جامعة السودان للعلوم والتكنلوجيا
كلية الدراسات العليا
قسم علوم الفيزياء

الريونـــا ت

(الحرير الاصطناعي)

بحث تكميلي لنيل درجة الماجستير في الفيزياء تخصص الجوامد

إعداد :
المعز ميرغنى مكاوي

إشراف :

ا. د محمد طالب الله الشيخ
د. عبد الشكور عوض الكريم

2005

شكر وعرفان

الشكر لله تعالى أولا وأخيراً، ولوالدتي ووالدي الذين لا كلمات تعبر عن اعتزازي بهما، ولكل الأسرة، وللأسرة الكبيرة فى وزارة العلوم والتقانة وبالأخص المركز القومي للبحوث، وإخوتي الأساتذة في جامعة السودان وجامعة الخرطوم، ولأساتذتي بروفيسور محمد طالب الله. و د. عبد الشكور عوض الكريم.

شكر خاص للبروفيسور عثمان طه الزاكى ود. صلاح الدين دفع الله ولكل الإخوة في معامل معهد أبحاث التقانة ومعامل معهد أبحاث النباتات الطبية والعطرية واخص منهم الأخ هشام الذي لازمني بكاميرته، والشكر للزملاء في معهد أبحاث المواد والالكترونيات الذين افتخر بوجودي بينهم، والشكر للزملاء الأساتذة في قسم الفيزياء بجامعة السودان وللأصدقاء والصديقات المخلصين الذين وقفوا معي لكي اخرج هذا البحث بهذه الصورة، راجيا من المولى الكريم ان يستفيد من محاولتي الإخوة في علم المواد والجوامد .

واللة المستعان

المعز ميرغنى مكاوى
المركز القومى للبحوث
معهد ابحاث المواد والاكترونـــات
جامعة السودان للعلوم والتكنولوجيا

المحتويات

الموضوع	الصفحة
شكر وعرفان	2
المحتويات	3
ملخص البحث	5
مقدمة	6
1. الباب الأول : أدبيات الحقل	7
1-1 السيليلوز	8
1-2 الحرير الطبيعي	9
1-3 البدايات الأولية	10
1-4 الإذابة في هيدروكسيد نحاسيك الأمونيوم	12
1-5 إكسانثات السيليلوز (الفزكوس)	13
1-5-1 فذلكة تاريخية	13
1-5-2 إعداد السيليلوز	14
1-5-3 السيليلوز القاعدي	15
1-5-4 أكثنة السيليلوز	15
1-5-5 الإنضاج	16
1-5-6 الغزل	17
1-5-7 التخثر	18
1-6 تعديل الشعيرات	22
1-7 الإذابة المباشرة في أكسيد الأمين	25
1-8 تقويم الحرير الاصطناعي	27
1-9 طريقة النحاس النشادري	27
1-9-1 المواد الخام	28
1-9-2 طريقة التحضير	28
1-9-3 الخواص الفيزيائية لألياف النحاسيك النشادري	29
2. الباب الثاني : العملي	31
2-1 توصيف المواد	32
2-2 المواد الكيميائية	32
2-3 المعدات الأجهزة	32
2-4 الطرق العملية	33

2-4-1 طريقة الفزكوس 30
2-4-2 طريقة النحاسيك النشادري 30
3. **الباب الثالث : النتائج والمناقشة :** 37
3-1 النتائج العملية 38
3-2 التوصيات 49
المراجع 51
ملحق صور يبين خطوات انتاج الحرير الاصطناعى 52

ملخص البحث

فى هذا البحث تم التحدث عن استخدام السيليلوز لانتاج حرير اصطناعى , وذلك باستخدام محلول الفزكوس ومحلول النحاسيك النشادرى والمراحل التى يمر بها هذا التصنيع , وكانت التجربة العملية عبارة عن انتاج الحرير الاصطناعى بواسطة محلول النحاسيك النشادرى , وكانت المواد الخام المستخدمة فى البحث هى ورق الترشيح وخشب المهوقنى والقطن , كذلك المواد الكيميائية والاجهزة المستخدمة فى التجربة .
ودراست الخواص الحرير الاصطناعى المنتج بالتجربة من حيث نصف القطر , والمحتوى المعدنى لشعيرة الحرير , حيث استخدم حيود شعاع الليزر لايجاد نصف القطر , وجهاز حيود الاشعة السينية (XRD) لمعرفة مقدار وجود المعادن فى الحرير الطبيعى والحرير الاصطناعى والمقارنة بينهما, زاوية حيود الاشعة السينية .
وفى الختام احتوى على التوصيات والمناقشة والمراجع وملحق صور يوضح خطوات تصنيع الحرير الاصطناعى .
ووجد ان الحرير الصناعى يختلف عن الطبيعى فى احتوائة على معادن النحاس والزنك والصوديم , بينما وجد ان زاوية حيود الاشعة السينية تتطابق بالنسبة للحرير الاصطناعى والطبيعى .

مقدمة

يمتلك السودان مساحات كبيرة من الاراضى المزروعة والتى تنتج بدورها كميات هائلة من المخلفات الزراعية , وسنسعى فى هذا البحث لاستفادة من هذة المخلفات من سيقان اشجار وقطن غير مصنع ,وسيقان القطن ومخلفات صناعة السكر من قصب السكر (البقاس) , حيث ان تخزين البقاس وتركة لفترة يؤدى الى نوع من التفاعلات الكيميائية الحرارية التى سرعان ما تولد حريق فى كومة البقاس .

ايضا تخزين سيقان القطن بعد استنفاذ الدورة الزراعية يعرضها خلال فترة وجيزة الى التعرض الى السوس , وتتحول اثر ذلك الى مجرد قشرة، ايضا هنالك العديد من النباتات التى لاتملك قيمة اقتصادية مثل ان تكون مثمرة اوان تكون مستخدمة كخشب اساس. كل الانواع السابقة تحتوى على عنصر اساسى فى تركيبها وهو السيليلوز، وستكون أهداف هذا البحث كالتالى :

1/ استخراج السيليلوز من عدة مصادر طبيعية (حصراً : القطن، الخشب، ورق ترشيح).

2/ تحديد نسبة السيليلوز فى هذة المصادر.

3/ تحويل السيليلوز الموجود في الأصناف السابقة الى حرير اصطناعى .

أدبيـات الحقـل

Literature Review

بسم الله الرحمن الرحيم

I.

: 0 –1

.

: $C_6H_{10}O_5)_n$) 1.1

.(1965)

% 95 . –

%50

: .

(α-cellulose) : –

)

. º 20 (% 17

: (β-cellulose) –

.

: (γ-cellulose) –

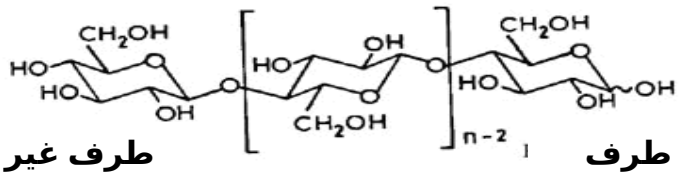
.

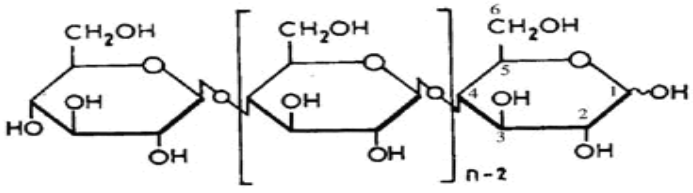
(4–1)

(OH)

(hydrogen bonds)،

وجعلها تتماسك بشدة مما يكسب التركيب مقاومة عالية للشد (أنظر الشكل 1).





Cellulose

الشكل (1) : يوضح الروابط الجلوكوزية (1-

ويوجد السيليلوز في الأجزاء النباتية بنسب مختلفة، كما يوضح الجدول أدناه :

المصدر	النسبة المئوية
القطن	95-99
رامى (نوع من الاشجار)	80-90
البامبو	40-50
الخشب	40-50
لحاء الخشب	20-30
الاشينات	25-30
البكتريا	20-30

جدول (1) : نسب السيليلوز في بعض مصادره الطبيعية**(INTERNET)**

1–2

.

هذا .

.

