

مروری جامع بر علم و فناوری سایزینگ الیاف شیشه در کامپوزیت‌های پلیمری: از شیمی سطح تا مهندسی

فرآیند و افق‌های آینده

لیلا حیدری^{۱*}، آيسان مرادی^۲

۱ مدرس و مدیر دپارتمان مهندسی صنایع شیمیایی، ایران، تهران، دانشگاه علمی کاربردی، مرکز آموزش شرکت تولیدی و صنعتی آذین خودرو
۲ دانشجوی کارشناسی مهندسی صنایع شیمیایی، ایران، تهران، دانشگاه علمی کاربردی، مرکز آموزش شرکت تولیدی و صنعتی آذین خودرو

چکیده:

اصلی‌ترین تقویت‌کننده در صنعت جهانی کامپوزیت‌های پلیمری الیاف شیشه (فایبرگلس) هستند. سایزینگ به یک جزء کلیدی اما اغلب نادیده گرفته شده وابسته است: سایزینگ یا همان پوشش سطحی که بین الیاف شیشه و پلاستیک قرار می‌گیرد. عامل‌های جفت‌کننده سیلانی به عنوان یک سیستم مهندسی شده پویا معرفی می‌شود. مکانیسم‌های رقابتی هیدرولیز، جذب فیزیکی، خودآرایی مولکولی تراکم و شبکه‌ای شدن بر رویه خارجی ناهمگن شیشه اثر می‌گذارد. این مقاله، به فرآیند تولید مانند: پدیده‌های فیزیکوشیمیایی که از لحظه برخورد امولسیون با الیاف داغ تا خروج از کوره شکل می‌گیرد تحلیل می‌شوند. با توضیح تکنیک‌های پیشرفته آنالیز بخش بیرونی و آزمون‌های عملکردی مکانیکی در این مدل‌های ساختاری ادامه می‌دهیم.

با نگاهی به آینده، مقاله راهبردهای نوینی چون ادغام نانوذرات مهندسی شده، طراحی سایزینگ‌های هوشمند و پاسخگو و سرانجام، تحلیل اقتصادی را ترسیم می‌کند و با قرار دادن این مبانی علمی در بستر واقعیت‌های صنعتی و نتیجه‌گیری به پایان می‌رسد.

از دید نگارندگان آینده فناوری سایزینگ را می‌توان در همگرایی سه محور اصلی جست‌وجو کرد: شیمی سطح پیشرفته، مهندسی فرآیند دقیق و ملاحظات زیست‌محیطی. در این مقاله آموختیم سایزینگ (پوشش خارجی الیاف) چیست از چه موادی تشکیل و در کجا استفاده می‌شود. چگونه این پوشش را در کارخانه تولید و روی الیاف می‌کشند و باهم تعامل می‌کنند. با چه روش‌هایی کیفیت سایزینگ و میزان چسبندگی آن را می‌سنجند. آینده سایزینگ‌ها را مورد تحلیل قرار دادیم که برای محیط زیست قابل بازیافت باشد و کمترین خطر را داشته باشد. و در نهایت این فناوری چقدر هزینه دارد.

کلیدواژه‌ها: فایبرگلس، مهندسی فرآیند، نانوذرات، سایزینگ هوشمند، اقتصاد چرخشی.

مقدمه :

- مقدمه

معماران اصلی یک ساختار نانومتری عامل‌های جفت‌کننده سیلانی به نام «فاز میانی»^۱ هستند که برخلاف مرز دوبعدی کلاسیک، منطقه‌ای سه‌بعدی، پویا و دارای گرادیان خواص بین الیاف و ماتریکس محسوب می‌شود. این بخش به تحلیل پدیده‌های هم‌زمانی می‌پردازد که سرنوشت این لایه را رقم می‌زند: سینتیک رقابتی هیدرولیز، خودآرایی مولکول‌ها روی سطح ناهمگن شیشه، و تأثیر سایر اجزای سایزینگ بر آرایش نهایی پیوندها. با استناد به داده‌های XPS و AFM، مدلی نوین از فاز میانی به عنوان یک «کامپوزیت نانویی درون‌لایه‌ای» با گرادیان خواص مکانیکی معرفی می‌گردد. در انتها، نگرش پیشرفته‌ای شرح داده می‌شود که در آن سیلان به عنوان آغازگر پلیمریزاسیون از بخش بیرونی، مرز سنتی میان سایزینگ و ماتریکس را محو می‌کند.

۱-۱- نگاه فراتر از فرمول: سیلان در بستر دینامیک سایزینگ

سطح یک الیاف شیشه E-glass، یک سطح ساده و همگن نیست. براساس مطالعات XPS، این قسمت از سیلیس، کلسیم، آلومینیوم و بور تشکیل شده. وجود این عناصر باعث می‌شود، بار الکتریکی و تعداد گروه‌های هیدروکسیل متفاوتی داشته باشند. ورود سیلان به این محیط، یک رقابت چندجانبه است:

رقابت بر سر سایت‌های فعال: گروه‌های سیلانول (Si-OH) نه تنها با گروه‌های Si-OH سطح، بلکه با Al-OH و حتی کاتیون‌های فلزی مانند Ca^{2+} نیز می‌توانند برهمکنش دهند. این تنوع در پیوندها با انرژی‌های متفاوت شکل می‌گیرد. این موضوع در استخراج مرحله‌ای آب گرم و داغ (مطالعه لیو و همکاران ۲۰۰۷) نشان می‌دهد. این توزیع، یک مکانیزم هوشمندانه جذب انرژی است. لایه‌های که پیوند ضعیف‌تر دارند می‌توانند در هنگام ترک خوردگی با تغییر شکل پلاستیک، انرژی را خنثی کنند.

