



اکسایش تابشی و پخت حرارتی متعاقب لیف پلی اکریلونیتریل

ترجمه: مسعود هاشمی

چکیده

الیاف پلی اکریلونیتریل (PAN)، به منظور بررسی اثرات اکسایش تابشی بر روی این الیاف، در معرض تابش پرتوی گاما در دمای اتاق تحت خلاء، هوا و اکسیژن، قرار گرفتند. تخریب و پیوند عرضی اکسایشی القا شده تابشی توسط اندازه گیری جزء ژل ارزیابی شد. معلوم شد که به دلیل نفوذ محدود اکسیژن از سطح به درون الیاف پلی اکریلونیتریل، اکسایش تابشی بیشتر روی سطح لیف رخ داد و ضخامت اکسایش با فشار اکسیژن افزایش یافت. برش یا گسستگی زنجیر پلیمر در ناحیه اکسایش یافته حاکم بود و ایجاد پیوند عرضی در بخش داخلی الیاف رخ داد. اما مناطق اکسایش یافته الیاف می توانند از طریق ایجاد اتصال یا پیوند عرضی توسط پخت حرارتی در ۱۶۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر N₂ به ژل تبدیل شوند. مقادیر بیشتر تخریب اکسایش تابشی منجر به افزایش بیشتر در جزء ژل شد. این نتایج نشان دادند که عملیات تابشی الیاف پلی اکریلونیتریل قبل از اکسایش حرارتی می تواند برای تولید الیاف کربن مفید باشد.

۱- مقدمه

روش مؤثر برای بهبود اکسایش حرارتی گزارش شده بود. در گزارشات قبلی، الیاف پلی اکریلونیتریل برای اجتناب از تخریب اکسایشی، بیشتر در غیاب اکسیژن تحت تابش قرار گرفته بودند. تقریباً هیچ گزارشی متمرکز بر اکسایش تابشی الیاف پلی اکریلونیتریل وجود ندارد. به دلیل اینکه اکسایش تابشی می تواند در دمای اتاق القا شود، اکسیژن ورودی در زنجیرهای مولکولی پلی اکریلونیتریل می تواند پخت اکسایشی حرارتی الیاف پلی اکریلونیتریل را برای تولید الیاف کربن آسان کند. در این مقاله، اکسایش تابشی و پخت حرارتی متعاقب الیاف پلی اکریلونیتریل برای توصیف اثرات تابش بر الیاف پلی اکریلونیتریل به دقت مورد بررسی قرار گرفت.

تکنولوژی تابش یا تشعشع، در سال های گذشته بطور گسترده ای در تولید مواد پلیمری مورد استفاده قرار گرفته بود. تابش یونیزه-کننده می تواند پدیده های گوناگونی را از قبیل افزایش زنجیر شاخه ای تا اتصال عرضی و برش یا گسستگی زنجیر تا تخریب، در پلیمرها القا کند. فرایندهای ایجاد پیوند عرضی و تخریب بطور همزمان رخ می دهند و فرایند غالب توسط شرایط عملیات و خواص ذاتی پلیمر تعیین می شود. پیوند عرضی، خواص مواد مثل پایداری حرارتی و مقاومت را بهبود می بخشد، درحالیکه گسستگی زنجیر باعث آسیب می شود. در حضور اکسیژن، اکسایش تابشی در هر پلیمری اتفاق می افتد و منجر به گسستگی زنجیر می شود، که مرتبط با تغییرات قابل توجهی در خواص مکانیکی مواد اولیه می باشد. شدت یا مقدار اکسایش تابشی در یک ماده پلیمری وابسته به شرایط تابش، مثل دوز یا مقدار مصرف، نرخ دوز، فشار اکسیژن و دمای تابش دهی و همچنین ساختار پلیمر می باشد. سابقاً کشف شده بود که پلی اکریلونیتریل (PAN) بوسیله تابش گاما در خلأ قابلیت ایجاد پیوند عرضی دارد، اما گسستگی زنجیر در حضور اکسیژن، واکنش اصلی می باشد.

