



Chem. Bilal A. Al-Rifaii

الكيميائي بلال عبد الوهاب الرفاعي

مدرّب التقنيات الصباغية في الاتحاد العربي للصناعات النسيجية وغرفتي صناعة دمشق وحلب

دمشق: هاتف: 011 3440538 ، حلب: 021 2262139 ، جوال: 0944 584316 ، b.rifatex@hotmail.com

تقنيات تصنيع وصباغة ألياف الأكريليك

حلقة بحث بإشراف الدكتور مازن عزيزي

كلية الهندسة الميكانيكية بجامعة حلب

إعداد المهندسان: أحمد بابي وكاوا مامو

نقل بتصريف

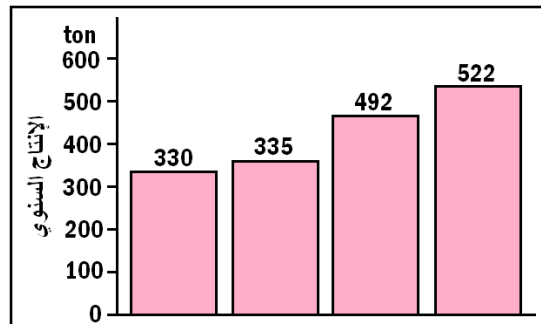
1- تصنيف البولي أكريلونتريل: تصنف ألياف البولي أكريلونتريل في ثلاثة أصناف:

أصناف البولي أكريلونتريل PAN			
$-[(\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}})_m-(\text{CH}_2-\underset{\text{Y}}{\overset{\text{X}}{\text{C}}})_n]_p-$	ملاحظات	وزنا (m%)	وزنا (n%)
	بوليمير نقي متجانس	= 100	= 0
	الألياف العادية المتداولة مثل: (Dralon®, Orlon®, Acrilan®) ويطلق عليها الأكريليك وفق التعريف الأمريكي	≥85	≤15
	تعرف بـ (Modacrylics)	<85	<15

2- المونوميرات: المونوميرات المشتركة الأكثر استخداماً:

Vinyl Acetate, Acrylic acid Methylester, Methacrylic acid Ethylester, Vinyl Chloride, Vinylidene Chloride, Styrene, Itaconic acid

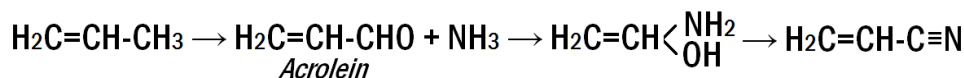
اكتشف Rein عام 1931 أول مذيب لـ PAN وهو Calcium Rhodanide، وفي عام 1942 تم اكتشاف Dimethylene formamide: DMF، وبعد بضعة أشهر فقط حازت بعض الشركات الأمريكية على براءات اختراع للمحلات DMF و Tetramethylsulfon، أما في اليابان فقد أذيب PAN في Potassium or Sodium Rhodanide، وخرّ المحلول في Ethanol أو Propane، وفي عام 1944 بدأت DuPont® بإنتاج ألياف PAN والتي عرفت لاحقاً باسم "fiber A" تبعثها في ذلك شركة Casella عام 1952، وأعلنت كميات الإنتاج وحجم التجهيزات عام 1981 وفقاً للشكل (1):



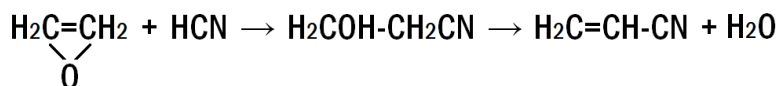
الشكل (1): حجم خطوط إنتاج ألياف PAN عام 1981

انخفض إنتاج (Orlon®) منذ عام 1985، وأوقف عام 1995، بينما ازدادت كميات إنتاج (Dralon®) ببطء، وتمت بلمرة وغزل كل من (Courtel® & Beslon®) في محاليل ملحية، وتستخدم اليوم كمواد جيدة لإنتاج ألياف الكربون، ولا تزال كميات إنتاج PAN في البلدان الآسيوية تتزايد بينما تتخفّض بشكل ملحوظ في البلدان الأخرى منذ عام 1990.

