

مقاله پذیرفته شده

عنوان مقاله: بررسی هم‌افزایی ماده کند کننده شعله ، نانورس و افزاینده طول زنجیر مولکولی در رفتار رئولوژی و رنگ پذیری الیاف پلی استر چندبار بازیافتی

نویسندگان: کریم حیدری، علی زادهوش، علی اکبر یوسفی

JCST-2511-1277

شماره مقاله:

۱۴۰۴-۰۹-۰۲

تاریخ دریافت:

۱۴۰۴-۱۱-۱۴

تاریخ اصلاح:

۱۴۰۴-۱۱-۱۷

تاریخ پذیرش:

این فایل pdf مقاله ویرایش نشده است که برای چاپ پذیرفته شده است. مکت مقاله توسط دفتر نشریه علوم و فناوری رنگ تهیه شده و قبل از چاپ برای ویرایش نهایی به نویسنده مسئول مقاله ارسال می‌شود.

Accepted Manuscript

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

Authors: K. Heydari, A. Zadhoush, A. A. Yousefi

To appear in: Journal of Color Science and Technology

Receives date: 23-11-2025

Revises date: 03-02-2026

Accepted date: 07-02-2026

Please cite this article as:

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): JCST-2511-1277.

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form.



بررسی هم‌افزایی ماده کند کننده شعله، نانورس و افزایش طول زنجیر مولکولی در

رفتار رئولوژی و رنگ‌پذیری الیاف پلی استر چندبار بازیافتی

کریم حیدری^۱، علی زادهوش^۱، علی اکبر یوسفی^۲

۱-دانشکده مهندسی نساجی دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

۲- گروه مهندسی پلاستیک، دانشکده فرآیندهای پلیمری، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

چکیده:

این مطالعه تأثیر هم‌افزایی افزایش دهنده زنجیره اپوکسی (CE)، نانورس آلی (C30B) و کندکننده شعله (FR) بر خواص الیاف پلی‌استر بازیافتی (rrPET) را بررسی کرد. نمونه‌های PET غیربازیافتی، CE040، FRNC4500 و FRNC4510 (حاوی هر سه افزودنی) تهیه شدند. نتایج نشان داد افزودن CE با افزایش گرانروی و کاهش $\tan \delta$ ، پایداری جریان و قابلیت ریسندگی rrPET را بهبود می‌بخشد. در مقابل، FRNC4500 به دلیل برهم‌کنش قوی پرکننده-پلیمر، تنش تسلیم بالاتری داشت. مورفولوژی نشان داد نانورس با ایجاد ناهمگنی‌های ریزساختاری، پراکندگی افزودنی‌ها و نفوذ رنگ را تسهیل می‌کند. در رنگ‌رزی، نمونه FRNC4510 با اختلاف رنگ کمتر از $2 < \Delta E_{ab}^*$ ، نزدیک‌ترین شاخص‌های رنگ‌سنجی ($K/S, L^*, a^*, b^*$) را به PET غیربازیافتی نشان داد و به‌عنوان بهینه معرفی شد. این یافته‌ها راهکاری مؤثر برای ارتقای رنگ‌پذیری و فرآیندپذیری الیاف بازیافتی ارائه می‌دهد.

کلیدواژه‌ها: الیاف پلی استر چند بار بازیافتی، افزایش دهنده طول زنجیر مولکولی، نانورس، ماده کندکننده شعله، رنگ‌پذیری، CIELAB

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

K. Heydari^{a,b}, A. Zadhoush^a, and A. A. Yousefi^b

^a Department of Textile Engineering, Isfahan University of Technology (IUT), Isfahan, Iran

^b Department of Plastics Engineering, Faculty of Polymer Processing, Iran Polymer and Petrochemical Engineering, P.O Box 14965/115 Tehran, Iran

Abstract

This study systematically investigated the synergistic effects of a chain extender (CE), nanoclay (C30B), and a flame retardant (FR) on the properties of 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.

Keywords: rrPET fibers, Chain extender, Nanoclay, Flame retardant, Dyeability, CIELAB

۱-مقدمه

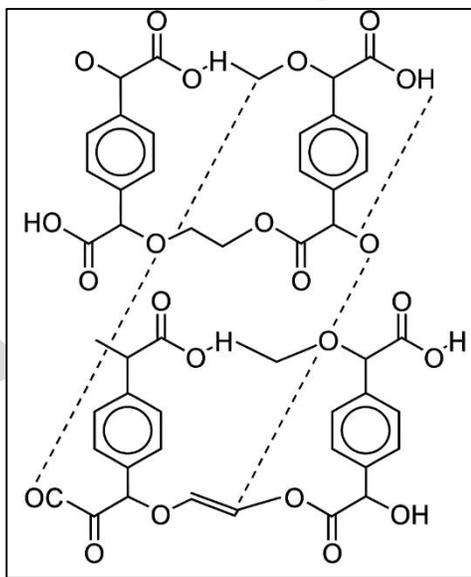
پلی‌اتیلن ترفتالات) یکی از پرکاربردترین پلیمرهای سنتزی است که به‌ویژه در صنایع نساجی و بسته‌بندی مورد استفاده قرار می‌گیرد (1,2,3). با این حال، مصرف گسترده آن نگرانی‌های زیست‌محیطی ناشی از انباشت پسماندهای این پلیمر را به‌دنبال داشته است. تولید پلی‌اتیلن ترفتالات) با انتشار قابل توجه گازهای گلخانه‌ای و آزادسازی ترکیبات سمی همراه است که تهدیدهای جدی برای اکوسامانه‌های آبی و کیفیت خاک ایجاد می‌کند (4). بازیافت مکانیکی پلی‌اتیلن ترفتالات) (rPET) راهبردی امیدبخش

مقاله پذیرفته شده

برای کاهش این مشکلات محسوب می شود؛ اما تکرار فرآیند بازیافت اغلب منجر به تخریب مولکولی، کاهش عملکرد مکانیکی و افت قابلیت رنگ پذیری می گردد (5,6,7,8). مطالعات نشان داده اند که بازیافت مکانیکی این پلیمر موجب تغییرات ساختاری در زنجیرهای مولکولی و کاهش گرانش می شود، هرچند خواص مکانیکی کلیدی مانند استحکام کششی و انعطاف پذیری تا حد زیادی حفظ می شوند (9). در این راستا، اکستروژن واکنشی با استفاده از افزایشده های طول زنجیر روشی مؤثر برای بازیابی وزن مولکولی و بهبود خواص رئولوژیکی و مکانیکی پلی (اتیلن ترفتالات) بازیافتی به شمار می رود (10,11).

مطالعات اخیر نشان داده اند که استفاده از chain extender های چندعاملی مانند Joncryl ADR موجب افزایش طول زنجیر و بهبود خواص مکانیکی و تاثیر در رنگ پذیری PET بازیافتی می شود (12,13).

فرآیند افزایش طول زنجیر بر پایه اپوکسی می تواند اثرات پیچیده و گاه متناقضی بر ساختار بلوری پلی (اتیلن ترفتالات) اعمال کند. به طور کلی، افزایشده های طول زنجیر با گروه های انتهایی - عمدتاً گروه های هیدروکسیل و کربوکسیل - موجود در پلی (اتیلن ترفتالات) بازیافتی واکنش داده و در نتیجه وزن مولکولی را افزایش داده و ساختار زنجیر را تغییر می دهند. این تغییر قادر است سینتیک تبلور را به شیوه های متفاوتی تحت تاثیر قرار دهد. در برخی موارد، حضور گروه های حجیم در افزایشده های طول زنجیر یا شاخه دار شدن نامنظم، نظم ساختاری زنجیرهای پلیمر را مختل کرده و منجر به کاهش بلورینگی و تشکیل ساختار آمورف می شود (14). چنین تغییراتی می تواند حجم آزاد را افزایش داده و تحرک بخش های زنجیری را تقویت کند که به نوبه خود موجب بهبود نفوذ رنگ می گردد. در مقابل، برخی افزایشده های طول زنجیر - به ویژه انواع چندکاره با ساختارهای متقارن - قادرند در فرآیند سرد شدن یا عملیات حرارتی، هم تراز زنجیرها را تسهیل کرده و در نتیجه درجه بلورینگی را افزایش دهند. همچنین کند کننده های شعله فسفردار مانند Exolit OP 950 علاوه بر افزایش پایداری حرارتی، بر مورفولوژی ماتریس و نفوذ رنگ اثر گذارند (15,16).



شکل ۱: آرایش زنجیرهای پلی (اتیلن ترفتالات) در فاز بلوری
Figure 1: Polyethylene terephthalate chain arrangement in crystalline phase.

اثر نهایی بر بلورینگی پلی (اتیلن ترفتالات) به عوامل متعددی وابسته است؛ از جمله ساختار شیمیایی افزایشده های طول زنجیر، غلظت مصرفی، شرایط فرآیند مانند نرخ برشی و نرخ سرد شدن، و همچنین گرانش ذاتی ماده اولیه. درک روابط میان ساختار و خواص اهمیت حیاتی دارد، زیرا بلورینگی نه تنها بر عملکرد مکانیکی تاثیر می گذارد، بلکه پدیده های وابسته به نفوذ - مانند جذب رطوبت و نفوذ رنگ - را نیز تعیین می کند (17).

شکل ۱ ساختار بلوری پلی (اتیلن ترفتالات) را نشان می دهد و آرایش فضایی حلقه های آروماتیک و پیوندهای استری را در شبکه ای منظم برجسته می سازد. این نمایش ساختاری مبنایی برای درک چگونگی تاثیر طراحی مولکولی و متغیرهای فرآیندی بر پدیده های وابسته به بلورینگی، از جمله یکپارچگی مکانیکی، نفوذ رطوبت و جذب رنگ فراهم می آورد. مطالعات انجام شده بر

مقاله پذیرفته شده

فیلامنت‌های پلی‌استری نشان داده‌اند که پارامترهای ساختاری همچون جهت‌گیری مولکولی، اندازه بلور و نسبت فاز آمورف به‌طور مستقیم بر عملکرد رنگ‌رزی تأثیرگذار هستند. از طرفی نانورس‌های اصلاح‌شده (Cloisite 30B) نیز با ایجاد تغییرات سطحی و افزایش حجم آزاد، مسیرهای نفوذ رنگ را تسهیل می‌کنند (18). این نانورس‌ها نقش تعیین‌کننده‌ای در کنترل هم‌زمان مورفولوژی، رفتار رئولوژیکی و عملکرد نهایی الیاف ایفا می‌کنند. ساختار لایه‌ای و سطح تماس گسترده نانورس‌ها می‌تواند با ایجاد موانع فیزیکی، تغییر مسیرهای نفوذ و اصلاح ریزساختار فاز آمورف، بر فرآیندپذیری مذاب و همچنین بر نفوذ و تثبیت رنگ‌زا اثرگذار باشد. با این حال، کارایی نانورس به‌شدت به پراکنش یکنواخت آن و سازگاری بین‌سطحی با ماتریس rPET وابسته است؛ عاملی که در صورت عدم کنترل، می‌تواند منجر به افزایش صلیبیت مذاب و افت عملکرد رنگ‌رزی شود. از این‌رو، بررسی نقش نانورس در کنار افزودنی‌های مکمل نظیر افزاینده طول زنجیر و کندکننده شعله، برای دستیابی به سامانه‌های rPET با عملکرد متوازن و پایدار، امری ضروری به نظر می‌رسد.

