

The Effect of Anodic Oxidation of PAN-Based Carbon Fiber Surfaces in Two Different Acidic and Basic Electrolyte Systems on Adhesion

Mohammad Andideh*, Masoud Esfandeh, Mir Hamid Reza Ghoreishy

Department of Polymer Engineering, Faculty of Polymer Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14956113, Tehran, Iran

Received: 26 August 2025, accepted: 30 October 2025

ABSTRACT

Keywords:

polyacrylonitrile-based carbon
fibre,
surface modification,
electrolyte,
anodic oxidation,
adhesion

Hypothesis: PAN-based carbon fibers exhibit inherently low interfacial adhesion to epoxy matrices due to their chemically inert surfaces. It is therefore expected that anodic oxidation in two different electrolytes (acidic and alkaline) will enhance interfacial bonding by introducing active functional groups and increasing surface roughness. It is further hypothesized that the electrolyte type and the applied potential conditions will significantly influence the extent of chemical modification and, consequently, the interlaminar shear strength (ILSS) of the resulting composites. **Methods:** Surface modification was carried out using HNO_3 - and NaOH -based electrolytes at fixed concentrations under ambient temperature. Anodic oxidation was performed using a three-electrode electrochemical system equipped with a potentiostat, consisting of a carbon-fiber working electrode, a platinum counter electrode, and an Ag/AgCl reference electrode. The fibers were oxidized via two approaches: (i) cyclic voltammetry (six cycles) to identify the effective oxidation potential, and (ii) potentiostatic oxidation at a constant potential for 3 and 10 minutes.

Findings: Cyclic voltammetry revealed the potential range at which surface oxidation initiates, enabling the selection of an appropriate fixed potential for the main oxidation step. Attenuated total reflectance- Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) analysis confirmed the formation of oxygen-containing (e.g., $\text{C}=\text{O}$) and nitrogen-containing functional groups depending on the electrolyte used. Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analysis showed a substantial increase in surface oxygen and nitrogen content after oxidation. SEM images revealed significant changes in fiber surface morphology, specifically, increased roughness due to layer-by-layer etching, and improved fiber-matrix interfacial adhesion in the composite fracture surfaces. The enhanced ILSS values following anodic oxidation corroborate the synergistic contributions of chemical functionalization and mechanical interlocking to stronger interfacial bonding.

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: M.andideh@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

Andideh M., Esfandeh M., Ghoreishy M.H.R., The Effect of Anodic Oxidation of PAN-Based Carbon Fiber Surfaces in Two Different Acidic and Basic Electrolyte Systems on Adhesion, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **38**, 217-227, 2025.

اثر اکسایش آندی سطح الیاف کربن بر پایه پلی آکریلونیتریل در دو سامانه الکترولیت اسیدی و بازی روی چسبندگی

دسترس پذیر در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و هشتم، شماره ۳،

صفحه ۲۲۷-۲۱۷، ۱۴۰۴

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2025.35758.2417

محمد آندیده^{*}، مسعود اسفنده، میرحمیدرضا قریشی

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

دریافت: ۱۴۰۴/۶/۴، پذیرش: ۱۴۰۴/۱۰/۸

چکیده

فرضیه: الیاف کربن بر پایه پلی آکریلونیتریل (PAN) به دلیل سطح شیمیایی خنثی چسبندگی ضعیفی به رزین اپوکسی دارد. بنابراین انتظار می رود، اکسایش آندی در دو الکترولیت متفاوت (اسیدی و قلیایی) با ایجاد گروه های عاملی فعال و افزایش زبری سطح، موجب بهبود شایان توجه چسبندگی بین سطحی شود. همچنین فرض می شود، نوع الکترولیت و شرایط اعمال پتانسیل بر مقدار اصلاح شیمیایی و در نهایت بر استحکام برشی بین لایه ای (ILSS) کامپوزیت اثر معنادار خواهد داشت. **روش ها:** در پژوهش حاضر به منظور اصلاح سطح الیاف از دو نوع الکترولیت بر پایه HNO_3 و NaOH با غلظت ثابت در دمای محیط استفاده شده است. اکسایش سطحی الیاف کربن به وسیله سامانه الکتروشیمیایی سه الکترودی مجهز به پتانسیواستات انجام شد. این سامانه شامل الکترود کار (الیاف کربن)، الکترود کمکی (پلاتین) و الکترود مرجع (Ag/AgCl) است. نمونه ها با دو روش ولت سنجی چرخه ای برای ۶ چرخه و ولتاژ ثابت در دو زمان ۳ و ۱۰ min اکسید شدند. **یافته ها:** در این پژوهش از ولت سنجی چرخه ای برای تعیین بازه پتانسیل و شناسایی نقطه آغاز اکسایش سطح الیاف کربن استفاده شد و سپس فرایند اکسایش اصلی در پتانسیل ثابت مناسب انجام شد. طیف سنجی های زیرقرمز تبدیل فوریه بازتاب تضعیف شده (ATR-FTIR) به دست آمده از سطح الیاف کربن بسته به نوع الکترولیت بیانگر تغییرات شیمیایی و ایجاد گروه های عاملی در سطح الیاف هستند. نتایج طیف سنجی نشان می دهد، بسته به نوع الکترولیت، گروه های عاملی اکسیژن دار (مانند پیوند $\text{C}=\text{O}$) و نیز گونه های نیتروژن دار بر سطح الیاف تشکیل می شوند. همچنین طیف سنجی های پاشنده انرژی پرتو X (EDS) افزایش مقدار اکسیژن و نیتروژن روی سطح را نشان می دهد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) تغییرات شکل شناسی سطح الیاف اکسید شده و نیز سطح شکست مواد کامپوزیتی دارای این الیاف را نشان می دهد که در اثر اکسایش به ترتیب سطح الیاف با لایه برداری زبرتر شده و نیز در مواد کامپوزیتی چسبندگی الیاف به ماتریس پلیمری بیشتر شده است. افزایش مقدار ILSS با اصلاح سطح الیاف به کمک اکسایش آندی تأییدی بر اتصال قوی تر بین الیاف و ماتریس در مواد کامپوزیتی است.

واژه های کلیدی

الیاف کربن
بر پایه پلی آکریلونیتریل،
اصلاح سطح،
الکترولیت،
اکسایش آندی،
چسبندگی

^{*} مسئول مکاتبات، پیام نگار:
M.andideh@ippi.ac.ir

مقدمه

الیاف کربن بر پایه پلی آکریلونیتریل (PAN)، به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فرد خود مانند هندسه لیفی، استحکام و مدول کششی زیاد، وزن کم، مقاومت شیمیایی و گرمایی عالی و رسانندگی گرمایی و الکتریکی زیاد، بیش از نیم قرن است که به عنوان یکی از مهم‌ترین افزودنی‌های ویژه به منظور تقویت پلیمرها در کامپوزیت‌های پیشرفته استفاده می‌شوند. به همین منظور در دهه‌های اخیر، کامپوزیت‌های تقویت‌شده با الیاف کربن کاربردهای گسترده‌ای در بازارهای هواپیماهای تجاری و غیرنظامی، صنعتی، تفریحی و حمل‌ونقل پیدا کرده‌اند [۱-۳].

با اعمال نیرو بر کامپوزیت‌های تقویت‌شده با الیاف، تنش از طریق ماتریس رزینی به الیاف کربن منتقل می‌شود. بنابراین، کارایی و خواص مکانیکی کامپوزیت اغلب بستگی به مقدار چسبندگی بین الیاف و فاز پیونددهنده (ماتریس) دارد که این موضوع نیز به خواص سطح الیاف کربن برمی‌گردد. پیوند بین ماتریس و الیاف باید به گونه‌ای باشد که وقتی باری به کامپوزیت اعمال می‌شود، با حداقل اتلاف انرژی از ماتریس به الیاف منتقل شود [۱-۳].