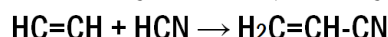
إنتاج فينيل السيانيد (Acrylonitrile: vinylcyanide or $\text{CH}_2=\text{CHCN}$): ينتج أكريل النتريل اليوم غالباً عبر عملية Sohio من البروبيلين Propylene والأمونيا Amonia، وتختلف الطرائق الأخرى عن هذه الطريقة بالمحفزات المختلفة وتسلسل التفاعل:



وتبدأ عمليات طورية أخرى مع Ethylene Oxide وحمض السيانيد Prussic acid وتقاد عبر Ethylene cyanhydrin.



كما يمكننا اصطناع الأكريل نتريل عبر تفاعل إضافة مباشرة لحمض السيانيد إلى الاستيلين Acetylene:



البلمرة للحصول على البولي أكريلو نتريل (Polyacrylonitrile: PAN): تعتبر بلمرة أكريل النتريل مع أو بدون مونومير مشترك أمراً بسيطاً نظرياً، إلا أن إنتاج بوليميرات PAN القابلة للغزل بشكل جيد وفق المعايير الصناعية أمر صعب للغاية، وتم نشر تحقيقات مفصلة عن هذا الموضوع عبر Hunyar، ووفقاً لكل من الأدبيات الأمريكية والألمانية لا يمكن لـ PAN أن ينصهر، إذ يتحلل قبل نقطة انصهاره مما يضطرنا إلى اللجوء إلى نظام البلمرة في المحلول أو المستحلب، ويتم الحصول في حالة المستحلب على PAN بشكل مسحوق مفلتر ومغسول ومجفف، وتُعتمد فقط العمليات التي يمكنها إنتاج مسحوق ناعم جداً، إذ أن المسحوق الخشن يجعل من عملية الإذابة (Solving) قبل الغزل أمراً صعباً، وتتم البلمرة عملياً في المحلول فقط عبر القليل من المحلات كما في الجدول 1، ويتم الحصول على حوالي 56.5% من الإنتاج العالمي عبر عملية البلمرة بالترسيب Precipitation polymerization، ومن ثم الإذابة في DMF في العمليات اللاحقة في الغزل الجاف، وتذاب في DMF أو Dimethylacetamide: DMAC في الغزل الرطب، أما الباقي فينتج عبر البلمرة في المحلول، ومن ثم يسحب منه الهواء ويفلتر وأخيراً يغزل غزلاً رطباً.

الجدول (1)

محلول البولي أكريلو نتريل PAN وحمام الغزل							
شكل البولي أكريلو نتريل	الترسيب			محلول الغزل		المذيب %	
	الحرارة: °م	النسبة المئوية	المكونات	الحرارة: °م	المحتوى %		
ترسيب بلمرة (نظام أكسدة - إرجاع) Redox	5-25	40-60	DMF	30-60	17-25	DMF [238, 239, 265]	100
		60-40	Water				
	20-30	40-65	DMSO	30-50	20	DMAC [240]	100
		35-60	Water				
		50	DMSO	30-50	20	DMSO	100
10-40	50	Water					
بلمرة بالمحلول	0-20	10-15	NaSCN		10-15	NaSCN	50
		85-90	Water			Water	
	15-25	14	ZnCl ₂		10	ZnCl ₂	50
		1	NaCl			NaCl	
		85	Water			Water	
	3	30	HNO ₃		10-13	HNO ₃	70
		70	Water			Water	30
	40-90	20-40	ايتيلين غليكول كربونات		15-30	ايتيلين غليكول كربونات	85-90
		60-80	Water			Water	10-15

ووتتشابه تجهيزات البلمرة في كل من العمليتين باستثناء أنه في الترسيب يوجد استخراج/غسيل وتجفيف وإذابة. **مبادئ تجريبية ونظرية:** توجد خلاصة تفاعلات بلمرة PAN والمونوميرات المشتركة في Hill, Hunyar, Falkai، ويتم معظم الإنتاج الصناعي إما عبر البلمرة في السوائل المعلقة وفق نظام Redox لإنتاج مسحوق PAN، أو عبر البلمرة في المحلول للإنتاج المباشر لمحالييل قابلة للغزل، كما مبين في الجدول (2):

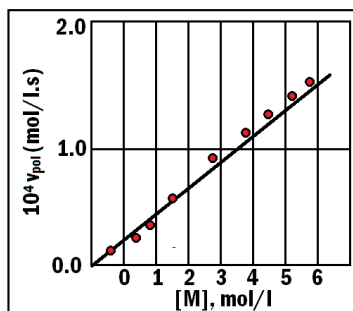
الجدول (2)