سوئیسی و همکاران (19) چهار نوع فیلامنت پلی‌استری را مورد بررسی قرار دادند که شامل نمونه‌هایی با سطوح مقطع متفاوت و همچنین مخلوط‌های دوقلوی PET/PTT بود. هدف آن‌ها ارزیابی اثر مورفولوژی بر خواص فیزیکی و عملکرد رنگ‌رزی بود. با استفاده از طراحی آزمایش Box-Behnken، رابطه میان شکل فیلامنت، ویژگی‌های ساختاری (مانند جهت‌گیری مولکولی و درجه بلورینگی) و شاخص‌های رنگ‌سنجی شامل مقادیر K/S و مختصات CIELab تحلیل شد. نتایج نشان داد که فیلامنت‌های 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 همکاران (20) تأثیر مورفولوژی سطح فیلامنت‌های 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. فیلامنت‌هایی 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 افزاینده‌های 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-آمورف - 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 مورفولوژی، 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 آمورف و افزودنی‌ها، دسترسی مولکولی را برای فرآیندهایی نظیر نفوذ رنگ‌زا و تشکیل ساختار زغالی تسهیل می‌کند. افزون بر این، نانورس‌ها به‌عنوان تقویت‌کننده‌های فیزیکی مؤثر، نقش مهمی در تنظیم ویسکوالاستیسیته مذاب و انتقال تنش در حین فرآیند ذوب‌ریسی ایفا می‌نمایند. در همین راستا، در کار اخیر منتشرشده توسط ما (21) نشان داده شد که ترکیب افزاینده 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 هم‌افزای آن با افزاینده طول زنجیر و کندکننده شعله بر ویژگی‌های عملکردی وابسته به ریزساختار - از جمله رنگ‌پذیری و دوام رنگ - همچنان نیازمند بررسی نظام‌مند است؛ خلایی که مطالعه حاضر در پی پر کردن آن است.

اگرچه بازیافت چندباره پلی‌(اتیلن 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 افزاینده‌های طول زنجیر، نانورس یا کندکننده‌های شعله - متمرکز بوده‌اند، بی‌آنکه تعاملات هم‌افزای آن‌ها در ماتریس‌های الیافی rPET به‌طور کامل بررسی شود. به‌ویژه، اگرچه ترکیب‌های دوجزئی مانند CE+FR یا CE+NC گزارش شده‌اند، اثر هم‌افزای 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 افزاینده‌های طول زنجیر، نانورس و کندکننده‌های شعله را معرفی می‌کند تا رفتار مذاب، مورفولوژی سطح، مقاومت در برابر شعله و عملکرد رنگ‌رزی الیاف

مقاله پذیرفته شده

rrPET ارتقا یابد. این رویکرد چندکاره نه تنها خواص کلیدی فرآیندی و زیبایی شناختی را بازیابی می کند، بلکه مسیرهای تازه ای برای تولید الیاف بازیافتی با کارایی بالا، مناسب برای کاربردهای صنعتی و منسوجات ایمنی محور، می گشاید. این یافته ها نشان می دهد که افزودنی ها نقش کلیدی در بهبود عملکرد الیاف بازیافتی دارند و پژوهش حاضر با تمرکز بر ترکیب هم افزای این افزودنی ها، نوآوری جدیدی ارائه می دهد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد اولیه

پلی (اتیلن ترفتالات) چندبار بازیافتی (rrPET)، تأمین شده از شرکت لیف گستر ایوانکی به عنوان پلیمر اصلی به شکل پودر مورد استفاده قرار گرفت که ضایعات نساجی مصرف شده استخراج شده و دارای گرانیوی ذاتی (IV) برابر با 0.375 ± 0.02 dL/g بود که نشان دهنده تخریب قابل توجه ناشی از پردازش های پیشین است. برای بهبود عملکرد حرارتی و مکانیکی، Cloisite 30B - یک نانورس مونت موریلونیت اصلاح شده 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 فزاینده طول زنجیر اپوکسی چندکاره با وزن مولکولی 7250 g/mol - توسط شرکت BASF (22) تأمین شد. پیش از انجام فرآیند واکنشی، پودر rrPET در آون خلأ در دمای 100°C به مدت چهار ساعت خشک شد. همچنین ADR4468 به طور جداگانه در دمای 50°C به همان مدت خشک گردید. پس از سرد شدن تا دمای محیط، اجزاء با سرعت بالا و در غلظت های متفاوت افزودنی ها مخلوط شدند تا پراکنش یکنواخت حاصل شود.

۲-۲- فرآیند آماده سازی نمونه ها

اکستروژن واکنشی با استفاده از اکسترودر دومار پیچ هم چرخشی ZSK25-WLE W&P، آلمان انجام شد که قطر مارپیچ آن 25 mm و نسبت طول به قطر (L/D) برابر با 40 بود. مخلوط rrPET و افزودنی ها مستقیماً با نرخ تغذیه 5 kg/h وارد قیف شدند و مارپیچ با سرعت 250 rpm دوران داشت. دمای سیلندر به تدریج از 245°C تا 270°C در شش ناحیه حرارتی از بخش تغذیه تا دای افزایش یافت. خروجی اکسترودر به شکل فیلامنت در آمد، در حمام آب سرد شد، سپس گرانول سازی انجام شد و در نهایت در آون همرفتی خشک شدند.

فرآیند ذوب ریزی فرمولاسیون های بهینه شده 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 265°C) تنظیم گردید. برای تولید فیلامنت های پلی استری پیوسته، سرعت غلتک جمع کننده 200 rpm و نسبت کشش 4 اعمال شد. آماده سازی نمونه ها مطابق با ترکیب بندی و درصدهای وزنی ارائه شده در جدول 1 انجام شد، به طوری که فرمولاسیون های حاوی افزودنی ها تحت شرایط یکسان فرآیندی تهیه و برای انجام آزمون های بعدی مورد استفاده قرار گرفتند. تمامی فرمولاسیون ها حاوی 0/4 درصد وزنی فزاینده طول زنجیر مولکولی بر پایه اپوکسی چندکاره ADR4468 بودند.

فرآیند رنگ ریزی به منظور ارزیابی قابلیت رنگ پذیری الیاف rrPET اصلاح شده انجام شد. الیاف با 2 درصد وزنی رنگ Disperse Red 60 تحت شرایط زیر رنگ ریزی شدند: نسبت لیف به محلول (L/R) برابر با 40:1، دمای رنگ ریزی 95°C ، زمان رنگ ریزی 90 دقیقه و حمام PH=5، پس از رنگ ریزی 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 اصلاح شده اجرا شد. نامگذاری و ترکیب مواد اولیه در جدول 1 نشان داده شده است. تمامی ترکیبات حاوی 0/4٪ وزنی فزاینده طول زنجیر مولکولی می باشد.

مقاله پذیرفته شده

جدول ۱: نامگذاری نمونه ها 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

۲-۳- روش های مشخصه یابی

مورفولوژی مقطع عرضی الیاف پلی استری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM, Vega II XMU, Tescan جمهوری چک مورد بررسی قرار گرفت. پیش از مشاهده، نمونه ها با لایه ای به ضخامت 30 nm از طلا پوشش دهی شدند تا رسانایی سطح افزایش یابد. تصویربرداری SEM در ولتاژ شتاب دهنده 20 kV انجام شد. خواص رئولوژیکی کامپوزیت های rrPET از طریق آزمون های برشی نوسانی با رئومتر Anton Paar MCR 501، آلمان مجهز به هندسه صفحه موازی 20 mm تحلیل گردید. آزمون های طیف فرکانس دینامیکی در دمای 265°C و در بازه فرکانس زاویه ای 0.03–600 rad/s اجرا شدند تا رفتار ویسکوالاستیک و پایداری مذاب ارزیابی شود. گرانیوی ذاتی (IV) نمونه ها در محلول ارتوکلروفنول در دمای 25°C با استفاده از ویسکومتر Ubbelohde تعیین شد. نتایج گرانیوی بر اساس رابطه Mark-Houwink-Sakurada تفسیر گردید تا وزن مولکولی متوسط گرانیوی برآورد شود، همان گونه که در معادله ۱ بیان شده است.

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

در فرمول فوق، (Mn) وزن مولکولی، $k = 6.56 \times 10^{-4}$ ، $\alpha = 0.73$ می باشد (23).

ویژگی های بلورینگی الیاف rrPET با استفاده از دستگاه کالریمتری روبشی تفاضلی DSC, Mettler، سوئیس مجهز به سامانه غلتک کشش بررسی شد. برای تحلیل بلورینگی غیرایزوترمال، 5–7 mg از هر نمونه از دمای محیط تا 300°C با نرخ 10°C/min گرم شد و سپس به مدت 3 min در حالت همدمای نگه داری گردید تا تاریخچه حرارتی حذف شود. در ادامه، سردسازی با همان نرخ تا 20°C اعمال شد. دمای بلورینگی (T_c) از بیشینه پیک سیگنال گرمای در حین سردسازی به دست آمد. آنتالپی ویژه ذوب (ΔH_m) نشان دهنده مقدار نظری برای PET با بلورینگی 100% است که برابر با 140 J/g (ΔH_m^0) در نظر گرفته شد. علاوه بر این، W_m متناظر با کسر وزنی کندکننده شعله، نانورس و افزایش طول زنجیر مولکولی است (24).