۲- تجربیات

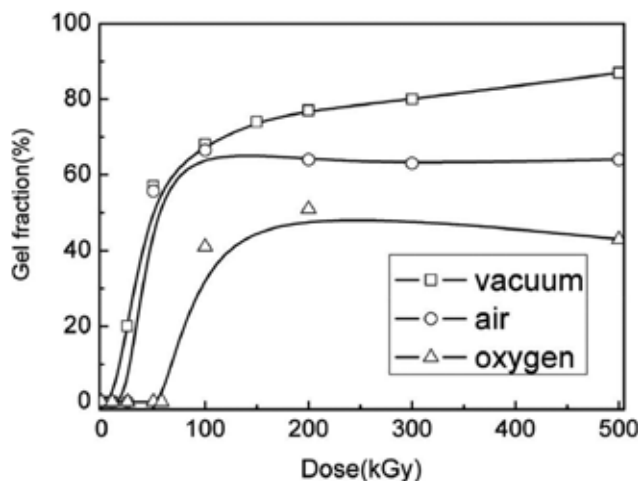
۲-۱- مواد:

لیف ترریسی شده پلی اکریلونیتریل حاوی ۱/۱ درصد (مول/مول) متیل اکریلات به عنوان کومونمر استفاده شد. میانگین عددی وزن مولکولی (M_n)، ۱۰۵ × ۱/۲ گرم بر مول بود، که توسط کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) اندازه گیری شد. الیاف پلی-اکریلونیتریل با دانسیته خطی ۱/۲۰ دسی تکس، استحکام کششی cN/dtex ۶ و ازدیاد طول تا حد پارگی ۱۲ درصد از خود نشان دادند.

۲-۲- فرایند تابش و پخت حرارتی:

الیاف وزن شده پلی اکریلونیتریل درون یک لوله آزمایش (۳ سانتی متر قطر و ۳۰ سانتی متر طول) فشرده شدند، که تا فشار ۲-۱۰ پاسکال تخلیه شده بود و برای تابش در خلا مهر موم شده بود و یا با اکسیژن در فشار ۰/۳ مگاپاسکال برای تابش در اکسیژن پر شده بود. نمونه ها با فویل آلومینیومی پوشانده شده بودند و در معرض

می دانیم که لیف پلی اکریلونیتریل پیش ماده اصلی لیف کربن می باشد؛ بنابراین، پخت (ایجاد پیوند عرضی) لیف پلی اکریلونیتریل توسط اکسایش حرارتی بطور گسترده ای مورد مطالعه قرار گرفته بود. محققان زیادی روی بهینه سازی فرایند اکسایش حرارتی تمرکز کرده بودند. معرف های شیمیایی و تابش یونیزه کننده برای پخت پیش ماده الیاف پلی اکریلونیتریل برای تولید لیف کربن با کارایی بالا استفاده شده بود. پخت تابشی الیاف پلی اکریلونیتریل بوسیله تنظیم رفتارهای گرمای، بهبود خواص لیف کربن حاصله و همچنین افزایش راندمان الیاف کربن، به عنوان یک



شکل ۱- وابستگی دوز یا مقدار مصرف روی جزء ژل برای الیاف پلی‌اکریلونیتریل تابش داده شده تحت ۳ اتمسفر مختلف؛ خلاء (□)، هوا (○)، اکسیژن ۰/۳ مگا پاسکال (△).

۲-۳- تغییر جزء ژل به دلیل عملیات حرارتی بعد از تابش:

شکل ۲ تغییرات در جزء ژل را برای الیاف پلی‌اکریلونیتریل تابش داده در دوزهای مختلف در دمای اتاق، توسط عملیات حرارتی در ۱۶۰ درجه سانتیگراد در N₂ نشان می‌دهد.

در دوز کم به مقدار ۵۰ kGy، تخریب اکسایشی بطور غالب در اکسیژن رخ می‌دهد و جزء ژل بسیار کم می‌باشد. در ۱۰۰ kGy، جزء ژل، برای پلی‌اکریلونیتریل تابش داده در اکسیژن، به دو برابر افزایش یافت (از ۴۱ درصد به ۸۷ درصد)، در حالی که افزایش برای تابش در خلاء، تنها چند درصد بود.

