

## Synergistic Effects of Chain Extenders, Nanoclay, and Flame Retardants on the Rheology and Dyeability of Multiple Recycled PET Fibers

Karim Heydari<sup>1,2</sup>, Ali Zadhoush<sup>2</sup>, Ali Akbar Yousefi<sup>\*1</sup>

1- Department of Plastics Engineering, Faculty of Polymer Processing, Iran Polymer and Petrochemical Engineering, P.O Box: 14965/115, Tehran, Iran

2- Department of Textile Engineering, Isfahan University of Technology (IUT), P.O Box: 83111-84156, Isfahan, Iran

### ARTICLE INFO

Article history:

Received: 23-11-2025

Accepted: 07-02-2026

Available online: 06-04-2026

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOI: [10.30509/jcst.2026.167728.1277](https://doi.org/10.30509/jcst.2026.167728.1277)

### Keywords:

Multiple Recycled PET (rrPET) fibers

Chain extender

Nanoclay

Flame retardant

Dyeability

CIELAB

### ABSTRACT

*This study systematically investigated the synergistic effects of a chain extender (CE), nanoclay (C30B), and a flame retardant (FR) on the properties of Multiple recycled PET (rrPET) fibers. Four formulations—virgin PET, CE-modified rrPET (CE040), FR/nanoclay-modified rrPET (FRNC4500), and a ternary blend (FRNC4510)—were prepared via melt spinning. Rheological analysis showed that CE significantly increased melt viscosity and improved spinnability, while FRNC4500 exhibited higher yield stress. Morphological studies indicated that nanoclay enhanced additive dispersion and created microstructural heterogeneities that promoted dye diffusion. Dyeing tests revealed that the ternary system FRNC4510 achieved colorimetric values and color strength (K/S) comparable to virgin PET, with a low color difference ( $\Delta E^*_{ab} < 2$ ) and superior color fastness. The results demonstrate that additive synergy can effectively restore, and even enhance, the dyeability of rrPET fibers, providing a viable strategy for producing high-performance recycled polyester textiles.*

\*Corresponding author: \* [a.yousefi@ippi.ac.ir](mailto:a.yousefi@ippi.ac.ir)





## بررسی هم‌افزایی ماده کندکننده شعله، نانورس و افزایش طول زنجیر مولکولی در رفتار رئولوژی و رنگ‌پذیری الیاف پلی‌استر چندبار بازیافتی

کریم حیدری<sup>۱،۲</sup>، علی زاده‌هوش<sup>۱</sup>، علی‌اکبر یوسفی<sup>۳\*</sup>

۱- پژوهشگر پسادکتر، گروه مهندسی پلاستیک، دانشکده فرایندهای پلیمری، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۹۶۵/۱۱۵

۲- استاد، دانشکده مهندسی نساجی دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران، کدپستی: ۸۳۱۱۱-۸۴۱۵۶

۳- استاد، گروه مهندسی پلاستیک، دانشکده فرایندهای پلیمری، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۹۶۵/۱۱۵

### چکیده

این پژوهش به‌صورت نظام‌مند اثرات هم‌افزایی یک افزایش‌دهنده زنجیر (CE)، نانورس (C30B) و کندکننده شعله (FR) را بر خواص الیاف پلی(اتیلن ترفتالات) بازیافتی (rrPET) بررسی کرد. چهار فرمولاسیون شامل PET غیربازیافتی، rrPET اصلاح‌شده با CE (CE040)، rrPET اصلاح‌شده با FR/نانورس (FRNC4500) و یک سامانه سه‌جزئی (FRNC4510) از طریق فرآیند ذوب‌ریسی تهیه شدند. نتایج رئولوژی نشان داد که CE به‌طور قابل‌توجهی گرانروی مذاب را افزایش داده و قابلیت ریسندگی را بهبود می‌بخشد، در حالی که نمونه FRNC4500 تنش تسلیم بالاتری از خود نشان داد. مطالعات مورفولوژیکی بیانگر آن بود که نانورس با بهبود پراکنش افزودنی‌ها، ناهمگنی‌های ریزساختاری ایجاد کرده است که به نفوذ بهتر رنگ کمک می‌کند. آزمون‌های رنگ‌گری نشان داد که سامانه سه‌جزئی FRNC4510 به مقادیر رنگ‌سنجی و شدت رنگ (K/S) قابل‌مقایسه با PET غیربازیافتی دست یافته و با اختلاف رنگ پایین ( $\Delta E^*ab < 2$ ) و ثبات رنگی برتر همراه است. این نتایج نشان می‌دهد که هم‌افزایی افزودنی‌ها می‌تواند به‌طور مؤثری قابلیت رنگ‌پذیری الیاف rrPET را احیا کرده و حتی ارتقا دهد و راهبردی کارآمد برای تولید منسوجات پلی‌استری بازیافتی با عملکرد بالا فراهم آورد.

### اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۹/۰۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۱۱/۱۸

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۵/۰۱/۱۷

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOI: 10.30509/jstc.2026.167728.1277

### واژه‌های کلیدی:

الیاف پلی‌استر چندبار بازیافتی

افزاینده طول زنجیر مولکولی

نانورس

ماده کندکننده شعله

رنگ‌پذیری

CIELAB



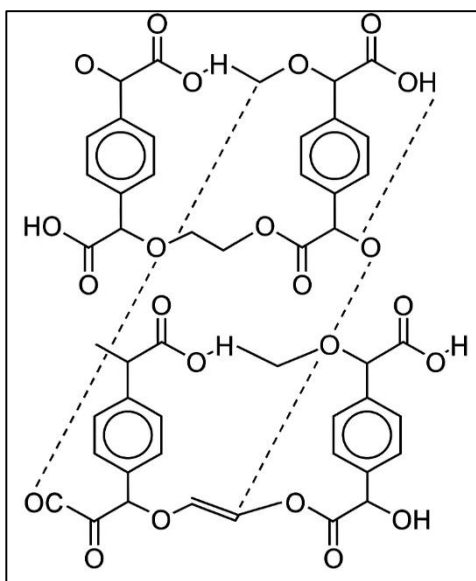
## ۱- مقدمه

پلی(اتیلن ترفتالات) یکی از پرکاربردترین پلیمرهای سنتزی است که به‌ویژه در صنایع نساجی و بسته‌بندی مورد استفاده قرار می‌گیرد (۳-۱). با این حال، مصرف گسترده آن نگرانی‌های زیست‌محیطی ناشی از انباشت پسماندهای این پلیمر را به‌دنبال داشته است. تولید پلی(اتیلن ترفتالات) با انتشار قابل توجه گازهای گل‌خانه‌ای و آزادسازی ترکیبات سمی همراه است که تهدیدهای جدی برای اکوسامانه‌های آبی و کیفیت خاک ایجاد می‌کند (۴). بازیافت مکانیکی پلی(اتیلن ترفتالات) (rPET) راهبردی امیدبخش برای کاهش این مشکلات محسوب می‌شود؛ اما تکرار فرایند بازیافت اغلب منجر به تخریب مولکولی، کاهش عملکرد مکانیکی و افت قابلیت رنگ‌پذیری می‌گردد (۵-۸). مطالعات نشان داده‌اند که بازیافت مکانیکی این پلیمر موجب تغییرات ساختاری در زنجیرهای مولکولی و کاهش گرانروی می‌شود، هرچند خواص مکانیکی کلیدی مانند استحکام کششی و انعطاف‌پذیری تا حد زیادی حفظ می‌شوند (۹). در این راستا، اکستروژن واکنشی با استفاده از افزایش‌دهنده‌های طول زنجیر روشی مؤثر برای بازیابی وزن مولکولی و بهبود خواص رئولوژیکی و مکانیکی پلی(اتیلن ترفتالات) بازیافتی به‌شمار می‌رود (۱۰، ۱۱).

مطالعات اخیر نشان داده‌اند که استفاده از افزایش‌دهنده‌های طول زنجیر مولکولی از chain extender چندعاملی مانند Joncryl ADR موجب افزایش طول زنجیر و بهبود خواص مکانیکی و تاثیر در رنگ‌پذیری PET بازیافتی می‌شود (۱۲، ۱۳). فرایند افزایش طول زنجیر بر پایه اپوکسی می‌تواند اثرات پیچیده و گاه متناقضی بر ساختار بلوری پلی(اتیلن ترفتالات) اعمال کند. به‌طور کلی، افزایش‌دهنده‌های طول زنجیر با گروه‌های انتهایی - عمدتاً گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل - موجود در پلی(اتیلن ترفتالات) بازیافتی واکنش داده و در نتیجه وزن مولکولی را افزایش داده و ساختار زنجیر را تغییر می‌دهند. این تغییر قادر است سینتیک تبلور را به شیوه‌های متفاوتی تحت تأثیر قرار دهد. در برخی موارد، حضور گروه‌های حجیم در افزایش‌دهنده‌های طول زنجیر یا شاخه‌دار شدن نامنظم، نظم ساختاری زنجیرهای پلیمر را مختل کرده و منجر به کاهش بلورینگی و تشکیل ساختار بی‌شکل می‌شود (۱۴). چنین تغییراتی می‌تواند حجم آزاد را افزایش داده و تحرک بخش‌های زنجیری را تقویت کند که به نوبه خود موجب بهبود نفوذ رنگ می‌گردد. در مقابل، برخی افزایش‌دهنده‌های طول زنجیر - به‌ویژه انواع چندکاره با ساختارهای متقارن - قادرند در فرایند سرد شدن یا عملیات حرارتی، هم‌ترازی زنجیرها را تسهیل کرده و در نتیجه درجه بلورینگی را افزایش دهند. همچنین کندکننده‌های شعله فسفردار مانند Exolit OP 950 علاوه بر افزایش پایداری حرارتی، بر ریخت بستر و نفوذ رنگ اثرگذارند (۱۵، ۱۶).

اثر نهایی بر بلورینگی پلی(اتیلن ترفتالات) به عوامل متعددی از جمله ساختار شیمیایی افزایش‌دهنده‌های طول زنجیر، غلظت مصرفی، شرایط فرایند مانند نرخ برشی و نرخ سرد شدن، و همچنین گرانروی ذاتی ماده اولیه وابسته است. درک روابط میان ساختار و خواص اهمیت حیاتی دارد، زیرا بلورینگی نه‌تنها بر عملکرد مکانیکی تأثیر می‌گذارد، بلکه پدیده‌های وابسته به نفوذ - مانند جذب رطوبت و نفوذ رنگ - را نیز تعیین می‌کند (۱۷).

شکل ۱ ساختار بلوری پلی(اتیلن ترفتالات) را نشان می‌دهد و آرایش فضایی حلقه‌های آروماتیک و پیوندهای استری را در شبکه‌ای منظم برجسته می‌سازد. این نمایش ساختاری مبنایی برای درک چگونگی تأثیر طراحی مولکولی و متغیرهای فرایندی بر پدیده‌های وابسته به بلورینگی، از جمله یکپارچگی مکانیکی، نفوذ رطوبت و جذب رنگ فراهم می‌آورد. مطالعات انجام‌شده بر رشته‌های پلی استری نشان داده‌اند که عوامل ساختاری همچون جهت‌گیری مولکولی، اندازه بلور و نسبت فاز بی‌شکل به‌طور مستقیم بر عملکرد رنگ‌ریزی تأثیرگذار هستند. از طرفی نانورس‌های اصلاح‌شده (Cloisite 30B) نیز با ایجاد تغییرات سطحی و افزایش حجم آزاد، مسیریهای نفوذ رنگ را تسهیل می‌کنند (۱۸). این نانورس‌ها نقش تعیین‌کننده‌ای در کنترل هم‌زمان ریخت، رفتار رئولوژیکی و عملکرد نهایی الیاف ایفا می‌کنند. ساختار لایه‌ای و سطح تماس گسترده نانورس‌ها می‌تواند با ایجاد موانع فیزیکی، تغییر مسیریهای نفوذ و



شکل ۱: آرایش زنجیرهای پلی(اتیلن ترفتالات) در فاز بلوری.

Figure 1: Polyethylene terephthalate chain arrangement in crystalline phase.

## 1. Filaments

تشکیل ساختار زغالی تسهیل می‌کند. افزون بر این، نانورس‌ها به‌عنوان تقویت‌کننده‌های فیزیکی مؤثر، نقش مهمی در تنظیم ویسکوالاستیسیته مذاب و انتقال تنش در حین فرایند ذوب‌ریسی ایفا می‌نمایند. در همین راستا، در کار اخیر منتشرشده توسط ما (۲۱) نشان داده شد که ترکیب افزایشده طول زنجیر، افزودنی‌های کندکننده شعله و نانورس نه‌تنها موجب ارتقای یکپارچگی مکانیکی و پایداری حرارتی الیاف پلی‌استر چندبار بازیافتی می‌شود، بلکه یکنواختی ساختاری کلی آن‌ها را نیز به‌طور محسوسی بهبود می‌بخشد. با وجود این پیشرفت‌ها، نقش نانورس در تعامل هم‌افزایی آن با افزایشده طول زنجیر و کندکننده شعله بر ویژگی‌های عملکردی وابسته به ریزساختار - از جمله رنگ‌پذیری و دوام رنگ - همچنان نیازمند بررسی نظام‌مند است؛ خلاصی که مطالعه حاضر در پی پرکردن آن است.