در یک فرمولاسیون واقعی، تنها سیلان نیست بلکه تشکیل‌دهنده‌های فیلم پلیمری مثل (PU)، روان‌سازها و امولسیفایرها هیدرولیز نیز حضور دارند. این مولکول‌های بزرگ می‌توانند مانع از دسترسی سیلانول به بخش بیرونی شوند یا با آن پیوند هیدروژنی برقرار کنند. بنابراین، ترتیب افزودن مواد و پایداری امولسیون خیلی مهم است. اگر امولسیون ناپایدار باشد ممکن است یک جزء خاص زودتر جذب سطح^۲ شوند و پوشش نهایی ناهمگن شود.

۱-۲- سینتیک و ترمودینامیک تشکیل لایه: مدل‌سازی فراتر از ایستا

بسیاری از تحلیل‌ها (مانند XPS پس از خشک شدن) یک تصویر ایستا ارائه می‌دهند. اما فرآیند جذب و تشکیل لایه دینامیک وابسته به زمان است.

^۱ Interphase^۲ Preferential Adsorption

مرحله اول مولکول‌های سیلانول در عرض ثانیه‌ها تا دقیقه‌ها ابتدایی جذب فیزیکی می‌شوند. در این مرحله، جهت‌گیری اولیه مولکول‌ها تعیین می‌شود. در مرحله بعد با گذشت زمان و به خصوص با اعمال انرژی حرارتی (خشک‌کردن)، یک بازآرایی^۳ رخ می‌دهد. مولکول‌ها فرصت می‌یابند تا با چرخش، به حالت‌های با انرژی پایین‌تر برسند. احتمالاً این همان دلیلی است که دمای خشک‌کردن در مطالعه مونتیچلی چنین تأثیر چشمگیری داشت. در مرحله پایانی واکنش تراکم بین سیلانول‌های مجاور و با سطح هم‌زمان با تبخیر آب و افزایش غلظت موضعی شتاب می‌گیرد. در هنگام خشک‌کردن یک پارامتر کنترل رطوبت نسبی (RH) مؤثر است. RH بسیار پایین باعث تبخیر سریع آب و «انجماد» یک ساختار نامنظم می‌شود. RH بهینه (حدود ۴۰-۶۰٪) به مولکول‌ها برای یافتن جایگاه بهینه قبل از قفل شدن در جای خود فرصت حرکت می‌دهد [۱].

۳-۱- فاز میانی به عنوان یک کامپوزیت نانویی

لایه نهایی سیلان، یک لایه یکنواخت و شیشه‌ای نیست. با کنار هم گذاشتن داده‌های AFM از مطالعه لیبو (تصاویر تپه‌ها و حفره‌ها) و براساس مشاهدات SEM از سایر مطالعات، نتیجه گرفت که مورفولوژی نانو متخلخل و ناهمگن دارد [۲]. این ساختار را می‌توان یک کامپوزیت نانویی درون‌لایه‌ای دانست که از اجزای زیر تشکیل شده:

۳-۱-۱- فاز شبکه سیلوکسی سخت: ماتریکس پیوسته و متصل به سطح شیشه با مدول الاستیک نسبتاً بالا.

۳-۱-۲- حفره‌های نانومتری: فضای خالی ناشی از انقباض در هنگام خشک‌کردن یا محل مولکول‌های حلال / روان‌ساز خروجی. این حفره‌ها ن تنها برای عملکرد مفید هستند بلکه در طول ساخت کامپوزیت، محل نفوذ زنجیره‌های پلیمری ماتریکس هستند و امکان درهم‌تنیدگی را فراهم می‌کنند.

۳-۱-۳- نانوذرات یا اولیگومرهای به‌دام‌افتاده: اجزای سایزینگ به‌طور کامل در شبکه حل نشده باشند و به صورت یکجا جمع شوند هرچند این تجمع کوچک باشد.

این کامپوزیت نانویی درون‌لایه‌ای، خواص مکانیکی گرادپانی دارد. استحکام آن از سطح شیشه (بسیار سخت) به سمت بیرون کاهش می‌یابد تا به مدول ماتریکس پلیمری برسد. این گرادپان، یک متمرکزکننده تنش پیوسته ایجاد می‌کند و از پرش ناگهانی خواص جلوگیری می‌کند.

۴-۱- نگرش جدید: سیلان به عنوان آغازگر پلیمریزاسیون سطحی

در بعضی سیستم‌های پیشرفته، نقش سیلان از یک جفت‌کننده به یک آغازگر پلیمریزاسیون سطحی ارتقا می‌یابد. برای نمونه، سیلان‌های دارای گروه متاکریلات که می‌توانند در پلیمریزاسیون رادیکالی ماتریکس شرکت کنند، و همچنین می‌توانند با به کارگیری یک آغازگر مناسب، رشد زنجیره‌های پلیمری به‌طور مستقیم از سطح را کاتالیز کنند. این فرآیند

^۳ Reorganization

که، منجر به تشکیل یک برس پلیمری^۴ با چگالی و طول زنجیره قابل کنترل است پلیمریزاسیون از سطح^۵ نام دارد. این برس پلیمری می‌تواند:

• سازگاری شیمیایی بی‌نظیری با ماتریکس ایجاد کند (اگر از همان مونومر ماتریکس استفاده شود).

• یک لایه نرم و قابل تغییر شکل ایجاد کند که انرژی ضربه را به‌طور مؤثری جذب می‌کند.

• با تغییر شیمی انتهای زنجیره، خواص سطحی (آبگریزی، بار سطحی) را به‌طور هوشمند تنظیم کند.

این چارچوب فکری، مرز بین "سایزینگ" و "ماتریکس" را محو کرده و ناحیه مرزی را به یک منطقه عملکردی فعال سه بعدی تبدیل می‌کند.