ساختار بلوری و ترکیب فازی کامپوزیت های PET با استفاده از تفرق پرتو ایکس XRD, D8 Advance, Bruker، آلمان و تابش $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) تحت شرایط عملیاتی 40 kV و 40 mA بررسی شد. اسکن ها در بازه 2θ برابر با 5°–60° با گام 0.02° و نرخ اسکن 1°/min انجام گردید. داده های تفرق اشعه ایکس برای تعیین شاخص بلورینگی و بررسی برهم کنش های ساختاری میان rrPET، زنجیرافزا (CE040) و PET نو تحلیل شدند. جابه جایی پیک ها و تغییرات شدت اطلاعاتی در خصوص جهت گیری زنجیرها و درجه بلورینگی فراهم کردند. ارزیابی های مقایسه ای درصد بلورینگی و اندازه بلور برای هر سه ماتریس انجام شد.

آنالیز گرمای سنجی (TGA) با استفاده از دستگاه TA Instruments SDT Q600 V20.9 Build 20 انجام شد. اندازه گیری ها در هر دو اتمسفر هوا و نیتروژن با نرخ جریان 100 L/min در بازه دمایی 20–800°C و با نرخ گرمایش 10°C/min صورت گرفت. پس از رسیدن به 800°C، اتمسفر گاز بی اثر به مدت 3 min به هوا تغییر یافت تا احتراق کامل باقی مانده های آلی تضمین شود.

عملکرد کندکنندگی شعله در الیاف پلی استر کند کننده شعله با آزمون شاخص حدی اکسیژن (LOI) ارزیابی شد که حداقل غلظت اکسیژن در مخلوط نیتروژن/اکسیژن لازم برای تداوم سوختن را اندازه گیری می کند. آزمون های تکمیلی احتراق عمودی مطابق با استانداردهای UL-94 با استفاده از ساختار مشعل افقی و عمودی انجام گردید. نمونه های آزمون دارای ابعاد 130×13×3 mm بودند.

مقاله پذیرفته شده

خواص مکانیکی با استفاده از سامانه خودکار آزمون تکلیف 0Z Roell ZW، آلمان تعیین شد. آزمون‌های کشش در سرعت حرکت فک 15 mm/min و تحت بار کششی 1.00 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 اسپکتروفوتومتر HunterLab LabScan XE HunterLab، ایالات متحده انجام شد. مقادیر شدت رنگ (K/S) از داده‌های بازتاب در طول موج بیشینه جذب 518 nm محاسبه شد و برای این منظور از معادله Kubelka-Munk معادله ۲ استفاده شد.

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

که در آن R نشان‌دهنده بازتاب نمونه در طول موج مشخص است. اندازه‌گیری‌ها تحت شرایط نور استاندارد D65 و با مشاهده گر استاندارد 10° 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 فرآیند رنگریزی (25) هستند. این تحلیل‌ها دیدگاه‌های کمی در خصوص کارایی رنگ‌پذیری و عمق سایه الیاف rPET اصلاح‌شده فراهم کردند.

۳- نتایج و تحلیل‌ها

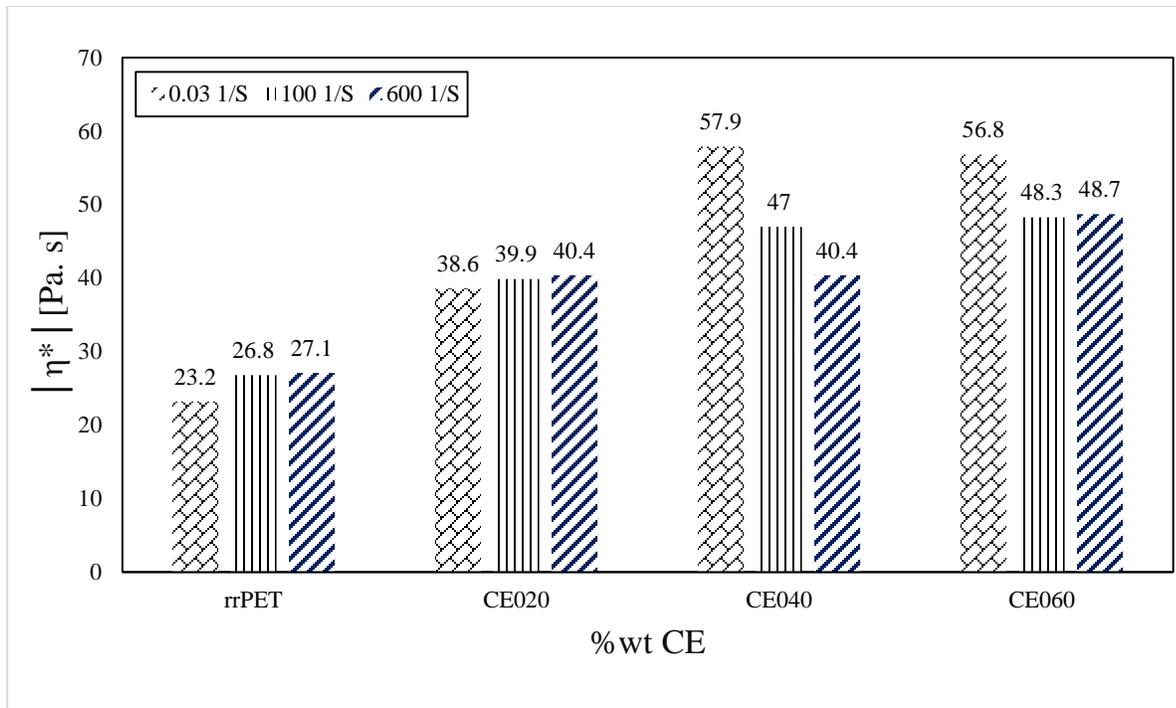
۳-۱- تعیین مقدار مناسب افزایشده طول زنجیر مولکولی برای بهبود فرآیندپذیری

تحلیل رئولوژیکی کامپوزیت‌های rPET اصلاح‌شده با Joncryl ADR 4468 نشان داد که افزودن 0.4 wt% افزایشده 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 گره خوردگی شدیدتر زنجیرها در ساختار پلیمری شاخه‌دار بودند (عوامل کلیدی که به جریان پایدار مذاب و قابلیت ریسندگی بهتر الیاف کمک می‌کنند). افزایش مشاهده‌شده در گرانروی با افزایش محتوای CE نشان‌دهنده ارتقای کشسانی مذاب و یکپارچگی ساختاری است و انتخاب CE040 را به‌عنوان فرمولاسیون بهینه برای تولید الیاف پلی‌استری تأیید می‌کند. افزودن بر این، از آنجا که خواص رئولوژیکی مستقیماً بر شرایط رنگریزی (مانند یکنواختی مذاب، مورفولوژی الیاف و استحکام ساختاری) اثر می‌گذارند، این فرمولاسیون بهینه پایه‌ای مطلوب برای دستیابی به عملکرد رنگریزی قابل قبول فراهم می‌آورد، هرچند نتایج تفصیلی رنگریزی به‌طور جداگانه مورد بحث قرار گرفته‌اند.

به‌منظور بررسی اثرات هم‌افزایی مواد کندکننده شعله و نانورس بر شاخص حدی اکسیژن (LOI) کامپوزیت‌های الیاف rPET و شناسایی فرمولاسیون بهینه، رویکرد آماری روش سطح پاسخ (RSM) با استفاده از طرح مرکب مرکزی (CCD) به کار گرفته شد. در این طراحی، دو متغیر مستقل در نظر گرفته شدند:

الف) غلظت ماده کندکننده شعله بر حسب درصد کسر وزنی با مقادیر ۱، ۳ و ۴،۵ درصد وزنی

ب) غلظت نانورس بر حسب درصد کسر وزنی با مقادیر صفر، ۵، ۰ و یک درصد وزنی



شکل ۲: تأثیر میزان افزایشدهنده طول زنجیر بر رئولوژی مذاب rrPET
 Figure 2: Effect of chain extender content on melt rheology of rrPET

آزمایش‌های تجربی در بازه مشخصی از غلظت‌ها انجام شدند و شاخص حدی اکسیژن (LOI) به‌عنوان متغیر پاسخ اصلی انتخاب گردید. داده‌ها برای دربرگرفتن اثرات خطی و غیرخطی ناشی از عوامل مستقل، به مدل رگرسیون چندجمله‌ای مرتبه دوم برازش شدند. مدل برازش‌شده به صورت معادله (۴) بیان می‌شود.

$$(4) \text{ LOI} = 23.5589 + 0.8722 * \text{FR} + 1.0667 * \text{NC}$$

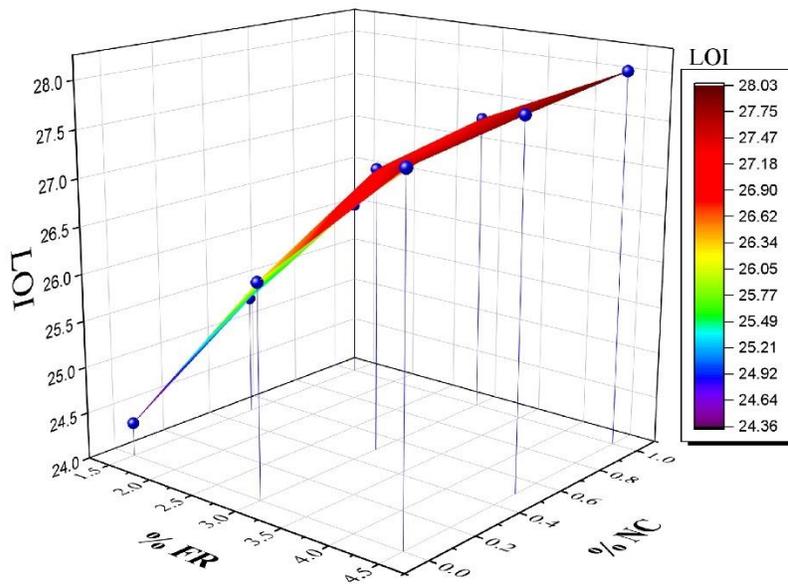
تحلیل رگرسیون ضریب تعیین بالایی ($R^2 = 0.9897$) به‌دست داد که نشان‌دهنده برازش عالی مدل و قابلیت پیش‌بینی مناسب آن است. مدل با استفاده از آزمون ANOVA اعتبارسنجی شد و معناداری آماری هر دو اثر اصلی و برهم‌کنش آن‌ها (جدول ۲) تأیید گردید. این نتایج نشان می‌دهند که مدل از نظر آماری قوی بوده و هر دو جمله خطی و درجه دوم سهم قابل‌توجهی در پیش‌بینی شاخص حدی اکسیژن (LOI) دارند. خطای باقیمانده پایین نیز قابلیت اعتماد و تناسب مدل برای کاربرد در سامانه‌های پلیمری کند کننده شعله را بیشتر پشتیبانی می‌کند.