اگرچه بازیافت چندباره پلی‌اتیلن ترفتالات (مسیری پایدار برای کاهش ضایعات پلاستیکی در صنعت نساجی فراهم می‌آورد، پردازش حرارتی مکرر اغلب موجب افت رئولوژی مذاب، کاهش قابلیت رنگ‌پذیری و تضعیف مقاومت در برابر شعله می‌شود. مطالعات پیشین عمدتاً بر سامانه‌های افزودنی تک‌جزئی یا دوجزئی - مانند افزایشده‌های طول زنجیر، نانورس یا کندکننده‌های شعله - متمرکز بوده‌اند، بی‌آنکه تعاملات هم‌افزایی آن‌ها در بستری الیافی PET در به‌طور کامل بررسی شود. به‌ویژه، اگرچه ترکیب‌های دوجزئی مانند CE+FR یا CE+NC گزارش شده‌اند، اثر هم‌افزایی سامانه‌های سه‌جزئی بر رنگ‌پذیری و ثبات رنگ تاکنون به‌صورت نظام‌مند مطالعه نشده است. برای پر کردن این خلأ، پژوهش حاضر برای نخستین بار راهبرد افزودنی سه‌جزئی شامل افزایشده‌های طول زنجیر، نانورس و کندکننده‌های شعله را معرفی می‌کند تا رفتار مذاب، ریخت سطح، مقاومت در برابر شعله و عملکرد رنگ‌رزی الیاف PET ارتقا یابد. این رویکرد چندکاره نه‌تنها خواص کلیدی فرایندی و زیبایی‌شناختی را بازیابی می‌کند، بلکه مسیرهای تازه‌ای برای تولید الیاف بازیافتی با کارایی بالا، مناسب برای کاربردهای صنعتی و منسوجات ایمنی‌محور، می‌گشاید. این یافته‌ها نشان می‌دهد که افزودنی‌ها نقش کلیدی در بهبود عملکرد الیاف بازیافتی دارند و پژوهش حاضر با تمرکز بر ترکیب هم‌افزایی این افزودنی‌ها، نوآوری جدیدی ارائه می‌دهد.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد اولیه

پلی‌اتیلن ترفتالات چندبار بازیافتی (rPET)، تأمین‌شده از شرکت لیف گستر ایوانکی به‌عنوان پلیمر اصلی به شکل پودر مورد استفاده قرار گرفت که ضایعات نساجی مصرف‌شده استخراج شده و دارای گرانروی ذاتی (IV) برابر با  $0.375 \pm 0.02$  dL/g بود که نشان‌دهنده

اصلاح ریزساختار فاز بی‌شکل، بر فرایندپذیری مذاب و همچنین بر نفوذ و تثبیت رنگ‌زا اثرگذار باشد. با این حال، کارایی نانورس به‌شدت به پراکنش یکنواخت آن و سازگاری بین‌سطحی با بستر rPET وابسته است؛ عاملی که در صورت عدم کنترل، می‌تواند منجر به افزایش صلبیت مذاب و افت عملکرد رنگ‌رزی شود. از این‌رو، بررسی نقش نانورس در کنار افزودنی‌های مکمل نظیر افزایشده طول زنجیر و کندکننده شعله، برای دستیابی به سامانه‌های rPET با عملکرد متوازن و پایدار، امری ضروری به نظر می‌رسد.

سویسی و همکارانش (۱۹) چهار نوع رشته پلی‌استری را مورد بررسی قرار دادند که شامل نمونه‌هایی با سطوح مقطع متفاوت و همچنین مخلوط‌های دوقلوی PET/PTT بود. هدف آن‌ها ارزیابی اثر ریخت بر خواص فیزیکی و عملکرد رنگ‌رزی بود. با استفاده از طراحی آزمایش باکس بنکن، رابطه میان شکل رشته، ویژگی‌های ساختاری (مانند جهت‌گیری مولکولی و درجه بلورینگی) و شاخص‌های رنگ‌سنجی شامل مقادیر K/S و مختصات CIELab تحلیل شد. نتایج نشان داد که رشته‌های دوقلوی PET/PTT بیشترین جذب رنگ و کیفیت رنگی برتر را ارائه کردند؛ این امر به مسیرهای بهینه‌شده برای نفوذ مولکول‌های رنگ درون ساختار لیف نسبت داده شد.

چاکرابارتی و همکارانش (۲۰) تأثیر ریخت سطح رشته‌های پلی‌استری بر عملکرد رنگ‌رزی را مورد بررسی قرار دادند. یافته‌های آن‌ها نشان داد که تغییرات در زبری سطح و توزیع اندازه حفره‌ها به‌طور قابل‌توجهی بر سرعت و عمق نفوذ رنگ اثرگذار است. رشته‌هایی با سطح زبرتر و میزان بالاتر میکروحفره‌زایی، جذب رنگ بیشتری نشان دادند و مقادیر K/S بالاتری داشتند که بیانگر شدت و اشباع رنگی بالاتر است.

مطالعات جامع بر روی پلی‌استر بازیافتی نشان داده‌اند که افزایشده‌های طول زنجیر مولکولی بر پایه اپوکسی، مانند Joncryl و انواع اپوکسیدها، به‌طور قابل‌توجهی رئولوژی مذاب، درجه بلورینگی و ساختار زنجیر الیاف پلی‌استر را تغییر می‌دهند. این اصلاحات ساختاری - به‌ویژه در ارتباط با وزن مولکولی، تراکم شاخه‌ها و نسبت فاز بلوری - بی‌شکل - شناخته شده‌اند که بر نفوذ و جذب رنگ در سامانه‌های پلیمری اثرگذار هستند.

نانورس‌های اصلاح‌شده آلی در سال‌های اخیر به‌عنوان افزودنی‌های چندمنظوره در سامانه‌های پلیمری بازیافتی مورد توجه قرار گرفته‌اند، زیرا قادرند به‌طور هم‌زمان ریخت، رفتار رئولوژیکی و عملکرد نهایی مواد را تحت تأثیر قرار دهند. در سامانه‌های مبتنی بر پلی‌استر بازیافتی، حضور نانورس با بهبود پراکنش فازها، ایجاد ناهمگنی‌های ریزساختاری و افزایش سطح تماس میان فاز بی‌شکل و افزودنی‌ها، دسترسی مولکولی را برای فرایندهایی نظیر نفوذ رنگ‌زا و

در جدول ۱ انجام شد، به طوری که فرمول‌بندی‌های حاوی افزودنی‌ها تحت شرایط یکسان فرایندی تهیه و برای انجام آزمون‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفتند. تمامی فرمول‌بندی‌های حاوی ۰/۴ درصد وزنی افزایشده طول زنجیرمولکولی بر پایه اپوکسی چندکاره ADR4468 بودند.

فرایند رنگ‌رزی به منظور ارزیابی قابلیت رنگ‌پذیری الیاف rrPET اصلاح‌شده انجام شد. الیاف با ۲ درصد وزنی رنگزای دیسپرس قرمز ۶۰ در شرایط زیر رنگ‌رزی شدند: نسبت لیف به محلول (L/R) برابر با ۴۰:۱، دمای رنگ‌رزی ۹۵ °C، زمان رنگ‌رزی ۹۰ دقیقه و pH حمام برابر ۵، پس از رنگ‌رزی الیاف با آب گرم شسته شده و در دمای محیط خشک شد. این روش به منظور بررسی عملکرد رنگی و کاربردهای بالقوه نساجی الیاف rrPET اصلاح‌شده اجرا شد. نام‌گذاری و ترکیب مواد اولیه در جدول ۱ نشان داده شده است. تمامی ترکیبات حاوی ۰/۴ درصد وزنی افزایشده طول زنجیر مولکولی می‌باشد.

### ۲-۳- روش‌های مشخصه‌یابی

به منظور بهینه‌سازی هم‌زمان غلظت کندکننده شعله و نانورس بر شاخص حدی اکسیژن<sup>۱</sup>، از روش سطح پاسخ<sup>۲</sup> مبتنی بر طرح مرکب مرکزی<sup>۳</sup> استفاده شد.

طرح CCD شامل نقاط فاکتوریل، نقاط محوری<sup>۴</sup> و نقاط مرکزی بود که امکان برازش مدل چندجمله‌ای درجه دوم و بررسی اثرات خطی، درجه دوم و برهم‌کنش بین متغیرها را فراهم می‌کند. در این مطالعه دو متغیر مستقل در نظر گرفته شد:

• A: درصد وزنی کندکننده شعله (1.5-4.5 wt. %)

• B: درصد وزنی نانورس (0-1 wt. %)

1. Limited Oxygen Index

2. Response Surface Methodology, RSM

3. Central Composite Design, CCD

4. Axial

تخریب قابل توجه ناشی از پردازش‌های پیشین است. برای بهبود عملکرد حرارتی و مکانیکی، Cloisite 30B - یک نانورس مونت‌موریلونیت اصلاح‌شده آلی از شرکت BYK Additives (آلمان) - به ترکیب افزوده شد. به منظور ایجاد مقاومت در برابر شعله، Exolit OP 950 - یک نانوذره فسفات روی بدون هالوژن (ZPi) از شرکت Clariant (آلمان) - مورد استفاده قرار گرفت. همچنین، ADR4468 یک افزایشده طول زنجیر اپوکسی چندکاره با وزن مولکولی 7250 g/mol - توسط شرکت BASF (۲۲) تأمین شد. پیش از انجام فرایند واکنشی، پودر rrPET در خشک‌کن خلأ در دمای ۱۰۰ °C به مدت چهار ساعت خشک شد. همچنین ADR4468 به طور جداگانه در دمای ۵۰ °C به همان مدت خشک گردید. پس از سرد شدن تا دمای محیط، اجزا با سرعت بالا و در غلظت‌های متفاوت افزودنی‌ها مخلوط شدند تا پراکنش یکنواخت حاصل شود.

### ۲-۲- فرایند آماده‌سازی نمونه‌ها

اکستروژن واکنشی با استفاده از اکسترودر دومارپیچ هم‌چرخشی W&P ZSK25-WLE، آلمان انجام شد که قطر مارپیچ آن ۲۵ mm و نسبت طول به قطر (L/D) برابر با ۴۰ بود. مخلوط rrPET و افزودنی‌ها مستقیماً با نرخ تغذیه ۵ kg/h وارد قیف شدند و مارپیچ با سرعت ۲۵۰ rpm دوران داشت. دمای سیلندر به تدریج از ۲۴۵ تا ۲۷۰ °C در شش ناحیه حرارتی از بخش تغذیه تا دای افزایش یافت. خروجی اکسترودر به شکل رشته در آمد، در حمام آب سرد شد، سپس گرانول‌سازی انجام شد و در نهایت در خشک‌کن هم‌رفتی خشک شدند.

فرایند ذوب‌ریسی فرمول‌بندی‌های بهینه‌شده rrPET با استفاده از اکسترودر آزمایشگاهی CF Tec، ایتالیا انجام شد. دماهای اکسترودر از قیف تا نازل به ترتیب روی (۲۴۰، ۲۴۵، ۲۵۰، ۲۵۵، ۲۶۰ و ۲۶۵ °C) تنظیم گردید. برای تولید رشته‌های پلی‌استری پیوسته، سرعت غلتک جمع‌کننده ۲۰۰ rpm و نسبت کشش ۴ اعمال شد. آماده‌سازی نمونه‌ها مطابق با ترکیب‌بندی و درصد‌های وزنی ارائه‌شده

جدول ۱: نام‌گذاری نمونه‌ها و ترکیب درصد مواد افزودنی.

Table 1: Samples coding and composition of additives.

Sample code	Composition	Description
v-PET	virgin PET	No additive
CE040	rrPET+0.4 wt. % CE	Chain extended
FRNC4500	rrPET+4.5 wt. % FR	Flame retarded
FRNC4510	rrPET+4.5wt. % FR+1.0 wt. % NC	Flame retarded + nanoclay

شد. اسکن‌ها در بازه 20 برابر با  $5-60^\circ$  با گام  $0.2^\circ$  و نرخ اسکن  $1^\circ/\text{min}$  انجام گردید. داده‌های پراش اشعه ایکس برای تعیین شاخص بلورینگی و بررسی برهم‌کنش‌های ساختاری میان  $\text{rrPET}$  زنجیرافزا (CE040) و PET نو تحلیل شدند. جابه‌جایی قله‌ها و تغییرات شدت، اطلاعاتی در خصوص جهت‌گیری زنجیرها و درجه بلورینگی فراهم می‌کند. ارزیابی‌های مقایسه‌ای درصد بلورینگی و اندازه بلور برای هر سه بستر انجام شد.

آزمون گرم‌اوزن‌سنجی (TGA) با استفاده از دستگاه TA Instruments SDT Q600 V20.9 Build 20 انجام شد. اندازه‌گیری‌ها در هر دو اتمسفر هوا و نیتروژن با نرخ جریان  $100 \text{ L/min}$  در بازه دمایی  $20-800^\circ\text{C}$  و با نرخ گرمایش  $10^\circ\text{C/min}$  صورت گرفت. پس از رسیدن به  $800^\circ\text{C}$ ، اتمسفر گاز بی‌اثر به مدت 3 min به هوا تغییر یافت تا احتراق کامل باقی‌مانده‌های آلی تضمین شود.

عملکرد کندکنندگی شعله در الیاف پلی‌استر کندکننده شعله با آزمون شاخص حدی اکسیژن ارزیابی شد که حداقل غلظت اکسیژن در مخلوط نیتروژن/اکسیژن لازم برای تداوم سوختن را اندازه‌گیری می‌کند. آزمون‌های تکمیلی احتراق عمودی مطابق با استانداردهای UL-94 با استفاده از ساختار مشعل افقی و عمودی انجام گردید. نمونه‌های آزمون دارای ابعاد  $3 \times 13 \times 130 \text{ mm}$  بودند.

خواص مکانیکی با استفاده از سامانه خودکار آزمون تک‌لیف OZ Roell ZW، آلمان تعیین شد. آزمون‌های کشش در سرعت حرکت فک  $15 \text{ mm/min}$  و تحت بار کششی  $1 \text{ cN/tex}$  انجام گردید. هر نمونه ده بار مورد آزمون قرار گرفت و مقادیر میانگین برای دقت بیشتر گزارش شد. سنجش الیاف رنگ شده با استفاده از دستگاه طیف‌سنج HunterLab LabScan XE HunterLab، ایالات متحده انجام شد. مقادیر شدت رنگ (K/S) از داده‌های بازتاب در طول‌موج بیشینه جذب  $518 \text{ nm}$  محاسبه شد و برای این منظور از رابطه Kubelka-Munk (رابطه ۲) استفاده شد.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2)$$

که در آن R نشان‌دهنده بازتاب نمونه در طول‌موج مشخص است. اندازه‌گیری‌ها تحت شرایط نور استاندارد D65 و با مشاهده‌گر استاندارد  $10^\circ$  انجام شدند و شامل بازتاب آینه‌ای و مؤلفه‌های فرابنفش (UV) بودند. درصد جذب رنگ (E%) نیز مطابق با رابطه ۳ تعیین گردید.

$$\% E = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (3)$$

که در آن  $C_0$  و  $C_t$  به ترتیب نشان‌دهنده جذب رنگ در حمام پیش و پس از فرایند رنگ‌رزی (۲۵) هستند. این تحلیل‌ها دیدگاه‌های کمی در خصوص کارایی رنگ‌پذیری و عمق سایه الیاف  $\text{rrPET}$  اصلاح‌شده فراهم کردند.

طراحی آزمایش، تحلیل داده‌ها، برازش مدل رگرسیونی و تحلیل واریانس با استفاده از نرم‌افزار Stat-Design-Expert® Version 13 (Stat-Ease Inc., Minneapolis, USA) انجام شد. معیار ارزیابی مدل شامل ضریب تعیین ( $R^2$ )، مقدار p-value و آزمون Lack-of-fit بود. مدل نهایی بر اساس رگرسیون چندجمله‌ای درجه دوم استخراج گردید و سطح پاسخ سه‌بعدی و کانتورهای دویبعدی برای تحلیل اثرات متقابل عوامل ترسیم شد.

