin by Grafting Poly(amidoamine) on Carbon Nanotubes Using A Divergent Method, *Polym. Adv. Technol*., **29**, 2216-2223, 2018.
32. Roghani-Mamaqani H. and Haddadi-Asl V., In-Plane Functionalizing Graphene Nanolayers with Polystyrene by Atom Transfer Radical Polymerization: Grafting from Hydroxyl Groups, *Polym. Compos.*, **35**, 386-395, 2014
33. Roghani-Mamaqani H., Haddadi-Asl V., Ghaderi-Ghahfarrokhi M., and Sobhkhiz Z., Reverse Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Azo-Functionalized Carbon Nanotubes: A Grafting from Approach, *Colloid. Polym. Sci*., **292**, 2971-2981, 2014.
34. Roghani-Mamaqani H., Surface-Initiated ATRP of Styrene from Epoxy Groups of Graphene Nanolayers: Two fold Polystyrene Chains and Various Graft Densities, *RSC Adv*., **5**, 53357-53368, 2015.
35. Gholipour-Mahmoudalilou M., Roghani-Mamaqani H., Azimi R., and Abdollahi A., Preparation of Hyperbranched Poly (Amidoamine)-Grafted Graphene Nanolayers as A Composite and Curing Agent for Epoxy Resin, *Appl. Surf. Sci*., **428**, 1061-1069, 2018.
36. Azimi R., Roghani-Mamaqani H., and Gholipour-Mahmoudalilou M., Grafting Poly(amidoamine) Dendrimer-Modified Silica Nanoparticles to Graphene Oxide for Preparation of a Composite and Curing Agent for Epoxy Resin, *Polymer*, **126**, 152-161, 2017.
37. Ma W.S., Li J., Deng B.J., and Zhao X.S., Preparation and Characterization of Long-Chain Alkyl Silane-Functionalized Graphene Film, *J. Mater. Sci*., **48**,156-161, 2013.
38. Yang H.F., Li F.H., Shan C.S., Han D.X., Zhang Q.X., Niu L., and Ivaska A., Covalent Functionalization of Chemically Converted Graphene Sheets via Silane and Its Reinforcement, *J. Mater. Chem.*, **19**, 4632-4638, 2009.
39. Ma P.C., Kim J.K., and Tang B.Z., Functionalization of Carbon Nanotubes Using A Silane Coupling Agent, *Carbon*, **44** , 3232-3238, 2006.
40. Wang X., Xing W., Zhang P., Song L., Yang H., and Hu Y., Covalent Functionalization o Graphene with Organosilane and Its Use as A Reinforcement in Epoxy Composites, *Compos. Sci. Technol*., **72**, 737-743, 2012.
41. Roghani-Mamaqani H., and Khezri K., A Grafting from Approach to Graft Polystyrene Chains to the Surface of Graphene Nanolayers by RAFT Polymerization: Various Graft Densities from Hydroxyl Groups, *Appl. Surf. Sci*., **360**, 373-382, 2016.
42. Wan Y.J., Gong L.X., Tang L.C., Wu L.B., and Jiang J.X., Mechanical Properties of Epoxy Composites Filled with Silane-Functionalized Graphene Oxide, *Composites Part A*, **64**, 79-89, 2014.
43. Wang Z., Wei P., Qian Y., and Liu J., The Synthesis of A Novel Graphene-Based Inorganic-Organic Hybrid Flame Retardant and Its Application in Epoxy Resin, *Composites, B*, **60**, 341-9, 2014.
44. Lytle C.A., Bertsch W., and McKinley M., Determination of Novolac Resin Thermal Decomposition Products by Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **45**, 121-131, 1998.
45. Burns R. and Orrell E.W., A Thermal Analytical Study of Phenol Formaldehyde Resins, *J. Mater. Sci*., **2**, 72-77, 1967.