الغشاء الحريري

دودة القز

الشرنقة

)
serine, 12.1) (% alanine, 29.3) (% glycine, 44.5
(% tyrosine, 5.2) (% valine, 2.2) (%
C) . (% glutamic acid, 1)
.$(C_{15}H_{23}O_6N_5)_n$

(1969 !! 7)47

1–3 :

!

.

– –

. ∀ ∀

. ∀ ∀

∀ ∀ (Mercer) في عام 1844، ولكنه لم يعر اكتشافه أهمية كبيرة في ذلك الحين.

(% 23 –21)

.

.

.

∀ ∀ (

(Micrography) (1664)

.

1842

.

.

في عام 1846 أوضح العالم فرديتش سنكوبين انه بالامكان تحوير السيليلوز الى مادة اخرى وهى النتروسيليلوز, وذلك بمعالجة المادة الخام التي تحتوى على السيليلوز بحمض النيتريك ، فتنج مادة ذات قابلية عالية للاشتعال.

∀ ∀ 1892

∀ . ∀

.

1855

(1969).

1883 (Joseph Swan)

– –

ammonium)

.(hydrosulphate

.

.

وفى العام 1885 فكر العالم شاردونت (Chardonnet) في غزل الحرير بالبرم وصناعة منسوجات منه، وفى العام التالي تمكن من صنع أول ألياف صناعية وذلك من خلال إمرار محلول النتروسيليلوز خلال فتحات صغيره وتعريضه للهواء، ومن ثم معالجته كيميائيا ليتحول الى سيليلوز مرة أخرى، اي إزالة كل الإضافات التي حولت السيليلوز الى نتروسيليلوز، وعرفت هذه

المنسوجات بحرير كاردونيت. و كانت تلك أولى ألياف اصطناعية تنتج بكميات تجارية, ولكن مشاكل النتروسيليلوز مازالت مستمرة من سرعة الاشتعال وصعوبة التصنيع, ولهذا لم تستمر صناعة حرير كاردونيت طويلا (**Wingate, 1964**).

في الفترة 1885-1888 جرت محاولات لإنتاج حرير اصطناعي باسترجاع ألياف السيليلوز من محلول النحاسيك النشادري (cuprammonium)، ولكنها لم تنل سوى نجاحاً محدوداً، غير أنه في مرحلة تالية جرت إعادة للنظر فيها لتصبح من أهم أساليب الحرير الاصطناعي.

وفي العام 1892 أخذ الثلاثة المشار إليهم سابقاً براءة اختراع، وجرى في العشر سنوات التي تلت ذلك نشاط مكثف لاستغلال ثم تطوير الأفكار المتضمنة فيها. وتصدر هذا النشاط أسماء سوان وستيرن وتوبهام، وكان من أهم نتائجه ابتكار آلات لغزل الألياف يمكن التحكم فيها. ونرصد أدناه بعض النماذج لخيوط ونسيج حريري تم تطويره آنذاك، مأخوذة من الأرشيف.

(أ)

)

الشكل (2) : منتجات من الحرير الأصطناعي في بداياتها : (أ) حرير اصطناعي بطريقة الفزكوس، (ب) أول محاولات لانتاج حرير اصطناعي ملون، (ج) نسيج من حرير الفزكوس.

ج)

بالرغم من أن الفكرة الأساسية في عملية انتاج أول نسيج اصطناعي كانت بسيطة، إلا أنها وجدت بطيئة عملياً، ويصعب زيادة الحجم فيها (scale-up) بأمان، كما أنها ضعيفة الربحية مقارنة بطرق أخرى تم تطويرها. فعملية إزالة النترجة من الألياف والتي لا بد منها للاستخدام الآمن للمنسوجات، بمنع الاشتعال ، تؤدي الى اضعاف المقاومة وإفساد مظهر المنسوجات. ولكن بالرغم من كل هذا فإن شاردونت استحق لقب "أب الريون"، فقد استخدمت طريقته حتى العام 1939. (كولمان ، 1964).

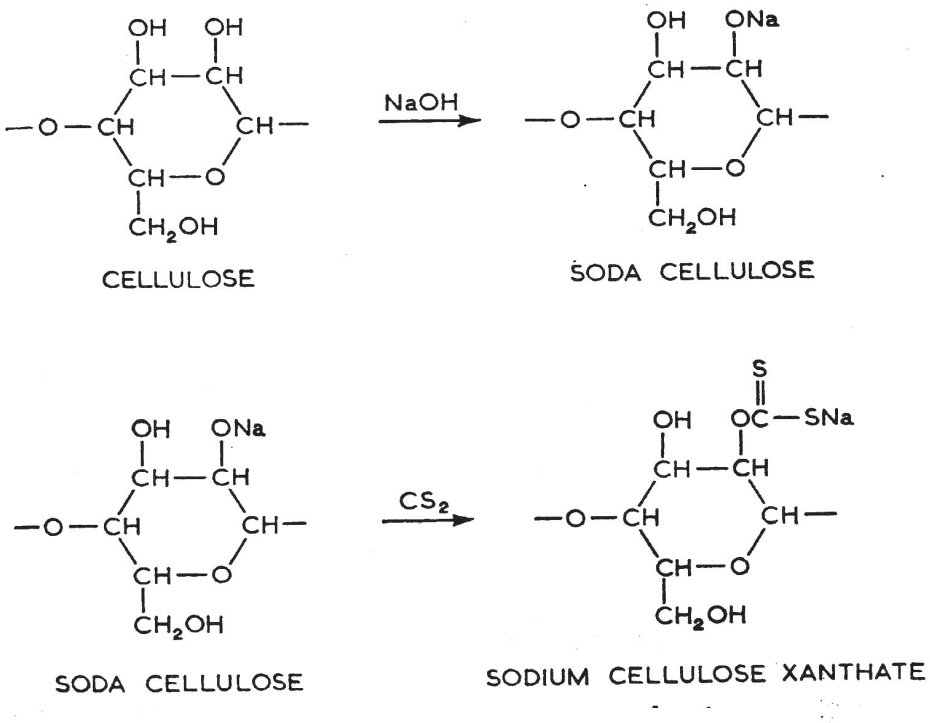
1.4 الإذابة في هيدروكسيد نحاسيك الأمونيوم

ارتكزت الخطوة الثانية في عملية انتاج الحرير الصناعي تجارياً على اكتشاف توصل اليه الكيميائي السويسري ماثياس شفايزر (Matthias E. Schweizer) في العام 1857، فقد وجد أنه يمكن إذابة القطن في محلول من أملاح النحاس والنشادر، ثم استرجاعه من مغطس مخثر. أما عملية انتاج الألياف فيعود الفضل فيها للكيميائي الفرنسي لويس ديسبايسيس الذي قام باختبارات لغزل الألياف من محلول شفايزر. فقام بسحب محلول السيليلوز ونحاسيك النشادر (**cuprammonium**) في الماء ، واستخدام حمض الكبريتيك لمعادلة الأمونيوم وترسيب ألياف السيليلوز. ولا تزال هذه الطريقة تستخدم في اليابان حتى اليوم، غير أن تكلفتها المرتفعة نسبياً، والناتجة أساساً للاضطرار الي استخدام سيليلوز القطن وأملاح النحاس، حالت دون بلوغها معدلات الانتاج العالية التي حازتها عملية ريون الفزكوس. وقد تخلى معظم المنتجين (باستثناء اليابان) عن طريقة سفايزر في بدء الحرب العالمية الأولى، 1914. (1969)

1-5 الإذابة بصيغة إكزانثات السيليلوز (الفزكوس)

1-5-1 فذلكة تاريخية :

في عام 1891 اكتشفت مجموعة من الباحثين الانجليز هم كروس وبيفان وبيدل **(Charles Cross, Edward Bevan, Clayton Beadle)** اكتشفوا أنه يمكن إذابة القطن أو سيليلوز الخشب في صيغة إكزانثات السيليلوز، وذلك عقب معالجته بمحلول قلوي و ثاني كبريتيد الكربون (CS_2). وفي البداية سمي المحلول الأصفر الذي تم الحصول عليه "محلول السيليلوز اللزج" (*viscous cellulose solution*)، ثم اختزل الى (*viscose*)، وقد أمكن تخثير هذا المحلول في مغطس من كبريتات النشادر، ثم استخدام حامض الكبريتيك المخفف في استرجاع سيليلوز أبيض نقي. وقامت المجموعة بتسجيل حق الاختراع في عام 1892. ويمكن تبيان مراحل التفاعلات الكيميائية كما في الشكل (3) أدناه :



الشكل (3) : مراحل إنتاج ريون

ان الطريقة التى تنتج بها شعيرات الحرير الاصطناعي عن طريق محلول الفزكوس اكتشفت بواسطة C.Topham)و(C.H.Stearn . وفيها يتم ترك الفزكوس لفترة معينة تسمى مرحلة التعتيق (*aging*) وذلك لاكتمال الشروط المناسبة للمرحلة التي تليها وهى مرحلة الدفع خلال ثغرات صغيرة (*spinning*)، وفى فترة التعتيق تصل كثافة السائل الى حد معين تمكنه من

التماسك حين يدفع خلال حوض تجلط يسمى حوض (Topham) على اسم مكتشفه. ولعل العامل الاساسى الذي جعل حرير الفزكوس أكثر استخداما هو تميزة عن الخلات ولنحاسيك النشادري بوفرة المادة المستخدمة فى تصنيعه، إذ أنه يعتمد على الصودا الكاوية وهى أرخص من الخلات المستخدمة فى ألياف الخلات، ومن محلول ألنحاسيك النشادري.

