

مطالعه و بررسی اثر اصلاح سطح الیاف کربن کوتاه در کامپوزیت لاستیک SBR روی مدول یانگ و مورفولوژی با استفاده از اکسایش، گرافیتینگ TSEPT و اعمال آهار لاستیکی

محمد آندیده^{*}، میرحمیدرضا قریشی، فرود عباسی سورکی و مهسا ثابتی
گروه لاستیک، دانشکده فرایند، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران
M.andideh@ippi.ac.ir

چکیده: در این پژوهش به منظور بهبود چسبندگی میان الیاف کربن کوتاه و ماتریس لاستیکی SBR، اصلاح سطح الیاف انجام شد. ابتدا سطح الیاف به روش اکسایش محلولی روش (Hummer) اصلاح شد تا گروه‌های هیدروکسیل فعال روی سطح ایجاد شود. سپس عامل سیلانی گوشودار Bis(triethoxysilylpropyl) tetrasulfide (TESPT) روی الیاف اکسید شده گرافت شد. افزون بر این، برای نخستین بار یک آهار لاستیکی بر پایه SBR به عنوان پوشش سطحی بر روی الیاف کربن اعمال شد که موجب افزایش سازگاری میان الیاف و ماتریس لاستیکی در فصل مشترک شد. جهت بررسی و تأیید موفقیت اصلاحات سطحی، آزمون‌های مختلفی شامل طیفسنجی EDX، آنالیز گرمایی وزنی (TGA) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد استفاده قرار گرفت. نتایج این آزمون‌ها نشان دادند که فرایند اکسایش، گرافیتینگ TESPT و اعمال آهار لاستیکی با موفقیت انجام شده و تغییرات قابل توجهی در سطح الیاف ایجاد شده است که نهایتاً باعث افزایش مدول یانگ کامپوزیت تقویت شده با الیاف اصلاح شده شد.

واژه‌های کلیدی: الیاف کربن کوتاه، لاستیک استایرن بوتادی‌ان، اصلاح سطح، شناسایی سطح، استحکام کششی

مقدمه

بر روی سطح الیاف اکسید شده گرافت شد. در گام پایانی نیز یک آهار لاستیکی بر پایه SBR برای نخستین بار بر سطح الیاف اعمال شد تا سازگاری و چسبندگی آن‌ها با ماتریس لاستیکی افزایش یابد. هدف اصلی این پژوهش، بهبود استحکام بین سطحی بین الیاف کربن کوتاه و لاستیک SBR از طریق ایجاد پیوندهای شیمیایی در حین فرایند ولکانیزاسیون و بررسی تغییرات سطحی و مورفولوژی الیاف پس از اصلاح است.

بخش تجربی

مواد:

در این پژوهش، ماتریس پلیمری این پژوهش، لاستیک استایرن-بوتادی‌ان SBR ۱۵۰۲- تولید پتروشیمی بندر امام بود. برای تقویت این ماتریس از الیاف کربن کوتاه پایه PAN گرید T۳۰۰، طول ۶ میلی‌متر) بدون آهار و اصلاح سطح (شرکت Toray ژاپن) استفاده شد.

جهت اصلاح سطح الیاف به روش Hummer از مواد شیمیایی پتاسیم پرمنگنات، اسیدسولفوریک، سدیم نیترات و پراکسید هیدروژن استفاده شد. همچنین تتراهیدروفوران (THF) و اتانول به عنوان حلال به کار رفتند.

عامل جفت کننده Bis[3-(triethoxysilyl)propyl] tetrasulfide (Si 69) از شرکت Evonik آلمان بود. برای پخت کامپوزیت نیز از گوگرد، شتاب‌دهنده‌ها (TBBS) و (TMTD)، فعال کننده‌ها (ZnO) و اسید استناریک و آنتی اکسیدان‌های ۶ PPD و TMQ استفاده شد.

اصلاح سطح الیاف کربن کوتاه با اکسایش محلولی

برای بهبود چسبندگی الیاف کربن کوتاه با ماتریس لاستیکی، ابتدا از روش اصلاح شده Hummer استفاده شد [۱]. در این روش، الیاف کربن با ترکیب اسیدسولفوریک و سدیم نیترات مخلوط شده و سپس پتاسیم پرمنگنات به تدریج اضافه می‌شود. مراحل هم‌زدن در دماهای پایین، افزودن آب دیونیزه و رقیق سازی، واکنش اکسایش را تکمیل می‌کند. در پایان، H_2O_2 به مخلوط افزوده شد تا واکنش خاتمه یابد و الیاف اکسید شده به دست آید. الیاف اکسید شده پس