ریخت مقطع عرضی الیاف پلی‌استری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی Vega II XMU (SEM) Tescan، جمهوری چک مورد بررسی قرار گرفت. پیش از مشاهده، نمونه‌ها با لایه‌ای به ضخامت  $30 \text{ nm}$  از طلا پوشش‌دهی شدند تا رسانایی سطح افزایش یابد. تصویربرداری SEM در ولتاژ شتاب‌دهنده  $20 \text{ kV}$  انجام شد. خواص رئولوژیکی کامپوزیت‌های  $\text{rrPET}$  از طریق آزمون‌های برشی نوسانی با رئومتر MCR 501 Anton Paar، آلمان مجهز به هندسه صفحه موازی  $20 \text{ mm}$  تحلیل گردید. آزمون‌های طیف بسامد دینامیکی در دمای  $265^\circ\text{C}$  و در بازه بسامد زاویه‌ای  $0.3-600 \text{ rad/s}$  اجرا شدند تا رفتار ویسکوالاستیک و پایداری مذاب ارزیابی شود. گران‌روی ذاتی (IV) نمونه‌ها در محلول ارتوکلروفنول در دمای  $25^\circ\text{C}$  با استفاده از گران‌روی‌سنج Ubbelohde تعیین شد. نتایج گران‌روی بر اساس رابطه Mark-Houwink-Sakurada تفسیر گردید تا وزن مولکولی متوسط گران‌روی برآورد شود، همان‌گونه که در رابطه ۱ بیان شده است.

$$IV = k(Mn)^\alpha \quad (1)$$

در رابطه ۱،  $Mn$  وزن مولکولی و  $k=6.56 \times 10^{-4}$ ،  $\alpha=0.73$  می‌باشد (۲۳).

ویژگی‌های بلورینگی الیاف  $\text{rrPET}$  با استفاده از دستگاه گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) Mettler، سوئیس مجهز به سامانه غلتک کشش بررسی شد. برای تحلیل بلورینگی غیرایزوترمال،  $5-7 \text{ mg}$  از هر نمونه از دمای محیط تا  $300^\circ\text{C}$  با نرخ  $10^\circ\text{C/min}$  گرم شد و سپس به مدت 3 min در حالت همدم‌نگهداری گردید تا تاریخچه حرارتی حذف شود. در ادامه، سردسازی با همان نرخ تا  $20^\circ\text{C}$  اعمال شد. دمای بلورینگی ( $T_c$ ) از بیشینه پیک سیگنال گرمازا در حین سردسازی به‌دست آمد. آنتالپی ویژه ذوب ( $\Delta H_m$ ) نشان‌دهنده مقدار نظری برای PET با بلورینگی ۱۰۰ درصد است که برابر با  $140 \text{ J/g}$  ( $\Delta H_m^\circ$ ) در نظر گرفته شد. علاوه بر این،  $W_m$  متناظر با کسر وزنی کندکننده شعله، نانورس و افزایش طول زنجیر مولکولی است (۲۴).

ساختار بلوری و ترکیب فازی کامپوزیت‌های PET با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) D8 Advance Bruker، آلمان و تابش  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) تحت شرایط عملیاتی  $40 \text{ kV}$  و  $40 \text{ mA}$  بررسی

## 1. ANOVA

## ۳- نتایج و بحث

## ۱-۳- تعیین مقدار مناسب افزایش طول زنجیر مولکولی برای

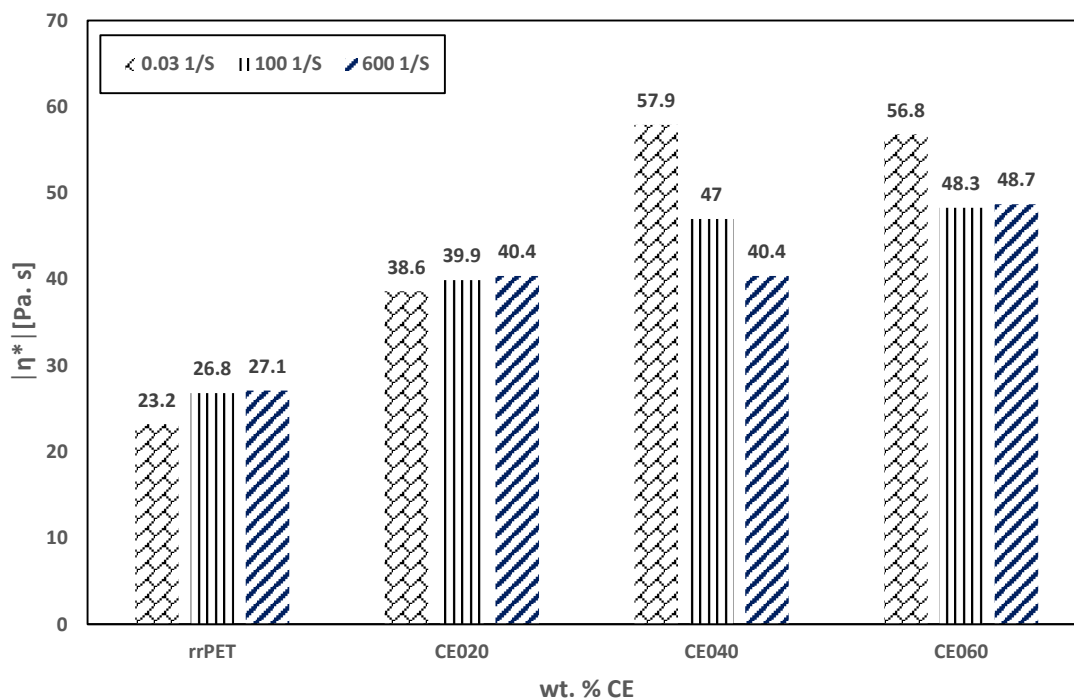
## بهبود فرایندپذیری

تحلیل رئولوژیکی کامپوزیت‌های اصلاح‌شده با Joncryl ADR نشان داد که افزودن ۰/۴ wt. % افزایش طول زنجیر مولکولی موجب افزایش قابل توجه گرانروی مختلط، رفتار نازک برشی و استحکام مذاب در نرخ‌های برشی  $s^{-1}$  (صفر، ۱۰۰ و ۶۰۰) (شکل ۲) گردید. این بهبودها ناشی از افزایش وزن مولکولی، تراکم بالاتر پیوندهای عرضی و گره‌خوردگی شدیدتر زنجیرها در ساختار پلیمری شاخه‌دار بودند (عوامل کلیدی که به جریان پایدار مذاب و قابلیت ریسندهی بهتر الیاف کمک می‌کنند). افزایش مشاهده شده در گرانروی با افزایش محتوای CE نشان‌دهنده ارتقای کشسانی مذاب و یکپارچگی ساختاری است و انتخاب CE040 را به‌عنوان فرمول‌بندی بهینه برای تولید الیاف پلی‌استری تأیید می‌کند. افزون بر این، از آنجا که خواص رئولوژیکی مستقیماً بر شرایط رنگرزی (مانند یکنواختی مذاب، ریخت الیاف و استحکام ساختاری) اثر می‌گذارند، این فرمول‌بندی بهینه پایه‌ای مطلوب برای دستیابی به عملکرد رنگرزی

قابل قبول فراهم می‌آورد، هرچند نتایج تفصیلی رنگرزی به‌طور جداگانه مورد بحث قرار گرفته‌اند.

به‌منظور بررسی هم‌زمان اثر غلظت کندکننده شعله (FR) و نانورس (C30B) بر شاخص حدی اکسیژن (LOI)، طراحی آزمایش به‌صورت روش سطح پاسخ (RSM) مبتنی بر طرح مرکب مرکزی نوع وجه مرکزی (Face-Centered CCD,  $\alpha=1$ ) اجرا شد (جدول ۲).

این طرح شامل دو عامل مستقل در سه سطح کدگذاری شده  $(-1, 0, +1)$  بود که برای FR به ترتیب مقادیر ۱/۵، ۳/۰ و ۴/۵ درصد وزنی و برای C30B مقادیر ۰، ۰،۵ و ۱،۰ درصد وزنی در نظر گرفته شد. ماتریس طراحی شامل ۹ اجرا (چهار نقطه فاکتوریل، چهار نقطه محوری و یک نقطه مرکزی) بود که امکان ارزیابی اثرات خطی، درجه دوم و برهم‌کنش متغیرها را فراهم ساخت. شاخص LOI به‌عنوان پاسخ اصلی انتخاب شد و داده‌ها برای مدل‌سازی رگرسیونی چندجمله‌ای مورد استفاده قرار گرفتند. این طراحی آماری چارچوبی مناسب برای تحلیل هم‌افزایی افزودنی‌ها و تعیین ترکیب بهینه جهت دستیابی به بیشینه مقاومت در برابر شعله فراهم نمود.



شکل ۲: تأثیر میزان افزایش طول زنجیر بر رئولوژی مذاب rrPET.

Figure 2: Effect of chain extender content on melt rheology of rrPET.

جدول ۲: طرح آزمایش CCD و نتایج LOI برای کامپوزیت‌های rrPET حاوی FR و C30B.

Table 2: Central composite design (CCD) matrix and LOI results for rrPET composites containing FR and C30B.

Run	نوع نقطه در CCD	Sample code	FR (wt. %)	C30B (wt. %)	A (coded)	B (coded)	LOI (%)	UL-94
1	فاکتوریل (Corner)	FRNC1500	1.5	0	-1	-1	24.36	V2
2	فاکتوریل (Corner)	FRNC1510	1.5	1.0	-1	+1	26.03	V2
3	فاکتوریل (Corner)	FRNC4500	4.5	0	+1	-1	27.65	V1
4	فاکتوریل (Corner)	FRNC4510	4.5	1.0	+1	+1	28.03	V1
5	محوری (Axial)	FRNC1505	1.5	0.5	-1	0	25.31	V2
6	محوری (Axial)	FRNC3000	3.0	0	0	-1	26.25	V2
7	محوری (Axial)	FRNC3010	3.0	1.0	0	+1	27.30	V2
8	محوری (Axial)	FRNC4505	4.5	0.5	+1	0	27.85	V1
9	مرکزی (Center)	FRNC3005	3.0	0.5	0	0	27.05	V2

به منظور مدل‌سازی رابطه بین عوامل فرایندی و پاسخ شاخص حدی اکسیژن در چارچوب روش سطح پاسخ مبتنی بر طرح مرکب مرکزی، داده‌های تجربی با مدل رگرسیون چندجمله‌ای درجه دوم برازش شدند. شکل کلی این مدل برای دو عامل مستقل شامل غلظت کندکننده شعله (A) و غلظت نانورس (B) به صورت رابطه ۴ بیان می‌شود:

بررسی شد. این مدل امکان پیش‌بینی LOI و تحلیل هم‌افزایی افزودنی‌ها و تعیین ناحیه بهینه ترکیب FR و نانورس را فراهم می‌کند.

نمودار سطح پاسخ (شکل ۳) تأثیر دو افزودنی بر شاخص حدی اکسیژن را نشان می‌دهد. کندکننده شعله اثر غالبی داشت، به طوری که مقادیر LOI در غلظت‌های بالاتر به‌طور چشمگیری افزایش یافتند. نانورس نیز به‌ویژه در ترکیب با کندکننده شعله در سطوح بالاتر، اثر مثبت قابل توجهی نشان داد. بیشترین مقدار (۲۸/۰۳٪) LOI در غلظت ۴/۵ درصد وزنی کندکننده شعله و یک درصد وزنی نانورس به‌دست آمد که بیانگر یک اثر هم‌افزایی قوی است.

$$LOI = \beta_0 + \beta_1 A + \beta_2 B + \beta_{12} AB + \beta_{11} A^2 + \beta_{22} B^2 \quad (4)$$

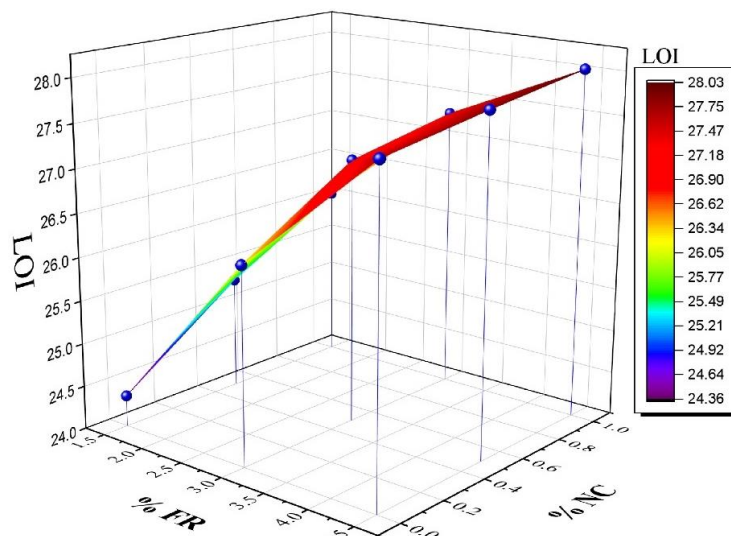
این یافته‌ها اثربخشی روش سطح پاسخ (RSM) را در بهینه‌سازی فرمول‌بندی‌های کندکننده شعله تأیید کرده و چارچوبی قدرتمند برای طراحی کامپوزیت‌های rrPET با عملکرد بالا فراهم می‌آورند.

که در آن  $\beta_0$  عرض از مبدأ،  $\beta_1$  و  $\beta_2$  ضرایب اثرات خطی،  $\beta_{12}$  ضریب اثر متقابل (برهم‌کنش) دو عامل،  $\beta_{11}$  و  $\beta_{22}$  ضرایب اثرات درجه دوم (خمیدگی پاسخ) هستند. ضرایب مدل با روش حداقل مربعات از داده‌های آزمایشگاهی استخراج شدند و اعتبار آماری مدل از طریق تحلیل واریانس ارزیابی گردید. معناداری اثرات اصلی و برهم‌کنش‌ها براساس مقدار P و کیفیت برازش مدل براساس

جدول ۳: تحلیل واریانس (ANOVA) برای مدل پاسخ شاخص حدی اکسیژن.

Table 3: Variance analysis (ANOVA) for LOI response model.

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-value	p-value
Flame Retardant (A)	9.24	1	9.24	341.63	<0.0001
Nanoclay (B)	4.21	1	4.21	155.70	0.0001
AB	0.32	1	0.32	11.9	0.0213
A <sup>2</sup>	0.58	1	0.58	21.35	0.0062
B <sup>2</sup>	0.02	1	0.02	0.85	0.4025
Residual Error	0.16	6	0.027	—	—
Total	15.08	11	—	—	—



شکل ۳: سطح پاسخ شاخص حدی اکسیژن بر حسب غلظت کندکننده شعله و نانورس.