في السنوات العشر التالية حدثت ابتكارات هامة في آلات غزل الحرير الاصطناعي، غيرأن هذه الصناعة لم تنل رواجاً تجارياً كبيراً حتى 1903 وظهور شركة صمويل كورتولد في المسرح. وقد كانت هذه الشركة تعمل في غزل ومنسوجات الحرير الطبيعي، ورأت من خبرتها الطويلة في تاريخ متقدم الإمكانيات التجارية الهائلة الكامنة في حرير الفزكوس. وقد قامت هذه المؤسسة بشراء براءات الاختراع من جهات مختلفة، وتوسعت في نشاطها بحيث أنها بسطت سيطرة شبه كاملة على صناعة حرير الفزكوس في كل من اوربا وامريكا، لفترة امتدت من 1904 الى بداية السبعينات من القرن العشرين، وذلك بالرغم من دخول شركات أخرى في صناعة الفزكوس.

وقد بلغ حجم الانتاج ذروته في عام 1973 (3.856 مليون طن)، ولكنه بدأ في الانخفاض المضطرد منذ ذلك التاريخ. ويعود هذا الانخفاض الى اتجاه المستهلكين المتزايد الى المنتجات الاصطناعية الارخص المعتدمة على ألياف من البوليمرات المنتجة من مستخلصات البترول. وقد تنبهت شركة كورتولد في ذلك العام للبحث عن طرق جديدة (غير الفيزكوس) لتحويل السيليلوز الى ألياف ومنسوجات.

بعد الحرب العالمية الأولى ظهر نوع جديد من الألياف الاصطناعية وهى ألياف الخلات، والتي تعتمد هي الأخرى على السيليلوز كمادة خام. وتشبه خطوات التصنيع تلك الخطوات التي تستخدم في حرير كاردونيت , ولكن هنا يعالج السيليلوز في الأسيتون وبعض المواد الأخرى، وبعد تمريره في حوض التجلط، تجفف الشعيرات الناتجة في جو من الهواء الدافئ فتتبخر المواد المضافة، ويكون المنتج مختلفا في الخواص عن الحرير المنتج بواسطة الفزكوس أو ألنحاسيك النشادري، (HALL, 1975).

بما أن الدراسة الحالية ستركز بوجه خاص على ريون الفزكوس، سنتعرض في ما يلي بتفصيل أوسع لعمليات التصنيع التي أتبعت في إنتاج هذا الحرير الاصطناعي.

2-5-1 إعداد السيليلوز :

ان المادة الخام الأساسية المستخدمة فى حرير الفزكوس هي القطن بأنواعه (طويل أو متوسط أو قصير التيلة)، أو لب الخشب والذي يحتوى على نسبة 94% من السيليلوز. وتعالج هذه المواد بغمسها في محلول الصودا الكاوية بتركيز 17.5-20%، ثم تعصر المادة الخام لاستخراج السيليلوز بواسطة المكابس ثم تبيض وتغسل، وتشكل على شكل شرائح مستطيلة أو مربعة، وتجرى هذه المعالجة تحت ظروف معينة من ضغط ودرجة حرارة.

الخشب

القطن

شكل (4) : المـواد

3-5-1 **السيليلوز القاعدى** (Soda Cellulose) **:**

في هذه الخطوة يوضع القطن (أو الخشب) في محلول هيدروكسيد الصوديوم الدافئ لمدة ثلاثة أيام (للخشب)، ولمدة يوم واحد (للقطن)، فتعمل الصودا على خلخلة تماسك مكونات الخشب، وتسمى هذه الخطوة خطوة النقع (steeping)، حيث يتحول الفا سيليلوز الى صودا سيليلوز، وفى نفس الوقت يذيب المحلول القاعدي ما تبقى من مكونات السيليلوز وهى بيتا سيليلوز وجاما سيليلوز (يدعى أحيانا هيمى سيليلوز).

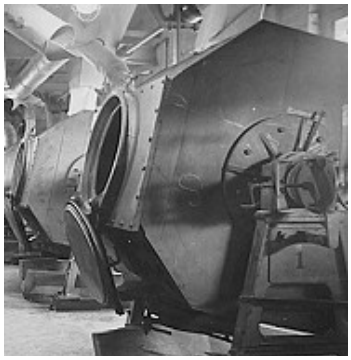
شكل (5) : وعاء النقع

C) $(C_6H_{10}O_5)_n + NaOH \longrightarrow (C_6H_9O_4ONa)_n + H_2O$ (

وتفتت قطع السيليلوز الى شرائح صغيرة، وتعتق هذه القطع لمدة يوم أو يومين، وفى هذه الأثناء يهاجم السيليلوز القاعدي بواسطة ذرات الأكسجين الموجودة في الهواء وتتحد معه.

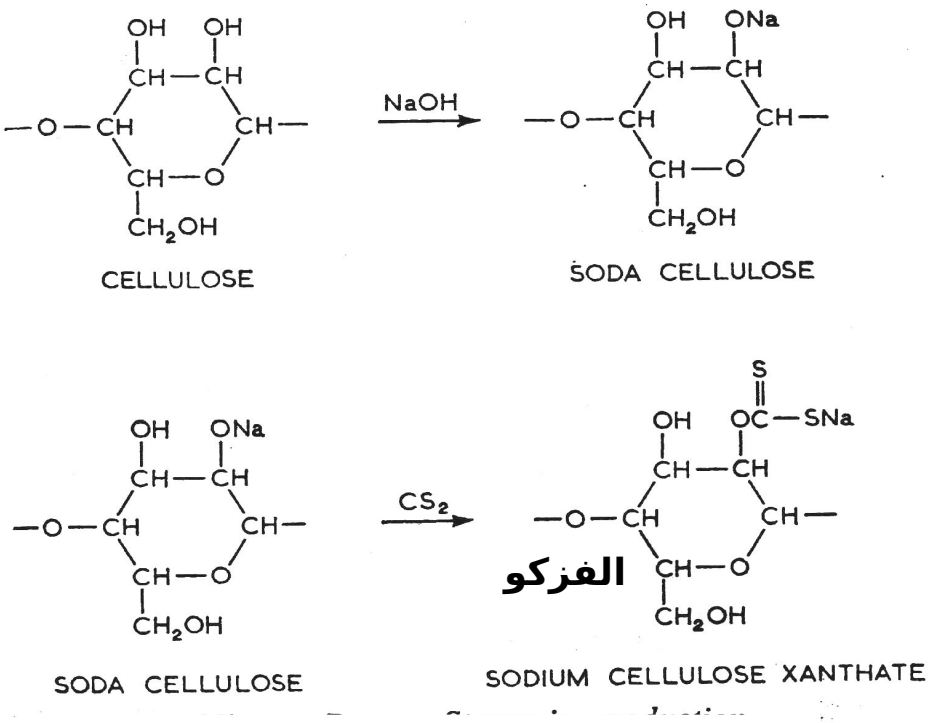
1-5-4 أكثنة السيليلوز : (Cellulose Xanthation) :

تخلط القطع المعتقة من السيليلوز القاعدي مع ثاني كبريتيد الكربون (CS_2) بتركيز (30%) مع التقليب. ويتحول لون القطع من الأبيض الى اللون الأصفر، ثم الى اللون البرتقالي، تعرف هذه العملية بأكثنة السيليلوز. والمحلول الأصفر هو عبارة عن ملح يدعى استر حامض الكربونيك الكبريتي، لذلك سميت العملية "بالأكثنة"، وهذا الملح هو الذي يذوب في الماء منتجاً مقداراً كبيراً من الحرارة، مما يوجب إدخال نظام للتبريد أثناء هذه العملية. والمادة الناتجة من هذا التفاعل هي ما يسمى "الفزكوس".