الیاف کربن بر پایه پلی‌اکریلونیتریل (PAN) به دلیل استحکام و مدول کششی بالا، وزن کم، مقاومت شیمیایی و حرارتی مناسب و همچنین رسانایی بالا، جایگاه ویژه‌ای در تقویت پلیمرها و تولید کامپوزیت‌های پیشرفته پیدا کرده‌اند؛ اما از آنجا که سطح این الیاف پس از فرایند کربونیزاسیون خشن و فاقد گروه‌های عاملی فعال است، تمایل کمی برای ایجاد پیوند قوی با ماتریس رزینی دارند و این موضوع موجب تضعیف خواص مکانیکی کامپوزیت می‌شود؛ بنابراین اصلاح سطح الیاف کربن به منظور افزایش چسبندگی و بهبود انتقال بار بین ماتریس و الیاف اهمیت بالایی دارد [۱ تا ۳]. برای رفع این مشکل، روش‌های مختلفی از جمله اکسایش شیمیایی، گرافیتینگ ماکرومولکول‌ها و اعمال پوشش‌های سازگار کننده مورد استفاده قرار گرفته است. روش اکسایش محلولی (Hummer) که در ابتدا برای تولید اکسید گرافن توسعه یافت، به دلیل ایمنی و سرعت مناسب، در اصلاح سطح الیاف کربن نیز به کار گرفته شده و منجر به ایجاد گروه‌های عاملی فعال مانند کربوکسیل، آمینو و هیدروکسیل فنولی روی سطح الیاف می‌شود. این گروه‌های عاملی زمینه‌ی لازم برای ایجاد پیوند شیمیایی و بهبود ترشوندگی سطح را فراهم می‌کنند.

در سال‌های اخیر، پژوهش‌های گسترده‌ای بر روی گرافیتینگ پلیمرها یا ماکرومولکول‌ها روی سطح مواد کربنی نظیر گرافن، نانولوله‌های کربنی و الیاف کربن انجام شده است. هدف این اصلاحات، افزایش برهم‌کنش شیمیایی، بهبود توزیع الیاف در ماتریس و استحکام بخشی به ناحیه‌ی بین سطحی بوده است. در این راستا، مواد مختلفی از جمله سیلان‌ها مانند (TESPT)، پلیمرهای شاخه‌ای، شتاب‌دهنده‌های پخت و ایزوسیانات‌ها روی سطح الیاف کربن گرافت شده‌اند و نتایج مثبتی در بهبود چسبندگی الیاف و افزایش خواص کامپوزیت‌ها نشان داده‌اند.

هدف پژوهش حاضر، آماده‌سازی کامپوزیت لاستیک SBR تقویت شده با الیاف کربن کوتاه جهت کاربرد در آج تیر است. در این کار، برای اولین بار روش اکسایش Hummer برای اصلاح سطح الیاف کربن کوتاه به کار گرفته شد تا گروه‌های هیدروکسیل فعال ایجاد شود. سپس عامل سیلانی گوشودار TESPT

جدول ۱- کامپوزیت‌های لاستیکی SBR تقویت‌شده با الیاف کوتاه کربن.

کد آمیزه	آمیزه (phr)								
	SBR	ZnO	Stearic acid	الیاف بدون اصلاح	الیاف اصلاح شده	6PPD	TMQ	TBBS	TMTD
آمیزه شماره ۱ (CF0)	۱۰۰	۵	۲	۰	۰	۲	۱	۱.۵	۰.۵
آمیزه شماره ۲ (UCF3)	۱۰۰	۵	۲	۳	۰	۲	۱	۱.۵	۰.۵
آمیزه شماره ۳ (MCF3)	۱۰۰	۵	۲	۰	۳	۲	۱	۱.۵	۰.۵

بحث و نتیجه‌گیری:

جهت بررسی شیمی سطح الیاف کربن در شکل ۲ طیف EDX سطح الیاف اکسید اصلاح‌شده توسط گرافتینگ TESPT (CF-OH-g-TESPT) مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل ۲ مقادیر سطحی عناصر کربن، اکسیژن، سیلیس و گوگرد نشان می‌دهد. در جدول‌های ۲ و ۳ به ترکیب درصد عناصر به‌ترتیب برای الیاف کربن اکسید نشده و CF-OH-g-TESPT به‌طور کمی گزارش شده است. همانطور که مشاهده می‌شود عناصر اکسیژن، سیلیس و گوگرد در سطح الیاف اکسیدشده در اثر اتصال TESPT ایجاد می‌شود. این درحالی است مطابق جدول ۱ که هیچ‌گونه از این عنصری بر روی سطح الیاف اصلاح‌نشده مشاهده نمی‌شود. البته نتایج بعد شست‌وشو الیاف اصلاح‌شده حاصل شده است. همچنین تصاویر EDX از توزیع و پراکندگی یکنواخت عناصر اکسیژن، سیلیس و گوگرد در سراسر سطح الیاف را نشان می‌دهد که نشان‌دهنده اتصال مناسب TESPT در تمامی سطح الیاف کربن است.