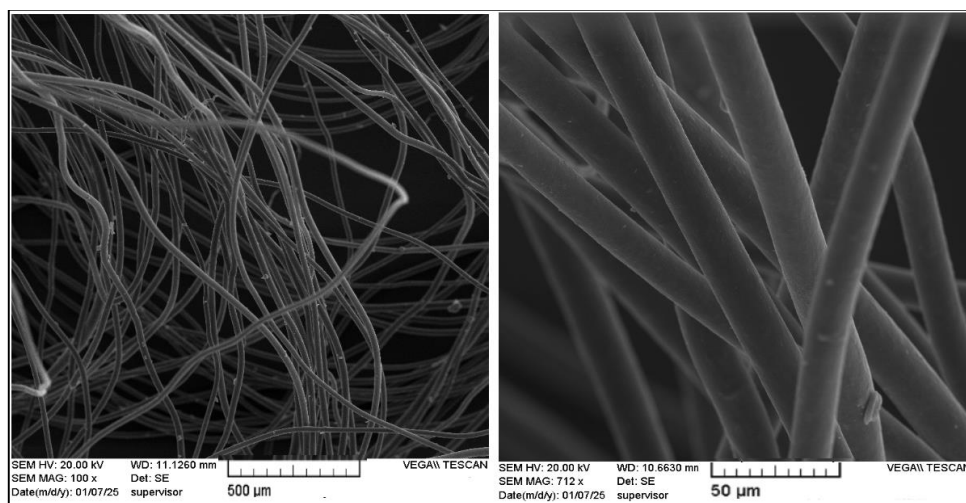
Figure 3: LOI response level in terms of FR and nano clay contents.

درون بستر rrPET را تسهیل کرده است. تصاویر SEM (شکل ۴) حضور ذرات افزودنی کندکننده شعله بر سطح الیاف را تأیید کردند، در حالی که نقشه‌های توزیع عنصری پراکنش آن‌ها را نشان دادند. تحلیل پراکنش دوبعدی آشکار ساخت که توزیع یکنواخت موجب کاهش نواحی تجمع، افزایش ایزوتروپی و بهبود یکنواختی مقطع عرضی می‌شود؛ عواملی که همگی برای نفوذ یکنواخت رنگ مطلوب هستند (۲۱). بنابراین، نقشه‌برداری پراکنش نه تنها به‌عنوان یک ابزار دیداری عمل کرد، بلکه به‌عنوان شاخص پیش‌بینی‌کننده عملکرد رئولوژیکی و رنگ‌رزی نیز مورد استفاده قرار گرفت.

### ۲-۳- تکامل ریخت الیاف rrPET از طریق افزایش طول

#### زنجیر: پیامدها بر جذب و یکنواختی رنگ

ساختار مورفولوژیکی کامپوزیت‌های rrPET نقش تعیین‌کننده‌ای در رفتار رنگ‌رزی دارد، به‌ویژه هنگامی که با کندکننده شعله و نانورس اصلاح شوند. سازگاری ترمودینامیکی میان افزودنی‌ها و بستر پلیمری برای دستیابی به پراکنش یکنواخت ضروری است، که مستقیماً دسترسی مولکول‌های رنگ به نواحی سطحی و داخلی را کنترل می‌کند. پیوندهای عرضی القاشده توسط افزایش طول زنجیر مولکولی موجب افزایش استحکام مذاب و اختلاط توزیعی شده و در نتیجه اندازه دامنه ذرات FR را کاهش داده و ساختاری یکنواخت‌تر ایجاد کرده است. شکل صفحه‌ای و ماهیت غیرقطبی نانورس نیز اختلاط فیزیکی



شکل ۴: تصاویر مقایسه‌ای SEM از حضور ماده کندکننده شعله در ساختارهای الیافی و بزرگنمایی‌های مختلف.

Figure 4: Comparative SEM images illustrating the distribution of flame retardant within fiber structures at various magnifications.

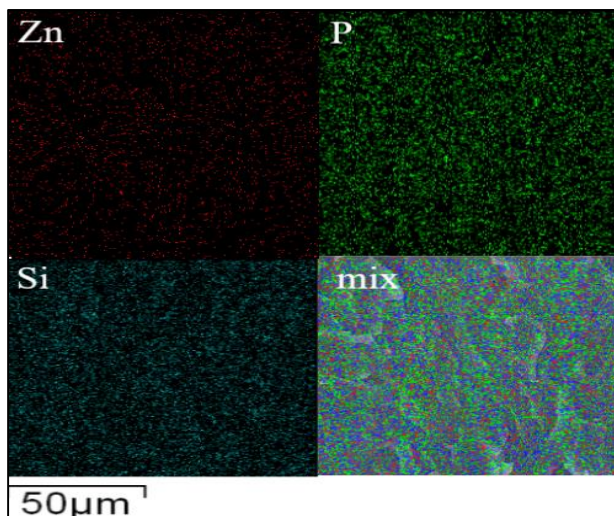
می‌تواند به ناهمگونی انرژی سطحی و جذب غیر یکنواخت رنگ منجر شود، در حالی که پراکنش بهبود یافته (که از طریق FR یا CE حاصل می‌شود) نفوذ یکنواخت تر رنگ، مقادیر بالاتر K/S و یکنواختی رنگ بهتر را ارتقا می‌دهد.

استفاده از عوامل حلالیت هانسن با هدف ارائه یک توصیف مطلق ترمودینامیکی از نانوذرات معدنی انجام نشده است. چارچوب هانسن در اینجا به‌عنوان یک ابزار کیفی - نیمه کمی برای مقایسه نسبی انرژی‌های سطحی و تفسیر گرایش‌های بین‌سطحی در سامانه چندجزئی rrPET به کار رفته است. در مورد Cloisite 30B، رفتار بین‌سطحی عمدتاً توسط بخش آلی اصلاح‌کننده سطحی کنترل می‌شود، در حالی که برای ZPi عوامل هانسن صرفاً جایگاه انرژی سطحی نسبی آن نسبت به بستر پلیمری و نانورس را نشان می‌دهند. از این رو، نتایج این تحلیل باید به‌عنوان یک ابزار تفسیری مکمل در کنار شواهد تجربی مستقیم شامل تصاویر SEM، یکنواختی پراکنش افزودنی‌ها و داده‌های رئولوژی و رنگ‌پذیری در نظر گرفته شوند، نه به‌عنوان معیار پیش‌بینی‌کننده مستقل امتزاج‌پذیری.

برای پیش‌بینی و ارزیابی این سازگاری، عوامل حلالیت چارچوب نظری قابل اعتمادی فراهم می‌کنند که می‌توان آن را با استفاده از رابطه ۸ بیان کرد.

$$R_a = \sqrt{4(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2} \quad (8)$$

این یافته‌ها نشان می‌دهند که سازگاری در سطح مولکولی و پراکنش افزودنی‌ها نه تنها برای یکپارچگی ساختاری حیاتی هستند، بلکه به‌طور مستقیم جذب رنگ و ثبات رنگ در نانوکامپوزیت‌های FR/rrPET را تعیین می‌کنند.



شکل ۵: نقشه‌های توزیع EDX اجزای کندکننده شعله و نانورس در سامانه CE040/C30B/FR/rrPET

Figure 5: EDX elemental distribution maps of FR and CB in CE040/C30B/FR/rrPET compound.

شایان ذکر است که عدم وجود تجمع‌های بزرگ در سامانه CE040/C30B/FR نشان‌دهنده انتقال مؤثر تنش در جریان کشسانی است که برای حفظ قطر ثابت رشته در طول فرایند کشش ضروری می‌باشد. این مشاهدات با چارچوب مکانیکی پیشنهادی فوق سازگار بوده و مطالعات قبلی ریسندگی بر روی سامانه‌های rrPET زنجیره گسترش‌یافته را تأیید می‌کنند. تحلیل الگوی نقطه‌ای نقشه‌های عنصری درک بیشتری فراهم کرد.

توزیع عنصر روی (Zn) استخراج‌شده از آنالیز EDX فاصله‌گذاری تقریباً یکنواختی نشان داد که با فرایند سخت‌هسته‌ای نوع دوم ماترن (Matérn type II) یا فرایند اشتراوس (Strauss) سازگار بود (روابط ۵ و ۶) (۲۶).

$$g(r) > 1 \quad (h \approx 1) \quad g(r) = 0 \quad (h \leq 1) \quad (5)$$

که در آن  $h$  شعاع سخت‌هسته‌ای تخمینی حدود  $2 \mu\text{m}$  را نشان می‌دهد. شبیه به، فرایند اشتراوس

$$1 > \gamma > \beta^{n(X)} \gamma^{s(X)}, \quad f(X) \propto 0 \quad (6)$$

نشان‌دهنده برهم‌کنش‌های دافعه و پراکنش منظم، در مقابل، فسفر توزیع خوشه‌ای نشان داد که به بهترین شکل با فرایند نیمین-اسکات (Neyman-Scott) یا توماس (Thomas) توصیف می‌شود و بیانگر غنی‌سازی موضعی ناشی از اثرات انرژی سطحی است (رابطه ۷) (۲۶).

$$\pi r^2 \approx 1, \quad g(r) = K(r) \quad (7)$$

ذرات سیلیس پایه پراکنش تصادفی اما یکنواختی نشان دادند که بیانگر اختلاط مؤثر و نبود تجمعات بزرگ است. چنین یکنواختی برای پایداری مکانیکی مطلوب بوده و همچنین از بروز عیوب رنگریزی موضعی جلوگیری می‌کند. نحوه پراکندگی ذرات سیلیس را می‌توان در شکل ۵ مشاهده کرد.

سازگاری میان rrPET و نانورس Cloisite 30B با استفاده از مدل سه‌بعدی عوامل حلالیت هانسن (رابطه ۸، جدول ۴) مورد ارزیابی قرار گرفت. شعاع برهم‌کنش محاسبه‌شده ( $R_a \approx 7.42 \text{ MPa}^{0.5}$ ) نشان‌دهنده سازگاری ترمودینامیکی محدود و احتمال بالای جدایش فازی بود (۲۷). این نتیجه با نمودار  $\delta_D - \delta_P - \delta_H$  نشان‌داده‌شده در شکل ۵ سازگار است، جایی که rrPET و C30B در نواحی مجزا قرار دارند، به‌ویژه در محورهای پیوند هیدروژنی و پراکنشی. جالب توجه آن‌که عامل کندکننده شعله در یک ناحیه میانی در این فضای حلالیت قرار گرفته است که نقش بالقوه سازگارکننده‌ای را نشان می‌دهد و پراکنش بهتر نانو رس در ماتریس rrPET را تسهیل می‌کند. از دیدگاه رنگریزی، ناسازگاری ضعیف میان C30B و rrPET

جدول ۴: ارزیابی سازگاری ترمودینامیکی بر اساس عوامل حلالیت هانسن.

Table 4: Thermodynamic compatibility estimation based on Hansen solubility parameters.

$\delta \left( \frac{\text{cal}}{\text{cm}^3} \right)^{1/2}$	$\delta_t$	$\delta_h$	$\delta_p$	$\delta_d$	$R_a$	Reference
PET	20.8	6.6	6.4	18.2	7.8	(27)
C30B	24.4	10.9	3.2	21.6	-	(27)
ZPi	16.3	7.2	6.3	13.2	-	calculated

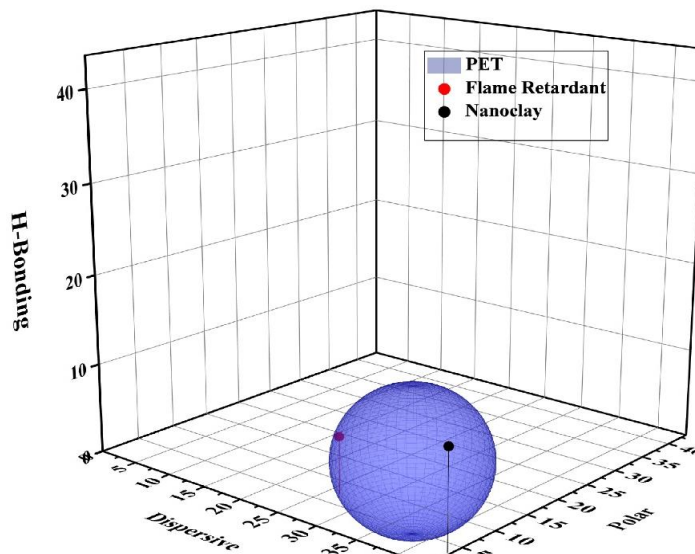
با کاهش ناپیوستگی انرژی سطحی، از تجمع نانورس جلوگیری نماید. این اثر واسطه‌ای الزاماً به معنای سازگاری کامل نیست، بلکه نشان‌دهنده کاهش گرادیان انرژی بین فازها و تسهیل توزیع یکنواخت‌تر نانورس در بستر پلیمری است. شواهد ساختاری ارائه‌شده در بخش قبل (شکل ۴) نیز با این تفسیر هم‌راستا بوده و کاهش نواحی تجمعی در حضور FR را تأیید می‌کند.

از دیدگاه رنگ‌رزی، چنین بهبودی در پراکنش نانورس می‌تواند منجر به یکنواخت‌تر شدن انرژی سطحی و کاهش جدایش میکروفازی شود؛ عواملی که مستقیماً بر مسیرهای نفوذ رنگزا و توزیع آن در فاز بی‌شکل  $\pi$ PET اثرگذارند. بنابراین، افزایش مقادیر K/S و بهبود یکنواختی دیداری رنگ در نمونه‌های حاوی FR را می‌توان نتیجه هم‌افزایی بین سازگاری نسبی افزودنی‌ها و اصلاح ریزساختار دانست. تأکید می‌شود که این تحلیل بر هم‌راستایی داده‌های هانسن، ریخت و نتایج رنگ‌رزی استوار است و چارچوب هانسن در اینجا به‌عنوان یک ابزار تفسیری مکمل به کار رفته است، نه معیار پیش‌بینی‌کننده مستقل.

شکل ۶ نشان می‌دهد که قرارگرفتن عامل کندکننده شعله در داخل شعاع فضای حلالیت، نشان‌دهنده نقش بالقوه آن به عنوان یک افزودنی سازگارکننده است که احتمالاً پراکنش بهتر نانورس C30B در بستر  $\pi$ PET را تسهیل می‌کند.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود "جایگاه نسبی" افزودنی‌ها در فضای مؤلفه‌های حلالیت هانسن، امکان مقایسه کیفی سازگاری بین سطحی آن‌ها با ماتریس  $\pi$ PET را فراهم می‌سازد. قرارگرفتن عامل کندکننده شعله درون یا در نزدیکی شعاع حلالیت  $\pi$ PET نشان می‌دهد که از منظر انرژی‌های برهم‌کنش بین مولکولی، این افزودنی پتانسیل برهم‌کنش سازگارتر با زنجیرهای پلی‌استر را نسبت به نانورس C30B دارد. اگرچه این تحلیل ماهیت کیفی-نیمه کمی دارد، اما می‌تواند به‌عنوان شاخصی برای تفسیر رفتار پراکنش فازی مورد استفاده قرار گیرد.