شكل (6) : إضافة ثاني

$$C_6H_9O_4Na)_n + nCS_2 \longrightarrow (C_6H_9O_4CS_2Na)_n)$$



الشكل (7) : أكثنة السيليلوز القاعدي وتكوين

1-5-5 الانضاج (Ripening) :

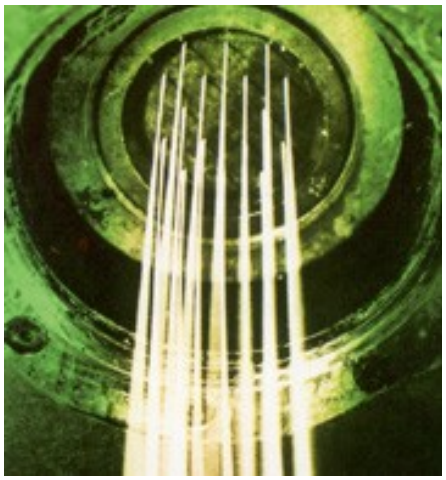
شكل (8) : قدور

سنسمى من ألان محلول سيليلوز الصوديوم المعالج الأكثنة باسم (فزكوس). وتجرى عملية إنضاج للفزكوس بتركه لفترة من الزمن تختلف مدتها حسب نوع المادة الخام في درجة حرارة (15- 20 م°)، وفى هذا الأثناء تترسب الجزيئات الثقيلة في أسفل الإناء حيث أن المحلول يتكون من مواد ذات أوزان جزيئية مختلفة، ولكن

إذا أخذ الإنضاج وقتا أكثر من ألازم فان السيليلوز سوف يترسب في القاع ويتبلور بالاتحاد مع بعض مكونات المحلول الأخرى. لذلك تحتاج مرحلة الإنضاج الى قدر من المراقبة والخبرة، فيراقب المحلول حتى يصل الى كثافة تسمح بمروره خلال ثقوب صغيرة وكذلك خلال سائل آخر دون الامتزاج به، ويراعى أن يكون المحلول متجانس ولا يحوي فقاقيع من الهواء أو الغازات التي قد تؤثر على انتظام انسياب المحلول عبر الفتحات.

1-5-6 الغزل (Spinning) :

يمر محلول الفزكوس بمرحلة تصفية، وبعد التصفية يدخل المحلول الى علبة معدنية تحتوي فى نهايتها على مجموعة كبيرة من الثقوب، وتصنع هذه العلبة من الذهب أو البلاتين أو بعض السبائك الأخرى. ان نصف قطر الفتحة في الغازل يتراوح بين 2 الى 5 مم، ويحتوى الغازل على حوالي 20000 فتحة. ويضخ المحلول خلال هذه الثقوب بواسطة مضخة.



شكل (9) : (الى اليمين)
العلبة المعدنية

أ

الشكل (10): (أ) ثقوب الانسياب مر ب العلبة
(ب) مضخة لدفع المحلول

1-5-7 التخثر (Coagulation) :

عندما يمر المحلول خلال فتحات الغازل بواسطة قوة الضخ، فان الطرف المثقوب من العازم يكون مغمورا داخل حوض يسمى حوض التجلط، يحتوى هذا الحوض على حمض الكبريتيك ويمثل مابين 7-10 % من الوزن الكلى، كبريتات الصوديوم ويمثل 10-22 %، كبريتات الزنك وتمثل 1-5 %، الجلوكوز ويمثل 2 % من الوزن الكلى.

ويعود الفزكوس (إكسانثات سيليلوز الصوديوم) في حوض التجلط إلى تركيب السيليلوز الخام قبل التفاعل مع ثاني كبريتيد الكربون، أي أن السيليلوز يعود الى شكله البلوري الأصلي، نتيجة لتفاعل مكونات الحوض مع الفزكوس، ويبدأ بتفاعل كبريتات الصوديوم مع الفزكوس الذي يتحول الى سيليلوز محتوى على حمض الإكسانثيك، ثم يتحول المركب السابق الى أكسيد إكسانثات

السيليلوز الخارصيني، وبعد ذلك يتحول الى حمض السيليلوز الخارصيني، ومن ثم الى سيليلوز نقي.

ويكون حوض التخثر مفتوح السقف، وتكون كبريتات الخارصين ذات تركيز منخفض، وهى تخترق المسافات ألصغيره الموجودة في الشعيرات،, وفى نفس الوقت فان حمض الكبريتيك يخترق مركز الشعيرة .

من التأثيرات ألسابقه نجد نصف قطر الشعيرة يتجه نحو الانتظام (مقطع الشعيرة)، ويكون سطح الشعيرة ناعم أملس نظراً لعدم وجود فراغات على السطح، وبالتالي للحصول شعيرات عالية الصلابة فإننا نضيف حمض الخارصين المركز، ولكن إضافة هذا الحامض يؤدى الى طول الفترة الزمنية التي يحتاجها السيليلوز ليتبلور داخل الحوض، وذلك لانه يطغى بنسبة كبيرة على تأثير الأحماض الأخرى الموجودة داخل الحوض , وفائدة الجلوكوز جعل الشعيرات ذات مرونة وقابلة للطي، (ابوسالمة - WINGATE , 1964 –HALL, 1975).

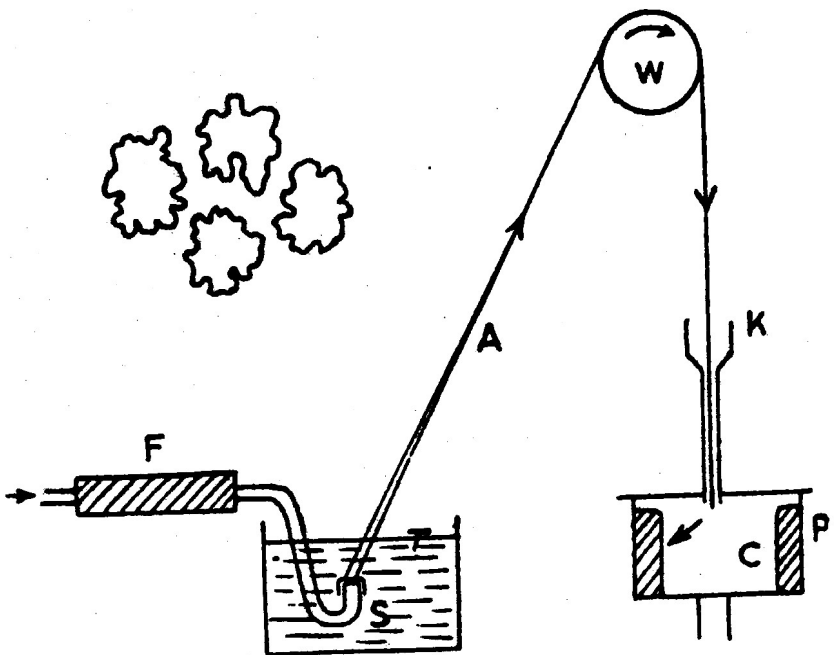
هنالك ثلاثة طرق لمعالجة الشعيرات الخارجة من حوض التخثر :

(أ). الغازل الصندوقي (Box Spinning) :

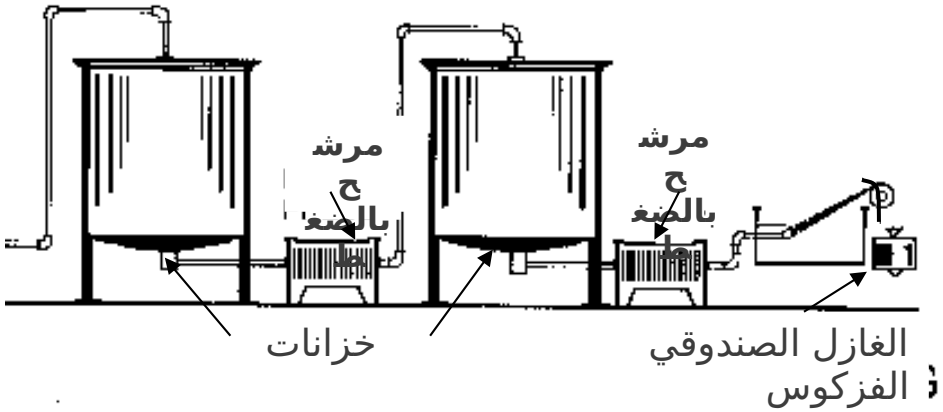
في هذه الطريقة تلف الشعيرات الخارجة من الحوض في بكرا ت متحركة بسرعة يتم التحكم فيها (الشكل 11) .