مقاله پذیرفته شده

جدول ۲. تحلیل واریانس (ANOVA) برای مدل پاسخ شاخص حدی اکسیژن
Table 2: 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 ²	0.58	1	0.58	21.35	0.0062
B ²	0.02	1	0.02	0.85	0.4025
Residual Error	0.16	6	0.027	—	—
Total	15.08	11	—	—	—

نمودار سطح پاسخ (شکل ۳) تأثیر دو افزودنی بر شاخص حدی اکسیژن را نشان می‌دهد. کند کننده شعله اثر غالبی داشت، به طوری که مقادیر LOI در غلظت‌های بالاتر به طور چشمگیری افزایش یافتند. نانورس نیز به ویژه در ترکیب با کند کننده شعله در سطوح بالاتر، اثر مثبت قابل توجهی نشان داد. بیشترین مقدار LOI (28.03%) در غلظت ۴/۵ درصد وزنی کند کننده شعله و یک درصد وزنی نانورس به دست آمد که بیانگر یک اثر هم‌افزایی قوی است.

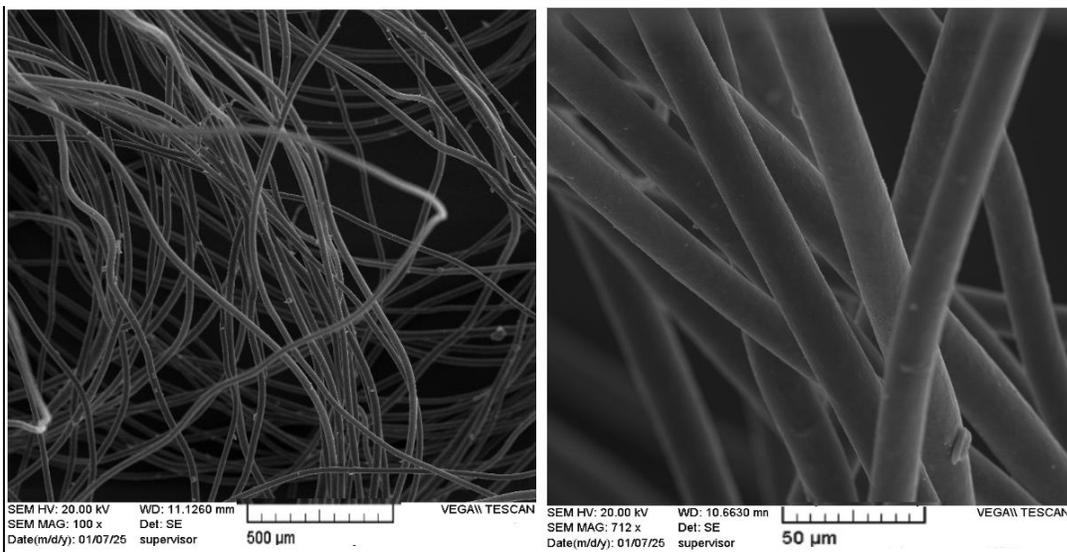


شکل ۳. نمودار سطح پاسخ شاخص حدی اکسیژن بر حسب غلظت کند کننده شعله و نانورس
Figure 3: LOI response level in terms of FR and nanoclay contents

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

۲-۳- تکامل مورفولوژی الیاف rrPET از طریق افزایش طول زنجیر: پیامدها بر جذب و یکنواختی رنگ

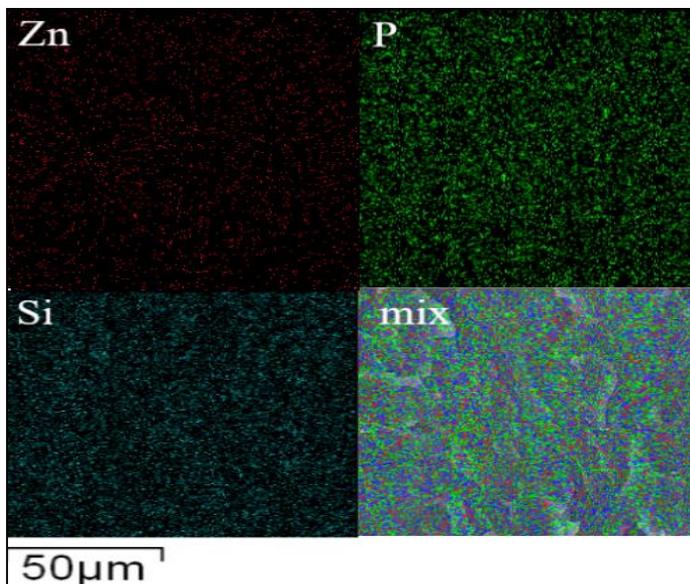
ساختار مورفولوژیکی کامپوزیت‌های rrPET نقش تعیین‌کننده‌ای در رفتار رنگری دارد، به‌ویژه هنگامی که با کندکننده شعله و نانورس اصلاح شوند. سازگاری ترمودینامیکی میان افزودنی‌ها و ماتریس پلیمری برای دستیابی به پراکنش یکنواخت ضروری است، که مستقیماً دسترسی مولکول‌های رنگ به نواحی سطحی و داخلی را کنترل می‌کند. 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. مورفولوژی صفحه‌ای و ماهیت غیرقطبی نانورس نیز اختلاط فیزیکی درون ماتریس rrPET را تسهیل کرده است.



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

Figure 4: SEM micrographs of fibers containing FR at different levels.

تصاویر SEM (شکل ۴) حضور ذرات افزودنی کند کننده 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 تجمعی، افزایش ایزوتروپی و بهبود یکنواختی مقطع عرضی می‌شود؛ عواملی که همگی برای نفوذ یکنواخت رنگ مطلوب هستند (21). بنابراین، نقشه‌برداری پراکنش نه تنها به‌عنوان یک ابزار بصری عمل کرد، بلکه به‌عنوان شاخص پیش‌بینی‌کننده عملکرد رئولوژیکی و رنگری نیز مورد استفاده قرار گرفت.



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

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

پراکندگی بهبود یافته ناحیه‌های کاند کننده شعله که در میکروگراف‌های SEM-EDX مشاهده شد، رابطه میان رفتار رئولوژیکی و قابلیت ریسندگی را تأیید می‌کند (شکل ۵). توزیع یکنواخت افزودنی، گرادیان‌های موضعی گرانروی را به حداقل می‌رساند که در غیر این صورت می‌توانند باعث ناپایداری جریان و کشش نامنظم فیلامنت شوند. ساختار متراکم مونوفیلامنت و عدم وجود حفره‌ها یا نواحی جدا شده فازی، تأیید می‌کند که پایداری رئولوژیکی در مقیاس الیاف به یکپارچگی مورفولوژیکی منجر می‌شود. 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 فیلامنت در طول فرآیند کشش ضروری می‌باشد. این مشاهدات با چارچوب مکانیکی پیشنهادی فوق سازگار بوده و مطالعات قبلی ریسندگی بر روی سامانه‌های rrPET زنجیره گسترش یافته را تأیید می‌کنند. تحلیل الگوی نقطه‌ای نقشه‌های عنصری درک بیشتری فراهم کرد.

ZnO فاصله‌گذاری تقریباً یکنواختی نشان داد که با فرآیند سخت‌هسته‌ای نوع دوم ماترن (Matérn type II) یا فرآیند اشتراوس (Strauss) سازگار بود (معادلات ۵ و ۶) (26).

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

که در آن h شعاع سخت‌هسته‌ای تخمینی حدود $2 \mu\text{m}$ را نشان می‌دهد. شبیه به، فرآیند 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 فرآیند نیمن-اسکات (Neyman-Scott) یا توماس (Thomas) توصیف می‌شود و بیانگر غنی‌سازی موضعی ناشی از اثرات انرژی سطحی است (معادله (26)(7)).

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

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 رنگرزی 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 پارامترهای حلالیت هانسن (معادله ۸، جدول ۳) مورد ارزیابی قرار گرفت. شعاع برهم‌کنش محاسبه شده ($R_a \approx 7.42 \text{ MPa}^{0.5}$) نشان‌دهنده سازگاری ترمودینامیکی محدود و احتمال بالای جدایش فازی بود (27). این نتیجه با نمودار $\delta_D - \delta_P - \delta_H$ نشان داده شده 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 کاند کننده شعله در یک ناحیه میانی

مقاله پذیرفته شده

در این فضای حلالیت قرار گرفته است که نقش بالقوه‌ی سازگارکننده‌ای را نشان می‌دهد و پراکنش بهتر نانو رس در ماتریس rrPET را تسهیل می‌کند. از دیدگاه رنگ‌رزی، ناسازگاری ضعیف میان rrPET و C30B 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 یکنواخت‌تر رنگ، مقادیر بالاتر K/S و یکنواختی رنگ بهتر را ارتقا می‌دهد.

استفاده از پارامترهای 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 پارامترهای هانسن صرفاً جایگاه انرژی سطحی نسبی آن نسبت به ماتریس پلیمری و نانورس را نشان می‌دهند. از این‌رو، 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.