در چنین سامانه‌ای، FR می‌تواند به‌صورت غیرمستقیم نقش یک عامل واسطه بین فاز آلی  $\pi$ PET و سطح اصلاح‌شده نانورس ایفا کند و



شکل ۶: نمایش دیداری سازگاری حلالیتی میان بستر پلیمری و افزودنی‌ها در فضای هانسن.

Figure 6: Visual representation of the Hansen solubility parameter space illustrating the compatibility between the polymer matrix and additives.

## ۳-۳- رفتار رئولوژیکی و اثر آن بر روی رنگ‌پذیری

ویژگی‌های رئولوژیکی کامپوزیت‌های rrPET تأثیر قابل توجهی بر قابلیت ریسندگی الیاف، ریخت و در نهایت جذب رنگ دارند. عوامل کلیدی مانند تنش تسلیم، شاخص جریان و تعادل ویسکوالاستیک، حرکت زنجیره‌ها و دسترسی به نواحی بی‌شکل را تعیین می‌کنند که برای نفوذ و تثبیت رنگ حیاتی هستند. مدل هرشل - بالکلی برای توصیف رفتار جریان غیرنیوتنی مذاب‌های rrPET اصلاح‌شده به کار گرفته شد (جدول ۵).

نمونه CE040 رفتار نازک برشی ( $n < 1$ ) همراه با تنش تسلیم متوسط نشان داد که بیانگر گره خوردگی مولکولی بیشتر اما تحرک محدود زنجیره‌ها بود. این ساختار نیمه‌صلب مذاب، نفوذ رنگ را محدود کرده و در نتیجه کارایی رنگرزی پایین‌تری ایجاد نمود. در مقابل، نمونه FRNC4500 تنش تسلیم بسیار بالاتر و رفتاری نزدیک به برش‌غلیظ ( $n \approx 1.02$ ) را نشان داد که بازتاب‌دهنده برهم‌کنش‌های قوی میان پرکننده و پلیمر است. این رفتار ناشی از حضور ذرات جامدکننده شعله است که به‌عنوان موانع فیزیکی عمل کرده و تحرک زنجیره‌های پلیمری را محدود می‌سازند، در نتیجه

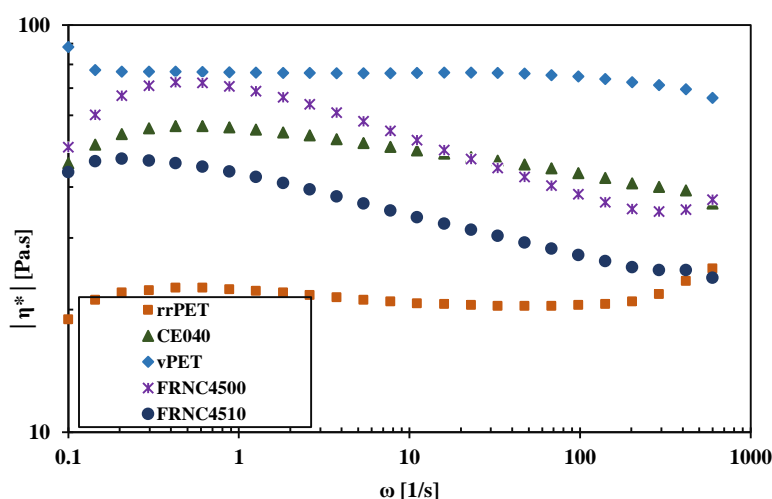
جریان‌پذیری بستر کاهش می‌یابد. ماهیت شبه‌سوسپانسیونی این ذرات در مذاب PET موجب افزایش مؤلفه‌های الاستیک و تقویت یکپارچگی ساختاری می‌شود. بنابراین، نتایج نشان می‌دهد که در شرایط تغییر شکل کم، پراکندگی مناسب ذرات بازدارنده شعله می‌تواند به بهبود پایداری ابعادی و افزایش ظرفیت تحمل بار در سامانه الیاف کمک کند.

شکل ۷ نشان می‌دهد که PET نو به دلیل ساختار خطی خود، در بسامدهای پایین رفتاری نیوتنی از خود نشان می‌دهد. با این حال، فرایندهای اکستروژن مکرر در PET بازیافتی (rrPET) رفتار آن را در نرخ‌های برش بالا تغییر می‌دهد که منجر به کاهش گرانروی مختلط می‌شود، در حالی که در بسامدهای پایین مقادیر گرانروی بالاتری مشاهده می‌گردد. در نرخ برش تقریبی ۰/۶ بر ثانیه PET بازیافتی رفتار نازک برشی نشان می‌دهد. افزودن ۰/۴ درصد وزنی از عامل افزاینده طول زنجیره مولکولی (CE)، ساختار شاخه‌ای در زنجیره‌های PET القا می‌کند که پایداری حرارتی را در دماهای بالا افزایش داده و گرانروی در نرخ برش صفر را بیشتر می‌کند. این تغییر، منجر به ایجاد رفتار نازک برشی اصلاح‌شده و جریان شبه پلاستیک می‌گردد.

جدول ۵: مولفه‌های مدل هرشل - بالکلی برای کامپوزیت‌های rrPET.

Table 5: Herschel-Bulkley model parameters for rrPET composites.

Sample	$\tau_0$ (Pa)	$K$ (Pa·s <sup>n</sup> )	n	R <sup>2</sup>
CE040	35.26	71.16	0.897	0.99955
FRNC4500	129.85	30.70	1.020	0.99865
FRNC4510	12.65	36.76	0.933	0.99985



شکل ۷: تغییرات گرانروی مختلط برحسب بسامد زاویه‌ای در دمای ۲۶۵ درجه سانتی‌گراد.

Figure 7: Complex viscosity as function of angular frequency at 265 °C.

$$\frac{\mu_{\text{eff}}}{\mu_0} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{\text{Max}}}\right)^{-A\phi_{\text{Max}}} \quad (10)$$

با فرض کروی بودن ذرات، مقادیر به صورت  $A=2.7$  و  $\phi_{\text{Max}}=0.73$  در نظر گرفته می‌شوند (۲۸).

اگر اندازه و شکل ذرات کندکننده شعله به درستی محاسبه شود، داده‌های تجربی به طور کامل با داده‌های مدل منطبق خواهند شد. در نمونه FRNC4510، با افزودن یک درصد نانورس، درجه بیشتری از نازک برشی شدن، کاهش گرانروی مختلط در نرخ‌های برش پایین و کاهش آشکارتر آن با افزایش نرخ برش مشاهده می‌شود. این رفتار را می‌توان به ساختار صفحه‌های نانورس نسبت داد که اختلاط بین مولکولی را تسهیل کرده و جدایش ساختارهای شاخه‌دار تحت نیروهای برشی را افزایش می‌دهد.

اگرچه چنین صلبیتی معمولاً مانع نفوذ رنگ می‌شود، این نمونه به‌طور غیرمنتظره‌ای جذب رنگ برتری نشان داد. عملکرد بهبود یافته را می‌توان به تغییرات ساختاری ناشی از افزودنی‌ها نسبت داد، از جمله تخریب نواحی بلوری، افزایش محتوای بی‌شکل و تغییر قطبیت سطح، که تعاملات رنگ-پلیمر را تسهیل کردند. همچنین می‌توان بیان کرد که کاهش وزن مولکولی در پلی(اتیلن ترفتالات) بازیافتی موجب افزایش تحرک زنجیره‌ها و تسهیل جابه‌جایی بخش‌های زنجیری در نواحی بی‌شکل می‌شود. این افزایش تحرک مولکولی، حجم آزاد بیشتری در ساختار لیف ایجاد کرده و مسیرهای نفوذ رنگ را در فرایند رنگ‌رزی حالت جامد (در دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد) تسهیل می‌کند. بنابراین، ارتباط میان تخریب مولکولی و کاهش وزن مولکولی با بهبود رنگ‌پذیری الیاف بازیافتی قابل توضیح است (۲۹).

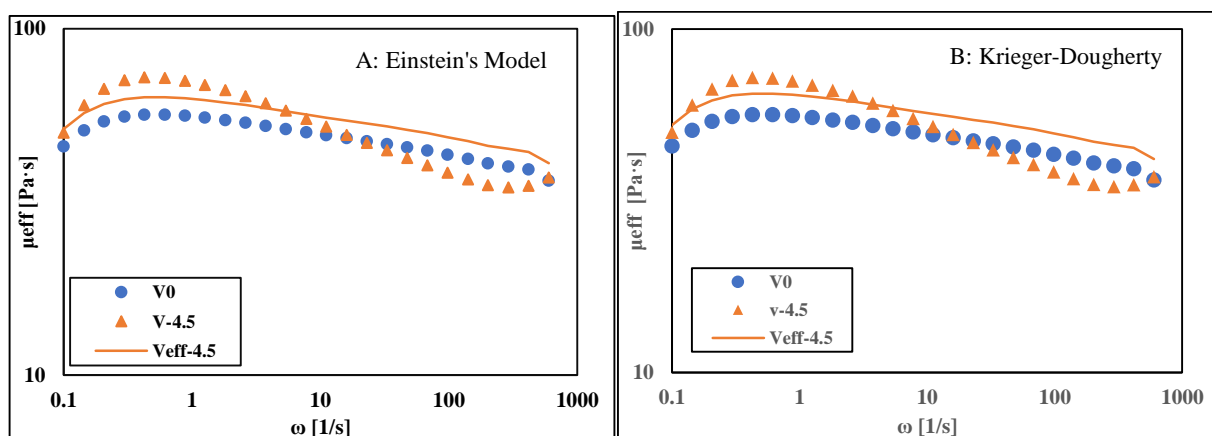
1. Einstein
2. Krieger-Dougherty

منشأ رفتار غیرنیوتنی را می‌توان به گره خوردگی‌های زنجیری نسبت داد که با افزایش وزن مولکولی، گسترش پراکندگی مولکولی و تشکیل شاخه‌های زنجیره‌بلند افزایش می‌یابند و باید مورد توجه قرار گیرند. در نمونه CE040، افزایش گره خوردگی مولکول‌های شاخه‌دار باعث بروز این رفتار می‌شود. با افزایش نرخ برش، ساختار شاخه‌دار در نهایت جدا شده و منجر به رفتار نازک برشی می‌گردد. افزودن ماده کندکننده شعله به نمونه CE040 تأثیر قابل توجهی بر گرانروی برش صفر ندارد. با این حال، با افزایش نرخ برش، به دلیل کاهش وزن مولکولی ناشی از کاهش تعداد گره خوردگی‌های اتفاق افتاده در طی فرایند ترکیب با مواد حاوی کندکننده شعله، کاهش گرانروی مختلط را در پی دارد.

در نرخ‌های برش پایین، ترکیب FRNC4500 (حاوی ۴/۵ درصد وزنی کندکننده شعله و فاقد نانورس) گرانروی مختلط بالاتری را نشان می‌دهد که ناشی از افزایش سد فیزیکی بین پرکننده و پلیمر و کاهش قابلیت جریان‌پذیری است. این رفتار حاکی از بهبود خواص کشسانی در سوسپانسیون ذرات کندکننده شعله درون PET می‌باشد. افزایش محتوای این ماده، رفتار کشسانی پلیمر را تشدید می‌کند. درک رفتار ذرات جامد در بستر پلیمری توسط رابطه انشتین (رابطه ۹) و رابطه کریگر-دافتی (رابطه ۱۰) ارائه می‌شود (شکل ۸).

$$\frac{\mu_{\text{eff}}}{\mu_0} = 1 + \frac{\phi}{2} \quad (9)$$

در رابطه ۹،  $\mu_0$  نمایانگر گرانروی محیط سوسپانسیون و  $\phi$  نشان‌دهنده کسر حجمی کره‌ها است. برای سوسپانسیون‌های رقیق حاوی ذرات با اشکال مختلف، ثابت ۲/۵ باید بسته به شکل خاص ذرات، با ضریب دیگری جایگزین شود. سوسپانسیون‌های حاوی ذرات کشیده یا انعطاف‌پذیر، گرانروی غیرنیوتنی از خود نشان می‌دهند.

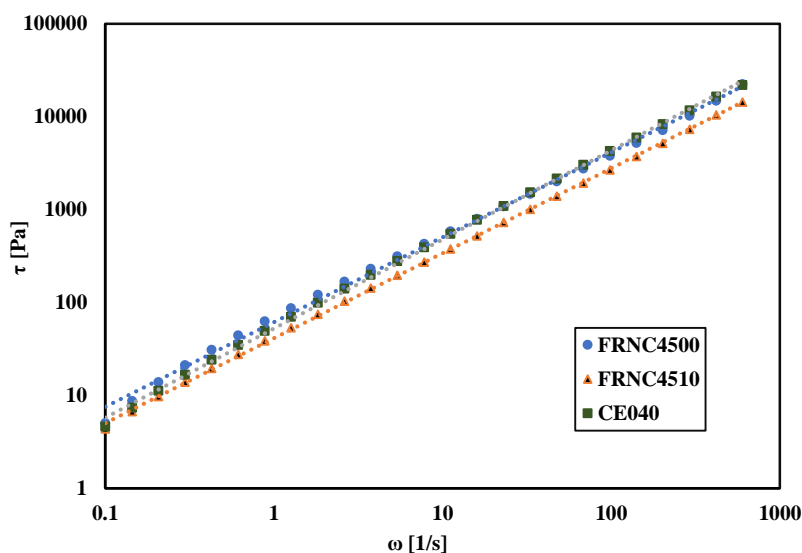


شکل ۸: برازش مدل برای سوسپانسیون‌های کندکننده‌های شعله، مدل انشتین (A) مدل کریگر-دافتی (B).

Figure 8: Model fitting of FR suspensions: A) Einstein's model, and B) Krieger-Dougherty model.

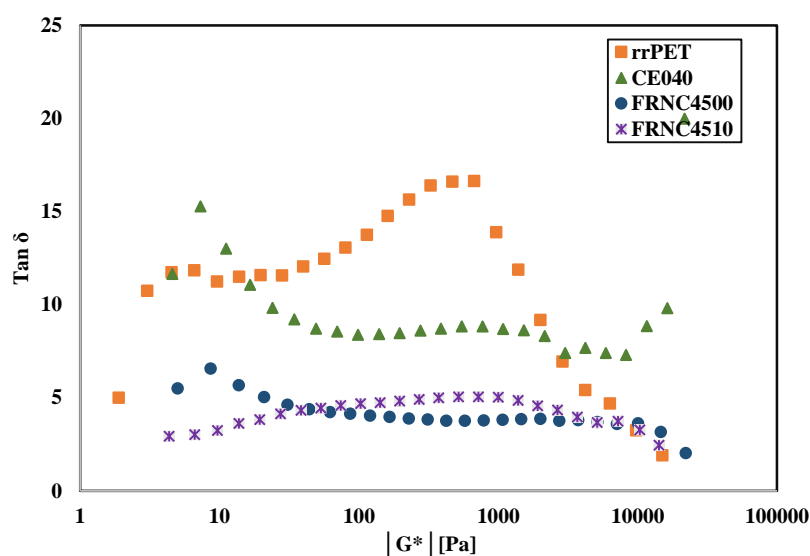
توازن میان صلیبیت و تحرک بخش‌های زنجیری را بیشتر برجسته ساخت. نمونه‌هایی با  $\tan \delta$  بالاتر و مقادیر  $|G^*|$  پایین‌تر نفوذ عمیق‌تر رنگ و یکنواختی بیشتر رنگ‌رزی را تسهیل کردند، در حالی‌که شبکه‌های بیش از حد صلب، انتشار رنگ را محدود نمودند. به‌طور قابل توجه، نمونه FRNC4510 به یک توازن بهینه دست یافت که تقویت ساختاری را با بازبودن فضای کافی برای جذب رنگ ترکیب کرده و در نتیجه به استحکام رنگ و ثبات عالی منجر شد.