تتطلب هذه العملية أن يكون هنالك تكافؤ بين سرعة البكرة وسرعة المضخة التي تدفع الفزكوس داخل الحوض، فإذا كانت سرعة البكرة أعلى من سرعة المضخة لن تبقى الشعيرات لفترة كافية داخل الحوض ولا يكتمل التفاعل، إما إذا كانت سرعة البكرة أقل من سرعة المضخة فإن الشعيرات سوف تتراكم داخل الحوض، وقد تتشابك، لذلك يجب أن يكون هنالك تكافؤ بين السرعتين بحيث لا تنقطع الخيوط أو تتشابك، وتبقى لفترة كافية داخل الحوض.

توجد بكره ثانية بعد البكرة الأولى ذات سرعة أعلى من البكرة الأولى، لإحداث نوعاً من الشد وإكساب الشعيرات قوة إضافية، إذ أن الشد يزيد من تماسك جزيئات الشعيرة

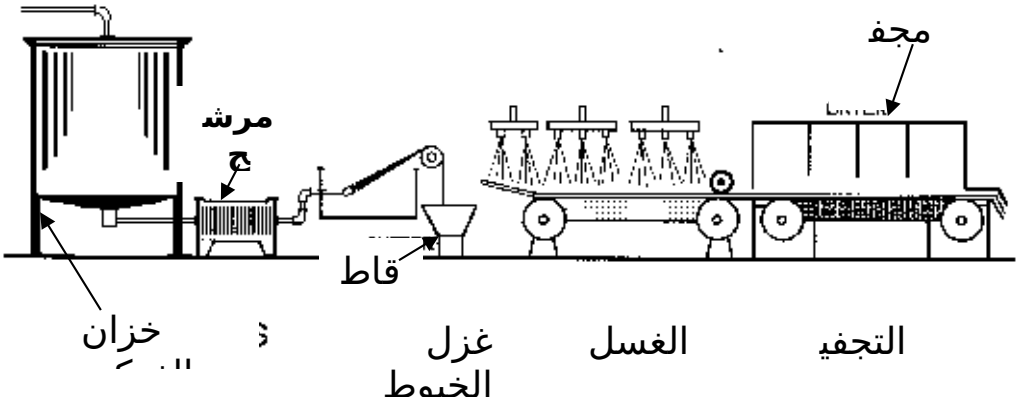


الشكل (11) : يوضح بصورة عامة مراحل تصنيع الحرير حتى الوصول الى
صندوق التجميع، كذلك يوضح الشكل الأسفل مراحل العمل في الغازل الصندوقي.



(ب) الغزل بالبكرة (Bobbin Spinning) :

تعتمد هذه الطريقة على عدم وجود صندوق توفام، حيث تخرج الشعيرات من الحوض مباشرة الى بكرة تحول الشعيرات الى خيوط مغزولة، ثم تغسل وتجفف (الشكل 12) .

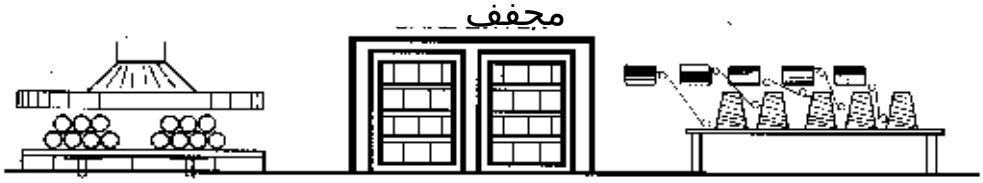


الشكل (12) : يوضح طريقة عمل البكرة الغازلة.

(ج) الغزل المتواصل (Continuous Spinning) :

فى الطريقتين السابقتين نجد ان هنالك تدخل يدوى فى العملية، من حيث التجميع والوضع في البكرات , ثم التبييض والغسل والتجفيف قبل ان تصبح الشعيرات جاهزة للاستعمال، وتكون هذه الخطوات على شكل متقطع، ولكن طريقة الغزل المتواصل تعتمد على تواصل الخطوات دون انقطاع، حيث تستخدم بعض التقنيات مثل أسلوب التبخير بالحرارة مباشرة , ولكن تكتنف هذه الطريقة بعض المشاكل العملية مثل طول الزمن المطلوب لعمليات التنقية والتبييض والغسل والتجفيف بعد خروج الشعيرات من الحوض.

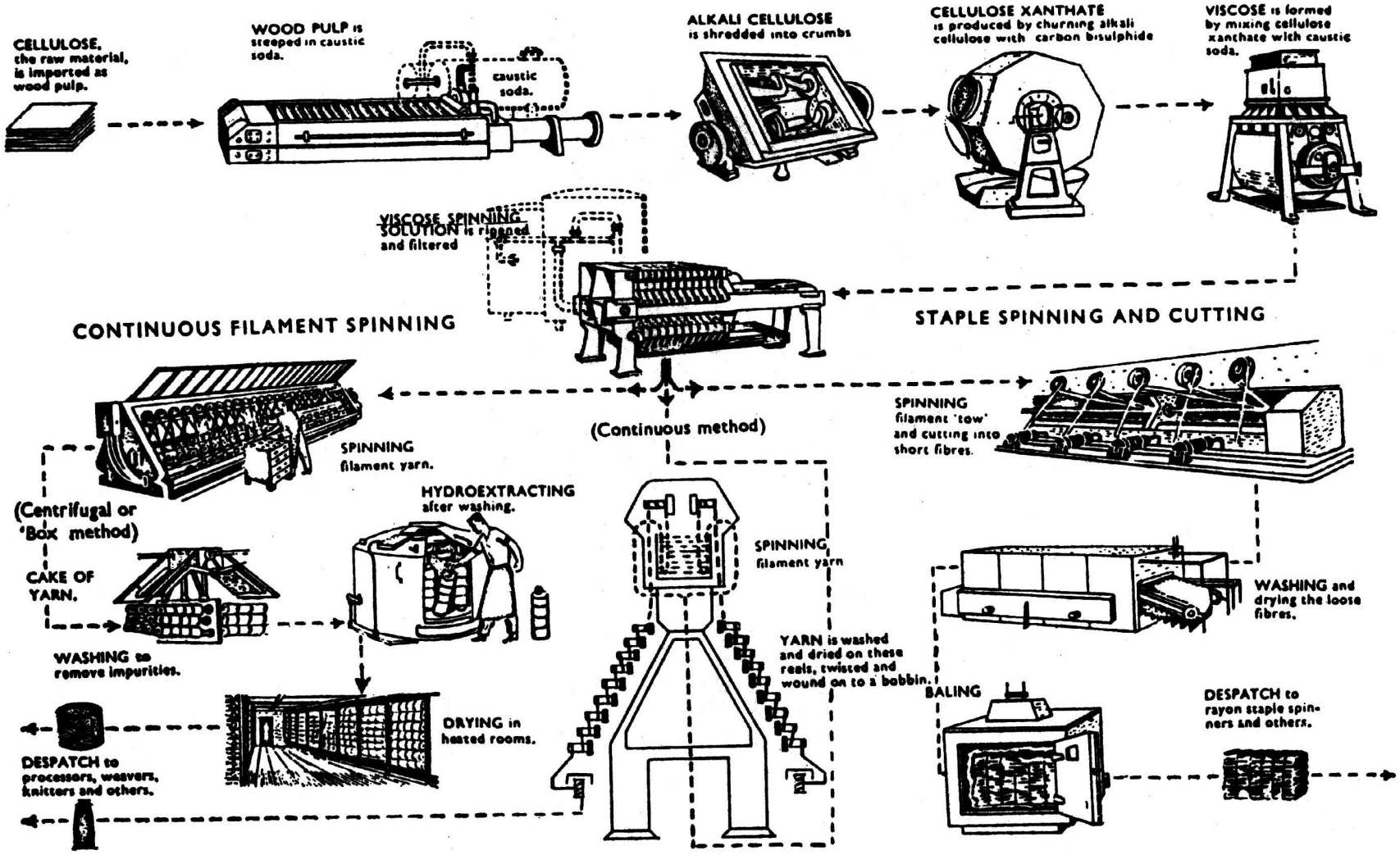
ونجد أن إنتاج الحرير بواسطة المغزل الصندوقي يأخذ 30 دقيقة أو أكثر، قد ينتج فيه حوالي ميل من الحرير، ولكن هذا الزمن غير كاف بالنسبة للغزل المتواصل. ومع تقدم التقنية أمكن تجاوز هذا القصور، إذ أن الطرق الحديثة تعتمد على توزيع البكرات بشكل متقارب أفقي ورأسي (شكل 13).