الیاف کربن پس از مرحله کربن‌شدن در فرایند تولید، دارای سطحی خشن و بدون گروه عاملی فعال است و بنابراین تمایلی به تشکیل پیوندهای قوی و پایدار با ماتریس پلیمری ندارند. وجود پیوندهای ضعیف بین الیاف و رزین به خواص مکانیکی ضعیف نظیر استحکام برشی بین‌لایه‌ای (ILSS) کم منجر خواهد شد. تعداد زیادی از پژوهشگران نظیر Liu و همکاران [۴]، Park و همکاران [۵] و Szazdi و همکاران [۶] ارتباط مستقیم بین اتصال مناسب الیاف و ماتریس با ILSS را نشان داده‌اند. در این صورت، به منظور افزایش استحکام در کامپوزیت، اصلاح سطحی الیاف برای افزایش چسبندگی به ماتریس رزینی ضروری به نظر می‌رسد.

اصلاح سطحی الیاف کربن به دو روش متداول اکسایشی و غیراکسایشی انجام می‌شود. عملیات اصلاح سطح الیاف موجب افزایش مساحت سطح در فصل مشترک الیاف کربن و ماتریس پلیمری شده و افزایش نقطه تماس و اتصال مکانیکی بین الیاف و ماتریس را به دنبال دارد. همچنین عملیات اصلاح سطح با ایجاد و توسعه گروه‌های عاملی روی سطح باعث اتصال شیمیایی بین الیاف و ماتریس می‌شود [۷، ۸]. بر اثر فرایندهای اکسایش، گروه‌های عاملی متعددی از جمله کربوکسیل، لاکتون، انیدرید کربوکسیلیک اسید و پروکسید حلقوی، بسته به نوع ماتریس می‌تواند روی سطح ایجاد شود [۹-۱۱]. اصلاح سطح الیاف با روش اکسایش شامل روش‌های محلولی،

الکتروشیمیایی [۴، ۵، ۱۲، ۱۳]، گازی [۱۴، ۱۵] و پلاسما [۱۶-۱۸] انجام می‌شود. همچنین اصلاح سطح با روش غیراکسایشی شامل روش‌های رسوب کربن پیرولیتیک و پیوندزنی پلیمر به سطح الیاف و عملیات پوشش‌دهی است [۱۹، ۲۰].

از میان تمام روش‌های به کار گرفته‌شده در فرایندهای تولید الیاف کربن در صنعت، اکسایش آنودی به دلیل امکان ایجاد فرایند پیوسته کارایی بیشتری دارد. همچنین در اکسایش آنودی، پارامترهای فرایند به آسانی کنترل پذیر هستند. پارامترهای متغیری از جمله نوع و غلظت الکترولیت‌ها، زمان اعمال اکسایش، چگالی جریان و دمای الکترولیت بر مقدار و نوع گروه عاملی مؤثر است [۲۱، ۲۲]. مطالعه Huang و همکاران [۲۳] نشان دادند، اکسایش آنودی در دو محیط سولفوریک اسید (اسیدی قوی) و سدیم بی‌کربنات (قلیایی ضعیف) رفتار متفاوتی ایجاد می‌کند، به طوری که محیط اسیدی بیشتر موجب افزایش زبری و محیط قلیایی باعث پیوندزنی گسترده گروه‌های عاملی فعال می‌شود. این تفاوت موجب بهبود قابل توجه چسبندگی شده به طوری که افزایش حدود ۲۷٪ در محیط اسیدی و نزدیک به ۳۹٪ در محیط قلیایی در استحکام برشی بین سطحی با ماتریس پلی‌ایمید اتفاق افتاده است. Chen و همکاران [۲۴] نشان دادند، اصلاح الکتروشیمیایی الیاف کربن گرافیتی در الکترولیت آمونیوم بی‌کربنات بسته به شدت جریان در دو مرحله رخ می‌دهد. در جریان‌های کم، افزایش گروه‌های عاملی موجب افزایش حدود ۷۶٪ در مقدار ILSS و حدود ۱۵۰٪ در مقدار IFSS، بدون کاهش محسوس خواص مکانیکی تک لیف شده است. در جریان‌های بیشتر نیز با وجود ایجاد نواقص میکرو و نانومتری باعث کاهش حدود ۱۳/۵٪ در استحکام تک لیف، افزایش زبری سطح همچنین به تقویت چسبندگی بین سطحی کمک کرده است.

در این پژوهش که در راستای تکمیل فعالیت پیشین انجام شده است، سعی شد، برای اولین بار اثر دو نوع الکترولیت سدیم هیدروکسید (NaOH) و نیتریک اسید (HNO_3) در یک پتانسیواستات اکسایش آنودی ناپیوسته با غلظت ثابت بر شیمی سطح الیاف کربن و چسبندگی الیاف مقایسه شود. در این پژوهش، برخلاف الکتروشیمیایی صنعتی که پیوسته است پارامترهای اکسایش در یک پتانسیواستات به صورت ناپیوسته شامل شامل الکتروکد کار (الیاف کربن)، الکتروکد کمکی (پلاتین) و الکتروکد مرجع (Ag/AgCl) بررسی و شبیه‌سازی شده است. بررسی منحنی ولتاژ-جریان در ولت‌سنجی چرخه‌ای برای تعیین ولتاژ اکسایش و نیز زمان اکسایش آنودی در ولتاژ ثابت بر گروه‌های عاملی روی سطح الیاف و چسبندگی الیاف به ماتریس پلیمری مطالعه شد.

تجربی

مواد

الیاف کربن بدون آهار بر پایه پلی آکریلونیتریل (PAN) با قطر μm ۷ تا ۶۰۰۰ رشته در هر دسته الیاف تهیه شده است. خواص الیاف کربن نام برده در جدول ۱ نوشته شده است. نیتریک اسید (HNO_3) ۶۵٪ وزنی و سدیم هیدروکسید (NaOH) با خلوص ۹۹/۹۹٪ برای تهیه محلول الکترولیت از شرکت Merck آلمان تهیه شده است. رزین اپوکسی (Epikote ۸۲۸، که معمولاً با اختصار BADGE نامیده می شود) از شرکت USA Momentive خریداری شد. سخت کننده پلی آمین (HA-12)، به عنوان عامل پخت از شرکت مواد مهندسی مکرر ایران، خریداری شد.