فرمول‌بندی FRNC4510 که شامل هر دو افزودنی FR و نانورس بود، کمترین تنش تسلیم و رفتار نازک برشی مطلوبی را نشان داد. اثر روان‌ساز نانورس باعث کاهش گره خوردگی زنجیره‌ها و افزایش انعطاف‌پذیری مذاب شد و در نتیجه مسیرهای نفوذ رنگ را بهبود بخشید. منحنی‌های جریان (شکل ۹) به‌وضوح اثرات رئولوژیکی سه فرمول‌بندی و ارتباط آن‌ها با عملکرد رنگ‌رزی را متمایز می‌سازند. تحلیل رفتار ویسکوالاستیک  $\tan \delta$  در برابر  $|G^*|$  (شکل ۱۰)



شکل ۹: منحنی‌های جریان کامپوزیت‌های rrPET برازش شده با مدل هرشل-بالکلی.

Figure 9: Flow curves rrPET composites fitted by Herschel-Bulkley model.



شکل ۱۰: رفتار ویسکوالاستیک مذاب‌های پلی‌استر: تاثیرات بر رنگ‌پذیری و ریزساختار شبکه.

Figure 10: Viscoelastic behavior of polyester melts: Effects on dyeability and network microstructure

این، وارد کردن شبکه‌های سیلیکا به ترکیب موجب افزایش میزان زغال باقی‌مانده می‌شود.

شکل ۱۱ قسمت B، تغییرات نرخ تخریب را به‌منظور مقایسه دقیق‌تر نشان می‌دهد. افزودن عامل افزایش‌دهنده وزن مولکولی در ترکیب CE040 منجر به تشکیل زنجیرهای منظم‌تر شده و نرخ تخریب را تا حدود  $1/7$  (wt. %/°C) افزایش می‌دهد. نمودار مربوط به ترکیب rrPET که قله‌های متعددی را نشان می‌دهد، بیانگر وجود زنجیرهای مولکولی متنوع با ساختاری منظم و شاخه‌دار است. در نمودار ترکیب FRNC4500، حضور ماده کندکننده شعله در حین تجزیه PET باعث افزایش نرخ تخریب تا حدود  $2$  (wt. %/°C) می‌شود. با افزودن نانورس به ترکیب، به دلیل ایجاد چسبندگی بین فازها و نقش روان‌کنندگی نانورس، نرخ تخریب متعاقباً کاهش می‌یابد.

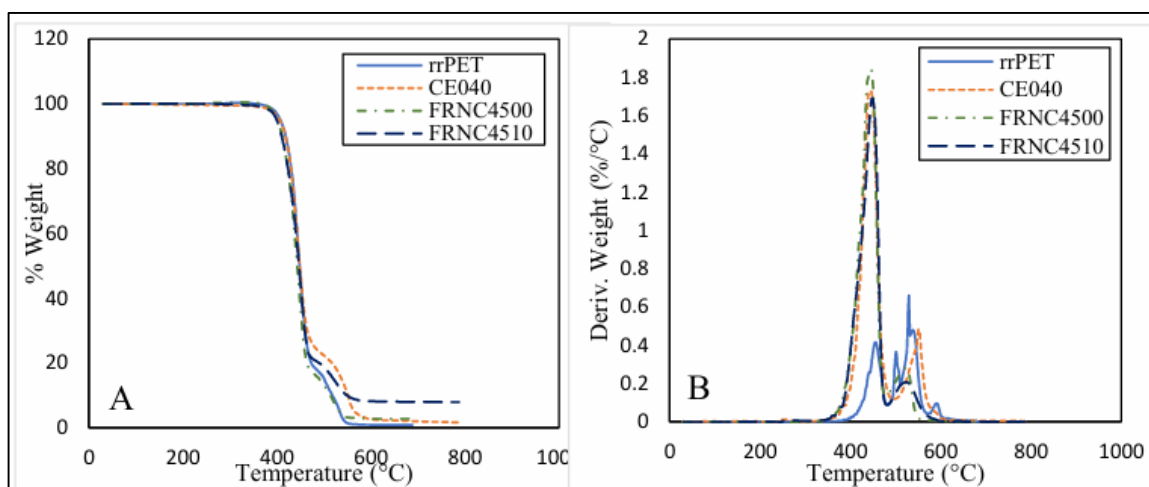
### ۳-۵- رفتار حرارتی - بلورین و تأثیر آن بر رنگ‌پذیری الیاف rrPET اصلاح‌شده

آزمون گرماسنج روبشی تفاضلی (DSC) و پراش پرتو ایکس (XRD) برای ارزیابی ویژگی‌های حرارتی و بلورین الیاف rrPET اصلاح‌شده با افزایش طول زنجیر و افزودنی‌های کندکننده شعله به کار گرفته شد. داده‌های DSC، نشان داد که نمونه CE040 کاهش دمای تبلور ( $T_c$ ) نسبت به PET خالص را تجربه کرده است که بیانگر کاهش کارایی رشد ناشی از شاخه‌دار شدن مولکولی توسط CE می‌باشد. تغییراتی در دمای ذوب ( $T_m$ ) و دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) نیز مشاهده شد که عمدتاً به حضور شاخه‌های جانبی حجیم در طول زنجیر پلیمری نسبت داده می‌شود؛ این شاخه‌ها تحرک زنجیرها و تراکم ساختار را محدود می‌کنند.

### ۳-۴- پایداری حرارتی و ارتباط آن با رفتار رنگریزی

عملکرد افزودنی‌های کندکننده شعله پایه فسفری از طریق تحلیل حرارتی-گرماسنجی زغال باقی‌مانده در اتمسفر نیتروژن ارزیابی شد. آزمون عنصری نشان داد که در ترکیبات rrPET و CE040 هیچ‌گونه فسفری شناسایی نشد، در حالی که حضور فسفر در نمونه‌های FRNC4500 و FRNC4510 مشاهده گردید که بیانگر فعالیت این افزودنی‌ها در فاز چگال است. ترکیبات حاوی PET و مواد کندکننده شعله افزایش میزان زغال باقی‌مانده را نشان دادند و نمونه FRNC4510 به دلیل اثر هم‌افزای نانورس، بیشترین مقدار زغال باقی‌مانده را ارائه کرد. با این حال، تشکیل محدود زغال در ترکیبات پلی‌استری نشان می‌دهد که افزودنی فسفینات روی عمدتاً از طریق سازوکار فاز گازی عمل می‌کند.

همان‌طور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود مرحله اولیه تجزیه برای دو ترکیب rrPET و CE040 در دمایی حدود  $350^\circ\text{C}$  آغاز می‌شود. تمامی ترکیبات پایه پلی‌استری رفتار تجزیه‌ای دومرحله‌ای از خود نشان می‌دهند. فرایند تجزیه از حدود  $350^\circ\text{C}$  شروع شده و در مرحله نخست به صورت تدریجی پیش می‌رود. با این حال، با عبور دما از  $400^\circ\text{C}$ ، تجزیه به سرعت وارد مرحله دوم شده و تا رسیدن به بیشینه تجزیه و تخریب در محدوده  $480^\circ\text{C}$  تا  $500^\circ\text{C}$  ادامه می‌یابد. از این دما به بعد و تا حدود  $700^\circ\text{C}$ ، میزان زغال باقی‌مانده و عملکرد افزودنی‌های کندکننده شعله در فاز چگال قابل‌مشاهده و ارزیابی است. تخریب PET به‌عنوان یک کاتالیزور برای فسفینات روی عمل کرده و موجب تسریع فرایند تجزیه می‌شود. این امر منجر به تبدیل سریع‌تر و کامل‌تر آن به اسید فسفونیک و فسفونات‌ها و در ادامه به ارتوفسفات‌ها، پیروفسفات‌ها و پلی‌فسفات‌ها می‌گردد. حضور PET تبدیل فسفات‌ها به پلی‌فسفات‌ها را تا حدی مهار می‌کند. علاوه بر



شکل ۱۱: منحنی‌های TGA (A) و DTG (B) نمونه‌های rrPET و کامپوزیت‌های حاوی افزودنی‌های بازدارنده شعله در اتمسفر نیتروژن.

Figure 11: A) TGA, and B) DTG curves of rrPET, and its FR composites under N<sub>2</sub>.

بازآرایی زنجیره‌ها را تقویت می‌کنند. با این حال، این بلورها ناقص بوده و با قطعات زنجیری کوتاه‌تر همراه هستند که به صلبیت و شکنندگی منجر می‌شود. در نتیجه، rrPET علی‌رغم بلورینگی بالاتر، قابلیت ریسندگی مذاب ضعیفی دارد. در مقابل، نمونه CE040 ساختار بلورمتعادلی با بلورهای کوچک‌تر و یکنواخت‌تر به دست آورده که ریسندگی بهتر را پشتیبانی کرده، هرچند پیوندهای عرضی تحرک فاز بی‌شکل را محدود کرده و جذب رنگ را کاهش داده‌اند. تحلیل قله‌های XRD نشان داد که نمونه حاوی ماده افزاینده طول زنجیر مولکولی، با وجود داشتن پهنای قله بیشتر (۱/۱۲ درجه)، و در نتیجه بلورهای کوچک‌تر (۷/۲۷ نانومتر)، در مقابل نمونه خام (rrPET) با پهنای قله کمتر (۰/۹۶۳۵ درجه) و بلورهای بزرگ‌تر (۸/۵ نانومتر) به دلیل تبلور بیش از حد و شکنندگی ناشی از بازیافت، فاقد قابلیت ذوب‌ریسی است. همچنین نمونه پلی‌اتیلن ترفتالات غیربازیافتی، دارای اندازه بلور بزرگ (۱۸/۸۷ نانومتر) می‌باشد. این نتایج نشان می‌دهد بلورهای کوچک‌تر و یکنواخت با تبلور متوسط، برای تولید الیاف پایدار و مقاوم، مطلوب‌تر است (جدول ۶).

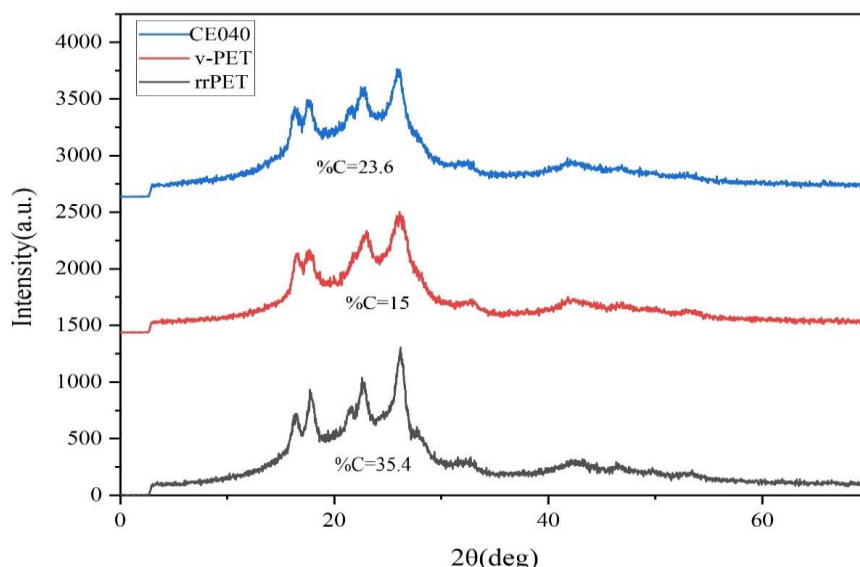
الگوهای XRD (شکل ۱۲) تفاوت‌های مشخصی در ساختار بلورین نمونه‌ها تأیید کردند. rrPET قله‌های تیز و شدیدی را نشان داد که متناظر با بلورینگی بالاتر (۳۵/۴٪) بود، در حالی که PET خالص قله‌های پهن‌تر با بلورینگی به‌طور قابل‌توجهی پایین‌تر (۱۵/۲٪) داشت. نمونه CE040 با محتوای ۰/۴ درصد وزنی افزاینده طول زنجیر مولکولی، بلورینگی متوسط (۲۳/۶٪) را همراه با بلورین‌های کوچک‌تر و یکنواخت‌تر نشان داد. اگرچه چنین ساختاری برای رفتار مذاب و قابلیت ریسندگی الیاف مطلوب است، پیوندهای عرضی جزئی ناشی از CE تحرک زنجیرها در نواحی بی‌شکل را کاهش داده و در نتیجه نفوذ رنگ را محدود می‌کند. بنابراین، الیاف CE040 جذب رنگ کمتری نسبت به rrPET و v-PET نشان دادند. این نتایج یک موازنه حیاتی را برجسته می‌سازند: بلورینگی متوسط و یکنواختی ساختاری از یکپارچگی مکانیکی و قابلیت ریسندگی حمایت می‌کنند، اما پیوندهای عرضی ناشی از CE تحرک فاز بی‌شکل را محدود کرده و رنگ‌پذیری در الیاف PET بازیافتی را کاهش می‌دهند.

نمونه rrPET بالاترین میزان بلورینگی (۳۵/۴٪) را نشان داد که عمدتاً ناشی از چرخه‌های متعدد بازیافت است که تبلور ثانویه و

جدول ۶: مقایسه عوامل بلورینگی (DSC/XRD) و تاثیرات آن بر رنگ‌پذیری و قابلیت ریسندگی الیاف.

Table 6: Comparison of crystallization parameters (DSC/XRD) and its effects on dyeability and spin-ability.

Sample	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	%C (DSC)	%C (XRD)	D (nm)	Remark
v-PET	81.3	251	208	16.3	15.2	18.87	Low crystallinity, poor dye uptake
rrPET	76.4	250.5	207.6	33.4	35.4	8.5	High crystallinity, restricted dye diffusion
CE040	76.8	249.2	203.6	24.03	23.6	7.34	Moderate crystallinity, cross-linked, low dye uptake



شکل ۱۲: مقایسه الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) در نمونه‌های rrPET، CE040 و PET غیربازیافتی.