جدول ۳. ارزیابی سازگاری ترمودینامیکی بر اساس پارامترهای حلالیت هانسن

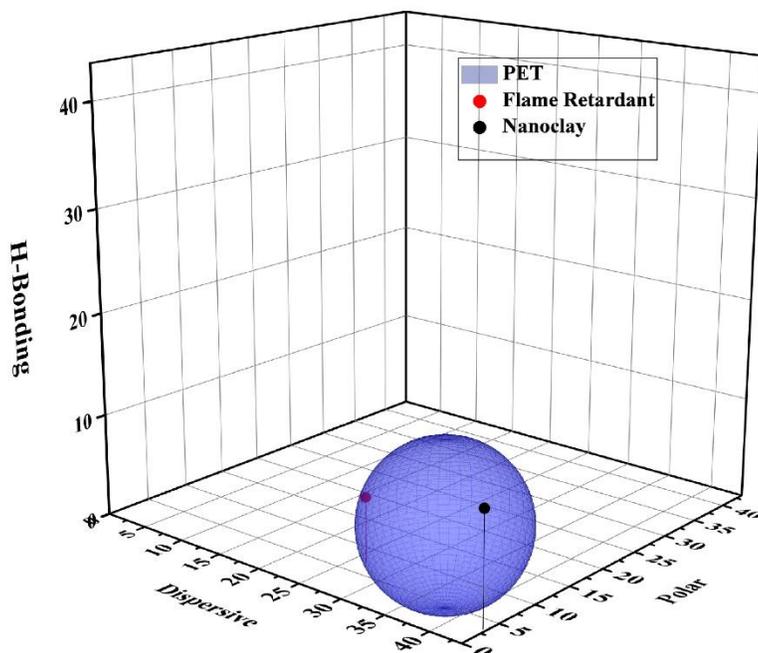
Table 3: Thermodynamic compatibility estimation based on Hansen solubility parameters

$\delta \left(\frac{\text{cal}}{\text{cm}^3} \right)^{1/2}$	δ_t	δ_h	δ_p	δ_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

برای پیش‌بینی و ارزیابی این سازگاری، پارامترهای حلالیت چارچوب نظری قابل اعتمادی فراهم می‌کنند که می‌توان آن را با استفاده از معادله 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 نه‌تنها برای یکپارچگی ساختاری حیاتی هستند، بلکه به‌طور مستقیم جذب رنگ و ثبات رنگ در نانوکامپوزیت‌های FR/rrPET را تعیین می‌کنند. شکل ۶ نشان می‌دهد که قرار گرفتن عامل کندکننده شعله در داخل شعاع فضای حلالیت، نشان‌دهنده نقش بالقوه آن به‌عنوان یک افزودنی سازگارکننده است که احتمالاً پراکنش بهتر نانورس C30B در ماتریس rrPET را تسهیل می‌کند.



شکل ۶: نمایش بصری سازگاری حلالیتی میان ماتریس پلیمری و افزودنی‌ها در فضای هانسن
Figure 6: Representation of the solubility for Polymeric matrix and additives in Hansen space.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود "جایگاه نسبی" افزودنی‌ها در فضای پارامترهای حلالیت هانسن، امکان مقایسه کیفی سازگاری بین سطحی آن‌ها با ماتریس π PET را فراهم می‌سازد. قرار گرفتن عامل کندکننده شعله درون یا در نزدیکی شعاع حلالیت π 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 واسط بین فاز آلی π PET و سطح اصلاح‌شده نانورس ایفا کند و 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 ماتریس پلیمری است. شواهد مورفولوژیکی ارائه‌شده در بخش قبل (شکل ۴) نیز با این تفسیر هم‌راستا بوده و کاهش نواحی تجمع در حضور FR را تأیید می‌کنند. 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 آمورف π PET اثرگذارند. بنابراین، افزایش مقادیر K/S و بهبود یکنواختی بصری 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، مورفولوژی و نتایج رنگ‌رزی استوار است و چارچوب هانسن در اینجا به‌عنوان یک ابزار تفسیری مکمل به کار رفته است، نه معیار پیش‌بینی‌کننده مستقل.

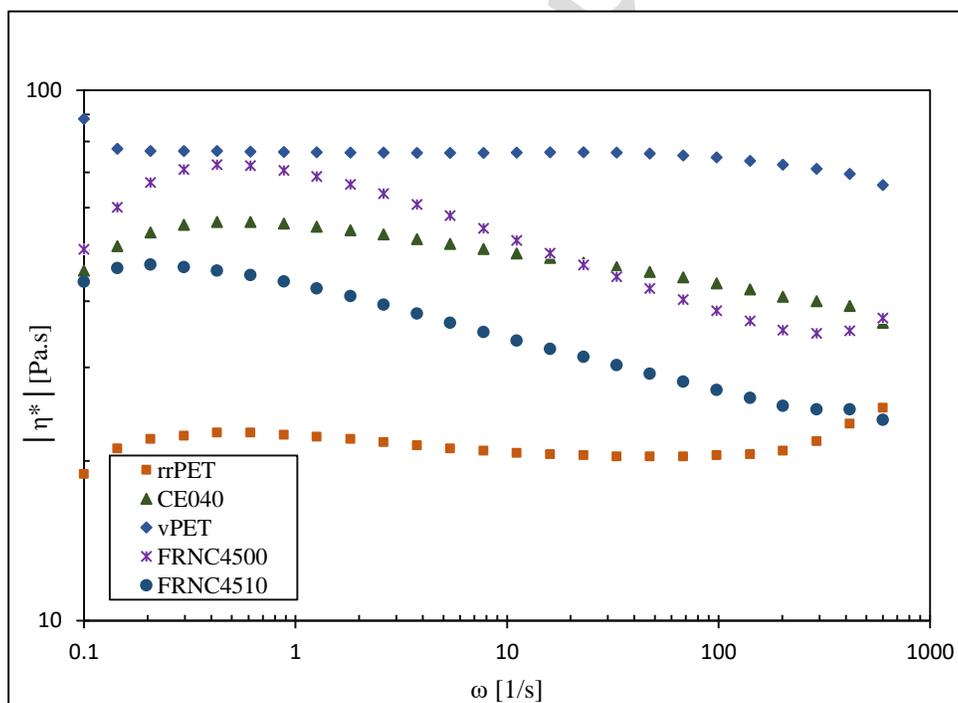
۳-۳- رفتار رئولوژیکی و اثر آن بر روی رنگ‌پذیری

ویژگی‌های رئولوژیکی کامپوزیت‌های π PET تأثیر قابل توجهی بر قابلیت ریسندگی الیاف، مورفولوژی و در نهایت جذب رنگ دارند. پارامترهای کلیدی مانند تنش تسلیم، شاخص جریان و تعادل ویسکوالاستیک، حرکت زنجیره‌ها و دسترسی به نواحی آمورف را تعیین می‌کنند که برای نفوذ و تثبیت رنگ حیاتی هستند. مدل هرشل-بالکلی برای توصیف رفتار جریان غیرنیوتنی مذاب‌های π PET اصلاح‌شده به کار گرفته شد (جدول ۴).

جدول ۴. مولفه های مدل هرشل-بالکلی برای کامپوزیت های rrPET
Table 4: Herschel-Bulkley model parameters for rrPET composites

Sample	τ_0 (Pa)	K (Pa·s ⁿ)	n	R ²
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

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 رنگریزی پایین تری 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 جامدکند کننده شعله است که به‌عنوان موانع فیزیکی عمل کرده و تحرک زنجیره‌های پلیمری را محدود می‌سازند، در نتیجه جریان‌پذیری ماتریس 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: تغییرات گرانروی مختلط بر حسب فرکانس زاویه‌ای در دمای ۲۶۵ درجه سانتی‌گراد.
Figure 7: Complex viscosity as function of angular frequency at 265°C.

شکل ۷ نشان می‌دهد که PET نو به دلیل ساختار خطی خود، در فرکانس‌های پایین رفتاری نیوتنی از خود نشان می‌دهد. با این حال، فرآیندهای 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 فرکانس‌های پایین مقادیر گرانروی بالاتری مشاهده می‌گردد. در نرخ برش تقریبی ۰٫۶ بر

مقاله پذیرفته شده

ثانیه PET بازیافتی رفتارنازک برشی نشان می‌دهد. افزودن ۰,۴ درصد وزنی از عامل افزایشده 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.

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 کند کننده 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 فرآیند ترکیب با مواد حاوی کند کننده شعله، کاهش گرانروی مختلط را در پی دارد.

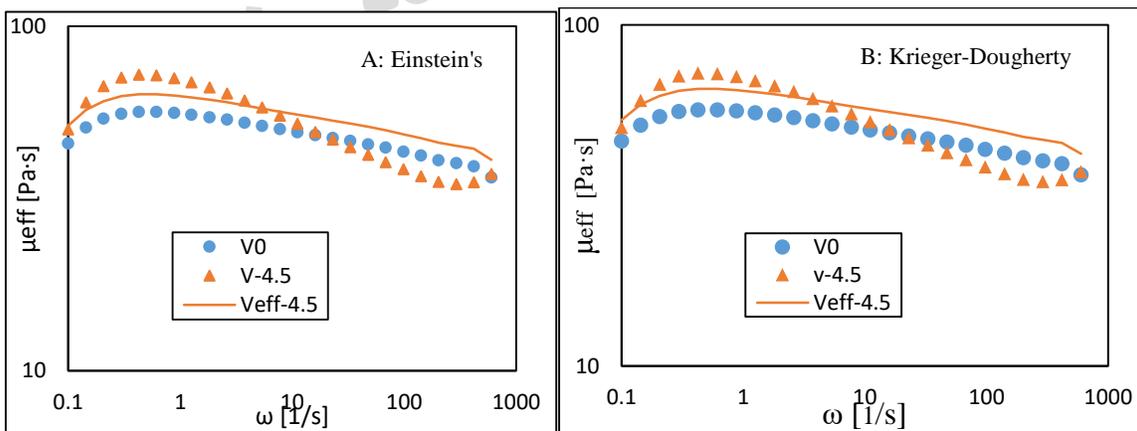
در نرخ‌های برش پایین، ترکیب FRNC4500 (حاوی ۴/۵ درصد وزنی کند کننده شعله و فاقد نانورس) گرانروی مختلط بالاتری را نشان می‌دهد که ناشی از افزایش سد فیزیکی بین پرکننده و پلیمر و کاهش قابلیت جریان‌پذیری است. این رفتار حاکی از بهبود خواص کشسانی در سوسپانسیون ذرات کند کننده شعله درون PET می‌باشد. افزایش محتوای این ماده، رفتار کشسانی پلیمر را تشدید می‌کند. درک رفتار ذرات جامد در ماتریس پلیمری توسط رابطه انشتین (Einstein's Eq. 9) و رابطه کریگر-دافرتی (Krieger-Dougherty Eq. 10) ارائه می‌شود (شکل ۸).

$$\frac{\mu_{eff}}{\mu_0} = 1 + \frac{5}{2} \phi \quad (9)$$

در این رابطه، μ_0 نمایانگر گرانروی محیط سوسپانسیون و ϕ 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.