سعة أنواع المذيبات (أوروبية الغربية، وأمريكية وآسية: 1976)				
م	المذيب	نظام الغزل	% من مجموع السعة	المثال
1	<i>Dimethyle formamide</i>	جاف	22.5	<i>DuPont. Bayer</i>
2	<i>Hydrous rhodanide solution</i>	رطب	23.8	<i>Courtaulds</i>
3	<i>Dimethyle lactamide</i>		21.5	<i>Monsanto, Mitsubishi</i>
4	<i>Dimethyle formamide</i>		12.5	<i>Hoechst-Kelheim</i>
5	<i>Nitric acid</i>		10.8	<i>Asahi Chem</i>
6	<i>Hydrous ZnCl₂ solution</i>		4.4	<i>Toho Rayon</i>
7	<i>Dimethyle sulfoxide</i>		2.7	
8	<i>Ethylene glycol carbonate</i>		1.8	<i>Rumania</i>

البلمرة في السوائل المعلقة: يؤدي محلول ACN-H₂O 7% في نظام Redox مع Potassium Persulfate و Sodium Bisulfate إلى البلمرة بعد فترة قصيرة من التحريض مع التحريك عند درجة حرارة ثابتة، ويتم ترسيب كمية من PAN على شكل حبيبات ناعمة، ومن ثم ترشح وتغسل وتجفف وتطحن، يمكن أن يُذاب هذا البوليمير في DMF أو DMAC عند درجة الحرارة العادية بدون تحريك.

وتمت بلمرة ACN مع المونوميرات المشتركة قبل عام 1960 في محالييل مائية لـ ZnCl₂ أو HNO₃ ومؤخراً في NaSCN وبالتالي حضرت للغزل المباشر.

تحدث بلمرة ACN في DMF بشكل متناسب مع تركيز المونومير وفق الشكل (2):



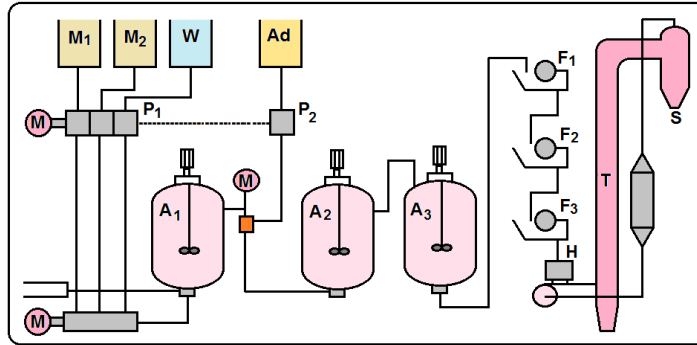
الشكل (2)

البلمرة في DMF بطيئة ومعقدة جداً عملياً، كما تستغرق زمناً طويلاً بحدود 24-72 ساعة. **التجهيزات المستخدمة في البلمرة:** في حال لم تتم البلمرة مباشرة فإن معظم الشركات تستخدم طريقة الترسيب التي تؤمن بدايةً مسحوق PAN، ومن ثم تقوم بإذابته، وتتألف أبسط الآلات المستخدمة لهذا الغرض من مفاعل أو وعاء قابل للضغط مع جزء محيط للتحريك والتبريد، ويتم ضخ مونومير ACN والماء والمحفز إلى داخل المفاعل بمعدل ثابت وعلى الشكل:

درجة الحرارة المئوية	0°C	40°C	50°C
نسبة الإضافة المئوية من ACN	7.2%	7.9%	8.4%

والبوليمير الناتج غير قابل للانحلال في الماء، ونحصل عليه على شكل حبيبات ناعمة، ويتم غسل الأملاح والمونوميرات غير المتفاعلة على مرشح أسطواني دوار، تزال بعد ذلك العجينة المرشحة وتجفف وتسحق. كما يمكننا إعادة تدوير المونوميرات غير المتفاعلة بالغسل بالتقطير ومن ثم إعادة ضخها إلى المفاعل.