۱-۵- روش‌های شناسایی XPS, AFM, SFFT

برای تابید این مدل‌های ساختاری و درک دقیقتر ماهیت شیمیایی فصل مشترک بهره‌گیری از تکنیک‌های پیشرفته آنالیز سطح ضروری است که مهمترین این روش‌ها معرفی می‌شود:

۱-۵-۱- طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS): XPS پرکاربردترین روش برای تحلیل شیمیایی سطح سایزینگ است. با بمباران سطح توسط پرتو X و اندازه‌گیری انرژی جنبشی الکترون‌های گسیل‌شده (الکترون‌های فوتوالکترون)، این روش امکان تعیین:

• هویت و غلظت نسبی تمام عناصر (به جز H و He) در عمق ۵-۱۰ نانومتری سطح را فراهم می‌کند.

• حالت شیمیایی^۶ عناصر: نمونه بارز آن، در مطالعه لیو و همکاران، پیک N 1s به دو جزء تفکیک شد: آمین آزاد (NH₂) در (eV ۳۹۹.۷~) و آمین پروتونه‌شده (NH₃⁺ در (eV ۴۰۱.۷~) این اطلاعات مستقیم‌ترین شاهد برای برهمکنش گروه آمینه سیلان APS با گروه‌های هیدروکسیل سطح شیشه بود [۳].

۱-۵-۲- میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و میکروسکوپ نیروی پیمایشی (SPM): AFM با استفاده از یک سوزن بسیار تیز (تیپ) که روی سطح حرکت می‌کند، امکان تصویربرداری سه‌بعدی با وضوح نانومتری را فراهم می‌کند. در مطالعه لیو و همکاران، AFM تفاوت‌های توپوگرافی رویه خارجی پوشش‌دهی‌شده با APS قبل و بعد از استخراج با آب را به وضوح نشان داد: از «تپه‌های» نامنظم به «حفره‌های» ریزتر.

حالت‌های پیشرفته: فراتر از تصویربرداری توپوگرافی، حالت‌های خاص AFM مانند حالت Force Modulation یا حالت پیکربندی‌نفوذ (PeakForce QNM) می‌توانند نقشه‌های موضعی از مدول الاستیک، چسبندگی و اتلاف انرژی را ارائه دهند. این یعنی می‌توان مناطق سخت (شبکه سیلوکسی)، نرم (روان‌ساز یا فیلم‌فورمر) و مرز دوفاز را روی سطح یک لیاف تشخیص داد.

^۴ Polymer Brush

^۵ Surface-Initiated Polymerization

^۶ Chemical State

۱-۵-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS): SEM برای مشاهده مورفولوژی کلی سطح الیاف، یکنواختی پوشش، و تشخیص آسیب‌های سطحی ایده‌آل است. در کنار آن، EDS امکان تحلیل عنصری نیمه کمی در نقطه یا ناحیه‌ای خاص را فراهم می‌کند. همچنین می‌توان غلظت عناصر کلیدی (مانند Si از شیشه و سیلان)، (C, N, O) از سایزینگ) را در نقاط مختلف مقایسه کرد تا ناهمگونی پوشش مشخص گردد. با پیوند ضعیف‌تر می‌توانند با تغییر شکل پلاستیک، انرژی مهندسی سایزینگ یک کار چند متغیره که در آن هر جزء نقش خود را ایفا می‌کند. پیشرفت‌های آینده در این زمینه، به سمت مواد هوشمند پیش می‌رود:

۱-۳-۵-۱- روان‌سازهای پاسخگو به دما^۷: که در دمای پردازش (بالا) روان باشند، اما در دمای عملکرد کامپوزیت (پایین) سفت شوند تا از مهاجرت جلوگیری کنند.

۱-۳-۵-۲- فیلم‌فورمرهای خودترمیم‌گر^۸: حاوی کپسول‌های ریز یا پیوندهای دینامیکی که می‌توانند ترک‌های ریز در فاز میانی را ترمیم کنند.

۱-۳-۵-۳- سیستم‌های عامل‌دار چندمنظوره: که در آن یک مولکول، هم عملکرد سیلان، هم روان‌سازی و هم خاصیت ضدباکتری را داشته باشد.

درک این پیچیدگی‌ها و برهمکنش‌ها، کلید طراحی نسل بعدی سایزینگ‌ها برای کامپوزیت‌هایی با قابلیت پردازش استثنایی، دوام فوق‌العاده و امکان بازیافت در پایان عمر است [۳].

۲- مهندسی سایزینگ: اجزای مکمل و سینرژی سیستم‌های چندجزئی

اگر سیلان‌ها را معماران شیمیایی مرز مشترک بدانیم، سایر اجزای فرمولاسیون سایزینگ، یعنی تشکیل‌دهنده‌های فیلم، روان‌سازها و مواد کمکی، نقش پیمانکارانی را ایفا می‌کنند که این معماری نانومتری را به ساختاری بادوام، فرآیندپذیر و کاربردی تبدیل می‌نمایند. این بخش به تحلیل عمیق عملکرد، رئولوژی پیچیده امولسیون‌های سایزینگ، و سینرژی یا تقابل میان این اجزا می‌پردازد. تمرکز اصلی بر این است که چگونه انتخاب شیمیایی هر جزء (از پلی‌یورتان‌های انعطاف‌پذیر تا روان‌سازهای کنترل‌کننده اصطکاک) نه تنها بر قابلیت پردازش، بلکه بر ریزساختار نهایی فاز میانی و در نتیجه بر خواص مکانیکی، پایداری هیدرولیتیکی و رفتار خستگی کامپوزیت تأثیر می‌گذارد. سپس، مهم‌ترین آزمون‌های مکانیکی ارزیابی عملکرد (شامل SFFT، Pull-out، و ILSS) به عنوان ابزارهای کمی سنجش کیفیت سایزینگ معرفی می‌شوند [۴].