دستگاه ها و روش ها

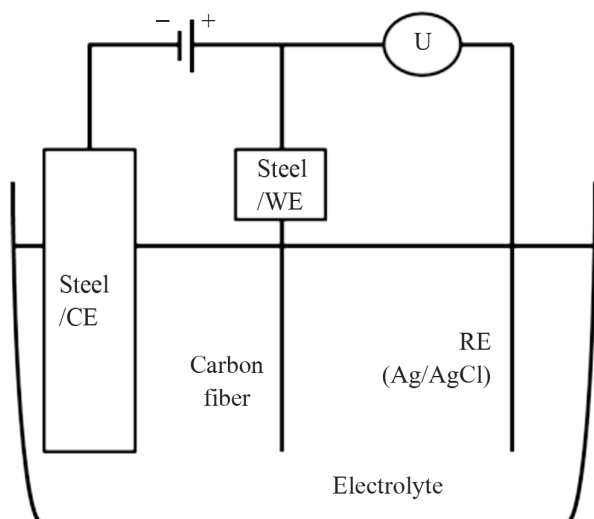
فرایند اصلاح سطح الیاف کربن با اکسایش آندی و تهیه کامپوزیت

برای اکسایش نمونه های الیاف کربن از دو محلول الکترولیت سدیم هیدروکسید و نیتریک اسید با غلظت ثابت ۱۰٪ وزنی استفاده شد [۶،۲۵]. الیاف کربن روی یک سطح فولاد زنگ نزن با ابعاد $2 \times 4 \text{ cm}^2$ به عنوان الکترود کار پیچیده شده اند. سطح فولاد زنگ نزن دیگری با ابعاد مشابه ($2 \times 4 \text{ cm}^2$) به عنوان الکترود کمکی به کار گرفته شد. افزون بر این، از یک الکترود Ag/AgCl به عنوان الکترود مرجع در مجاورت الکترود الیاف کربن استفاده شد. سه الکترود در یک ظرف ۲۵۰ mL آزمایشگاهی قرار داده شد و اندازه گیری ولتسنجی چرخه ای انجام شد. در این روش از پتانسیل مثلثی در محدوده ۳V- تا ۳V+ با آهنگ روبش mV/s برای بررسی ولتسنجی چرخه ای، ۶ چرخه در دمای 30°C استفاده شد. براساس محدوده بهینه عملیاتی در فرایند صنعتی و پیوسته اکسایش آندی تولید الیاف کربن و نیز طبق کارهای پیشین [۲۵]، اکسایش آندی با روش پتانسیل ثابت در ۳V+ برای زمان های ۳ و ۱۰ min انجام شد. پس از عملیات اکسایش، سطح نمونه در حمام آب بدون یون شسته و در دمای 60°C درون آون خلأ خشک شد [۶]. شکل ۱ طرحی از دستگاه پتانسیو استات اصلاح سطح الیاف کربن را نشان می دهد که جریان (I) را برحسب

جدول ۱- خواص الیاف کربن آهارزنی نشده بر پایه PAN.

Table 1. Properties of unsized PAN-based carbon fibers.

High strength grade unsized carbon fibers (T300)		
Linear density (Tex)	Density (g/cm^3)	Tensile strength (GPa)
396	1.77 ± 0.04	3.33 ± 0.16



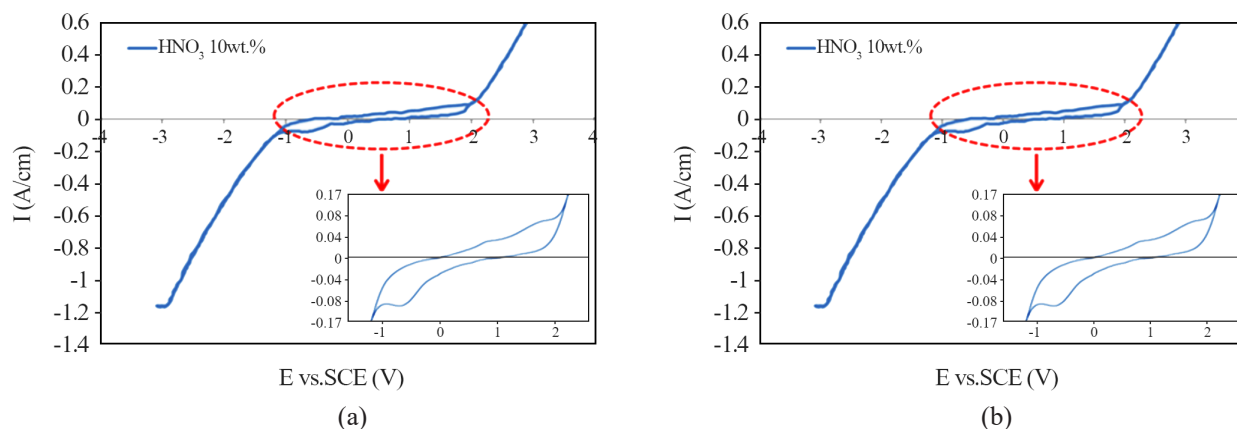
شکل ۱- طرحی از تجهیزات اکسایش آندی سطح الیاف کربن.

Fig. 1. Schematic of the anodic oxidation setup for carbon fiber surface modification (CE: counter electrode, WE: working electrode, RE: reference electrode).

پتانسیل (U) نشان می دهد. نمونه کامپوزیتی با آغشته کردن الیاف کربن اصلاح شده به رزین اپوکسی و عامل پخت با نسبت وزنی ۱۰۰ به ۲۵ در جهت گیری طولی مطابق استاندارد آزمون ILSS آماده شده است. نمونه کامپوزیت نهایی در دمای 80°C درون آون خلأ به مدت ۲ h پخت اولیه و سپس در دمای 120°C به مدت ۱ h پخت نهایی انجام می شود.

آزمون ها

برای شناسایی تغییرات ساختار شیمیایی سطح الیاف، طیف سنجی های زیرقرمز تبدیل فوری و بازتاب تضعیف شده (ATR-FTIR) استفاده شد، اندازه گیری ها با طیف سنج مدل Bruker IFS 48 مجهز به واحد ATR ساخت آلمان انجام شد. مقدار اکسیژن موضعی سطح الیاف نیز با طیف سنج پاشنده انرژی پرتو X (EDS) مدل Tescan-Vaga بررسی شده است. شایان ذکر است، الیاف اصلاح شده بلافاصله پس از مرحله خشک کردن باید برای آزمون ها یا نمونه سازی مواد کامپوزیتی استفاده شوند یا درون خشکانه خشک نگهداری شوند تا از احتمال کاهش یا بازآرایی گروه های عاملی سطحی جلوگیری شود. روبش ولتسنجی چرخه ای با دستگاه Autolab مدل VA 757 Computrace ساخت سوئیس انجام شد. شکل شناسی سطح شکست کامپوزیت درون نیتروژن مایع با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) مشاهده شد. بررسی ها با میکروسکوپ Ste- 360



شکل ۲- ولتاموگرام چرخه‌ای الیاف کربن در ۶ چرخه برای الکترولیت‌های: (a) HNO_3 و (b) NaOH .

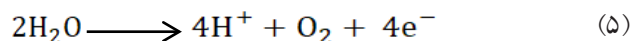
Fig. 2. Cyclic voltammograms of carbon fibers over six cycles in (a) HNO_3 electrolyte and (b) NaOH electrolyte.

نتایج و بحث

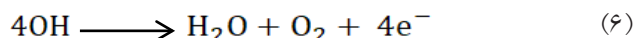
ولتسنجی چرخه‌ای

شکل ۲ (a) و (b) رفتار ولتسنجی چرخه‌ای الیاف کربن را به ترتیب در دو محلول الکترولیت HNO_3 و NaOH در شرایط ذکر شده نشان می‌دهد. طبق شکل ۲، هر ۶ چرخه اعمال ولتاژ روی یکدیگر قرار گرفته است. طی اکسایش ولتسنجی چرخه‌ای، آزاد شدن اکسیژن روی سطوح الیاف کربن برای الکترولیت HNO_3 در پتانسیل $1/8 \text{ V}$ و برای الکترولیت NaOH در پتانسیل $1/2 \text{ V}$ حاصل می‌شود. با توجه به منحنی ولتسنجی چرخه‌ای در ولتاژ بیش از 2 V اکسایش الیاف کربن در هر دو الکترولیت اتفاق خواهد افتاد بنابراین، انتخاب ولتاژ 3 V برای بررسی مقایسه الیاف اکسید شده مناسب است، زیرا بیشتر از این پتانسیل باعث اتلاف انرژی می‌شود. واکنش‌های مرتبط در این دو الکترولیت به صورت زیر است:

برای HNO_3 :



برای NaOH :



فرایند اکسایش الیاف کربن مبتنی بر تشکیل اکسیژن روی سطح الیاف کربن انجام می‌شود. مطابق شکل ولتاموگرام ۲ (a)، دو پیک مشاهده شده در پتانسیل‌های $0/75 \text{ V}$ و $1/6 \text{ V}$ می‌تواند نشان‌دهنده اکسایش جزئی الیاف کربن در محیط الکترولیت باشد. در مقابل، شکل ۲ (b) نشان می‌دهد، هیچ گونه اکسایش جزئی قابل توجهی رخ نداده است، زیرا هیچ انتقال الکترونی معناداری طی فرایند اکسایش

reoscan، مدل VegaII ساخت شرکت Tescan آمریکا انجام شد. در این پژوهش، برای بررسی تغییرات چسبندگی سطحی میان رزین و الیاف کربن، مقاومت برشی بین‌لایه‌ای (ILSS) کامپوزیت‌های اپوکسی الیاف کربن با استفاده از روش آزمون خمش سه نقطه‌ای با طول کوتاه اندازه‌گیری شد. ساخت و آزمون نمونه‌ها مطابق استاندارد ASTM D2344 انجام شد و برای هر شرایط آزمایشی حداقل پنج نمونه تکرار شونده ارزیابی شد تا اطمینان لازم از دقت و اعتبار آماری نتایج حاصل شود. با توجه به ضخامت از پیش تعیین شده نمونه‌ها، هندسه‌های توصیه شده به شرح زیر است:

$$l_s = t_s \times 6.0 \quad (1)$$

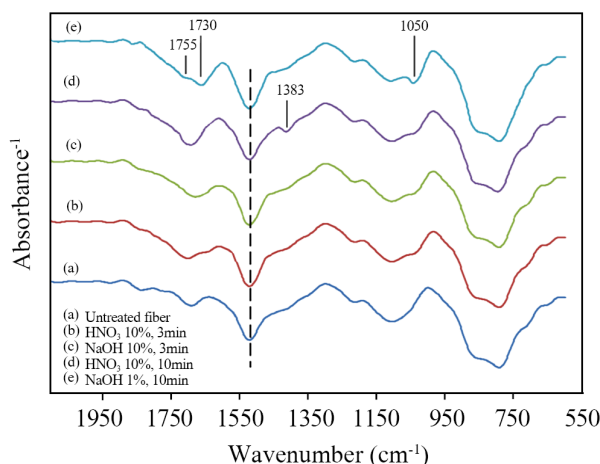
$$b_s = t_s \times 2.0 \quad (2)$$

$$\frac{\text{span length}}{t_s} = 4.0 \quad (3)$$

که در معادله‌های بالا، l_s ، t_s و b_s به ترتیب طول، ضخامت و عرض نمونه هستند. مقادیر مقاومت برشی بین‌لایه‌ای در سرعت سر عرضی 1 mm/min براساس معادله زیر اندازه‌گیری شد:

$$\text{ILSS} = 0.75 \times \frac{F}{b \times h} \quad (4)$$

که در آن F حداکثر بار اندازه‌گیری شده حین آزمون (N)، b عرض نمونه اندازه‌گیری شده و h ضخامت نمونه اندازه‌گیری شده (mm) است.



شکل ۳- الگوی طیف‌های ATR از (a) الیاف کربن اکسید نشده و اکسید شده به وسیله الکترولیت‌های (b)، (d) HNO_3 و (c)، (e) NaOH برای شرایط زمانی متفاوت ۳ و ۱۰ min.

Fig. 3. ATR spectra of (a) untreated carbon fibers and oxidized fibers using (b), (d) HNO_3 and (c), (e) NaOH electrolytes under different oxidation times of 3 and 10 min

شده که بیانگر تشکیل سدیم فنوکسید در این طیف است. مطابق با نظریه Sza'zdi و همکاران [۶] اصلاح الیاف کربن با استفاده از الکترولیت NaOH باعث تغییر شکل گروه‌های کربوکسیلی به کربوکسیلات و آب‌کافت استر و ایجاد پیک جذب در طول موج 1755 cm^{-1} شده است. مقایسه طیف ATR به دست آمده از سطح الیاف کربن در الکترولیت HNO_3 و NaOH در شرایط یکسان نشان می‌دهد، شدت پیک C=O در الکترولیت NaOH بیشتر است. اما در الکترولیت نیتریک اسید یک پیک اضافی در 1385 cm^{-1} نیز مشاهده می‌شود که به یون نیترات (NO_3^-) یا نیتریل اکسید (N=O) مربوط بوده و نشان‌دهنده واکنش سطح الیاف کربن با الکترولیت است [۲۷، ۲۸]. براساس این نتایج مشخص می‌شود، در شرایط یکسان، انتخاب NaOH به عنوان الکترولیت شرایط اکسایش قوی‌تری ایجاد می‌کند. اما با توجه به ولتاموگرام به دست آمده از ولت‌سنجی چرخه‌ای در الکترولیت سدیم هیدروکسید و تولید اکسیژن در پتانسیل $1/2 \text{ V}$ ، اکسایش سطح الیاف در اعمال پتانسیل کمتری اتفاق می‌افتد که می‌تواند از نظر مصرف انرژی مقرون به صرفه باشد. به عبارت دیگر، افزایش گروه‌های عاملی همانند گروه‌های اکسیژن‌دار باعث افزایش قطبیت سطح و بهبود کشش بین سطحی الیاف با ماتریس پلیمری می‌شوند [۵].

بررسی طیف EDS

شیمی سطح الیاف کربن اکسید شده در دو الکترولیت HNO_3 و

ثبت نشده است. با وجود این، در چرخه برگشت ولت‌سنجی چرخه‌ای، یک پیک کاهشی قابل مشاهده است. براساس این مشاهدات، سازوکار اکسایش سطح الیاف کربن را می‌توان به این شرح بیان کرد که با اعمال پتانسیل مشخص، بخشی از اکسیژن تولید شده از نیم واکنش اکسایش در سطح الیاف کربن (الکتروآند) به رادیکال‌های آزاد فعال تبدیل شده و از واکنش‌های شیمیایی موجب فرایند اکسایش در سطح الکتروآند (الیاف کربن) می‌شود. در نتیجه این فرایند، گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار روی سطح الیاف تشکیل می‌شود که وجود آن‌ها با روش‌های طیف‌سنجی EDS و ATR تأیید شده است.