برای پلی‌اکریلونیتریل که در هوا تابش داده شده است، افزایش در جزء ژل بعد از عملیات حرارتی، نسبت به افزایش مشاهده شده در تابش دهی در خلاء و اکسیژن متوسط می‌باشد. برای پلی‌اکریلونیتریل تابش دهی شده تا ۲۰۰ kGy، تغییر جزء ژل مشابه با تغییر مشاهده شده برای دوز ۱۰۰ kGy می‌باشد. اما در دوزهای بالاتر (بطور مثال ۵۰۰ kGy) در اکسیژن، به دلیل تخریب اکسایشی شدید، عملیات حرارتی در افزایش جزء ژل کمتر اثرگذار می‌باشد.

شکل ۲ نشان می‌دهد که جزء ژل القاشده بواسطه پیوند عرضی از طریق تابش، بعد از عملیات حرارتی زیاد تحت تأثیر قرار نمی‌گیرد. بنابراین، معقولانه می‌باشد که فرض کنیم افزایش در جزء ژل بعد از عملیات حرارتی برای تابش دهی‌های انجام شده در هوا و اکسیژن مرتبط با نواحی اکسایش یافته لیف پلی‌اکریلونیتریل

جدول ۱- دوزهای تخمین زده شده در نقطه ژل شدن، جزء ژل اشباع شده، و غلظت اکسیژن اولیه در لیف پلی‌اکریلونیتریل تحت ۳ شرایط تابش دهی متفاوت.

| Irradiation environment | Gel point dose (kGy) | Gel fraction (%) at saturation | Initial oxygen conc. in PAN fiber (relative) |
|------------------------------------|----------------------|--------------------------------|--|
| Vacuum (O ₂ : 0 MPa) | 15 ± 3 | 95 | 0 |
| Air (O ₂ : 0.021 MPa) | 18 ± 3 | 65 | 1 |
| Oxygen (O ₂ : 0.30 MPa) | 60 ± 10 | 50 | 15 |

تابش پرتوی گاما در هوا قرار گرفتند و تا حدود ۵۰۰ KGy در نرخ دوز ۵ KGy/h در ۴/۳ تابش داده شدند. تابش در دمای اتاق در منبع ۶۰°C در مرکز تحقیقاتی فیزیک کاربردی شانگهای (Shanghai) انجام شد. پخت حرارتی در آون بخار انجام شد. نمونه‌های تابش داده شده درون یک لوله فولاد ضدزنگ قرار داده شدند، که سپس از هوا تخلیه شد و با N₂ پر شد. نمونه‌ها در آون قرار داده شدند و تا ۱۶۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شدند و به مدت ۱ ساعت ذخیره شدند.

۲-۳- تعیین جزء ژل:

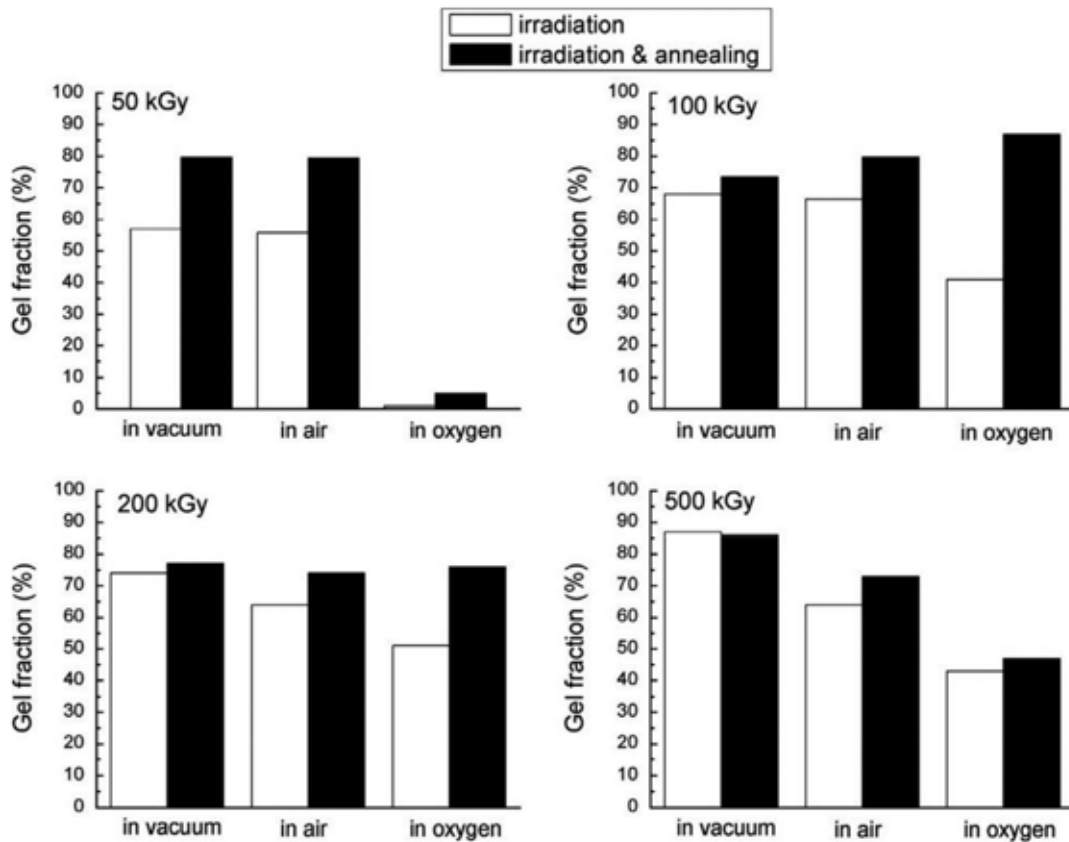
دی‌متیل سولفوکسید (DMSO) برای اندازه‌گیری جزء ژل نمونه‌ها استفاده شد. لیف وزن شده پلی‌اکریلونیتریل در سید فلزی ضد زنگ با ۱۵۰ روزنه قرار داده شد و در DMSO در ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت غوطه‌ور شد. نمونه سپس با متانول شسته شد و در خلاء خشک شد. آزمایش دوباره تکرار شد تا اینکه وزن ثابت بدست آمد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثرات اکسایش تابشی روی جزء ژل لیف پلی‌اکریلونیتریل:

شکل ۱ ارتباط بین دوز یا مقدار مصرف و جزء ژل الیاف پلی‌اکریلونیتریل تحت تابش در ۳ اتمسفر متفاوت را نشان می‌دهد. در خلاء، دوز بحرانی در نقطه ژل شدن، تقریباً ۱۵ kGy می‌باشد. جزء ژل با افزایش دوز تا ۵۰ kGy، با شیب تندی افزایش می‌یابد؛ سپس جزء ژل به تدریج تا حدود ۱۰۰ درصد افزایش می‌یابد. این رفتار برای پلیمرهای اتصال عرضی‌پذیر القاشده با تابش عادی می‌باشد. در هوا و اکسیژن، شکل منحنی‌های دوز-جزء ژل مشابه می‌باشد، ولی دوز نقطه ژل شدن به دوزهای بالاتری شیف‌ت پیدا می‌کند؛ علاوه بر این، جزء ژل اشباع شده، با افزایش در فشار اکسیژن کاهش می‌یابد. دوز نقطه ژل شدن تخمینی و جزء ژل اشباع شده در جدول ۱ ارائه شده‌اند. به دلیل اینکه میزان اکسیژن در لیف پلی‌اکریلونیتریل متناسب با فشار جزئی اکسیژن می‌باشد، غلظت‌های اکسیژن اولیه نسبی (قبل از تابش) در اتمسفر برای لیف پلی‌اکریلونیتریل تحت تابش در خلاء، هوا و اکسیژن به ترتیب با تبعیت از نسبت ۱:۱۰:۱۵، تخمین زده شدند (همانطور که در جدول ۱ دیده می‌شود). جابه‌جایی یا شیف‌ت در دوز بحرانی به نظر می‌رسد که متناسب با نسبت غلظت اکسیژن اولیه در الیاف پلی‌اکریلونیتریل می‌باشد.

در حضور اکسیژن، اکسایش تابشی در لیف پلی‌اکریلونیتریل در رفتاری مشابه با رفتار مشاهده شده برای پلیمرهای دیگر اتفاق افتاد و گسستگی زنجیر، واکنش شیمیایی اصلی بود. بطور کلی، رادیکال‌های تولید شده اولیه توسط تابش، برای تشکیل رادیکال‌های ثانویه با اکسیژن واکنش می‌دهند، که این رادیکال‌های ثانویه فرایند انتشار را تقویت کرده و منجر به محصولات اکسایشی جدید می‌شوند. در لیف پلی‌اکریلونیتریل، به دلیل اینکه نفوذ اکسیژن به درون لیف مشکل می‌باشد، واکنش‌های اکسایشی بایستی محدود به ناحیه پوسته باشد. افزایش در دوز نقطه ژل شدن برای تابش دهی در اتمسفرهای هوا و اکسیژن، برداشت بیشتر اکسیژن را توسط لیف در طول تابش بازتاب می‌کند.