۲-۱- انتخاب شیمیایی و تأثیر بر فاز میانی

۲-۱-۱- پلی‌وینیل استات (PVA): ارزان، آب‌حلال، و سازگار با طیف وسیعی از سیلان‌ها. با این حال، جذب رطوبت (هیدروفیلیک) بالایی دارد که می‌تواند سبب کاهش استحکام پیوند در محیط‌های مرطوب و ایجاد حفره‌های ریز در اثر فشار بخار آب در دمای فرآیند کامپوزیت سازی شود.

^۷ Thermo-responsive

^۸ Self-healing

۲-۱-۲- پلی یورتان (PU): انعطاف پذیری عالی، مقاومت سایشی بالا، و امکان تنظیم خواص از طریق انتخاب دی‌ایزوسیانات و پلی‌اول. PU می‌تواند سازگاری خوبی با رزین‌های اپوکسی داشته باشد. نکته ظریف اینجاست که گروه‌های اورتان می‌توانند با گروه‌های آمینه سیلان APS وارد برهمکنش قطبی قوی یا حتی پیوند هیدروژنی شوند. این برهمکنش می‌تواند توزیع سیلان را در ماتریکس PU تغییر داده و مناطق غنی از سیلان در نزدیکی سطح شیشه ایجاد کند که برای عملکرد مفید است.

۲-۱-۳- اپوکسی‌های پایه آبی: بیشترین سازگاری شیمیایی را با رزین‌های اپوکسی ماتریکس دارند و می‌توانند یک پیوند شبه یکپارچه تشکیل دهند. چالش اصلی، کنترل ویسکوزیته و پایداری امولسیون اپوکسی در حضور سایر اجزا است.

۲-۲- آزمون‌های مکانیکی ارزیابی عملکرد فصل مشترک

این آزمون‌ها مستقیماً به این پرسش پاسخ می‌دهند که کیفیت ساینینگ چقدر بر توانایی انتقال بار از ماتریکس به الیاف تأثیر می‌گذارد.

۲-۲-۱- آزمون خردشدن تک فیبر^۹: این آزمون برای ارزیابی استحکام برشی رابط در سطح یک فیلامنت منفرد است. یک فیلامنت منفرد در مرکز یک دستگاه کششی ماتریکس تعبیه می‌گردد. هنگام کشش، فیبر (که از ماتریکس شکننده‌تر است) در نقاطی که استحکام کششی موضعی‌اش فراتر رود، می‌شکند. این شکست‌ها تا زمانی ادامه می‌یابد که طول قطعات فیبر به حدی کوتاه شود که انتقال نیرو از طریق مرز مشترک دیگر نتواند استحکام فیبر را بشکند.

مشاهده انواع حالت‌های شکست در اطراف هر قطعه با میکروسکوپ نوری (همانطور که در مطالعه هاک و همکاران انجام شد) به ما اطلاعاتی می‌دهد مانند: شکست مخروطی دوگانه^{۱۰} نشانه فصل مشترک ضعیف، و شکست صاف و عمود نشانه فصل مشترک قوی است.

۲-۲-۲- آزمون بیرون کشیدن فیبر^{۱۱}: در این آزمون، یک فیلمات منفرد به صورت عمود از یک بلوک ماتریکس بیرون کشیده می‌شود. نیروی مورد نیاز برای بیرون کشیدن فیبر و نمودار نیرو-جابجایی ثبت می‌شود. مساحت زیر منحنی نشان‌دهنده کار چسبندگی است. این آزمون برای شبیه‌سازی شرایط شکست در کامپوزیت‌هایی که الیاف از ماتریکس بیرون می‌زنند (مثلاً در اثر ضربه) مناسب است.

۲-۲-۳- آزمون فشار دادن ریز فیبر^{۱۲}: یک میکرو قطره از رزین ماتریکس روی یک فیلامنت منفرد پخت می‌شود. سپس با یک الماس ریز، قطره را به سمت بالا یا پایین فشرده می‌کنند تا از فیبر جدا شود. نیرویی که سبب جدا شدن می‌شود را اندازه‌گیری می‌کنند و IFSS محاسبه می‌شود. این آزمون ساده‌تر از Pull-out، نیاز به نمونه سازی کمتری دارد.

^۹ Single Fiber Fragmentation Test – SFFT

^{۱۰} Dewetting

^{۱۱} Fiber Pull-out Test

^{۱۲} Microdroplet Debond Test

۲-۲-۴- آزمون خمش سه نقطه تیر ساندویچی^{۱۳}: این یک آزمون مقیاس کامپوزیت است (نه تک فیبر). یک نمونه کامپوزیت لایه‌ای تحت خمش سه نقطه با نسبت دهانه به ضخامت کوتاه قرار می‌گیرد تا شکست برشی بین لایه‌ها القا شود. مقدار ILSS اندازه‌گیری شده شاخصی از کارایی کلی سازه در یک ساختار واقعی است.

ILSS تحت تأثیر عواملی مانند تخلخل، تراکم فیبر و حتی رطوبت نیز هست، پس تفسیر آن باید با احتیاط انجام شود.

۳- مهندسی فرآیند؛ دگرگونی‌های شیمی فیزیکی از امولسیون تا کامپوزیت

اگرچه فرمولاسیون شیمیایی سازه‌های ساندویچی نقش تعیین کننده‌ای در عملکرد نهایی آن دارد اما باید این فرمولاسیون به صورت یکنواخت روی سطح الیاف اعمال شود. این بخش به تحلیل اختلاط در مقیاس میکرو در لحظه برخورد امولسیون با فیلامنت‌های داغ، تا تشکیل خودبه‌خودی ساختارهای مزومورفیک می‌پردازد. مهم‌ترین ابزار برای مهندسی ریزساختار «جدایش فاز ناشی از تبخیر» (EIPS) معرفی شده. این قسمت نقش کنترل دقیق پروفیل‌های دما، رطوبت و زمان در کوره، به عنوان ابزاری برای شکل‌دهی به ساختار عمقی، جهت‌گیری مولکولی و ترکیب شیمیایی موضعی فاز میانی تبیین می‌گردد. به همین دلیل، مهندسی فرآیند را می‌توان حلقه‌ی اتصال میان شیمی سطح و عملکرد مکانیکی کامپوزیت دانست.