اندازه‌گیری‌های TGA به‌منظور ارزیابی و تأیید اصلاح سطح از طریق اکسایش، گرافتینگ TESPT و اعمال آهار لاستیکی انجام شد (شکل ۳). اولین افت وزنی از دمای محیط تا حدود ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به حذف گروه‌های با مقاومت حرارتی پایین (مانند هیدروکسیل، هیدروکسیل فنولی، کربوکسیل و گروه‌های اتوکسی) و همچنین تجزیه حرارتی گروه تتراسولفیدی در TESPT است [۱]. در این بازه دمایی، مقدار افت وزن نمونه‌های CF-OH-g-TESPT و CF-OH-g-TESPT-SBR بیشتر از نمونه اکسیدشده (CF-OH) است که این امر ناشی از حضور TESPT گرافت‌شده بر سطح الیاف کربن کوتاه است. مطابق شکل ۳، از حدود دمای ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد به بعد، بیشترین افت وزنی مربوط به تجزیه حرارتی لایه آهار SBR روی سطح الیاف (CF-OH-g-TESPT-SBR) است [۱].

از شست‌وشو با آب دیونیزه و محلول‌های اسیدی و بازی برای حذف یون‌های باقی‌مانده منگنز، در فرآیند به مدت ۴۸ ساعت و در دمای ۵۰ °C خشک شدند. این الیاف به‌عنوان نمونه‌های CF-OH برای مراحل بعدی گرافتینگ و اعمال آهار لاستیکی استفاده شدند.

گرافتینگ TESPT روی الیاف اکسیدشده

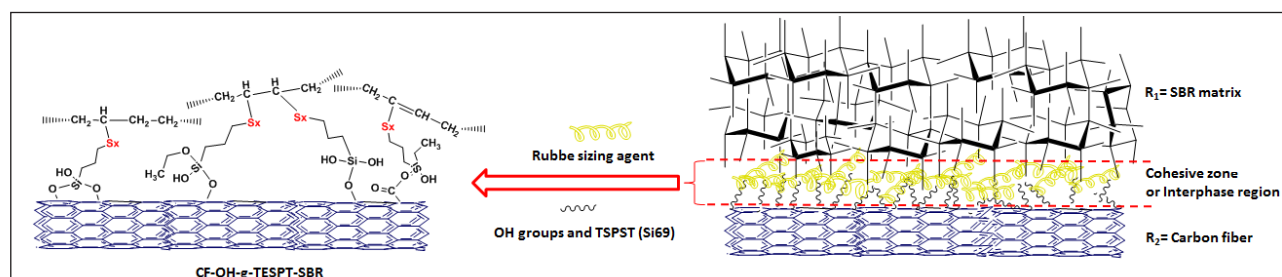
برای ایجاد پیوند شیمیایی میان الیاف کربن اکسیدشده و ماتریس لاستیکی، ۱۵ گرم CF-OH در مخلوطی از اتانول و آب (۱۰/۹۰ درصد) قرار گرفت و pH با اسید استیک به ۵ الی ۵.۴ تنظیم شد. سپس TESPT به نسبت ۱۰ درصد وزنی با الیاف مخلوط شده و ۶ ساعت واکنش داده شد تا گروه‌های اتوکسی‌سیلانی و تتراسولفیدی روی سطح گرفت شوند. پس از شست‌وشو با اتانول و خشک‌سازی در آن خلأ به مدت ۲۴ ساعت و دمای ۵۰ °C انجام شد، الیاف جدید تحت عنوان CF-OH-g-TESPT نامیده می‌شود.