آزمون ATR-FTIR

شکل ۳ طیف‌های ATR مربوط به الیاف کربن اکسید نشده (شکل ۳(a)) و اکسید شده در الکترولیت‌های نیتریک اسید (با شرایط ۱۰٪ وزنی و به مدت ۳ min)، سدیم هیدروکسید (با شرایط ۱۰٪ وزنی و به مدت ۳ min)، نیتریک اسید (با شرایط ۱۰٪ وزنی و به مدت ۱۰ min) و سدیم هیدروکسید (با شرایط ۱۰٪ وزنی و به مدت ۱۰ min) به روش پتانسیل ثابت در 3 V را نشان می‌دهد. ارتعاش کششی گروه‌های کربونیل (C=O) معمولاً در محدوده $1730-1690 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود. بیشترین موقعیت ارتعاش گروه‌های C=O در طول موج 1730 cm^{-1} بوده که نشان‌دهنده گروه‌های استری یا گروه‌های بزرگ لاکتون‌هاست. همچنین می‌توان به باز شدن زنجیرهای استری در همان محدوده اشاره کرد. جذب در طول موج‌های 1215 و 1100 cm^{-1} به نوارهای C-O در الکل‌ها و اترها مربوط است [۱۳]. همچنان که در شکل ۳(a) دیده می‌شود، الیاف کربن اصلاح نشده، پیک ضعیفی از C=O را نشان می‌دهد که تأییدکننده اکسایش ضعیف در مجاورت هواست [۲۶]. برای انجام مقایسه معتبر میان نمونه‌ها، شدت نوارهای جذب براساس پیک نسبتاً پایدار و پر قدرت در حوالی 1450 cm^{-1} (متناظر با ارتعاش خمشی گروه CH_2) نرمال‌سازی شد. نتایج نرمال‌سازی نشان داد، شدت نسبی نوار C=O در نمونه‌های اکسید شده نسبت به نمونه اصلاح نشده به طور قابل توجهی افزایش یافته است. در نمونه اکسید شده در الکترولیت نیتریک اسید، ظهور یک پیک اضافی مرتبط با گونه‌های نیتروژنی نیز مشاهده شد. همچنین افزایش زمان اکسایش از زمان ۳ min به ۱۰ min موجب افزایش تدریجی شدت نسبی نوار C=O شد که بیانگر اصلاح شیمیایی بیشتر سطح الیاف است.

در نمونه مربوط به اکسایش الیاف کربن در الکترولیت NaOH به مدت ۱۰ min پیک جذب ارتعاشی در طول موج 1050 cm^{-1} ایجاد

جدول ۲- ترکیب درصد عناصر الیاف کربن اکسید نشده به دست آمده از EDS.

Table 2. Elemental composition (wt%) of untreated carbon fibers obtained from EDS analysis.

Element	Atomic Percentage (%)	Weight Percentage (%)
C	98.08	97.09

اکسید شده قابل مشاهده است که تأیید کننده اکسایش سطح الیاف در روش اعمال پتانسیل در دو الکترولیت ذکر شده است [۹]. در جدول های ۲، ۳ و ۴ ترکیب درصد عناصر برای الیاف کربن اکسید نشده و اکسید شده به طور کمی آمده است. همان طور که مشاهده می شود، ترکیب درصد وزنی اکسیژن در الیاف اکسید شده نسبت به الیاف اکسید نشده افزایش یافته است. در شکل ۴ (c) افزون بر افزایش حدود ۸٪ اکسیژن، مقدار ۵/۶۶٪ عنصر سدیم در سطح الیاف اندازه گیری شده است. وجود سدیم می تواند ناشی از جذب سطحی یون های Na^+ و حتی به دام افتادگی آن ها در نواحی ریز حفره ها و لایه های سطحی ایجاد شده در اثر اکسایش باشد. از آنجا که جداسازی کامل سدیم از سطح الیاف با شست و شو معمولاً دشوار و زمان بر است، باقی ماندن بخشی از یون های Na^+ پس از فرایند شست و شو محتمل است [۶].

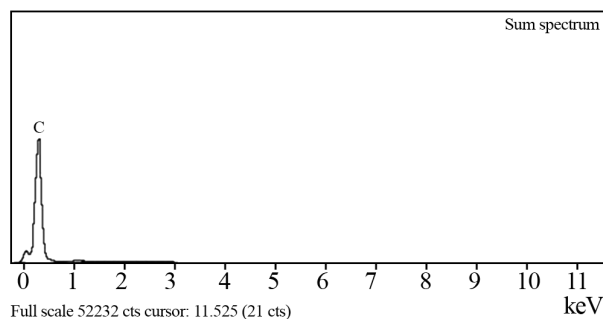
شکل شناسی سطح الیاف و شکست مواد کامپوزیتی

تصاویر SEM از الیاف کربن اصلاح نشده و اکسید شده در دو الکترولیت HNO_3 و $NaOH$ به ترتیب در شکل ۵ (a)، (b) و (c) در دو مقیاس مختلف نشان داده شده است. همان طور که دیده می شود، الیاف کربن اصلاح نشده در شکل ۵ (a) سطحی تقریباً صاف با چند شیار موازی توزیع شده در امتداد محور طولی الیاف را نشان می دهند. این شیارها از پیش ماده پلی آکریلونیتریل (PAN) استفاده شده در ساخت الیاف کربن نشأت گرفته است. مطابق شکل ۵ (b) و (c) در نتیجه

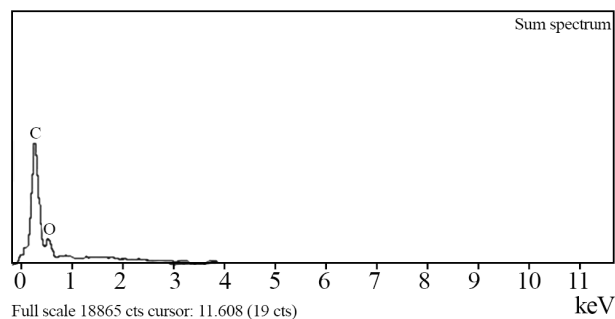
جدول ۳- ترکیب درصد عناصر الیاف اکسید شده با الکترولیت HNO_3 به دست آمده از EDS.

Table 3. Elemental composition (wt%) of oxidized carbon fibers with HNO_3 electrolyte obtained from EDS analysis.

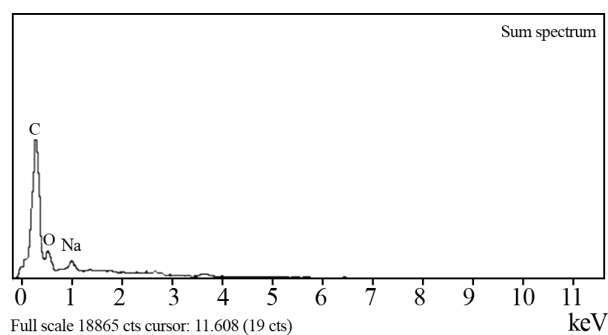
Element	Atomic Percentage (%)	Weight Percentage (%)
C	91.26	88.84
O	7.59	9.85
Other Elements	1.15	1.31



(a)



(b)

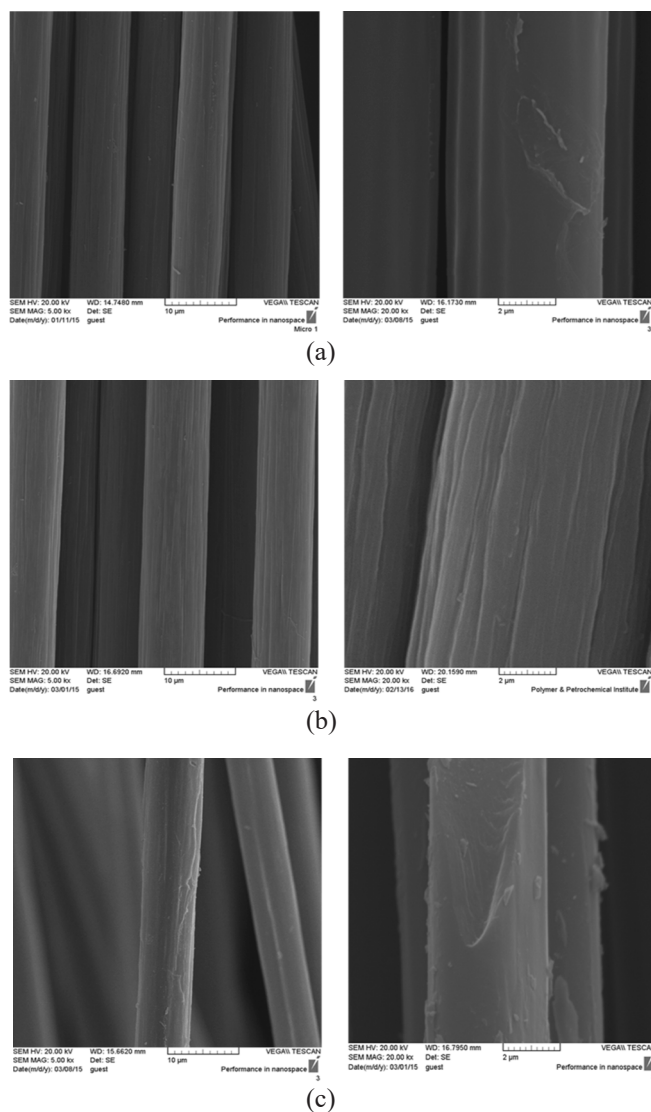


(c)

شکل ۴- الگوی طیف های EDS از (a) الیاف کربن اکسید نشده و اکسید شده به وسیله الکترولیت های (b) HNO_3 و (c) $NaOH$.