۳-۱- خشک کردن: خودآرایی تحت میدان‌های هم‌رفته

با ورود الیاف مرطوب به کوره، تبخیر از حالت ساده فراتر می‌رود. با تبخیر آب از سطح یک پوسته جامد^{۱۴} در سطح بیرونی تشکیل می‌شود. این پوسته جلوی خشک شدن^{۱۵} فیلامنت را می‌گیرد و باعث فشرده شدن و تغییر شکل ریزساختار می‌شود.

۳-۲- جدایش فاز ناشی از تبخیر^{۱۶}

تصور کنید یک ظرف آب داریم که در آن روغن ریختیم، این محلول به شکل دو فاز است. حال اگر ب این محلول مایع ظرفشویی اضافه کنیم، به شکل تک فاز می‌شود. ما باید اجازه دهیم تا آب تبخیر شود، تا مجدد این دو مواد از هم جدا شوند. در این مثال آب به عنوان حلال و یک فیلم‌فورمر که تمایل دارد مانند روغن، از آب فرار کند (مانند PU) و یک سیلان آب‌دوست یا طبق مثال مایع ظرفشویی (مانند APS) در آب حل شده‌اند. با تبخیر آب، APS که تمایل بیشتری به سطوح قطبی شیشه و آب دارد، ابتدا جدا شده و به سمت شیشه/مایع حرکت می‌کند (فاز غنی از سیلان). PU ممکن است در فاز دیگری غلیظ شده و در بخش بیرونی پوشش بماند (فاز غنی از فیلم فورمر). با کنترل سرعت خشک کردن این جدایش فاز به شکل حفره‌های درشت^{۱۷} یا ریزساختارهای نانومتری پیوسته^{۱۸} ایجاد می‌شود.

^{۱۳} Interlaminar Shear Strength – ILSS

^{۱۴} Skin

^{۱۵} DryingFront

^{۱۶} Evaporation-Induced Phase Separation – EIPS)

^{۱۷} Coarse

^{۱۸} Bicontinuous

۳-۲-۱- کنترل مورفولوژی: ما برای تعادل بین دو ماده باید یک حلال مشترک^{۱۹} مانند اتانول ترکیب کنیم که هر دو ماده بتوانند در یک محیط به خوبی حل شوند، در اینجا وقتی آب تبخیر می‌شود، ما دو مدل ساختار داریم: حفره‌های درشت و یا ریزساختار نانومتری، پس دما در این قسمت بسیار مهم است. اگر آب سریع بخار شود مواد فرصت مرتب شدن ندارد و ساختار نامنظم و درشت می‌شود، اگر آرام بخار شود مواد فرصت می‌کند منظم و ریز در کنار یکدیگر قرار بگیرد و ساختار نانومتری و پیوسته تشکیل شود.

۳-۳- پخت شیمیایی: از شبکه‌ای شدن موضعی تا تشکیل اینترفیس سه‌بعدی و سینیتیک رقابتی

مرحله نهایی کوره، که ساختار به وجود می‌آید جایی است که پیوندهای شیمیایی نهایی شکل گرفته. در دمای پخت (معمولاً بیشتر از ۱۵۰ °C)، چندین واکنش به طور همزمان با سینتیک متفاوت رخ می‌دهند مانند: تراکم سیلانول‌ها می‌تواند توسط کاتالیزورهای باقیمانده (مثلاً اسید یا باز از مرحله هیدرولیز) تسریع شود. یا واکنش گروه عاملی سیلان با فیلم‌فورمر همچنین اتصال عرضی درون ماتریس فیلم‌فورمر (اگر فیلم‌فورمر از نوع ترموست) است.

تغییرات کوچک در ترکیب محلول، دمای محیط یا سرعت کشش الیاف می‌تواند به تغییر ضخامت لایه و در نتیجه تغییر رفتار فصل مشترک منجر شود. برای مثال اگر شبکه سیلان قبل از نفوذ و برهمکنش فیلم‌فورمر تشکیل شود، احتمال دارد یک لایه سخت و شکننده ایجاد شود. اگر دما خیلی آهسته افزایش یابد، ممکن است روان‌سازها پیش از تثبیت ساختار حرکت کرده و از سیستم خارج شوند. اگر شبکه سیلان (ترموست) و ماتریس فیلم‌فورمر به طور همزمان شکل گیرند و در یکدیگر نفوذ کنند تا یک Semi-IPN تشکیل دهند بسیار شرایط ایده آلی می‌سازد. این ساختار استحکام بی نظیری به فاز میانی می‌بخشد. پس دما باید کنترل شود که نه سریع و نه آهسته افزایش یا کاهش نداشته باشد [۵].

۴- گذار به نسل آینده؛ راهبردهای نوین و نگرش به آینده در فناوری سایزینگ

سایزینگ تنها یک بخش محافظ و چسباننده نیست بلکه، به یک سامانه عملکردی فعال و هوشمند در مقیاس نانو تبدیل شده است. در این بخش به مباحثی چون، استفاده از نانوذرات، توسعه سایزینگ‌های هوشمند برای آسیب ندیدن فیبرها و طراحی فرمولاسیون‌های سازگار با محیط زیست می‌پردازیم.

۴-۱- سایزینگ‌های تقویت‌شده با نانوذرات

بهره‌گیری از نانوذرات در ماتریس کامپوزیت با چالش‌های پراکندگی و افزایش گرانشی مواجه است. اما تثبیت هدفمند نانوذرات درون لایه سایزینگ، راهکاری ظریف برای متمرکز کردن تأثیر آنها در فصل مشترک فراهم می‌کند.