اعمال آهار لاستیکی روی الیاف (CF-OH-g-TESPT-SBR)

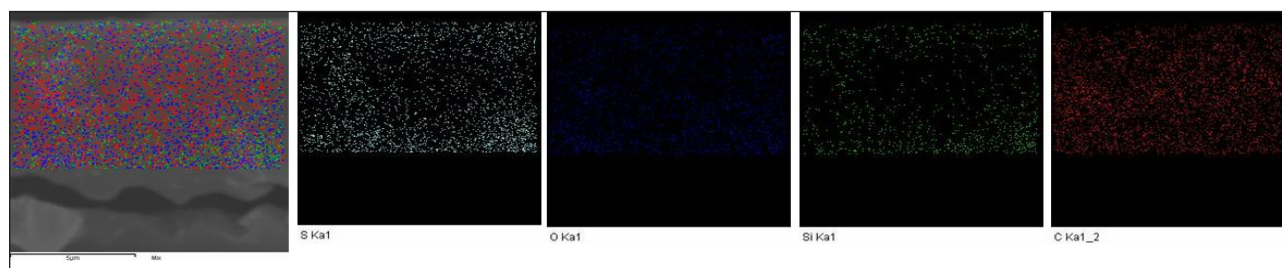
برای افزایش سازگاری الیاف با ماتریس لاستیکی، از روش محلول‌سازی لاستیک (SBR) در حلال THF به‌عنوان آهار استفاده شد. ابتدا ۳ درصد وزنی SBR در THF حل شد و سپس الیاف CF-OH-g-TESPT به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰ °C در این محلول پراکنده شدند. پس از فیلتر کردن و خشک‌سازی در آن خلأ، الیاف آهاردار آماده شدند و به این نمونه‌ها CF-OH-g-TESPT-SBR گفته می‌شود. این مرحله کامل‌کننده فرایند اصلاح سطح شامل اکسایش، گرافتینگ TESPT و اعمال آهار لاستیکی است. شماتیک تمامی مراحل اصلاح سطح الیاف کربن در شکل ۱ نشان داده شده است.

تهیه کامپوزیت‌های SBR تقویت‌شده با الیاف کربن کوتاه

کامپوزیت‌های SBR تقویت‌شده با الیاف کربن کوتاه براساس فرمول‌بندی مشخص در جدول ۱، در دستگاه دو غلتکی با سرعت ۴۰ دور در دقیقه و دمای ۳۵ °C تا ۵۵ °C تهیه شدند. فرایند شامل سه مرحله بود: مستیکاسیون لاستیک، افزودن عوامل پخت و افزودن تدریجی الیاف. همه پارامترهای فرایندی مانند نسبت سرعت غلتک‌ها، فاصله بین غلتک‌ها، دما و زمان پردازش در تمام نمونه‌ها یکسان نگهداشته شد. نهایتاً، ولکانیزاسیون نمونه‌ها با استفاده از پرس هیدرولیک ۲۵ تن در دمای ۱۴۰ °C مطابق نتایج رنومتر انجام شد.

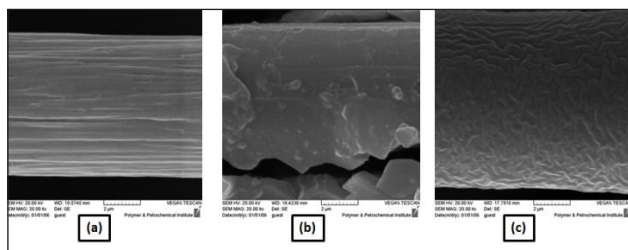


شکل ۱- شماتیک کلی مراحل اصلاح سطح الیاف کربن



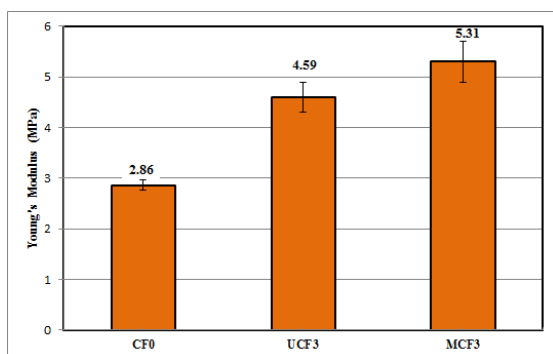
شکل ۲- تصاویر EDX از سطح الیاف CF-OH-g-TESPT به‌ترتیب برای نمایش عناصر کربن، سیلیس، اکسیژن و گوگرد از راست به چپ

برای بهبود قفل‌شدگی مکانیکی و برهم‌کنش‌های شیمیایی در کامپوزیت‌های لاستیکی ایجاد می‌کند.