الشكل (13) يوضح التوزيع الأفقي والرأسي للمغزل المتواصل،
والوضع في قوالب والأسلوب الآلي لجمع الحرير بشكل متواصل .

وتعتمد هذه الطريقة على استخدام بكرة رئيسية، على ارتفاع 20 قدما، تقوم بالتوزيع لبقية البكرات. وتتكون العملية من ثلاثة مراحل :
في المستوى الأعلى يوجد حوض التجلط وبداية مرحله انتشار الشعيرات خارج الحوض، ويحتوى المستوى الثاني على البكرة الرئيسية التي توزع الى بقيه البكرات الثانوية. المرحلة الأخيرة مرحلة البكرات الثانوية وفيها يتم تجفيف الشعيرات بالحرارة المباشرة، ومنها تتحول الشعيرات الى مرحلة الغزل، والفترة الزمنية من خروج الشعيرات من الحوض الى التجفيف عبارة عن 5 دقائق فقط.
(أبو سالمة - ISABEL B.WINGATE, 1964 –HALL, 1975)

ويوضح الشكل التالي بالتفصيل مراحل تصنيع الحرير الاصطناعي بأسلوب الفزكوس :


CELLULOSE, the raw material, is imported as wood pulp.
WOOD PULP is steeped in caustic soda.
caustic soda.
ALKALI CELLULOSE is shredded into crumbs
CELLULOSE XANTHATE is produced by churning alkali cellulose with carbon bisulphide
VISCOSE is formed by mixing cellulose xanthate with caustic soda.
VISCOSE SPINNING SOLUTION is ripened and filtered
CONTINUOUS FILAMENT SPINNING
STAPLE SPINNING AND CUTTING
SPINNING filament yarn.
(Continuous method)
SPINNING filament 'tow' and cutting into short fibres.
(Centrifugal or 'Box' method)
HYDROEXTRACTING after washing.
CAKE OF YARN.
SPINNING filament yarn
WASHING and drying the loose fibres.
WASHING to remove impurities.
YARN is washed and dried on these reels, twisted and wound on to a bobbin.
BALING
DESPATCH to rayon staple spinners and others.
DRYING in heated rooms.
DESPATCH to processors, weavers, knitters and others.

1-6 تعديل الشعيرات (Filament Modification)

هنالك عدة عوامل خارجية وداخلية - غالبا ما تكون فيزيائية – تؤثر على متانة أو طول الشعيرات، منها :

1/ مساحة مقطع الشعيرة : (Filament Cross-section)

ان مساحة مقطع الشعيرة الحريرية تتناسب طرديا مع مساحة مقطع فتحة المغزل، وبها يمكن، ولو بشكل جزئي، التحكم في متانة النسيج المنتج، حيث أنه كلما زاد نصف قطر الشعيرة كلما زادت متانة النسيج. وتتأثر مساحة المقطع بكثافة الفزكوس ونمط معالجته ومعدل الضخ خلال المغزل. وقد تكون الشعيرة غير منتظمة المقطع، بأن يكون جزء منها سميك وآخر رقيق، فتجرى عليها بعض المعالجات التي سيرد ذكرها لاحقا.

2/ فقاعات الهواء فى الشعيرات (Bubble-filled Filament) **:**

ان المضخة التي تدفع محلول الفزكوس داخل حوض التجلط، أو التفاعلات الكيميائية للمواد المكونة للمحلول، قد تتولد منهما فقاعات من الهواء أو الغازات تؤثر سلباً على صلابة وتماسك الشعيرات وقد تؤدي الى قطعها داخل الحوض أو في مرحلة الغزل، إذ تتعرض الشعيرة للشد فتنقطع عند نقطة ضعفها، وغالبا ما يكون فقاعة. والطريقة العملية للتخلص من الفقاعات هي إضافة محلول كربونات الصوديوم الى محلول الفزكوس، حيث يستبدل الهواء بثاني أكسيد الكربون الذي يتفاعل في حوض التجلط مع مكونات الحوض ويتم التخلص منه.

3/ تغير لون الشعيرات (Spun-dyed Filament) **:**

يتحدد اللون النهائي للحرير وفقا للمادة الخام ولتفاعلات المركبات المكونة للفزكوس والأحماض الخاصة بالتخثر، فإذا كانت المادة الخام من الخشب فان اللون الغالب على الشعيرات الناتجة يكون هو لون الخشب، أما إذا كانت المادة الخام هي القطن فأن اللون الناتج عن تفاعلات الأحماض يكون هو الغالب. ويستخدم ثاني أكسيد التيتانيوم الأبيض لإظهار لون الحرير الطبيعي الناصع.

4/ التجعد (Crimping) **:**

ينتج التجعد في الحرير الاصطناعي إذا كانت المضخة تعمل بمعدل ضعيف أو غير منتظم، مما يؤثر على انكماش الشعيرات داخل الحوض. وقد ينتج التجعد من الكثافة الزائدة للمحلول مما يؤثر على انتظام انسيابه خلال المغزل، وبالتالي تتعرض الشعيرات في الحوض للانكماش، كما أنها تتعرض أيضاً للانكماش إذا كانت قوة جذب البكرة ضعيفة وأقل من معدل ضخ المحلول داخل الحوض.

وبما أن التجعد يؤثر على مساحة مقطع الشعيرة فإنه يشكل معضلة كبيرة يجب معالجتها. ويعالج التجعد إما بطريقه ميكانيكية، وذلك بتعريض الشعيرة بعد ألمعالجه النهائية للشد بين مجموعة من

البكرات لإحداث الاستقامة، ولكن قد يؤدى ذلك الى قطع الشعيرات بعد خروجها من المغزل. أو بطريقه كيميائية، وذلك بالتحكم الدقيق في نسب تراكيز مكونات حوض التخثر، وبضبط الكثافة المناسبة لمحلول الفزكوس، وتكون المعالجة في حوض التجلط بإضافة مادة الجلوكوز (سكر العنب) التي تعمل على تغطية كل الفراغات الموجودة على سطح الشعيرة، وبالتالي جعلها منتظمة المقطع، وتفضل هذه الطريقة الكيميائية بصفة عامة، ولكن إذا كان التجعد على على شكل التواءات فإن الحل الميكانيكي هو المفضل.

5/ الألياف معدلة السطح (Surface–modified Fibers) **:**

تؤثر طبيعة سطح الشعيرة بشكل كبير على نوع النسيج، فينبغي أن تكون الشعيرة ملساء وخالية من التجاعيد ومنتظمة المقطع، لتسهيل عملية انزلاقها في البكرات وتسهيل غزلها، ولكي لا تتعرض للتسلخ والتقطع بمرور الزمن.

6/ الريون عالي التماسك (High-tenacity Rayon) **:**

عندما تؤثر الأحماض الموجودة في حوض التخثر، أثناء تدفق الفزكوس خلال المغزل داخل الحوض، فإن جزيئات السيليلوز الموجودة داخل الشعيرة تعود الى شكلها السابق أي الى شكلها المتبلور.