Fig. 4. EDS spectra of (a) untreated carbon fibers and fibers oxidized using (b) HNO_3 and (c) $NaOH$ electrolytes.

$NaOH$ ، به ترتیب در شکل ۴ (b)، (a) و (c) طیف EDS سطح الیاف اکسید نشده و اکسید شده در دو الکترولیت نیتریک اسید و سدیم هیدروکسید با شرایط یکسان ۱۰٪ وزنی و به مدت ۱۰ min تحت پتانسیل ثابت ارزیابی شد. نتایج شکل ۴ (a) نشان می دهد، در طیف EDS الیاف اکسید نشده پیک اکسیژن مشاهده نمی شود، بنابراین اکسایش ناچیز این الیاف به وسیله EDS قابل شناسایی نیست که این به دلیل غیر حساس بودن روش مدنظر است. همچنان که انتظار می رفت، شکل ۴ (b) و (c)، پیک مربوط به وجود اکسیژن در سطح الیاف



شکل ۵- تصاویر SEM از سطح (a) الیاف کربن اکسید نشده و اکسید شده به وسیله الکترولیت های (b) HNO_3 و (c) NaOH .
Fig. 5. SEM images of the surface of (a) unoxidized carbon fibers and carbon fibers oxidized using (b) HNO_3 and (c) NaOH electrolytes.

کربوکسیلیک اسید، آمینی روی سطح الیاف، برهم کنش های الیاف/ ماتریس را بهبود می بخشد و با وجود این گروه های عاملی ILSS را افزایش می دهد. این با مقدار حفره با الیاف بیرون کشیده شده کمتر مشاهده شده در تصاویر SEM مطابقت دارد. اما مقدار حفره به جا مانده در مواد کامپوزیتی تقویت شده با الیاف اکسید شده در الکترولیت NaOH نسبت به الکترولیت HNO_3 بیشتر است که در نتیجه می تواند باعث کاهش مقدار ILSS شود. همچنین، برخلاف طیف سنجی که گروه های عاملی اکسیژن دار را روی سطح الیاف اکسید شده در

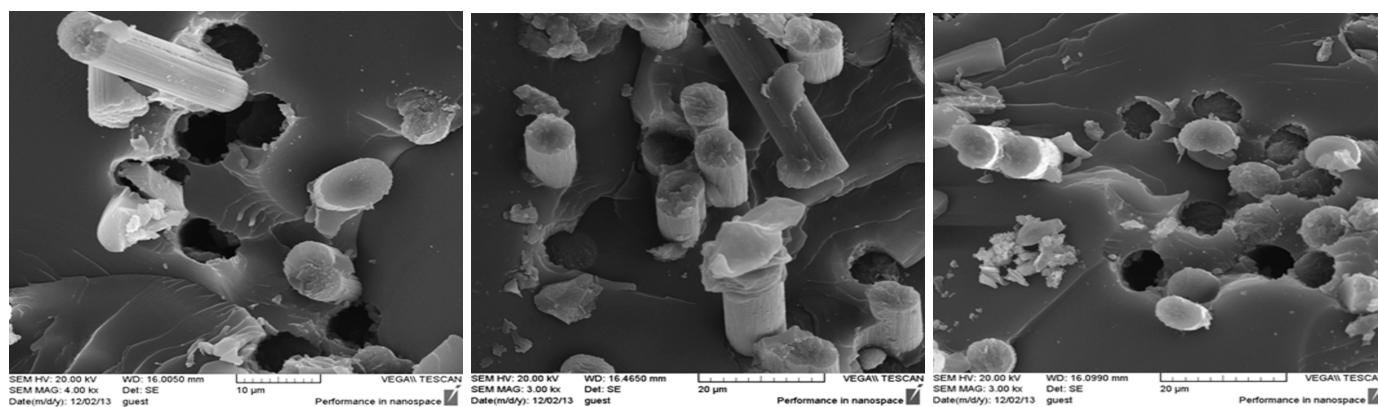
جدول ۴- ترکیب درصد عناصر الیاف اکسید شده (با الکترولیت NaOH) به دست آمده از EDS.

Table 4. Elemental composition (wt%) of oxidized carbon fibers with NaOH electrolyte obtained from EDS analysis.

Element	Atomic Percentage (%)	Weight Percentage (%)
C	87.93	83.37
O	6.31	7.98
Na	3.05	5.66
Other Elements	2.71	2.99

اکسایش الکتروشیمیایی، تعداد و عمق شیارها افزایش می یابد [۲۵]. در شکل ۵ (b) و (c) الیاف سطوح صافی ندارند، زیرا اکسایش آندی الیاف کربن در شرایط بهینه می تواند به افزایش شیارهای سطوح نسبت به الیاف کربن اصلاح نشده منجر شود. در شرایط یکسان اکسایش با غلظت ۱۰٪ وزنی و به مدت ۱۰ min، لایه برداری در اثر اکسایش از سطح الیاف در الکترولیت NaOH مقداری بیشتر نسبت به HNO_3 است که این موضوع می تواند باعث کاهش استحکام کششی الیاف کربن شده و نیز امکان افزایش درهم نفوذی مکانیکی در فصل مشترک الیاف و ماتریس پلیمری شود [۲۵]. لایه برداری و افزایش زبری سطح باید طوری بهینه شود که باعث کاهش استحکام کششی الیاف نشود [۲۹، ۲۵]. در شکل ۵ (b) و (c) کاهش قطر الیاف اکسید شده در الکترولیت NaOH نسبت به HNO_3 نشان می دهد که می تواند نشان دهنده لایه برداری بیشتر از سطح الیاف در شرایط یکسان اکسایش با الکترولیت NaOH باشد. گفتنی است، زمان اکسایش بیش از زمان بهینه می تواند باعث افزایش صافی سطح شود و اثر معکوسی در افزایش زبری سطح داشته باشد [۳۰].

تصاویر SEM از سطح شکست مواد کامپوزیتی تقویت شده با الیاف کربن اصلاح نشده و اکسید شده در دو الکترولیت HNO_3 و NaOH به ترتیب در شکل ۶ (a)، (b) و (c) نشان داده شده است. برای کامپوزیت دارای الیاف کربن اصلاح نشده، پس از اعمال تنش، بیرون زدگی شدید الیاف مشاهده می شود (شکل ۶ (a)). این نشانه ای از برهم کنش ضعیف الیاف/ماتریس و انتقال ضعیف تنش از ماتریس به الیاف است که به مقدار ILSS کم منجر می شود. تعداد زیاد حفره های تشکیل شده در نتیجه بیرون زدگی الیاف، چسبندگی ضعیف الیاف/ماتریس را نیز تأیید می کند [۳۱]. در شکل ۶ (b) و (c) سطح شکست کامپوزیت دارای الیاف کربن اصلاح شده از اکسایش الکتروشیمیایی نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، تشکیل گروه های عاملی دارای اکسیژن و نیتروژن، شامل



شکل ۶- تصاویر SEM از سطح شکست مواد کامپوزیتی تقویت شده با (a) الیاف کربن اکسید نشده و الیاف کربن اکسید شده به وسیله الکترولیت های (b) HNO_3 و (c) NaOH .