يُظهر الشكل (3) مخطط عملية بلمرة ACN للمونوميرات M_1 & M_2 ، إذ يضاف الماء W عبر المضخة P_1 والمزج الآلي M من الأسفل ليخرج من الأعلى، وتتدخل الإضافات Ad بعدها إلى المحلول عبر المازج الثاني العالي السرعة M ، ويدخل المزيج بواسطة مضخة ثانية P_2 لتدخل بعد ذلك مفاعلاً آخر A_2 من الأسفل إلى الأعلى عبر تيارات مزج أفقية أيضاً، وعبر التدفق يدخل هذا المعلق (محلول + جزيئات صلبة) إلى المفاعل الثالث مع رجاج بطيء، ومن ثم تستخدم المضخة P_3 لسحب مزيج البوليميرات والماء والمونوميرات غير المتحولة، وتدخل إلى الغسل والفلترية F_1 ، ومن ثم تغسل عجينة البوليمير Polymer cake وترشح مرتين F_2 & F_3 وتسحق بمطرقة H وتجفف في برج تجفيف T ، وينفخ أخيراً المسحوق الناعم لرأس المرشح فمحطة التجميع S تمهيداً للاستعمال اللاحق.



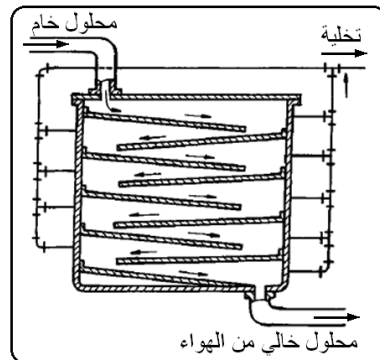
الشكل (2): مخطط عملية البلمرة

تضبط قيمة الـ PH الأولية بحمض الكبريت حتى 1-4 pH، ويمكن أن يكون التركيز الأولي 0.1-5% مونومير، وغالباً ما تتم البلمرة عملياً عند درجة حرارة بين $40-55^{\circ}C$ ، ويتم التخلص من الحرارة الناتجة عن البلمرة بتبريد المفاعل.

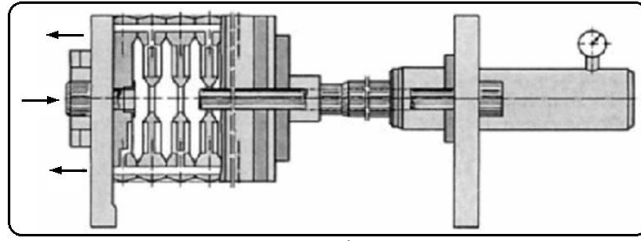
يكون البوليمير الناتج بهذه الطريقة عبارة عن مسحوق أبيض بحجم حبيبات متوسط حوالي $(20-100\mu m)$ ، أما الوزن الجزيئي المتوسط M_w المعتاد للعمليات اللاحقة في الغزل فهو بين 80,000 إلى 100,000 واللزوجة (η) هي 1.18-2.22 dl/g مقاسة عند الدرجة $20^{\circ}C$ في DMF، كما تجب الإشارة إلى خطر تفجر مسحوق PAN عند تخزينه.

أما عند البلمرة في المحلول وفق المخطط (2) فيتدفق المحلول عبر المضخة P_3 إلى محطة التفريغ من الهواء ومرشح ذو سعة ضخمة داخل خزانات تخزين الغزل.

الاختلاف الوحيد أنه يتم إضافة محلول ملحي إلى خزان الماء W وتوصل المضخة P_2 إلى المفاعل A_1 . وفي جهاز التفريغ من الهواء يسيل المحلول إلى الأسفل فوق سطوح منحدرية وتنتقل كل قطرة إلى السطح التالي، ويجب أن يكون التفريغ الهوائي فقط بين 60-70 mbar ودرجة الحرارة بين $40-50^{\circ}C$ ليتم الحفاظ على تركيز المحلول، كما أن الترشيح عملية هامة جداً للحصول على قابلية جيدة للغزل وعادةً ما تتم في مكابس فلترية مسخنة بالماء وذات حجم كبير كما في الشكل (3):



الشكل (3)