وتختلف شعيرات الحرير الناتجة من هذه العملية عن القطن في عدة نواحي فيزيائية ومورفولجية، حيث تكون نسبة البلورة 60% في ألياف القطن بالمقارنة مع 40% في الحرير, ودرجة البلمرة في القطن تبلغ 9000-1500 بينما في الحرير تبلغ 500 فقط. وتفسر هذه الأرقام الاختلاف بين خواص القطن وخواص الحرير، مما يجعل القطن أكثر متانة وأقل مطاطية من الحرير الاصطناعي. غير أننا نجد أن هنالك تشابه في تراص الذرات وتحولها الى الحالة البلورية والبنية البلورية للقطن، وذلك يتمثل في ان الأبعاد البلورية للقطن ذات طول 600 أنجستروم وعرض 60 أنجستروم، وفي الحرير فالطول 300 والعرض 40 أنجستروم. إضافة لذلك فإن اتجاهية البلورات في القطن أكبر من ألاتجاهيه في الحرير.

إن المتغيرات الفيزيائية السابقة هي التي أوجدت الاختلاف في الخواص بين الحرير والقطن، فإذا أمكن التحكم في هذه المتغيرات فأننا نستطيع الحصول على حرير ذي تماسك ومتانة عالية. ويمكن تحقيق ذلك بضبط تراكيز مكونات الحوض وبتوفير معدل عال من

انتشار الشعيرات داخل الحوض، بحيث تحصل كل شعيرة على إحاطة تامة من أحماض الحوض.

إن التحكم الجيد يساعد على سهولة تبلور جزيئات السيليلوز وبالتالي على قوة ترابطها، فإذا كانت هنالك شوائب، أو عدم اتزان في تراكيز المواد، فإن ذلك يؤدي الى نوع من الضعف في التبلور أو عدم انتظام، مما يؤدى الى ضعف الشعيرة.

7/اثر سطح الشعيرة (Skin Effect) **:**

في إثناء انبثاق محلول الفزكوس داخل حوض التجلط , فأن الشعيرات تتبلور وتعود للبنية المنتظمة، وهنا نجد انه تتكون طبقة خارجية من السيليلوز هي القشرة (skin) وطبقة داخلية هي اللب (core)، ويمكن معرفة أبعاد كل من الطبقتين بواسطة الدراسة ألمقطعيه لنصف قطر الشعيرة.

ومن الملاحظ ان التغير اللوني للشعيرة يحصل في اللب قبل القشرة, حيث يكتسب اللب الأصباغ ويفقدها قبل القشرة، ويمكن ملاحظة ذلك بالدراسة المجهرية. إن اللب والقشرة يتكونان من السيليلوز، ولكنهما يختلفان في التشكيل والاتجاهية البلورية , ففي القشرة نجد ان تشكيل البلورات يتشابه أكثر من اللب , وأيضا للقشرة أكثر من هيئة منتظمة تستطيع ان تتشكل بها، كذلك اتجاهية البلورات في القشرة أعلى من الموجودة في اللب.

8/ أثر التبخر (Evaporation Effect)

إن ألياف السيليلوز الطبيعي - مثل القطن - تكون منتظمة التركيب وآخذة حالة من الصلابة المرنة والانتظام. وعندما تدخل في مرحلة ألمعالجه لتصنيع الفزكوس فإن جزيئات السيليلوز تأخذ شكل من العشوائية وعدم الانتظام، حيث تتحول من حالة الصلابة في المادة الخام الى حالة السيولة في محلول الفزكوس، وفى مرحلة التخثر نجد ان الجزيئات تأخذ شكل جديد منتظم وصلب.

ولعل العامل الذي يعيق التبلور الكامل لجزيئات السيليلوز هو وجود بلورات الماء في الفزكوس أو في حوض التخثر, لذلك يكون تبخر الماء هو الوسيلة المناسبة لجعل السيليلوز في درجة عالية من التبلور، لذلك يتم التخلص من الماء بواسطة طرق التجفيف المختلفة، ونذكر منها التجفيف بالطرد المركزي , حيث توضع فيه بكرة الغزل المبتلة، ثم يدور الجهاز ويعمل على دفع الماء خارج النسيج بواسطة قوة الطرد المركزية، أو التسخين .

(أبو سالمة - HALL 1975 - WINGATE, 1964)

1-7 [illegible] (الليوسيل) (Lyocell) :

استخدمت شركة كورتولد معداتها الجاهزة وخبرتها الطويلة في استنباط طرق جديدة لتخطي مشكلة إذابة السيليلوز، من ذلك الإذابة في الأحماض المعدنية (فوسفوريك، كبريتيك، نيتريك)، كلوريد الخارصين، الثيوسينات، اليوديدات، البروميدات، وغيرها. غير أنه تعذر تخطي المشاكل التي تكتنف هذه الطرق ما عدا طريقة أكسيد الأميني (amine oxide). ولم يظهر نمط تجاري مقبول من هذه الطريقة الى أن نشرت شركة كودلك في العام 1969 توصيف لاستخدام المركب الدائري cyclic mono N-methylamine-N-oxide (NMMO) كمذيب للسيليلوز في تقنية الورق. ومنذ العام 1981 دخلت شركة أكسو-نوبل كمنافس قوي في تطوير تقنية (اللوسيل) و قامت بشراء كورتولد في 1998.

غير أن البحث عن طرق جديدة لإذابة السيليلوز لم يتوقف. من ذلك طريقة " مشتقات الكرباميت" (carbamate derivatives) التي تبنتها شركة "نسلة"، ومفادها أن تفاعل السيليلوز مع اليوريا ينتج عنه مشتقة تذوب بسهولة في محلول هيدروكسيد الصوديوم :

$$Cell\text{-}OH + NH_2\text{-}CO\text{-}NH_2 \longrightarrow Cell\text{-}O\text{-}NH_2 + NH_3$$

وقد سجلت نسلة براءة اختراع لطريقة تجارية تنبني على كربامات السيليلوز لإنتاج لب مستقر بحيث يمكن شحنه الى مصانع الريون بحيث يذاب كأنما هو مركب إكزانثات. ويمكن غزل المحلول خلال حمض الكبريتيك أو كربونات الصوديوم لتنتج ألياف، تعطي – عند اكتمال استرجاعها – شبيهة في خصائصها بريون الفزكوس، ويمكن استخدامها في تصنيع الورق إذا لم تكتمل فيها عملية الاسترجاع. ولكن هذه الطريقة لم تنل الانتشار والقبول الذين كانت تؤملهما مؤسسة نسلة. (Woodings, 2000).

1-8 تقويم للحرير الاصطناعي :

تتمتع جميع أصناف الحرير الاصطناعي بالمظهر اللامع، ربما أكثر من الحرير الطبيعي. وهي عادة جسيئة وأعلى صلابة، وقد يكون أو لا يكون لها ملمس الحرير الطبيعي. ومعظم الأصناف الاصطناعية أخشن نوعاً ما من الحرير الحقيقي، ولا يتمتع أي منها بمرونته. ويتنوع سمك الفتيلة، ولكن يمكن أن تكون بنعومة الحرير الطبيعي.

ويبدو أن الحرير الاصطناعي ضعيف المقاومة للحرارة وغير قادر على تحمل درجات الحرارة العالية، إذ أنه يتفحم ويتلف عند درجة حرارة حوالي 150 م° ، بينما نجد أن القطن والصوف والحرير الطبيعي يمكنها جميعاً تحمل درجة حرارة أعلى من هذه قبل أن يحدث لها ضرر. لذلك يجب الحذر عند كي منسوجات الحرير الاصطناعي. واستخدام مكواة مسطحة وعند درجات الحرارة التي تناسب القطن أو حتى الحرير الحقيقي يؤدي الى تدمير الحرير الاصطناعي (Wikipedia, 2005).

9-1 طريقة ألنحاسيك النشادري (cuprammonioum)

ينسب اكتشاف هذه الطريقة الى العالم الفرنسي لويس هنرى (هنرى، 1890)، الذي وجد أنه من الممكن إذابة السيليلوز في محلول ألنحاسيك النشادري. وفى العام 1892 تمكن العالمان الألمانيان ماكس فيرمى وجون يوربان من إنتاج شعيرات من الكربون استخدمت في لمبات الإضاءة البدائية .

وتمتاز الألياف المصنعة بطريقة ألنحاسيك النشادري على طريقة الفزكوس بدقة الألياف مع الاستدارة في المقطع العرضي وارتفاع المتانة والمرونة معا، وهذه الخواص مجتمعه جعلت من هذه الألياف خامة مفضله على حرير الفزكوس في صناعة الأقمشة الرفيعة وفى أشغال التريكو وكل المنسوجات التي تحتاج الى غزل دقيق.