Fig. 6. SEM images of the fracture surface of composites reinforced with (a) unoxidized carbon fibers and carbon fibers oxidized using (b) HNO_3 and (c) NaOH electrolytes.

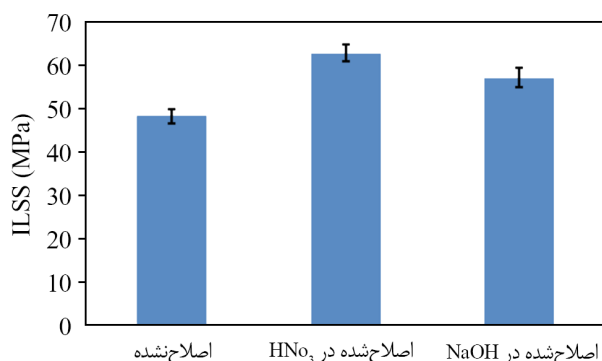
NaOH جذب شده، گروه های عاملی واکنشی را مسدود می کند و مانع اتصال بین ماتریس و الیاف می شود [۶]. افزون بر این، مقدار ILSS کمتر مواد کامپوزیتی تقویت شده با الیاف اکسید شده در الکترولیت NaOH نسبت به الکترولیت HNO_3 نتایج طیف سنجی و شکل شناسی را تأیید می کند.

در الکترولیت HNO_3 ، اعمال پتانسیل مثبت باعث اکسایش سطحی و تشکیل گروه های عاملی اکسیژن دار مانند کربوکسیل و لاکتون و نیز جذب یون های نیترات می شود. این گروه ها موجب افزایش قطبیت سطح و بهبود برهم کنش شیمیایی با ماتریس پلیمری می شوند. در الکترولیت سدیم هیدروکسید NaOH ، اکسایش موجب تبدیل گروه های کربوکسیل به کربوکسیلات و تشکیل سدیم فنوکسید

الکترولیت NaOH نشان می داد، تصاویر شکل شناسی اتصال قوی بین الیاف و ماتریس نشان نمی دهد (شکل ۶ (c)). این در حالی است که در مواد کامپوزیتی تقویت شده با الیاف اکسید شده در الکترولیت HNO_3 مطابق شکل ۶ (b)، حفره به جا مانده ناشی از خروج الیاف از ماتریس مشاهده نمی شود و شکست از الیاف اتفاق افتاده است که می تواند نشان دهنده اتصال قوی بین الیاف و ماتریس باشد [۳۲].

خواص مکانیکی

در راستای صحت سنجی نتایج طیف سنجی و شکل شناسی، مقادیر ILSS برای هر سه مواد کامپوزیتی تقویت شده با الیاف اصلاح نشده و الیاف اکسید شده به وسیله الکترولیت های NaOH و HNO_3 به دست آمده که در شکل ۷ نشان داده است. ILSS کامپوزیت تهیه شده با الیاف کربن اصلاح نشده، الیاف اکسید شده به وسیله الکترولیت های NaOH و HNO_3 به ترتیب $۴۹/۳ \pm ۲/۲$ ، $۵۷/۲ \pm ۱/۹$ MPa و $۶۲/۹ \pm ۱/۶$ به دست آمد. با اکسایش الیاف کربن در الکترولیت های NaOH و HNO_3 مقدار ILSS افزایش می یابد که به افزایش چسبندگی الیاف به ماتریس پلیمری مربوط است. این افزایش چسبندگی می تواند به برهم کنش گروه های عاملی ایجاد شده روی سطح الیاف و واکنش با رزین اپوکسی مربوط باشد و نیز می تواند از افزایش زبری سطح و برهم کنش مکانیکی بین سطح الیاف و ماتریس پلیمری باشد [۲۹-۳۱]. مقدار ILSS در مواد کامپوزیتی تقویت شده با الیاف اکسید شده در الکترولیت NaOH نسبت به الکترولیت HNO_3 مقداری کمتر بوده که می تواند به جذب NaOH روی سطح الیاف مربوط باشد، زیرا خروج NaOH با شست و شو از سطح الیاف دشوار و زمان بر است. همچنین



شکل ۷- مقادیر ILSS مواد کامپوزیتی تقویت شده با الیاف اصلاح نشده، الیاف اکسید شده با الکترولیت های NaOH و HNO_3 .

Fig. 7. ILSS values of composites reinforced with unmodified fibers and fibers oxidized using NaOH and HNO_3 electrolytes.

منحنی‌های ولت‌سنجی چرخه‌ای، اکسایش الیاف کربن در ولتاژ بیش از ۲ V در هر دو الکترولیت NaOH و HNO₃ اتفاق می‌افتد. نتایج طیف‌سنجی ATR و EDS نشان داد، گروه‌های عاملی فعال مانند C=O و N-O بر سطح الیاف ایجاد می‌شوند و درصد اکسیژن ناشی از این گروه‌ها در سطح الیاف اصلاح‌شده به ترتیب در الکترولیت‌های HNO₃ و NaOH برابر با ۹/۸۵ و ۷/۹۸ است، در حالی که در سطح الیاف خنثی قابل شناسایی نیست. تصاویر SEM نشان می‌دهد، سطح الیاف با اکسایش در اثر لایه‌برداری می‌تواند زبرتر شود. در نتیجه زبری سطح و ایجاد گروه‌های عاملی فعال روی سطح چسبندگی بین الیاف و ماتریس قوی‌تر می‌شود. به‌طور کمی، اکسایش الیاف کربن باعث افزایش ILSS حدود ۱۶٪ در NaOH و ۲۸٪ در HNO₃ شد که با مشاهدات طیف‌سنجی و شکل‌شناسی هم‌خوانی دارد. با وجود این، اکسایش در محیط NaOH به دلیل جذب سطحی یون‌ها نمی‌تواند اتصال بین‌سطحی بسیار زیاد قوی ایجاد کند، در حالی که محیط HNO₃ به بهبود قابل توجه پیوند الیاف-ماتریس منجر شد.