Figure 12: XRD patterns for rrPET, CE040 and virgin PET samples.

رابطه رگرسیون آن به صورت  $Y=3.2913x$  با ضریب تعیین  $R^2=0.9973$  به دست آمد. این نتایج بیانگر همبستگی بسیار بالا و اعتبار مدل خطی بوده و صحت محاسبات مربوط به درصد برداشت رنگ و شاخص K/S را تضمین می‌کند. علاوه بر این، نمونه شاهد برای صفر کردن دستگاه و کنترل خط پایه استفاده شد تا دقت اندازه‌گیری‌ها افزایش یابد.

نمونه v-PET بیشترین جذب رنگزا و استحکام رنگ (K/S) را نشان داد که به ساختار مولکولی خطی، بلورینگی کنترل شده و تحرک مطلوب زنجیره‌ها نسبت داده می‌شود؛ عواملی که نفوذ مؤثر رنگ را تسهیل می‌کنند. در مقابل، نمونه CE040 که با افزایش طول زنجیر اصلاح شده بود، علی‌رغم افزایش وزن مولکولی، رنگ‌پذیری کاهش یافته‌ای نشان داد. این افت احتمالاً ناشی از ساختار شاخه‌دار ایجاد شده توسط افزایش طول زنجیر است که حجم آزاد را محدود کرده و نفوذ رنگ به بستر الیاف را کاهش می‌دهد.

1Uptake  
2Blank

### ۳-۶- تحلیل طیفی و کمی رنگریزی در سامانه‌های الیاف پلی‌استر اصلاح شده

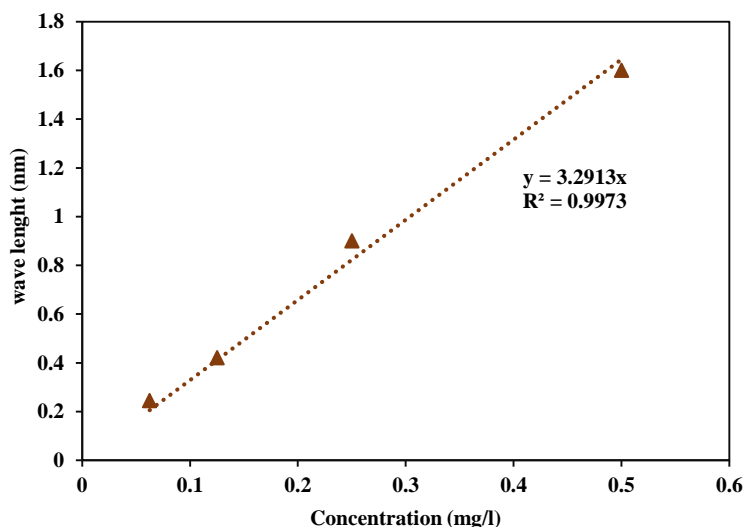
رنگریزی الیاف PET با چالش‌های قابل توجهی از جمله کاهش جذب رنگزا، کاهش شدت رنگ و افت یکنواختی همراه است. این مشکلات عمدتاً ناشی از تغییرات ساختاری در زنجیره‌های پلیمری و از دست رفتن گروه‌های عاملی قطبی در طول فرایند بازیافت هستند. در این مطالعه، اصلاحات ساختاری با استفاده از زنجیره‌افزای اپوکسی، نانورس اصلاح شده و افزودنی‌های کندکننده شعله به کار گرفته شد تا عملکرد رنگریزی PET بازیافتی بهبود یابد. ارزیابی دقیق جذب رنگ، استحکام رنگ (K/S) و رفتار طیفی نشان می‌دهد که تنظیمات مولکولی هدفمند می‌توانند کیفیت رنگریزی الیاف بازیافتی را به‌طور چشم‌گیری ارتقا دهند.

عملکرد رنگریزی نمونه‌های PET اصلاح شده همبستگی قوی میان ساختار پلیمری و جذب رنگ را آشکار می‌سازد (جدول ۷). ابتدا محلول‌هایی با غلظت‌های استاندارد از رنگرای دیسپرس قرمز ۶۰ تهیه گردید و جذب نوری آن‌ها در طول موج بیشینه (۵۱۸ نانومتر) اندازه‌گیری شد. رابطه خطی بین غلظت و جذب نوری در شکل ۱۳ نشان داده شده است که

جدول ۷: شاخص‌های عملکرد رنگریزی نمونه‌های PET اصلاح شده.

Table 7: Operative dyeability indices for modified PET samples.

Sample	$C_i$ (mg/L)	%Uptake	K/S	$L^*$	$a^*$	$b^*$
v-PET	3.357	68.12%	8.33	48.46	58.42	28.91
CE040	4.607	56.25%	7.47	45.81	52.29	13.60
FRNC4500	4.048	61.56%	6.98	49.65	58.37	17.84
FRNC4510	3.472	67.03%	8.13	47.79	58.60	18.25



شکل ۱۳: رابطه خطی بین جذب نوری و غلظت رنگ در محلول‌های استاندارد.

Figure 13: Linear relation between light absorption and dye concentration in standard solutions.

نمونه FRNC4500 و FRNC4510 را در محدوده طول موج مرئی (۷۴۰-۳۹۰ نانومتر) نشان می‌دهد. رفتار بازتابی پروفایل‌های نوری متمایزی را آشکار می‌سازد که به‌طور نزدیک با عملکرد رنگرزی هر نمونه هم‌راستا هستند. نمونه v-PET کمترین بازتاب را در ناحیه ۵۴۰-۵۰۰ نانومتر نشان می‌دهد که بیانگر جذب قوی رنگ و پراکندگی نوری حداقلی است؛ این امر با مقدار بالای K/S و رنگرزی برتر آن سازگار است. نمونه CE040 که با افزایش طول زنجیر شاخه‌دار اصلاح شده است، در همان ناحیه بازتاب بالاتری نشان می‌دهد که حاکی از کاهش نفوذ رنگ به دلیل محدودیت حجم آزاد در بستر پلیمری است. نمونه FRNC4500 بازتاب متوسطی دارد که ناشی از اثرات پراکندگی نور ذرات کندکننده شعله می‌باشد و استحکام رنگ را علی‌رغم جذب قابل‌قبول کاهش می‌دهد.

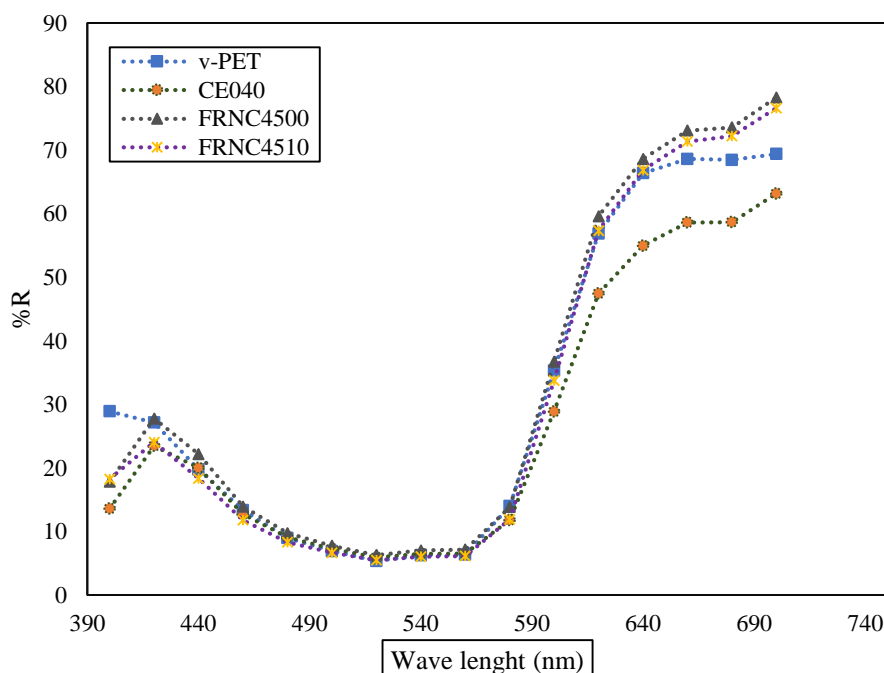
به‌طور قابل توجه، نمونه FRNC4510 منحنی بازتابی تقریباً مشابه v-PET نشان می‌دهد که بیانگر نفوذ بهتر رنگ و کاهش تداخل نوری است. این بهبود به حضور نانورس اصلاح‌شده نسبت داده می‌شود که پراکندگی بهتر ذرات کندکننده شعله را تسهیل کرده و میکروکانال‌هایی ایجاد می‌کند که رنگرزی یکنواخت را ارتقا می‌دهند. داده‌های طیفی بدین ترتیب نتیجه‌گیری را تقویت می‌کنند که افزودن نانورس نقش محوری در بازیابی ویژگی‌های نوری و رنگرزی در الیاف PET بازتابی اصلاح‌شده ایفا می‌کند.

نمونه FRNC4500 که حاوی افزودنی‌های کندکننده شعله بود، جذب رنگ متوسطی داشت اما مقدار K/S به‌طور محسوسی پایین‌تر بود. این کاهش استحکام رنگ را می‌توان به اثرات پراکندگی نور ناشی از ذرات کندکننده شعله پراکنده نسبت داد که جذب یکنواخت رنگ و بازتاب سطحی را مختل می‌کنند.

به‌طور چشمگیر، نمونه FRNC4510 که شامل هر دو افزودنی کندکننده شعله و نانورس اصلاح‌شده است، عملکرد رنگرزی قابل مقایسه با v-PET به دست آورد. به نظر می‌رسد نانورس نقش جبرانی ایفا کرده و با بهبود پراکندگی ذرات کندکننده شعله و ایجاد میکروکانال‌ها، مسیرهای نفوذ رنگ را ارتقا داده است. تحلیل طیفی این یافته‌ها را تأیید می‌کند؛ به‌طوری‌که قله‌های جذب در محدوده ۵۳۰-۵۰۰ نانومتر به‌طور نزدیک با v-PET مطابقت دارند، در حالی که CE040 پاسخ طیفی ضعیف‌تری نشان می‌دهد.

این نتایج اهمیت بهینه‌سازی ساختاری در سامانه‌های PET بازیافتی را برجسته می‌سازند. برهم‌کنش میان ساختار مولکولی، پراکندگی افزودنی‌ها و مسیرهای نفوذ رنگ کیفیت نهایی رنگرزی را تعیین می‌کند و FRNC4510 را به یک گزینه امیدوارکننده برای الیاف بازیافتی با عملکرد بالا، کندکننده شعله و رنگ‌پذیر تبدیل می‌نماید.

شکل ۱۴ درصد بازتاب (%R) چهار نمونه الیاف v-PET، CE040،



شکل ۱۴: منحنی‌های بازتاب نمونه‌های PET اصلاح‌شده در محدوده طول موج مرئی (۷۴۰-۳۹۰) نانومتر.

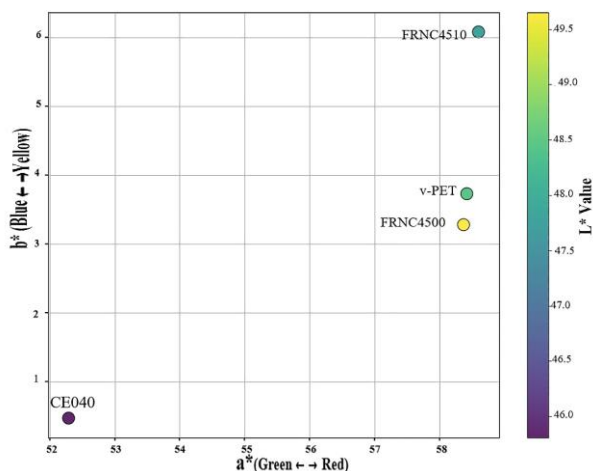
Figure 14: Reflection curves for modified PET in visible range (390-740 nm).

نسبت داد. اگرچه فرمول‌بندی FRNC4500 مقادیر K/S نسبتاً بالایی به دست آورد، اما ثبات شستشو (۳-۴) و مالش مرطوب (۲-۳) ضعیف‌تری نشان داد که تأیید می‌کند بخش قابل‌توجهی از رنگ به‌طور سطحی جذب شده و به‌طور کامل در نواحی بی‌شکل نفوذ نکرده است. در مقابل، نمونه FRNC4510 که شامل کندکننده شعله و نانورس بود، متعادل‌ترین عملکرد کلی ثبات شستشو ۴-۵، ثبات مالش ۴-۵ (خشک) و ۳-۴ (مرطوب)، و ثبات نوری تا ۵-۶ را نشان داد. ویژگی‌های ثبات ارتقایافته FRNC4510 به اثر هم‌افزایی اصلاحات ریزساختاری ناشی از نانورس و پراکندگی بهتر افزودنی‌ها نسبت داده می‌شود که نفوذ عمیق‌تر رنگ را تسهیل کرده و تجمع رنگ روی سطح الیاف را محدود کرده است. روند مشابهی در ثبات در برابر عرق مشاهده شد، جایی که FRNC4510 و PET خالص بیشترین مقاومت (۴-۵) را نشان دادند، در حالی که CE040 و FRNC4500 در محدوده متوسط (۳-۴) باقی ماندند. در مجموع، این یافته‌ها نشان می‌دهند که یکنواختی در جذب رنگ و سازگاری میان  $\pi$ PET و افزودنی‌ها عوامل کلیدی نه‌تنها برای دستیابی به استحکام رنگ بالا بلکه برای تضمین عملکرد پایدار ثبات رنگ هستند.

جدول ۸. خلاصه نتایج ثبات رنگ الیاف  $\pi$ PET رنگ‌شده

Table 8: Summary of color fastness results for dyed  $\pi$ PET fibers

Sample	Wash fastness	Rubbing fastness (dry/wet)	Light fastness (BW scale)	Perspiration fastness (acid/alkali)
v-PET	4-5	4-5 / 3-4	4-5	4-5 / 4-5
CE040	3-4	4 / 3-4	4	3-4 / 3-4
FRNC4500	3-4	4 / 2-3	4-5	3-4 / 3-4
FRNC4510	4-5	4-5 / 3-4	5-6	4-5 / 4-5



شکل ۱۵: مختصات رنگ نمونه‌ها در فضای CIELAB.

Figure 15: Color coordinates of the samples in CIELAB space.