۴-۱-۱- مهندسی شیمی سطح نانوسلولز: برای تقویت کردن نانومقیاس درون لایه پلیمری سایزینگ همچنین برای

جلوگیری از سرازیر شدن روی الیاف عمودی از نانوبلورهای سلولز (CNC) استفاده می‌شود. سازگاری شیمیایی نانوسلولز با سایر اجزای سایزینگ است. سطوح هیدروکسیل دار CNC می‌توانند با گروه‌های سیلانول پیوند برقرار کنند (کوپلینگ شیمیایی). همچنین، ترکیب CNC گروه‌هایی مانند کاتیون‌های آمونیوم چهارتایی یا پلی‌اتیلن‌گلیکول (PEG)، پراکندگی را بهبود و می‌تواند کنترل رطوبت‌گریزی به سایزینگ ببخشد.

^{۱۹} Co-solvent

با وجود پیشرفت ها در این حوزه مسیرهای تحقیقاتی آینده برای دستیابی به نسل بعدی این سایزینگ ها عبارتند از: توسعه «سیلان‌های نسل چهارم» با قابلیت چندکاره برای استفاده چند عملکرد (چسبندگی، آغازگری، حسگری) در یک مولکول برای کاهش پیچیدگی فرمولاسیون و ایجاد قابلیت‌های نوین. طراحی فیلم‌فورمرهای با معماری مولکولی پیشرفته که ایجاد خواص مکانیکی گرادینانی و خودآرایی کنترل شده در فاز میانی انجام شود. با این تکنیک بدون آن که چند ماده را باهم ترکیب کنیم، یک ماده کار چند ماده را انجام دهد. مهندسی نانوذرات هیبریدی «هسته-پوسته» با این طراحی می‌توانیم چندین عملکرد متفاوت را ایجاد کنیم. مثلا برای محافظت در برابر خوردگی، همراه با تقویت مکانیکی.

۴-۱-۲- سایزینگ‌های هوشمند و پاسخگو خودترمیم‌گر: تولید دیجیتال و کنترل پیشرفته

ایده این است که فاز میانی (لایه بین الیاف و پلاستیک) بتواند رفتار خود را با شرایط وفق دهد.

. دراصل ساختار پیوندهای شیمیایی شبکه کووالانسی، معمولی به صورت گره‌های محکمی هستند، که قابلیت ترمیم ندارند. اما در شبکه‌های کووالانسی پویا^{۲۰} پیوندها طوری کنار یکدیگر قرار گرفته، که وقتی شرایط عادی است، محکم کنار یکدیگر می‌مانند، و وقتی شرایط تغییر کرد و باعث آسیب به محصول شد، این پیوندها باز می‌شوند تا خود را ترمیم کنند به عبارتی برگشت پذیر هستند.

. سامانه‌های میسل معمولی، مانند یک ملکولی در آب هستند، که بخش‌های آب دوست قسمت بیرونی ملکول و دنباله‌های چربی دوست بخش داخلی هستند. میسل معکوس دقیقا برعکس این ملکول‌ها عمل میکنند. به عبارتی می‌شود توضیح داد که، محیط بیرونی چربی دوست است (پلاستیک و مواد پلیمری) و سرهای آب دوست داخل یک حفره پر از آب هستند. داخل این حفره آبی، مونومر (مواد اولیه پلیمر) و آغازگر (کاتالیزور) را که عامل ترمیم هستند قرار می‌دهیم. آنها در لایه سایزینگ (بین الیاف و ماتریکس) پخش می‌شوند. با ایجاد ترک، میسل معکوس می‌شکند، و ترک پر می‌شود.

۴-۱-۳- انقلاب سبز در سایزینگ: از توسعه مواد پایدار تا استاندارد سازی و ارزیابی چرخه عمر

یکی از مسیرهای توسعه آینده حفظ محیط زیست است.

۴-۱-۳-۱- حذف حلال‌ها و سمی‌زدایی:

بعضی کارخانه‌ها از حلال‌های آلی فرار (VOCs) استفاده می‌کنند. این مواد سریع بخار شده و هوا را آلوده می‌کند، حتی برای کارگرها نیز سمی هستند. به جای استفاده از این حلال‌های سمی می‌توانیم، از فرمولاسیون‌های پایه آبی بهره‌گیری کنیم. همچنین به جای پلیمرهای نفتی از مواد طبیعی استفاده کنیم، مانند: پلی‌لاکتیک اسید، کیتوسان. حسن انتخاب این مواد این است که، در طبیعت تجزیه می‌شوند و می‌توانند در کمپوست صنعتی بازگردانده شوند.

^{۲۰} Dynamic Covalent Networks

سیلان‌هایی طراحی کنیم که، قابل بازیافت باشند و سلامت محیط زیست را حفظ کند. برای مثال: با طراحی سیلان‌هایی که در شرایط خاص، قابلیت جداسازی از سطح الیاف را داشته باشند، یا به کار بردن پلی‌مرهای ترموپلاستیک که با دمای ذوب جداسازی می‌شوند و همچنین سایزینگ‌هایی با قابلیت انحلال گزینه‌های مناسبی هستند. بدین ترتیب هم الیاف را می‌توانیم بازیافت کنیم و هم از سیلان استفاده مجدد داشته باشیم [۶].