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

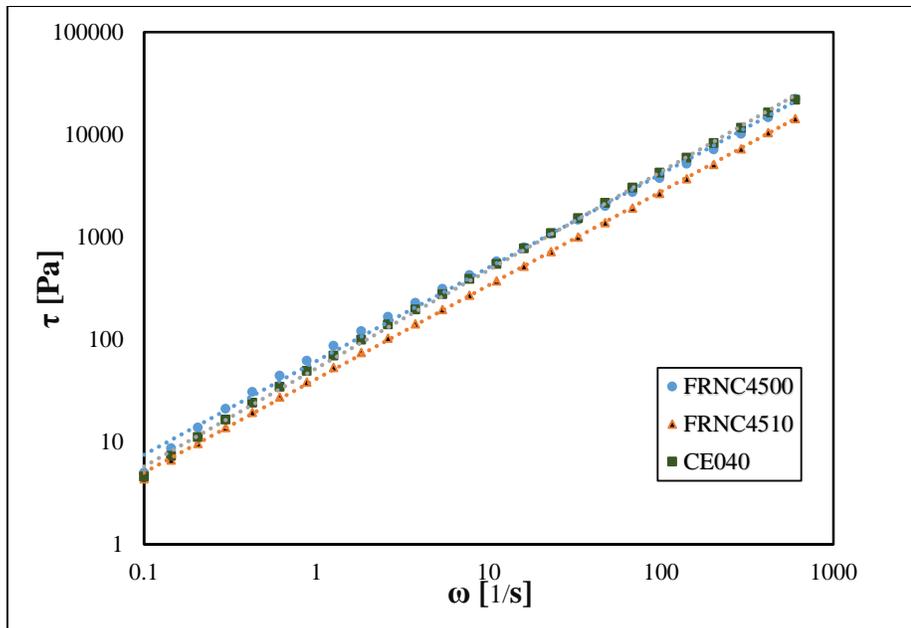
با فرض کروی بودن ذرات، مقادیر به صورت $A=2.7$ و $\phi_{Max}=0.73$ در نظر گرفته می‌شوند (28).



شکل ۸: برازش مدل برای سوسپانسیون‌های کند کننده شعله، A: مدل انشتین، B: مدل کریگر-دافرتی.

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

اگر اندازه و شکل ذرات کند کننده 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.

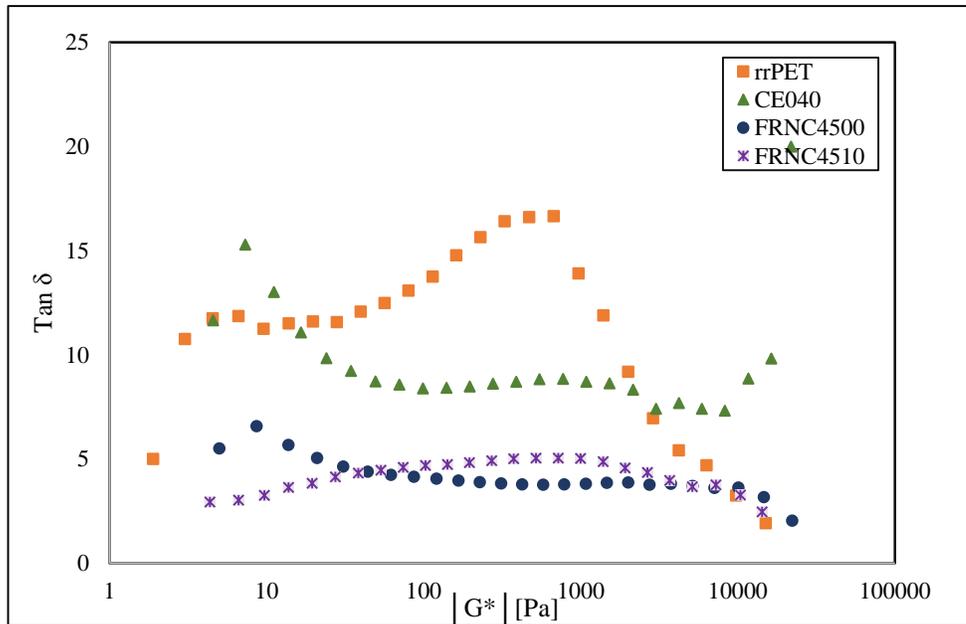


شکل ۹: منحنی‌های جریان کامپوزیت‌های rrPET برازش شده با مدل هرشل-بالکلی
Figure 9: Flow curves rrPET composites fitted by Herschel-Bulkley model.

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 آمورف و تغییر قطبیت سطح، که تعاملات رنگ-پلیمر را تسهیل کردند. همچنین می‌توان اشاره کرد که کاهش وزن مولکولی در پلی(اتیلن ترفتالات) بازیافتی موجب افزایش آزادی حرکتی زنجیره‌ها و سهولت جابه‌جایی سگمنت‌ها در نواحی آمورف می‌شود. این افزایش تحرک مولکولی، حجم آزاد بیشتری در ساختار لیف ایجاد کرده و مسیرهای نفوذ رنگ را در فرآیند 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 (29).

فرمولاسیون 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 فرمولاسیون و ارتباط آن‌ها با عملکرد رنگ‌رزی را متمایز می‌سازند.

تحلیل رفتار ویسکوالاستیک $\tan \delta$ در برابر $|G^*|$ ، (شکل ۱۰) توازن میان صلبیت 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 حالی که 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.

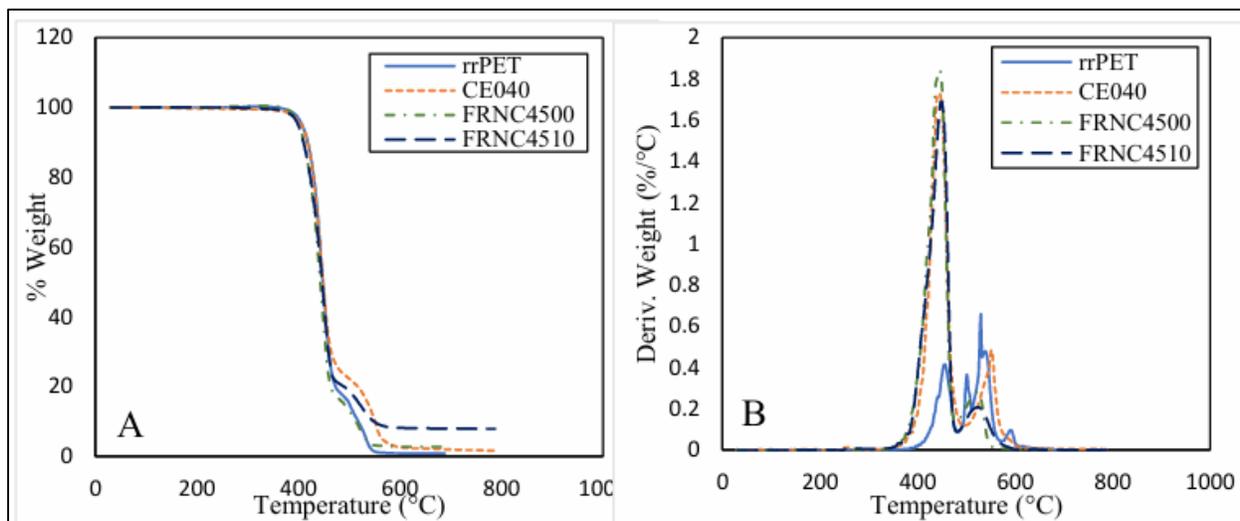


شکل ۱۰: رفتار ویسکوالاستیک مذاب‌های پلی‌استر: تاثیرات بر رنگ‌پذیری و ریزساختار شبکه.

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

۴-۳- پایداری حرارتی و ارتباط آن با رفتار رنگ‌نگری

عملکرد افزودنی‌های کند کننده شعله پایه فسفری از طریق تحلیل حرارتی-کالریمتری زغال باقی‌مانده در اتمسفر نیتروژن ارزیابی شد. آنالیز 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 کند کننده 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.



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 N₂.

همانطور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود مرحله اولیه تجزیه برای دو ترکیب rrPET و CE040 در دمایی حدود ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد آغاز می‌شود. تمامی ترکیبات پایه پلی‌استری رفتار تجزیه‌ای دومرحله‌ای از خود نشان می‌دهند. فرآیند تجزیه از حدود ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد شروع شده و در مرحله نخست به صورت تدریجی پیش می‌رود. با این حال، با عبور دما از ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، تجزیه به سرعت وارد مرحله دوم شده و تا رسیدن به بیشینه تجزیه و تخریب در محدوده ۴۸۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد ادامه می‌یابد. از این دما به بعد و تا حدود ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد، میزان زغال باقی‌مانده و عملکرد افزودنی‌های کندکننده شعله در فاز چگال قابل مشاهده 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 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 زنجیره‌های منظم‌تر شده و نرخ تخریب را تا حدود ۱,۷ (wt%/°C) افزایش می‌دهد. نمودار مربوط به ترکیب rrPET که قله‌های متعددی را نشان می‌دهد، بیانگر وجود زنجیره‌های 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 ۲ (wt%/°C) می‌شود. با افزودن نانورس به ترکیب، به‌دلیل ایجاد چسبندگی بین فازها و نقش روان‌کنندگی نانورس، نرخ تخریب متعاقباً کاهش می‌یابد.