شکل ۲- تغییر در جزء ژل توسط عملیات حرارتی در گاز N₂ در ۱۶۰ درجه سانتیگراد برای ۱ ساعت برای الیاف پلی اکریلونیتریل تابش دهی شده تا دوزهای گوناگون در ۳ اتمسفر مختلف.

افزایش دوز تقریباً ثابت می باشد. برعکس، افت جرم برای سطوح بالاتر اکسایش (یعنی دوزهای بالاتر) بالاتر می باشد. بنابراین، محصولات اکسایش بایستی بسیار راحت تر از محصولات ایجاد شده توسط پیوند عرضی تجزیه شوند. پیوند یا اتصال عرضی القاشده توسط عملیات حرارتی بایستی با تجزیه محصولات اکسایش پیش رود. برای لیف پلی اکریلونیتریل خام بدون تابش، تحت عملیات حرارتی در ۱۶۰ درجه سانتیگراد، تجزیه به دشواری شناسایی شد.

۴- بحث

نتایج مربوط به جزء ژل لیف پلی اکریلونیتریل تابش داده شده در حضور اکسیژن نشان داد که ایجاد پیوند عرضی در نواحی اکسایش یافته رخ می دهد و اینکه ناحیه اکسیده می تواند از طریق ایجاد پیوند عرضی بواسطه عملیات حرارتی در

می باشد، که می توانند از طریق ایجاد پیوند عرضی تحت عملیات حرارتی به ساختار شبکه ای تبدیل شوند. به دلیل اینکه جزء ژل، بعد از عملیات حرارتی الیاف پلی اکریلونیتریل تابش داده شده در هوا و اکسیژن تا ۱۰۰ و ۲۰۰ کیلوگری، به مقداری مساوی با مقدار مشاهده شده در خلاء افزایش یافت، نواحی اکسایش یافته تابشی، بایستی بطور کامل تبدیل به ژل شده باشند.

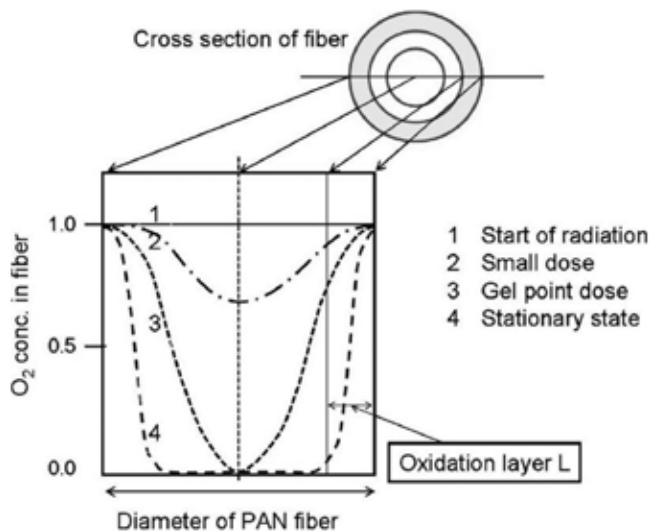
۳-۳- تغییر جرم الیاف پلی اکریلونیتریل به دلیل اکسایش تابشی و عملیات حرارتی:

جدول ۲ جرم افزوده القاشده لیف پلی اکریلونیتریل را توسط اکسایش تابشی در دمای اتاق و کاهش یا افت جرم را بعد از پخت حرارتی نشان می دهد. به دلیل برداشت اکسیژن بواسطه اکسایش تابشی، جرم با دوز و فشار جزئی اکسیژن افزایش می یابد. جرم افزوده، به دلیل اینکه مقدار اکسایش با دوز و فشار جزئی اکسیژن افزایش می یابد، درجه اکسایش را منعکس می کند. این امر، همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، با تغییر در جزء ژل در توافق می باشد. بالاتر از ۱۰۰ kGy، جزء ژل با دوز تغییر نمی کند، درحالی که جرم افزوده شروع به افزایش می کند، که اشاره بر این دارد که ناحیه اکسایش یافته توسط عمق نفوذ از سطح و نرخ مصرف اکسیژن کنترل می شود.