۵- از آزمایشگاه تا بازار؛ کاربردهای صنعتی، چالش‌های مقیاس‌گذاری و اقتصاد فناوری سایزینگ

پل زدن میان پیچیدگی‌های شیمیایی سایزینگ و الزامات سختگیرانه صنعت، آزمون نهایی هر نوآوری در این حوزه است. این بخش به ارزیابی نقش حیاتی سایزینگ در اکوسیستم واقعی تولید کامپوزیت می‌پردازد و تحلیل می‌کند که چگونه الزامات منحصربه‌فرد هر فرآیند ساخت—از پالترژن پرسرعت و SMC گرفته تا RTM و پیش‌آغشته‌های هوافضایی— فرمولاسیون‌های کاملاً متفاوتی را دیکته می‌کنند. سپس، موانع عملی مقیاس‌گذاری^{۲۱} از تغییرات رئولوژی در مخازن بزرگ تا کنترل پروفیل حرارتی در کوره‌های صنعتی ردیابی می‌شوند. سرانجام، با یک تحلیل هزینه-فایده کمی، اقتصادی‌سازی فناوری‌های نوین (نانوذرات‌دار، هوشمند و پایدار) در برابر فشارهای رقابتی بازار شرح داده و چشم‌انداز توسعه استانداردهای صنعتی جدید و مدل‌های همکاری سه‌جانبه میان تولیدکنندگان الیاف، رزین و کامپوزیت‌سازان ترسیم می‌گردد.

۵-۱- فرآیندهای با سرعت بالا و گرانیوی پایین: دنیای پالترژن ۲۲ و ریخته‌گری فشاری ۲۳

در پالترژن، دسته‌های الیاف^{۲۴} با سرعت بالا (تا چند متر در دقیقه) از یک حمام رزین گرانیو عبور کرده و مستقیماً درون یک قالب گرم کشیده می‌شوند تا پلیمریزه شوند. در SMC^{۲۵}، الیاف کوتاه‌شده در یک رزین گرانیو غلیظ حاوی پرکننده^{۲۶} پخش شده و تحت فشار و حرارت قالب‌گیری می‌شوند.

ترشوندگی فوق‌العاده سریع^{۲۷}: سایزینگ باید به گونه‌ای باشد که مقاومت در برابر نفوذ رزین را به حداقل برساند. این اغلب مستلزم استفاده از روان‌سازهای با کارایی بسیار بالا (برای کاهش کشش سطحی) و فیلم‌فورمرهای با قابلیت حل‌شدگی یا تورم سریع در ماتریکس است. فیلم‌فورمرهای اپوکسی پایه آبی که با رزین اپوکسی ماتریکس سازگار هستند، اغلب ترجیح داده می‌شوند.

مقاومت در برابر سایش شدید^{۲۸}: در پالترژن، الیاف تحت کشش از میان راهنماهای سخت عبور می‌کنند. سایزینگ باید یک لایه محافظ سخت و سایش‌ناپذیر ایجاد کند تا از تخریب فیلامنت‌ها جلوگیری شود.

^{۲۱} Scale-up

^{۲۲} Pultrusion

^{۲۳} Compression) Molding SMC/BMC

^{۲۴} Roving

^{۲۵} Sheet Molding Compound

^{۲۶} paste

^{۲۷} Rapid Wet-out

^{۲۸} Abrasion Resistance

پایداری حرارتی برای فرآیند پخت سریع: دمای قالب پالتروژن اغلب بالا ($140-180^{\circ}\text{C}$) و زمان اقامت کوتاه است. سایزینگ باید بتواند در این چرخه حرارتی شوک گونه بدون تخریب (مثلاً سوختن یا ایجاد گاز) دوام آورده و همزمان، واکنش جفت‌کنندگی خود را کامل کند.

۵-۲- فرآیندهای با فشار پایین و نفوذ پیچیده: قالب‌گیری انتقال رزین (RTM) و تزریق تحت خلأ (VARI)

یک پیش‌قالب خشک^{۲۹} از الیاف در قالب قرار گرفته و رزین با گرانی کمی تحت فشار یا خلأ به آرامی درون آن تزریق و نفوذ می‌کند.

حفظ تخلخل و نفوذپذیری^{۳۰}: پیش‌قالب باید به اندازه‌ای متراکم باشد که استحکام ساختاری دهد، اما به اندازه‌ای هم متخلخل باشد که رزین بتواند به راحتی و بدون ایجاد حباب در آن جریان یابد. سایزینگ‌های با فیلم‌فورمر سخت و شکننده ممکن است هنگام بافتن یا شکل‌دهی پیش‌قالب خرد شده و کانال‌های ریز را مسدود کنند. بنابراین، سایزینگ‌هایی با انعطاف‌پذیری کنترل شده (مثلاً بر پایه PU انعطاف‌پذیر) ترجیح داده می‌شوند تا از فشرده‌شدن بیش از حد و بسته شدن مجاری جلوگیری کنند.

کنترل ویسکوزیته رابطه^{۳۱}: برخی سایزینگ‌های پیشرفته به عمد طراحی می‌شوند تا در تماس با رزین، مقداری حل شده و ویسکوزیته موضعی را در سطح تماس کاهش دهند. این پدانه^{۳۲} به رزین کمک می‌کند تا سریع‌تر و کامل‌تر الیاف منفرد درون یک دسته^{۳۳} را تر کنند.

۵-۳- فرآیندهای پیش‌آغشته^{۳۴} و اتوکلاو: دنیای کارایی بالا

الیاف از قبل با یک رزین نیمه‌پخت‌شده (B-Stage) آغشته شده‌اند. این مواد در لایه‌هایی روی هم چیده شده و تحت حرارت و فشار بالا در اتوکلاو پخت نهایی می‌شوند.

سازگاری شیمیایی و رئولوژیکی با رزین پیش‌آغشته: سایزینگ و رزین B-Stage باید یک سیستم یکپارچه به وجود آورند. سایزینگ نباید با عوامل پخت رزین تداخل داشته باشد یا باعث کاتالیز ناخواسته پخت زودرس^{۳۵} شود.