إن التقنية ألعمليه لتصنيع الحرير الاصطناعي من أكسيد ألنحاسيك النشادري تشبه تلك ألتقنيه ألمستخدمه في طريقة الفزكوس، في أنها تنبني على إذابة السيليلوز، ثم دفع المحلول خلال فتحات المغزل، ويتصلب السيليلوز في حوض التخثر ويعود شكله الأصلي مرة أخرى .

9-1-1 المواد الخام :

يستخدم في هذه الطريقة القطن أو لب الخشب، ويفضل القطن كمادة خام أساسية نظرا لارتفاع نسبة السيليلوز فيه، ويستخدم في تنقية لب الخشب الصودا الكاوية عند درجة حرارة 150 م ْ ، ويكون التبييض بواسطة هيبو كلوريت الصوديوم، ويكون تركيز الصودا الكاوية بين 17.5 – 18 % بعد 30 دقيقة، وفى هذه الظروف لا يذوب ألفا-سيليلوز بينما يذوب بيتا-سيليلوز. ويبيض السيليلوز للتخلص من اللجنين.

9-1-2 طريقة التحضير:

يذاب ملح كبريتات النحاس في ماء مقطر , ثم يضاف السيليلوز ويضاف محلول الصودا ألكاويه، يحرك المزيج جيدا (المقادير تكون حسب كمية المادة الخام)، ثم يضاف المحلول الى محلول الأمونيا

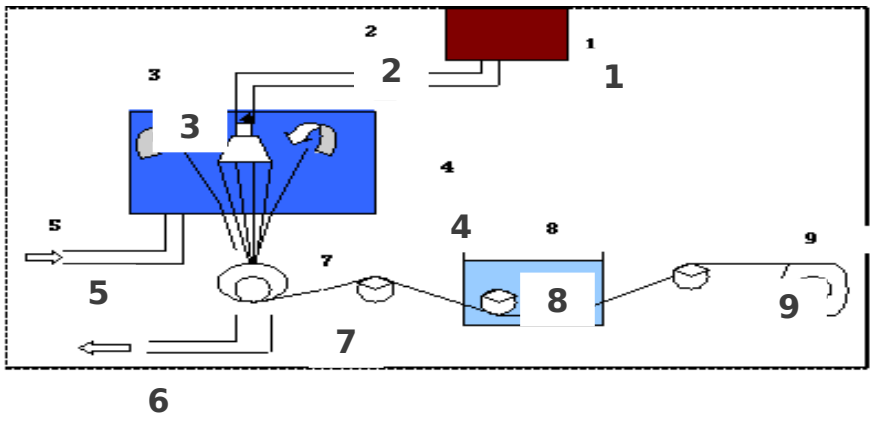
المركز، ويخفف المحلول حتى تبلغ نسبة السيليلوز 9-10% وزناً، ثم يرشح محلول ألنحاسيك النشادري ويعتق لمدة يوم أو يومين. تبلغ نسبة النحاس 3 – 4 % من المحلول ونسبة النشادر 5 – 8 %.

وهنالك عدة طرق لتحضير محلول الغزل، منها ان يوضع النشادر أولا بجهاز المزج وهو عبارة عن إناء اسطواني كبير مزود بمحرك حلزوني يلف بسرعة خمس لفات في الدقيقة ثم يضاف إليه ثلثي مقدار السيليلوز، وبعد ذلك تضاف كبريتات النحاس القاعدية في عجينه مخففه بالماء، وأخيراً يضاف باقي كمية السيليلوز، وبعد ثلاثة ساعات تقريبا تضاف الصودا ألكاوية لتحويل كبريتات النحاس القاعدية الى هيدروكسيد النحاس القاعدي، ويبدأ بذلك ذوبان السيليلوز ويستمر التقليب الى ان تصل لزوجة المحلول الى درجة مناسبة ويتطلب ذلك من 9 الى 11 ساعة .

وفي طريقة أخرى يرسب أولا هيدروكسيد النحاس بإضافة الصودا الكاوية وتمزج العجينة المتكونة بالسيليلوز وتعجن جيدا في جهاز مزج خاص، على ألا تتعدى درجة الحرارة 20 م ° ، ثم يفصل السائل الزائد بواسطة مرشحات ضغط، ثم توضع العجينة في جهاز الإذابة ويضاف إليها ببط مع التقليب محلول النشادر وملح الطرطرات (طرطرات البوتاسيوم والنشادر)، ثم يضاف ماء ويقلب المجموع في درجة حرارة صفر – 4 مع استبعاد الهواء. بعد ذلك يخفف المحلول الناتج بإضافة ماء ونشادر وصودا كاوية ذات تركيز 35%، ومن ثم يرشح المحلول عدة مرات بواسطة مصافي من النيكل، وأخيرا يعرض المحلول الى عملية خلخله تحت ضغط لمدة 2-4 ساعات وذلك لإزالة جزء من غاز النشادر والهواء.

ويتكون محلول الغزل من : 9% سيليلوز، 3.6% نحاس، 7% نشادر.

هنالك عدة آليات لإنتاج الحرير الاصطناعي عن طريق ألنحاسيك النشادري، نورد منها الطريقة المبينة في (الشكل 14). يصب المحلول في حوض مفتوح من أعلى (1)، وبه فتحة من أسفل ينساب المحلول من خلالها في خرطوم يتصل بمضخة (2) تعمل على سحب المحلول من الحوض ودفعه خلال المغزل (3) المغمور في حوض كبير(4) مملوء بالماء. هذا الحوض مغلق وفي أعلاه قمع مخروطي مغمور في الماء الذي يدخل من فتحة في أسفل الحوض (5)، وعندما



(الشكل 14) : طريقة تحضير الحرير الاصطناعي
من ألنحاسيك النشادري بواسطة الماء.

تنتشر الشعيرات بواسطة المغزل خلال الماء الساخن فإن السيليلوز يتبلور من جديد، وتساعد حركة الماء الساخن من أسفل الى أعلى القمع ومن ثم الخروج مجددا باتجاه أسفل الحوض، تساعد هذه ألتقنيه على شد الشعيرات ومنعها من التجعد وكذلك إكسابها قوة إضافية بواسطة الشد لأسفل.

بعد ذلك تخرج الشعيرات من أسفل الحوض ويعاد الماء الخارج مع الشعيرات الى الحوض مرة أخرى (6)، وتلف الشعيرات بواسطة بكرة كبيرة (7)، ثم الى بكرة أخرى، ويدخل الحرير الناتج الى حوض التخثر(8) الذي يحتوى على أحماض لمعالجة الشعيرات، ثم يلف في بكرة سداسية كبيرة (9)، ثم ويغسل ويجفف.

3-9-1 الخواص الفيزيائية لألياف ألنحاسيك النشادري :

تعتبر ألياف ألنحاسيك النشادري أكثر الألياف شبهاً بألياف الحرير الطبيعي في المقطع الطولي، أما المقطع العرضي فهو بيضاوي أو دائري خلافا لشكل الحرير الذي هو في شكل مثلثات مدببة الأركان.

نسبة الى سحب ألياف الحرير أثناء التصنيع فإن ألياف ألنحاسيك النشادري تتمتع بمتانة تبلغ 2جرام / دينبر؛ (الدنيبر هي وحدة قياس الكثافة الخيطية للألياف والخيوط، وهى تمثل وزن 900 متر من

الخيوط بالجرامات عند درجة حرارة 23 م ْ ورطوبة تبلغ 65%).
وتتراوح الكثافة الخيطية للألياف بين 1- 15 دنيبر، أما للخيوط فتتراوح بين (15-1650 دنيبر)، وتقل هذه المتانة عند البلل.

تبلغ الاستطالة 15-16% للألياف الجافة، 17-37% للألياف المبتلة.
مثله مثل ألياف حرير الفزكوس وبقية الألياف ألنباتيه الأخرى، يحترق حرير ألنحاسيك النشادري معطياً رائحة كرائحة الورق المحترق، وتتحمل هذه الألياف درجة حرارة حتى 150 م ْ ، حيث تبدأ بعد ذلك في التحلل قبل وصولها الى مرحلة الانصهار. كذلك تتأثر هذه الألياف بالرطوبة وتبلغ نسبة الاكتساب البخاري 11 %.