همانطور که در جدول ۲ نشان داده شده است، افت جرم بعد از عملیات حرارتی برای نمونه های تابش داده شده در خلاء بطور قابل ملاحظه ای کم می باشد و با

| Dose (kGy) | Mass gain (%) | | Mass loss (%) | | |
|------------|---------------|--------|---------------|------|--------|
| | Air | Oxygen | Vacuum | Air | Oxygen |
| 0 | - | - | 0.0 | - | - |
| 50 | +0.3 | +0.5 | -0.3 | -0.8 | -0.9 |
| 100 | +0.4 | +0.7 | -0.2 | -0.4 | -0.9 |
| 200 | +1.1 | +1.2 | -0.5 | -0.9 | -1.3 |
| 500 | +0.7 | +2.4 | -0.2 | -1.0 | -2.0 |

جدول ۲- تغییرات جرم لیف پلی اکریلونیتریل بعد از تابش دهی در هوا و در اکسیژن (۰/۳ مگاپاسکال) و پخت حرارتی در ۱۶۰ درجه سانتیگراد در N₂.



شکل ۳- توزیع یا پراکندگی غلظت اکسیژن در لیف پلی‌اکریلونیتریل در طول تابش‌دهی در حضور اکسیژن.

S (ضریب حلالیت) تعریف می‌شود و همانطور که در جدول ۲ نشان داده شده است، متناسب با فشار اکسیژن می‌باشد. هنگامی که لیف پلی‌اکریلونیتریل به مدت طولانی در اتمسفر اکسیژن به منظور رسیدن به حالت تعادل قرار می‌گیرد، غلظت در سرتاسر آن یکنواخت می‌شود. بنابراین، دوز نقطه‌ی ژل شدن، مطابق با غلظت اکسیژن درون لیف پلی‌اکریلونیتریل در شروع تابش‌دهی، در شکل ۱ به دوزهای بالاتری شیفت پیدا کرد.

واکنش پیوند عرضی محصولات اکسایش در ۱۶۰ درجه سانتیگراد در پخت ۱ ساعتی در N_2 انجام شد و به نظر می‌رسید به دلیل اینکه برای ناحیه‌ی اکسایش یافته، جزء ژل ۱۰۰ درصدی محاسبه شد، تبدیل بسیار مؤثر بوده است. دانسیته‌ی اتصال عرضی وابسته به دوز می‌باشد. هنگامی که افت جرم با میزان اکسایش در طول عملیات حرارتی افزایش می‌یابد، واکنش پیوند عرضی بعد از تجزیه‌ی محصولات اکسایش به وقوع می‌پیوندد.

۵- نتیجه‌گیری

پخت لیف پلی‌اکریلونیتریل می‌تواند توسط اکسایش تابشی در دمای اتاق، و سپس توسط عملیات حرارتی در اتمسفر خنثی، انجام شود، که در طول آن اکسیژن روی زنجیرهای مولکولی پلی‌اکریلونیتریل وارد می‌شود. اکسایش تابشی در ناحیه‌ی سطح الیاف پلی‌اکریلونیتریل رخ می‌دهد و ضخامت اکسایش وابسته به فشار اکسیژن در حین تابش‌دهی در نرخ دوز ثابت می‌باشد. ایجاد پیوند عرضی در اثر تابش، در بخش داخلی لیف پلی‌اکریلونیتریل و تخریب اکسایشی در سطح لیف رخ می‌دهد. هنگامی که منطقه‌ی اکسایش یافته توسط تجزیه‌ی حرارتی محصولات اکسایش تحریک شود، می‌تواند به ژل تبدیل شود. اکسیژن وارد شده به زنجیرهای مولکولی پلی‌اکریلونیتریل بواسطه‌ی اکسایش تابشی، برای فرایند اکسایش مقدماتی تولید لیف کربن مناسب می‌باشد. بنابراین این تکنولوژی می‌تواند بطور بالقوه در پخت پیش‌ماده‌ی لیف پلی‌اکریلونیتریل برای تولید لیف کربن با کارایی بالا به کار رود.