می‌شود که افزون بر افزایش گروه‌های اکسیژن‌دار، تغییر شکل‌شناسی سطح و افزایش زبری را به دنبال دارد. از نظر خواص مکانیکی، افزایش گروه‌های عاملی و زبری سطح، انتقال بار بهتر از ماتریس به الیاف و افزایش درهم‌نفوذی مکانیکی در فصل مشترک را ممکن می‌سازد. با وجود این، اکسایش شدید در هر دو الکترولیت می‌تواند موجب لایه‌برداری بیش از حد و کاهش استحکام کششی الیاف شود، بنابراین باید شرایط فرایند بهینه شود تا اتصال سطحی و نیز خواص مکانیکی حفظ شود.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، برای عامل‌دارکردن سطح الیاف کربن، روش اکسایش آنودی انتخاب شد. این روش به دلیل امکان کنترل دقیق پارامترهای فرایند شامل جریان، پتانسیل و نوع الکترولیت، دارد سطح اکسیدشده مناسبی را برای کاربردهای کامپوزیتی دارد. مطابق

مراجع

- Vasheghani Farahani B., Beheshty M.H., and Bazgir S., Preparation of a Latent Accelerator for Hot Curing of Epoxy Resin and Its Effect on Mechanical Properties of Carbon Fiber/Epoxy Composites, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.* (Persian), **36**, 133-149, 2023.
- Bhowmick A.K., *Current Topics in Elastomers Research*, Chapt. 12, 351-393, 2008.
- Andideh M., Naderi G., Ghoreishy M.H.R., and Soltani S., Studies on Morphology and Mechanical Properties of Waste Short Nylon Fibre Reinforced NR/SBR/Organoclay Nanocomposites, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.* (Persian), **25**, 491-501, 2013.
- Liu J., Tian Y., Chen Y., and Liang J., Interfacial and Mechanical Properties of Carbon Fibres Modified by Electrochemical Oxidation in (NH₄HCO₃)/(NH₄)₂C₂O₄·H₂O Aqueous Compound Solution, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 6199-6204, 2010.
- Park S. and Park B., Electrochemically Modified PAN Carbon Fibres and Interfacial Adhesion in Epoxy Resin Composites, *J. Mater. Sci. Lett.*, **18**, 47-49, 1999.
- Százdi L., Zdi S., Gulya J., and Puka B., Electrochemical Oxidation of Carbon Fibres: Adsorption of the Electrolyte and Its Effect on Interfacial Adhesion, *Composites, Part A*, **33**, 1361-1365, 2002.
- Lin J.S., Huang Y.H., and Chiu H.T., Effect of Chemical Oxidation on the Interfacial Bonding Between Carbon Fibre and Epoxy Resin, *Polym. Polym. Compos.*, **9**, 351-359, 2001.
- Alexander M.R. and Jones F.R., Effect of Electrolytic Oxidation Upon the Surface Chemistry of Type A Carbon Fibres-Part II: Analysis of Derivatised Surface Functionalities by XPS and TOF-SIMS, *Carbon*, **33**, 569-580, 1995.
- Bismarck A., Kumru M.E., Springer J., and Simitzis J., Surface Properties of PAN-Based Carbon Fibres Tuned by Anodic Oxidation in Different Alkaline Electrolyte Systems, *Appl. Surf. Sci.*, **143**, 45-55, 1999.
- Formaro L., Pegoraro M., Posca L., and Severinia F., Chemical Modification of Carbon Fibre Surfaces, *Carbon*, **40**, 735-741, 2002.
- Jones C., The Chemistry of Carbon Fibre Surfaces and Its Effect on Interfacial Phenomena in Fibre/Epoxy Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **42**, 275-298, 1991.
- Gulya J., Foldes E., Lazar A., and Pukanszky B., Electrochemical Oxidation of Carbon Fibres: Surface Chemistry and

- Adhesion, *Composites, Part A*, **32**, 353-360, 2001.
13. Basova Y.V., Hatori H., Yamada Y., and Miyashita K., Effect of Oxidation-Reduction Surface Treatment on the Electrochemical Behavior of PAN-Based Carbon Fibres, *Electrochem. Commun.*, **1**, 540-544, 1999.
 14. Li B., Zhang C.R., Cao F., Wang S.Q., Chen B., and Li J.S., Effects of Fibre Surface Treatments on Mechanical Properties of T700 Carbon Fibre Reinforced BN-Si₃N₄ Composites, *Mater. Sci. Eng. A*, **471**, 169-173, 2007.
 15. Li J., Interfacial Studies on the O₃-Modified Carbon Fibre-Reinforced Polyamide 6 Composites, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 2822-2824, 2008.
 16. Li H., Liang H., He F., Huang Y., and Wan Y., Air Dielectric Barrier Discharge Plasma Surface Treatment of Three-Dimensional Braided Carbon Fibre Reinforced Epoxy Composites, *Surf. Coat. Technol.*, **203**, 1317-1321, 2009.
 17. Ho K.K.C., Lee A.F., Lamor'iniere S., and Bismarck A., Continuous Atmospheric Plasma Fluorination of Carbon Fibres, *Composites, Part A*, **39**, 364-373, 2008.
 18. Xuezhong Z., Yudong H., and Tianyu W., Surface Analysis of Plasma-Grafted Carbon Fibre, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 2885-2892, 2006.
 19. Hong-Jun F., Chong-Qi M., Nai-Hang K., and Shi-Lin L., Interfacial Properties Modification of Carbon Fibre/Polyacrylate Composites, *Chin. J. Aeronaut.*, **20**, 124-128, 2007.
 20. Suping H., Baiyun H., Kechao Z., and Zhiyou L., Effects of Coatings on the Mechanical Properties of Carbon Fibre Reinforced HAP Composites, *Mater. Lett.*, **58**, 3582-3585, 2004.
 21. Besenhard J.O., Jakob J., Krebber U., Moeller P., Sauter F.F., Kurtze A., Kanani N., Meyer H., Hoerber J.K.H., and Jannakoudakis A.D., Anodic Surface and Bulk Oxidation of Graphitic Materials in Neutral and Basic Aqueous Solutions, *Zeitschrift für Naturforschung B*, **44**, 729, 1989.
 22. Fitzer E., Jaeger H., Popovska N., and von Sturm F., Anodic Oxidation of High Modulus Carbon Fibres in Sulphuric Acid, *J. Appl. Electrochem.*, **18**, 178-182, 1988.
 23. Huang C., Zhang P., Liu Z., Sun M., Liu H., Sun J., Li B., Zhao Y., and Bao J., Effect of Electrochemical Anodic Oxidation Modification on the Interfacial Properties of Carbon Fiber Reinforced Polyimide Composites, *Polym. Compos.*, **46**, 2390-2403, 2025.
 24. Chen L., Ma L., Xiao S., Li L., Shen Z., Wang Y., and Chen M., Subsurface Microstructural Differences and Mechanical Behaviors of PAN-Based Graphitic Carbon Fibers During Electrochemical Treatment, *Carbon*, **242**, 120417, 2025.
 25. Andideh M. and Esfandeh M., Statistical Optimization of Treatment Conditions for the Electrochemical Oxidation of PAN-Based Carbon Fiber by Response Surface Methodology: Application to Carbon Fiber/Epoxy Composite, *Compos. Sci. Technol.*, **134**, 132-143, 2016.
 26. Donnet J.B., The Chemical Reactivity of Carbons, *Carbon*, **6**, 161-176, 1968.
 27. Severini F., Formaro L., Pegoraro M., and Posca L., Chemical Modification of Carbon Fiber Surfaces, *Carbon*, **40**, 735-741, 2002.
 28. Pakuła M., Biniak S., Świątkowski A., and Neffe S., Influence of Progressive Surface Oxidation of Nitrogen-Containing Carbon on Its Electrochemical Behaviour in Phosphate Buffer Solutions, *Carbon*, **40**, 1873-1881, 2002.
 29. Andideh M. and Esfandeh M., 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**, 233-242, 2017.
 30. Song W., Gu A., Liang G., and Yuan L., Effect of Surface Roughness on Interfacial Properties of Carbon Fibers Reinforced Epoxy Resin Composites, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 4069-4074, 2011.
 31. Andideh M., Ghoreishy M.H.R., Soltani S., and Abbassi Sourki F., 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**, 106201, 2021.
 32. Andideh M., Naderi G., Ghoreishy M.H.R., and Soltani S., Effects of Nanoclay and Short Nylon Fiber on Morphology and Mechanical Properties of Nanocomposites Based on NR/SBR, *Fiber Polym.*, **15**, 814-822, 2014.