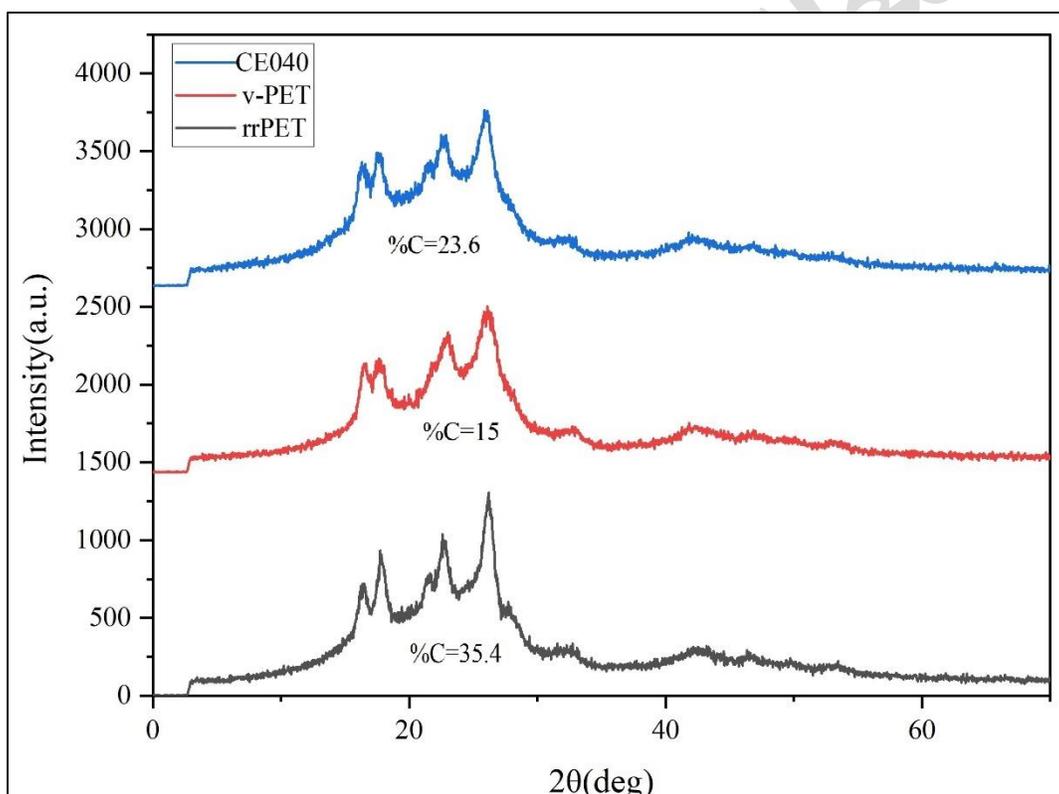
۳-۵- رفتار حرارتی-بلورین و تأثیر آن بر رنگ‌پذیری الیاف rrPET اصلاح‌شده

آنالیز کالریمتری روبشی تفاضلی (DSC) و تفرق 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.

مقاله پذیرفته شده

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٪ وزنی افزایشده 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 آمورف 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 آمورف را محدود کرده و رنگ‌پذیری در الیاف PET بازیافتی را کاهش می‌دهند.

نمونه rrPET بالاترین میزان بلورینگی (۳۵٫۴٪ XRD) را نشان داد که عمدتاً ناشی از چرخه‌های متعدد بازیافت است که تبلور ثانویه و 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 بلورین متعادل‌تری با بلورین‌های کوچک‌تر و یکنواخت‌تر به دست آورد که ریسندگی بهتر را پشتیبانی کرد، هرچند پیوندهای عرضی تحرک فاز آمورف را محدود کرده و جذب رنگ را کاهش داد.



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

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

تحلیل پیکهای XRD، نشان داد نمونه حاوی ماده افزایشده طول زنجیر مولکولی، با وجود داشتن پهنای پیک بیشتر (۱۲، ۱ درجه)، و در نتیجه بلورهای کوچکتر (۷،۲۷ نانومتر)، در مقابل نمونه خام (rrPET) با پهنای پیک کمتر (۰،۹۶۳۵ درجه) و بلورهای بزرگتر (۸،۵ نانومتر) به دلیل تبلور بیش از حد و شکنندگی ناشی از بازیافت، فاقد قابلیت ذوب ریزی است. همچنین نمونه پلی اتیلن 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.

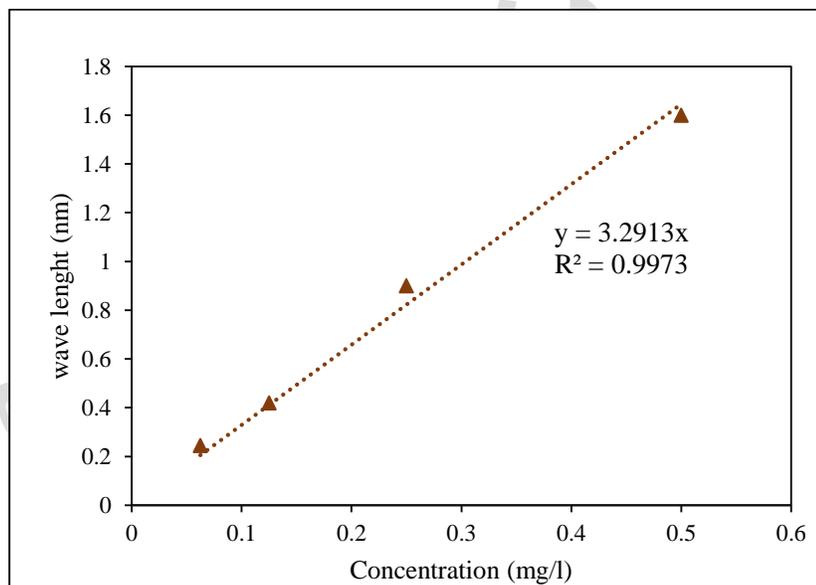
جدول ۵. مقایسه پارامترهای بلورینگی (DSC/XRD) و تاثیرات آن بر رنگ پذیری و قابلیت ریسندگی الیاف

Table 5: Comparison of crystallization parameters (DSC/XRD) and its effects on dyeability and spin-ability

Sample	T _g (°C)	T _m (°C)	T _c (°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

۳-۶- تحلیل طیفی و کمی رنگرزی در سامانه‌های الیاف پلی استر اصلاح شده

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



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.

عملکرد رنگرزی نمونه‌های PET اصلاح شده همبستگی قوی میان ساختار پلیمری و جذب رنگ را آشکار می‌سازد (جدول ۶).

مقاله پذیرفته شده

جدول ۶. شاخص‌های عملکرد رنگ‌رزی نمونه‌های PET اصلاح‌شده

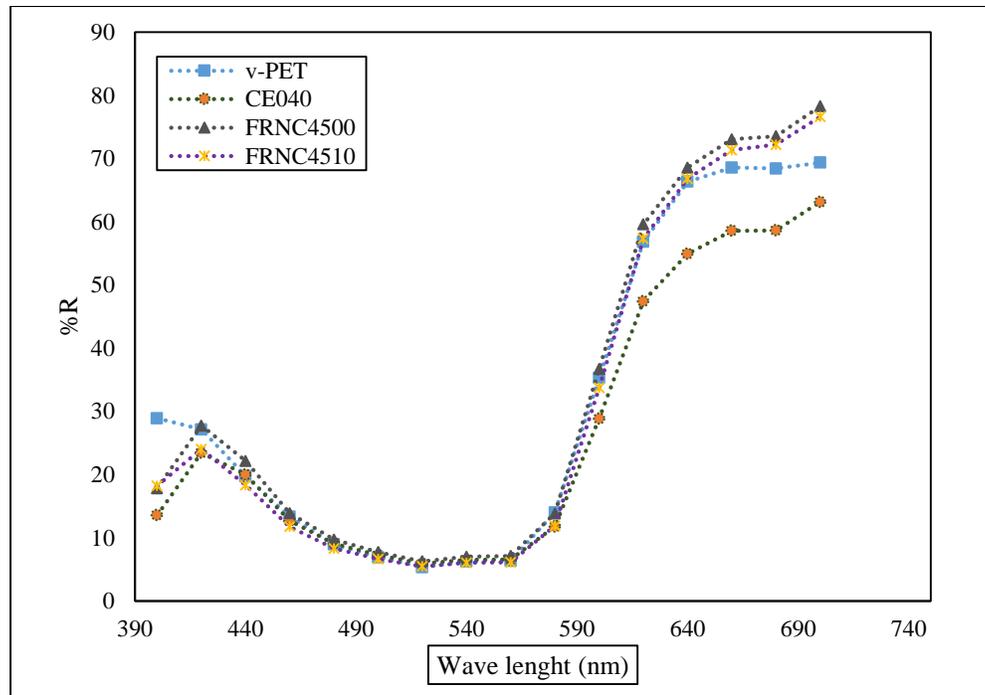
Table 6: Operative dyeability indices for modified PET samples

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

ابتدا محلول‌هایی با غلظت‌های استاندارد از رنگ 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 معادله 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 (%Uptake) و شاخص K/S را تضمین می‌کند. علاوه بر این، نمونه شاهد (Blank) برای صفر کردن دستگاه و کنترل خط پایه استفاده شد تا دقت اندازه‌گیری‌ها افزایش یابد.

نمونه v-PET بیشترین جذب رنگ 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 ایجادشده توسط افزایش طول زنجیر است که حجم آزاد را محدود کرده و نفوذ رنگ به ماتریس الیاف را کاهش می‌دهد. نمونه FRNC4500 که حاوی افزودنی‌های کند کننده 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 کند کننده شعله پراکنده نسبت داد که جذب یکنواخت رنگ و بازتاب سطحی را مختل می‌کنند.

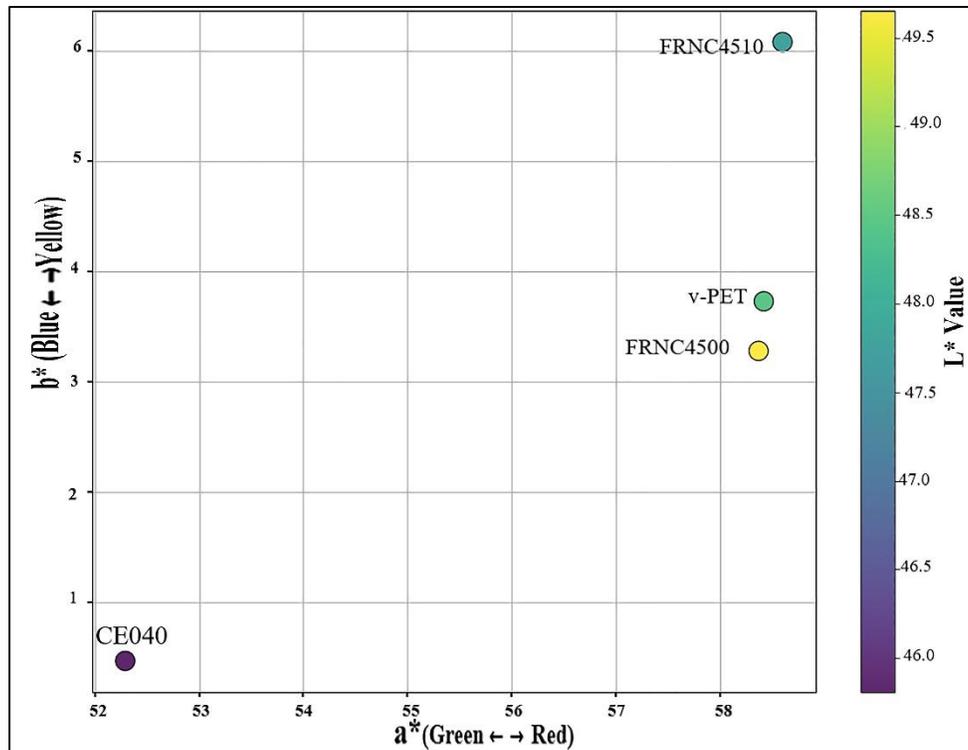
به‌طور چشمگیر، نمونه FRNC4510 که شامل هر دو افزودنی کند کننده شعله و نانورس اصلاح شده است، عملکرد رنگ‌رزی قابل مقایسه با v-PET به دست آورد. به نظر می‌رسد نانورس نقش جبرانی ایفا کرده و با بهبود پراکندگی ذرات کند کننده شعله و ایجاد میکروکانال‌ها، مسیرهای نفوذ رنگ را ارتقا داده است. تحلیل طیفی این یافته‌ها را تأیید می‌کند؛ به‌طوری که قله‌های جذب در محدوده ۵۰۰-۵۳۰ 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، کند کننده شعله و رنگ‌پذیر تبدیل می‌نماید.