اتم‌سفر گاز خنثی به ساختاری شبکه‌ای تبدیل شود. ارتباط بین توزیع اکسیژن و دوز در شکل ۳ به نمایش در آمده است. در ابتدای تابش (مرحله ۱، مرحله ۲)، اکسیژن در سرتاسر سطح مقطع پراکنده شده و در میانه‌ی دوز نقطه‌ی ژل شدن مصرف می‌شود.

با افزایش بیشتر در میزان مصرف یا دوز، اکسیژن بطور کامل مصرف می‌شود؛ بنابراین در بخش داخلی لیف (مرحله ۳) اتصال یا پیوند عرضی به وقوع می‌پیوندد. بالاتر از ۱۰۰ kGy، حالت پایدار (مرحله ۴) به دست می‌آید که در آن نرخ اکسایش توسط نرخ نفوذ اکسیژن معین می‌شود. داده‌های مربوط به جرم افزوده بواسطه‌ی اکسایش در جدول ۲، مدل نشان داده شده در شکل ۳ را تأیید می‌کند، بدین معنی که برداشت اکسیژن با میزان مصرف یا دوز افزایش می‌یابد.

ناحیه‌ی اکسایش یافته بستگی به فشار اکسیژن در حین تابش و دوز جذبی دارد. بنابراین، ناحیه‌ی اکسایش یافته در امتداد سطح مقطع لیف پلی‌اکریلونیتریل در حالت پایدار می‌تواند بر طبق جزء ژل اشباع شده (جدول ۱) در هوا و اکسیژن تخمین زده شود. در این حالت، لایه‌ی اکسیژن (L)، ۱/۲ میکرومتر در هوا و ۱/۸ میکرومتر در اکسیژن محاسبه شد. اکسایش در سطح لیف انجام می‌شود و پیوند عرضی از طریق تابش در داخل لیف رخ می‌دهد. سطح مقطع لیف پلی‌اکریلونیتریل بایستی دارای ساختار پوسته هسته‌ای مشابه با ساختار مشاهده شده تحت پخت اکسایش حرارتی باشد.

ضخامت ناحیه‌ی اکسایش یافته می‌تواند توسط تعادل بین نرخ نفوذ اکسیژن و نرخ مصرف اکسیژن در طول تابش معین شود. ضخامت می‌تواند از طریق رابطه‌ی مشابهه بر پایه‌ی مکانیزم‌ها و سینتیک‌های اکسایش ایجاد شده برای ورق ماده‌ی پلیمری، تحت تابش در شرایط پایدار محاسبه شود، که عمق اکسایش از سطح (L) برای ورق پلیمری بصورت زیر بیان می‌شود:

$$L = (2DS/\Phi)^{1/2} \times (p/D)^{1/2} \quad (۱)$$

که در اینجا D، ضریب نفوذ اکسیژن در ماده‌ی پلیمری (cm^2/s) و S ضریب حلالیت ($mol/cm^3/Pa$) و Φ شاخص مصرف اکسیژن به دلیل اکسایش تابشی ($mol/cm^3/Gy$) و P فشار جزئی اکسیژن اتمسفر پلیمر در طول تابش و I (Gy/s) نرخ دوز تابش‌دهی می‌باشد. D، S، Φ مقادیر ذاتی برای هر ماده‌ی پلیمری هستند.

برای لیف پلی‌اکریلونیتریل، ضخامت اکسایش با فشار اکسیژن افزایش می‌یابد، ولی رابطه (۱) نمی‌تواند به دقت بکار گرفته شود. اما، هنگامی که عمق اکسایش کوچک می‌باشد، می‌تواند بطور تقریبی بکار رود. بطور کلی ضریب نفوذ اکسیژن ($D \times S$)، بخصوص D، با میزان اکسایش تغییر می‌کند؛ سپس، L از رابطه‌ی خطی بین L و جذر P (فشار اکسیژن) منحرف می‌شود.

در دوزهای پایین، غلظت اکسیژن در الیاف پلی‌اکریلونیتریل با دوز کاهش می‌یابد و اکسایش تا اینکه اکسیژن توسط اکسایش تابشی مصرف نشود، بدون ایجاد پیوند عرضی پیش می‌رود. غلظت اکسیژن در داخل لیف پلی‌اکریلونیتریل توسط