کنترل جریان رزین در هنگام پخت^{۳۶}: در اتوکلاو، رزین تحت فشار و گرما جریان یافته و هوای به دام افتاده را خارج می‌کند و لایه‌ها را به هم می‌چسباند. سایزینگ باید طوری طراحی شود که اجازه جریان کنترل‌شده رزین را بدهد، نه آنقدر که رزین از کامپوزیت خارج شود (Dry Spot)، و نه آنقدر کم که حباب هوا باقی بماند.

^{۲۹} Dry Preform

^{۳۰} Permeability

^{۳۱} Interfacial Viscosity

^{۳۲} Lubrication Effect

^{۳۳} Tow

^{۳۴} Prepregs

^{۳۵} Premature Cure

^{۳۶} Resin Flow

تحمل دمای پخت بالا: بسیاری از رزین‌های پیشرفته هوافضایی (مانند اپوکسی‌های با Tg بالا یا BMI) در دمای °C ۱۸۰-۲۵۰ پخت می‌شوند. ساینینگ باید از پایداری حرارتی و اکسیداتیو استثنایی برخوردار باشد تا در این دماها تجزیه نشده یا رنگ آن تغییر نکند.

۴-۵- تحلیل اقتصادی: آیا نوآوری ارزش سرمایه‌گذاری دارد؟

هر بهبود در عملکرد باید در ترازوی هزینه قرار گیرد. در بعد هزینه‌ها به‌نظر می‌رسد می‌توان به مواد اولیه گران قیمت مانند سیلان‌ها یا فیلم‌فورمرهای پیشرفته یا تجهیزات و فرآیندهای پیشرفته مثل کنترل دمای دقیق‌تر و همچنین اخذ تأییدیه برای استفاده از یک ماده جدید که ممکن است هزینه‌های زیادی داشته باشد اشاره کرد.

۴-۵-۱- منافع و صرفه‌جویی‌های بالقوه:

۴-۵-۱-۱- کاهش وزن: بهبود ۱۰-۲۰٪ در استحکام می‌تواند به طراح اجازه دهد تا مقدار الیاف مورد به کار رفته را کاهش دهد و در نتیجه وزن و هزینه مواد خام کم شود.

۴-۵-۱-۲- افزایش طول عمر و کاهش تعمیرات: از ساینینگ‌های مقاوم در برابر خوردگی یا خودترمیم‌گر مصرف شود.

۴-۵-۱-۳- افزایش تولید: یک ساینینگ با ترشوندگی سریع‌تر ممکن است سرعت فرآیند پالتروژن را افزایش داده پس تولید بیشتر و هزینه واحد کمتر شود.

۴-۵-۱-۴- ارزش برند و تمایز: ارائه کامپوزیتی با قابلیت‌های منحصر به فرد (مانند هدایت حرارتی یا حسگری) می‌تواند سهم بازار جدیدی ایجاد کند.

۴-۵-۱-۵- معادله نهایی: پذیرش یک فناوری ساینینگ جدید تنها زمانی رخ می‌دهد که مجموع صرفه‌جویی‌ها در چرخه عمر و ارزش افزوده عملکردی بیشتر از هزینه‌های اضافی اولیه و ریسک‌های تغییر باشد.

۵-۵- چشم‌انداز استانداردسازی و همکاری صنعتی

فقدان استانداردهای شفاف، یکی از موانع اصلی پیشرفت است.

استانداردهای فعلی مانند (ASTM) اغلب بر روی الیاف یا کامپوزیت نهایی متمرکزند. در صنعت کامپوزیت، تفاوت‌ها اغلب در ۱-۲٪ کاهش چند درصدی هزینه تولید فشرده می‌گردد به دلیل موقعیت رقابتی رازداری تولیدکنندگان الیاف در مورد فرمولاسیون ساینینگ، گاهی توسعه کاربردهای جدید را کند می‌کند. مدل‌های همکاری سه‌جانبه بین تولیدکننده الیاف، سازنده رزین و کارخانه کامپوزیت‌سازی باعث پیشرفت می‌شود [۷].

۶- منابع

۱. Gurarda, A., Yukseltan, E., Meric Kaplangiray, B., & Kanik, M. (۲۰۱۳). The effects of various lubricants on the friction properties of sewing threads. *Textile Research Journal*, ۸۳(۱۲), ۱۲۷۴- ۱۲۸۲. <https://doi.org/10.1177/0040517512471746>.
۲. Haque, E., Goswami, J., Moon, R. J., Fox, D. M., & Kalaitzidou, K. (۲۰۱۹, May ۲۰-۲۳). Fiberglass composite reinforcement with nanocellulose fiber sizing [Conference paper]. SAMPE Conference Proceedings, Charlotte, NC, United States.
۳. Liu, X., Thomason, J. L., & Jones, F. R. (۲۰۰۷). XPS and AFM study of interaction of organosilane and sizing with E-glass fibre surface. *Surface and Interface Analysis*, ۳۹(۷), ۶۱۸-۶۲۷. <https://doi.org/10.1002/sia.2566>.
۴. Monticelli, F., Toledano, M., Osorio, R., & Ferrari, M. (۲۰۰۶). Effect of temperature on the silane coupling agents when bonding core resin to quartz fiber posts. *Dental Materials*, ۲۲(۱۱), ۱۰۲۴-۱۰۲۸. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2005.11.024>.
۵. Plueddemann, E. P. (۱۹۹۱). *Silane coupling agents* (۲nd ed.). Springer Science & Business Media.
۶. Thomason, J. L. (۲۰۱۲). *Glass fibre sizings: A review of the scientific literature*. CreateSpace Independent Publishing Platform.
۷. Yang, L., & Thomason, J. L. (۲۰۱۳). Effect of silane coupling agent on mechanical performance of glass fibre. *Journal of Materials Science*, ۴۸(۵), ۱۹۴۷-۱۹۵۴. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6960-7>.