شکل ۴- تصاویر SEM برای (a) الیاف کربن کوتاه اصلاح‌نشده، (b) CF-OH-g-TESPT و (c) CF-OH-g-TESPT-SBR

شکل ۵ مدول ینگ کامپوزیت‌های لاستیکی تقویت‌شده با ۳ Phr حجم الیاف کوتاه اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده را در جهت‌گیری طولی الیاف نشان می‌دهد. مدول ینگ کامپوزیت‌های SBR با افزودن الیاف کوتاه اصلاح‌نشده از ۲/۸۶ به ۴/۵۹ مگاپاسکال افزایش می‌یابد که این افزایش به مدول بالای خود الیاف و درگیری مکانیکی الیاف در شبکه متقاطع لاستیک نسبت داده می‌شود. همانطور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، الیاف CF-OH-g-TESPT-SBR یا MFC3 در افزایش مدول ینگ کامپوزیت‌های SBR/الیاف کوتاه مؤثرتر از الیاف کوتاه اصلاح‌نشده هستند که این اثر ناشی از پراکنش و توزیع بهتر الیاف و تعامل قوی‌تر پلیمر-الیاف بوده و شبکه‌ای قوی‌تر و پیوسته در ماتریس ایجاد می‌کند. نتایج افزایش خواص مکانیکی مطابق مقادیر مدول ینگ، نتایج اصلاح سطح الیاف کربن را تأیید می‌کند.



شکل ۵- مدول ینگ کامپوزیت‌های لاستیکی بدون الیاف (CF0)، تقویت‌شده با الیاف کوتاه اصلاح‌نشده (UCF3) و اصلاح‌شده (MCF3)

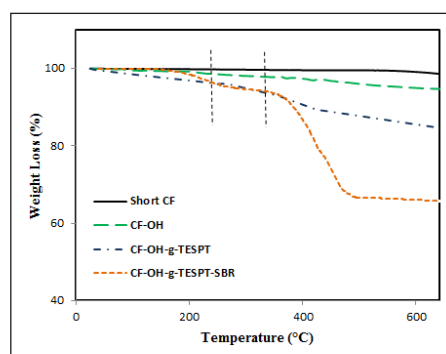
جدول ۲- ترکیب درصد عناصر الیاف کربن اکسیدنشده به‌دست‌آمده از EDX

عنصر	ترکیب درصد وزنی (%)	اتمی (%)
C	۹۷/۰۹	۹۸/۰۸

جدول ۳- ترکیب درصد عناصر الیاف اکسیدشده CF-OH-g-TESPT

به‌دست‌آمده از EDX

عنصر	ترکیب درصد وزنی (%)
C	۶۳/۳۷
S	۱۳/۹۶
O	۱۱/۷۶
Si	۸/۵۹
سایر	۲/۳۲



شکل ۳- منحنی‌های TGA الیاف کربن کوتاه اصلاح‌شده مختلف تحت N₂ از دمای ۲۵ تا ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد.

همانطور که در شکل ۴a مشاهده می‌شود، سطح الیاف اصلاح‌نشده تقریباً صاف بوده و تنها تعداد کمی شیارهای طولی وجود دارد. پس از گرافت شدن TESPT (شکل ۴b)، سطح الیاف زبرتر و نواحی سیلیکاتی به‌طور یکنواخت روی سطح توزیع شده‌اند که بیانگر تغییرات شیمیایی و افزایش نواحی آمورف است. درنهایت، با پوشش‌دهی عامل سایزینگ SBR (شکل ۴c)، سطح الیاف به‌طور کامل با یک فیلم یکنواخت و همگن پوشیده شده و شیارها و نواحی خشن حذف شده‌اند. این تغییرات مورفولوژیکی، هم‌راستا با نتایج EDX و TGA، نشان می‌دهد که اصلاح سطح الیاف از طریق TESPT و عامل سایزینگ، بستر مناسبی

مراجع

- [1] M. Andideh, M.H.R. Ghoreishy, S. Soltani, F. Abbassi Sourki, Surface modification of oxidized carbon fibers by grafting bis (triethoxysilylpropyl) tetrasulfide (TESPT) and rubber sizing agent: Application to short carbon fibers/SBR composites, Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 141 (2021) 106201.
- [2] M. Andideh, M. Esfandeh, Effect of surface modification of electrochemically oxidized carbon fibers by grafting hydroxyl and amine functionalized hyperbranched polyurethanes on interlaminar shear strength of epoxy composites, Carbon 123 (2017) 233-242.
- [3] M. Andideh, M. Esfandeh, Statistical optimization of treatment conditions for the electrochemical oxidation of PAN-based carbon fiber by response surface methodology: Application to carbon fiber/epoxy composite, Composites Science and Technology 134 (2016) 132-143.