شکل ۱۴: منحنی‌های بازتاب نمونه‌های PET اصلاح‌شده در محدوده طول موج مرئی (۳۹۰-۷۴۰) نانومتر.
Figure 14: Reflection curves for modified PET in visible range (390-740nm).

شکل ۱۴ درصد بازتاب (%R) چهار نمونه الیاف v-PET، CE040، FRNC4500 و FRNC4510 را در محدوده طول موج مرئی (۳۹۰-۷۴۰ نانومتر) نشان می‌دهد. رفتار بازتابی پروفایل‌های نوری متمایزی را آشکار می‌سازد که به‌طور نزدیک با عملکرد رنگریزی هر نمونه هم‌راستا هستند. نمونه v-PET کمترین بازتاب را در ناحیه ۵۰۰-۵۴۰ نانومتر نشان می‌دهد که بیانگر جذب قوی رنگ و پراکندگی نوری حداقلی است؛ این امر با مقدار بالای K/S و رنگریزی 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 ماتریس پلیمری است. نمونه FRNC4500 بازتاب متوسطی دارد که ناشی از اثرات پراکندگی نور ذرات کند کننده شعله می‌باشد و استحکام رنگ را علی‌رغم جذب قابل قبول 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 نانوس اصلاح‌شده نسبت داده می‌شود که پراکندگی بهتر ذرات کند کننده شعله را تسهیل کرده و میکروکانال‌هایی ایجاد می‌کند که رنگریزی یکنواخت را ارتقا می‌دهند. داده‌های طیفی بدین ترتیب نتیجه‌گیری را تقویت می‌کنند که افزودن نانوس نقش محوری در بازیابی ویژگی‌های نوری و رنگریزی در الیاف PET بازیافتی اصلاح‌شده ایفا می‌کند.



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 گریش 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 نانوس در FRNC4510 را تأیید می‌کند که کیفیت بصری رنگ را به سطحی قابل مقایسه با PET خالص بازمی‌گرداند. در مقابل، نمونه CE040 انحراف قابل توجهی 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 رنگ‌گری بهینه در الیاف پلی‌استر بازیافتی ایفا می‌کنند.

ویژگی‌های ثابت رنگ الیاف PET رنگ‌شده مطابق با استانداردهای ISO مربوطه ارزیابی شدند. ثابت شستشو بر اساس ISO 105-C06 (A2S) با استفاده از دستگاه لاوند در دمای 40°C به مدت ۳۰ دقیقه (نسبت حمام ۵:۱) 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. ثابت مالش طبق ISO 105-X12 تحت شرایط خشک و مرطوب با استفاده از دستگاه کراک‌متر مجهز به بار ۹ برای ۱۰ چرخه مالش ارزیابی گردید. ثابت نوری بر اساس ISO 105-B02 با استفاده از لامپ زنون و مقیاس مرجع پشم آبی (درجه ۱-۸) بررسی شد و اختلاف رنگ تجمعی (ΔE_{ab}^*) پس از ۲۰، ۴۰ و ۶۰ ساعت تابش ثبت گردید. ثابت در برابر عرق تحت شرایط اسیدی (pH 5.5) و قلیایی (pH 8.0) طبق ISO 105-E04 در دمای 37°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 (ΔE_{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.

مقاله پذیرفته شده

جدول ۷. خلاصه نتایج ثبات رنگ الیاف rrPET رنگ شده

Table 7: Summary of color fastness results for dyed rrPET 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

نتایج ثبات رنگ الیاف rrPET رنگ شده در جدول ۷ خلاصه شده‌اند. نمونه PET خالص ثبات شستشو و مالش بسیار عالی (۴-۵) را نشان داد و به‌عنوان معیار مرجع عمل کرد. نمونه CE040 کاهش 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 نسبت داد. اگرچه فرمولاسیون 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 قابل توجهی از رنگ به‌طور سطحی جذب شده و به‌طور کامل در نواحی آمورف نفوذ نکرده است. در مقابل، نمونه FRNC4510 که شامل کند کننده شعله و نانورس بود، متعادل‌ترین عملکرد کلی را نشان داد—ثبات شستشو ۴-۵، ثبات مالش ۴-۵ (خشک) و ۳-۴ (مرطوب)، و ثبات نوری تا ۵-۶. 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 rrPET و افزودنی‌ها عوامل کلیدی نه تنها برای دستیابی به استحکام رنگ بالا بلکه برای تضمین عملکرد پایدار ثبات رنگ هستند.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، راهبرد چندجزئی برای بهبود هم‌زمان فرآیندپذیری و عملکرد رنگرزی الیاف پلی‌استر چندبار بازیافتی (rrPET) از طریق استفاده هم‌زمان افزایش طول زنجیر مولکولی، کندکننده شعله پایه فسفر و نانورس اصلاح‌شده آلی ارائه شد. نتایج نشان داد که اصلاح rrPET با ۰.۴ درصد وزنی افزایش طول زنجیر مولکولی موجب افزایش گرانبوی مختلط، بهبود کشسانی مذاب و پایداری جریان شده و محدودیت‌های ذوب‌ریسی ناشی از کاهش وزن مولکولی در rrPET را تا حد قابل توجهی جبران می‌کند. با این حال، پیوندهای عرضی القاشده توسط CE تحرک زنجیره‌ها در فاز آمورف 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 آمورف، نقش کلیدی در بهبود یکنواختی و عمق رنگ ایفا نمود.

فرمولاسیون CE040 موجب افزایش گرانبوی مختلط در نرخ‌های برشی پایین تا حدود ۲۵٪ و بهبود قابلیت ریسندگی شد. نمونه FRNC4500 جذب رنگ را حدود ۱۰٪ و یکنواختی رنگی را نسبت به rrPET خالص ارتقا داد. ترکیب هم‌افزای FR و نانورس در فرمولاسیون FRNC4510 منجر به افزایش درصد برداشت رنگ (Uptake%) به میزان ۱۲٪ و شاخص K/S به میزان ۱۵٪ گردید که عملکردی قابل مقایسه با PET خالص نشان داد. به‌طوری‌که ضمن حفظ فرآیندپذیری مناسب، مقادیر K/S و مختصات رنگ‌سنجی آن به PET نو نزدیک بوده و اختلاف رنگ ΔE_{ab}^* کمتر از ۲ را نشان داد. این نتایج نشان می‌دهد که طراحی هم‌زمان افزودنی‌ها می‌تواند مسیری مؤثر برای تولید الیاف rrPET با عملکرد رنگرزی بالا، قابلیت ریسندگی پایدار و کاربردپذیری صنعتی در منسوجات پایدار و ایمنی‌محور فراهم آورد.

تشکر و قدردانی

با تشکر صمیمانه از آقای سعدالله رحیمی تبار، مدیرعامل محترم شرکت طیف تبار، که با برخورداری از دانش فنی عمیق و دیدگاههای نوآورانه، کمکهای بی دریغ و راهنماییهای ارزشمند خود را در زمینه رنجرزی الیاف پلی استر در اختیار ما قرار دادند. همراهی فنی ایشان و مجموعه تحت مدیریتشان، که با انتقال دانش و ارائه راه حل‌های 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.

References

1. 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, doi: 10.1007/s10973-005-0454-0.
2. Jang JY, Sadeghi K, Seo J. Chain-Extending Modification for Value-Added Recycled PET: *A. Polym. Rev.* 2022; 62: 860-889, doi:10.1080/15583724.2022.2033765.
3. 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, doi:10.1007/s10924-020-01699-7.
4. Thompson EJ, Menon R. Environmental Impacts of PET Plastic Production: Life Cycle Assessment and Emission Analysis. *Environ. Res. Public Health.* 2024; 21: 245-263.
5. 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, doi: 10.1007/s10924-018-1294-4.
6. Pongmuksuwan P, Intawong N, Srisungsitthisunti P. Recycling PET Bottles for 3D-Printing Filament: Effect of Chain Extender. *Mater. Sci. Forum.* 2023; 1103: 103-108, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1103.103.
7. Vozniak A, Hosseinneshad R, Vozniak I, Galeski A. PET mechanical recycling. A new principle for chain extender introduction. *sust. Mater. Tech.* 2024; 40: e00886, doi:10.1016/j.susmat.2024.e00886.
8. Bezera 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, doi:10.1039/D4SU00571F.
9. 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, doi:10.1021/acs.iecr.4c03818.
10. Bimestre BH, Saron C. Chain Extension of Poly(ethylene terephthalate) by Reactive Extrusion with Secondary Stabilizer. *Mater. Res.* 2012; 15: 467-472, doi:10.1590/S1516-14392012005000058.
11. Makkam S, Harnnarongchai W. Rheological and Mechanical Properties of Recycled PET Modified by Reactive Extrusion. *Energy Procedia.* 2014; 56: 547-553.

12. 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 H₂O₂ in air. *RSC*. 2015; 17: 490-498, doi: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, doi:10.3390/polym14030510.
15. Himmelsbach A, Albuquerque RQ, Brütting C, Akdevelioglu 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, doi:10.1002/app.55357.
16. Di Lorenzo ML. Crystallization of Poly(ethylene terephthalate): A Review. *Polym*. 2024; 16: 16141975, doi: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, doi: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, 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, 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, doi: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, doi:10.1002/pen.10287.
24. Salain 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, doi: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, doi: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, doi: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, doi:10.1016/j.cej.2024.167480.

مقاله پذیرفته شده