توزیع فام‌سنجی نمونه‌های PET رنگ‌شده در فضای رنگی CIELab در شکل ۱۵ نشان داده شده است. این نمودار مختصات  $a^*$  و  $b^*$  چهار نمونه را ترسیم می‌کند و رنگ نقطه‌ها بر اساس مقادیر  $L^*$  آن‌ها (نمایانگر روشنایی) تعیین شده است. تمامی نمونه‌ها در ناحیه مثبت  $a^*$  قرار دارند که نشان‌دهنده غلبه رنگ‌های قرمز است، در حالی که مقادیر  $b^*$  نسبتاً پایین باقی مانده و بیانگر سهم اندک رنگ زرد و گرایش به تون‌های قرمز خنثی می‌باشد. به‌طور قابل توجه، نمونه‌های v-PET و FRNC4510 در موقعیت‌های نزدیک به هم ظاهر می‌شوند که بازتاب‌دهنده شباهت فام‌سنجی قوی است. این نزدیکی اثربخشی اصلاح ساختاری مبتنی بر نانورس در FRNC4510 را تأیید می‌کند که کیفیت دیداری رنگ را به سطحی قابل مقایسه با PET خالص بازمی‌گرداند. در مقابل، نمونه CE040 انحراف قابل‌توجهی در هر دو فام‌سنجی و روشنایی نشان می‌دهد که بیانگر کاهش جذب رنگ و اشباع رنگی ضعیف‌تر است. در مجموع، این نمودار نتیجه‌گیری را پشتیبانی می‌کند که ساختار مولکولی و پراکندگی افزودنی‌ها نقش حیاتی در دستیابی به رنگ‌رزی بهینه در الیاف پلی‌استر بازیافتی ایفا می‌کنند.

ویژگی‌های ثبات رنگ الیاف  $\pi$ PET رنگ‌شده مطابق با استانداردهای ISO مربوطه ارزیابی شدند. ثبات شستشو بر اساس ISO 105-C06 (A2S) با استفاده از دستگاه لاوندر در دمای  $40^\circ\text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه (نسبت حمام ۵۰:۱) تعیین شد. با توجه به اینکه هدف این مطالعه سنجش رفتار نفوذی ناشی از طراحی مولکولی و پراکندگی افزودنی‌ها تحت شرایط ملایم بود شستشوی قلیایی-کاهنده اجرا نشد. ثبات مالش طبق ISO 105-X12 تحت شرایط خشک و مرطوب با استفاده از دستگاه کراک‌متر مجهز به بار ۹ N برای ۱۰ چرخه مالش ارزیابی گردید. ثبات نوری براساس ISO 105-B02 با استفاده از لامپ زنون و مقیاس مرجع پشم آبی (درجه ۱-۸) بررسی شد و اختلاف رنگ تجمعی ( $\Delta E_{ab}^*$ ) پس از ۴۰، ۲۰ و ۶۰ ساعت تابش ثبت گردید. ثبات در برابر عرق تحت شرایط اسیدی (pH 5.5) و قلیایی (pH 8.0) طبق ISO 105-E04 در دمای  $37^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت تحت فشار ۴/۵ kPa ارزیابی شد. در تمامی آزمون‌ها، تغییر رنگ و لکه‌گذاری با استفاده از مقیاس خاکستری ISO (1-5) درجه‌بندی شدند، در حالی که اختلاف رنگ ابزاری ( $\Delta E_{ab}$ ) از مقادیر CIELAB منبع نور D65، زاویه مشاهده ۱۰ درجه قبل و بعد از آزمون محاسبه گردید. تمامی اندازه‌گیری‌ها پنج‌بار تکرار شدند و مقادیر میانگین گزارش شده‌اند.

نتایج ثبات رنگ الیاف  $\pi$ PET رنگ‌شده در جدول ۸ خلاصه شده‌اند. نمونه PET خالص ثبات شستشو و مالش بسیار عالی (۴-۵) جزئی در ثبات شستشو (۳-۴) و مقاومت متوسط در برابر مالش مرطوب (۳-۴) داشت که می‌توان آن را به جذب سطحی غالب رنگ

#### ۴- نتیجه‌گیری

فرمول‌بندی FRNC4510 منجر به افزایش درصد برداشت رنگزا به میزان ۱۲ درصد و شاخص K/S به میزان ۱۵ درصد گردید که عملکردی قابل مقایسه با PET خالص نشان داد. به‌طوری‌که ضمن حفظ فرایندپذیری مناسب، مقادیر K/S و مختصات رنگ‌سنجی آن به PET نو نزدیک بوده و اختلاف رنگ  $\Delta E_{ab}^*$  کمتر از ۲ را نشان داد. این نتایج نشان می‌دهد که طراحی هم‌زمان افزودنی‌ها می‌تواند مسیری مؤثر برای تولید الیاف rPET با عملکرد رنگری بالا، قابلیت ریسندگی پایدار و کاربردپذیری صنعتی در منسوجات پایدار و ایمنی‌محور فراهم آورد.

#### تشکر و قدردانی

با تشکر صمیمانه از آقای سعیدالله رحیمی تبار، مدیرعامل محترم شرکت طیف تبار، که با برخورداری از دانش فنی عمیق و دیدگاه‌های نوآورانه، کمک‌های بی‌دریغ و راهنمایی‌های ارزشمند خود را در زمینه رنگری الیاف پلی‌استر در اختیار ما قرار دادند. همراهی فنی ایشان و مجموعه تحت مدیریتشان، که با انتقال دانش و ارائه راه‌های کاربردی همراه بود، نقش مؤثری در غنای علمی و پیشبرد اهداف این پژوهش ایفا نمود. این تعامل سازنده، نمونه‌های بارز از همگرایی صنعت و دانش برای دستیابی به کیفیت و توسعه پایدار است.

#### تعارض منافع

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

در این پژوهش، راهبرد چندجزئی برای بهبود هم‌زمان فرایندپذیری و عملکرد رنگری الیاف پلی‌استر چندبار بازیافتی (rPET) از طریق استفاده هم‌زمان افزایش طول زنجیر مولکولی، کندکننده شعله پایه فسفر و نانورس اصلاح‌شده آلی ارائه شد. نتایج نشان داد که اصلاح rPET با ۰/۴ درصد وزنی افزایش طول زنجیر مولکولی موجب افزایش گرانروی مختلط، بهبود کشسانی مذاب و پایداری جریان شده و محدودیت‌های ذوب‌ریسی ناشی از کاهش وزن مولکولی در rPET را تا حد قابل‌توجهی جبران می‌کند. با این حال، پیوندهای عرضی الفاشده توسط CE تحرک زنجیره‌ها در فاز بی‌شکل را کاهش داده و به افت نسبی رنگ‌پذیری منجر می‌شود. افزودن کندکننده شعله، اگرچه باعث افزایش تنش تسلیم و صلبیت مذاب به دلیل برهم‌کنش‌های قوی پرکننده- پلیمر شد، اما نقش واسطه‌ای آن در بهبود پراکنش نانورس و کاهش ناپیوستگی بین‌سطحی، شرایط مناسبی برای اصلاح ریزساختار الیاف فراهم کرد. نانورس اصلاح‌شده آلی با ساختار لایه‌ای و سطح تماس گسترده، از طریق ایجاد ناهمگنی‌های ریزساختاری کنترل‌شده و تسهیل مسیرهای نفوذ در فاز بی‌شکل، نقش کلیدی در بهبود یکنواختی و عمق رنگ ایفا نمود. فرمول‌بندی CE040 موجب افزایش گرانروی مختلط در نرخ‌های برشی پایین تا حدود ۲۵ درصد و بهبود قابلیت ریسندگی شد. نمونه FRNC4500 جذب رنگزا را حدود ۱۰ درصد و یکنواختی رنگی را نسبت به rPET خالص ارتقا داد. ترکیب هم‌افزای FR و نانورس در

#### ۵- مراجع

- Awaja F, Daver F, Kosior E, Cser F. The effect of chain extension on the thermal behaviour and crystallinity of reactive extruded recycled PET. *therm. anal. calor.* 2004;78: 865-884. <https://doi.org/10.1007/s10973-005-0454-0>.
- Jang JY, Sadeghi K, Seo J. Chain-Extending Modification for Value-Added Recycled PET: A. *Polym. Rev.* 2022;62: 860-889. <https://doi.org/10.1080/15583724.2022.2033765>.
- Moghanlou S, Khamseh M, Razavi Aghjeh M, Pourabbas B. Influence of Chain Extension and Blending on Crystallinity and Morphological Behavior of RPET/EVA Blends. *Polym. Env.* 2022; 28: 1526-1533. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01699-7>.
- Thompson EJ, Menon R. Environmental Impacts of PET Plastic Production: Life Cycle Assessment and Emission Analysis. *Environ. Res. Public Health.* 2024; 21: 245-263.
- Tapia JB, Valdez MH, Cortez JC, Díaz García VM, Barrios HL. Improving the Rheological and Mechanical Properties of Recycled PET Modified by Macromolecular Chain Extenders Synthesized by Controlled Radical Polymerization. *Polym. Env.* 2018;26: 4221-4232. <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1294-4>.
- Pongmuksuan P, Intawong N, Srisungsitthisunti P. Recycling PET Bottles for 3D-Printing Filament: Effect of Chain Extender. *Mater. Sci. Forum.* 2023;1103:103-108. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1103.103>.
- Vozniak A, Hosseinneshad R, Vozniak I, Galeski A. PET mechanical recycling. A new principle for chain extender introduction. *sust. Mater. Tech.* 2024;40:e00886. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2024.e00886>.
- Bezeraj E, Debie S, Arraez FJ, Reyes P, Van Steenberge PHM, D'hooge DR, et al. State-of-the-art of industrial PET mechanical recycling: technologies, impact of contamination and guidelines for decision-making. *RSC Sustainability.* 2025;3: 112-130. <https://doi.org/10.1039/D4SU00571F>.
- Marques GG, Colella M, Couffin A, Hajji P, Inoubli R, Bounor-Legaré V, et al. Effect of Mechanical Recycling on Structural Modification and Mechanical Behavior of PET. *Eng. Chem. Res.* 2025;64: 1450-1465. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.4c03818>.
- Bimestre BH, Saron C. Chain Extension of Poly(ethylene terephthalate) by Reactive Extrusion with Secondary Stabilizer. *Mater. Res.* 2012;15:467-472. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392012005000058>.
- Makkam S, Harnnarongchai W. Rheological and Mechanical Properties of Recycled PET Modified by Reactive Extrusion. *Energy Procedia.* 2014; 56: 547-553.
- Gulrajani ML. Advances in coloration of polyester textiles. In *Polyesters and Polyamides*. New Delhi: Woodhead

- Publishing Series in Textiles; 2008. p. 279-305.
13. Ouchi A, Liu C, Kunioka M. Increasing the dyeability of polyester fabrics by photochemical treatment at room-temperature using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in air. *RSC*. 2015; 17: 490-498. <https://doi.org/10.1039/C4GC01464B>.
  14. Wu WJ, Sun XL, Chen Q, Qian Q. Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) from Waste Textiles with Improved Thermal and Rheological Properties by Chain Extension. *Polym*. 2022 ; 14(3): 510. <https://doi.org/10.3390/polym14030510>.
  15. Himmelsbach A, Albuquerque RQ, Brütting C, Akdevelioğlu Y, Nofar M, Ruckdäschel H. on-isothermal crystallization kinetic of recycled PET and its blends with PBT modified with epoxy-based multifunctional chain extender. *Appl. Polym. Sci*. 2024; 141(19): e55357. <https://doi.org/10.1002/app.55357>.
  16. Di Lorenzo ML. Crystallization of Poly(ethylene terephthalate): A Review. *Polym*. 2024;16:16141975. <https://doi.org/10.3390/polym16141975>.
  17. Wang D, Luo F, Shen Z, Wu X, Qi Y. A study on the crystallization behavior and mechanical properties of poly(ethylene terephthalate) induced by chemical degradation nucleation. *RSC*. 2017;7:37139-37147. <https://doi.org/10.1039/c7ra05397e>.
  18. Yıldırım K, Altun S, Kanik M, Ulcay Y. Influence of melt spinning conditions on dye uptake of poly (ethylene terephthalate) fibers. *Color. Technol*. 2009;125:151-154. <https://doi:10.1111/j.1478-4408.2009.00189.x>.
  19. Souissi M, Khiari R, Zaag M, Meksi N, Dhaouadi H. Effect of the morphology of polyesters filaments on their physical properties and dyeing performances. *Polym. Bull*. 2021; 78: 2685–2707. <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03236-x>
  20. Chakraborty S, Khatun MM, Biswas MC. Influence of fiber surface morphology on the dyeing performance of polyester filament yarns. *New Mater. Compd. Appl*. 2020; 4: 117-125.
  21. Heydari K, Zadhoush A, Yousefi AA. Enhanced Spinning Properties of Chain- Extended Flame- Retarded Multiple- Recycled PET/Cloisite 30B Nanocomposite. *Appl. Polym. Sci*. 2025; e57820. <https://doi.org/10.1002/app.57820>.
  22. Kader S, Akdevelioğlu Y, Özdemir B, Nofar M. How the Molecular Weight of a Polyester Could Influence the Reactivity of Joncryl Chain Extender? In *AIP Conf. Proc*; 2023; Fukuoka.
  23. Mather PT, Romo- uribe A. Rheological and Mechanical Relaxation Behavior of a Thermally Crosslinkable Poly (Ethylene Terephthalate). *Polym. Eng. Sci*. 1998; 38: 1174-1184. <https://doi.org/10.1002/pen.10287>.
  24. Salaün F, Lemort G, Butstraen C, Devaux E, Capon G. Influence of Silica Nanoparticles Combined With Zinc Phosphinate on Flame Retardant Properties of PET. *Polym. Adv. Tech*. 2017;28:1919–1928. <https://doi.org/10.1002/pat.4089>.
  25. Becerir B. A novel approach for estimating the relation between K/S value and dye uptake in reactive dyeing of cotton fabrics. *Fiber. Polym*. 2005;6:224–228. <https://doi.org/10.1007/BF02875649>.
  26. Chiu SN, Stoyan D, Kendall WS, Mecke J. *Stochastic Geometry and Its Applications (3rd Edition)* Chichester, West Sussex, United Kingdom: John Wiley & Sons, Inc; 2013.
  27. Salmeia KA, Gooneie A, Simonetti P, Nazir R, Kaiser JP, Ripp A, et al. Comprehensive study on flame retardant polyesters from phosphorus additive. *Polym. Deg. Stab*. 2018;166:22-34. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.05.020>.
  28. Bird RB, Stewart WE, Lightfoot EN. *Transport Phenomena* New York: John Wiley & Sons. Inc; 2001.
  29. Liu A, Liu Y, Li Y, Wang X, Yu J, Zhang R, et al. Fabrication of a 100 % recycled PET copolymer and its filaments and fabric with enhanced low-temperature dyeability, tensile strength and moisture absorption. *Chemical Engineering*. 2025;522:167480. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.167480>.

**How to cite this article:**

Heydari K, Zadhoush A, Yousefi AA. Synergistic Effects of Chain Extenders, Nanoclay, and Flame Retardants on the Rheology and Dyeability of Multiple Recycled PET Fibers. *J Color Sci Tech*. 2026;19(4):331-351. <https://doi.org/10.30509/jcst.2026.167728.1277> [In Persian]