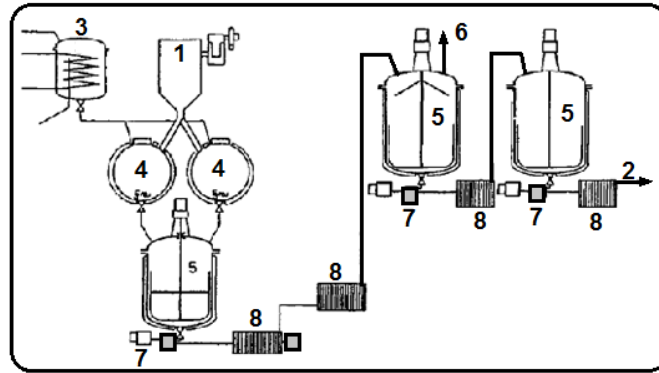
الشكل (4): آلات إذابة PAN

يتم حل مسحوق PAN غالباً في DMF للغزل الجاف، أما من أجل الغزل الرطب فغالباً ما يحل المسحوق في DMAC، ولكن يمكن أن يتم ذلك أيضاً في DMF أو نادراً في Dimethyl Sulfoxide: DMSO، ويجب عند بداية عملية الإذابة أن يكون مسحوق البولييمر خالياً من أية تكتلات لتجنب الزمن الطويل في عملية الإذابة وظهور الأجزاء غير المنحلة، لذا من المفيد الحصول على بولييمر متجانس عبر المزج ودرجة الحرارة المنخفضة.

تجري أبسط طريقة للإذابة باستخدام مفاعل مملوء حتى منتصفه بالمحل حيث تتم إضافة المسحوق بوجود غاز خامل، وتعتبر درجة الحرارة المثالية للحل بين $40-60^{\circ}\text{C}$ ولا تتجاوز 80°C عند زمن إذابة أقل من ساعة، هذه العملية المتساوية الحرارة Exothermic، أي يتوجب تسخين المفاعل إلى درجة الحرارة المطلوبة في البداية ومن ثم يبرد للحفاظ على درجة الحرارة.

يظهر الشكل (5) آلة بسيطة للحل المستمر، حيث يوزن PAN ويضاف من (1) إلى مذيب ممدد حيث يتم ضخ المزيج إلى أحد المازجين الثنائي المخروط أو المازجين عاليي القص (4)، وتعمل في داخل هذين المازجين شفرات قص ذات سرعات دورانية عالية لإكمال عملية الإذابة الأولية لمدة 30 دقيقة، يتم إدخال المحلول بعدها إلى المفاعل (5) ويمزج هناك تحت تحريك بمعدل ثابت عند (70°C) لمذيب DMF، وتقوم المضخة (7) بسحب المحلول بشكل مستمر ودفعه عبر المرشحين (8) إلى المفاعل الثاني للتفريغ من الهواء (5) حيث يتصل هذا المفاعل عبر أنبوب (6) مع فراغ بضغط (60-100 mbar).

ينقل المحلول عبر المضخة (7) عبر مرشح آخر (8) إلى خزان الغزل (5) حيث يتم تحقيق التجانس، وتنقل المضخة (7) المحلول عبر مرشح آخر (8) إلى داخل الأنبوب (2) إلى آلة الغزل.



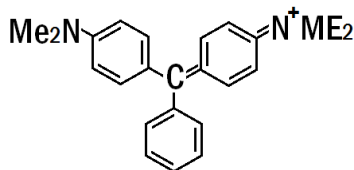
الشكل (5)

صباغة البولي أكريلونتريل المعدل (الأكريليك) بالأصبغة القاعدية الموجبة (الأصبغة الكاتيونية)

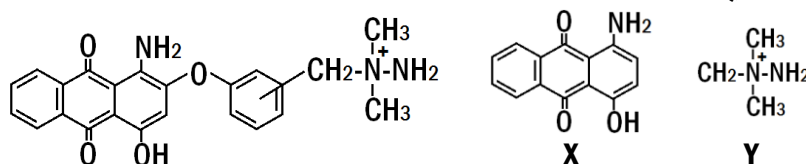
مقدمة: يشغل البولي أكريل نتريل المركز الثالث من حيث كمية إنتاج الخيوط الكيميائية الصناعية. وتملك خيوط البولي أكريل نتريل بنية كتيمية بسبب المتبادلات المشتركة الكثيرة بين مجموعات النتريل مع بعضها البعض، ولهذا السبب تبلغ درجة حرارة التحول الزجاجي له القيمة ($T_g \text{ of PAN} \approx 80^{\circ}\text{C}$).

أساس الأصبغة الكاتيونية: تستخدم للخيوط الأيونية (سالبة الشحنة)، وتمتلك خواص ثبات جيدة على ألياف الأكريلونتريل ألياف الـ AN، وتتميز بالسطوع العالي. تصنيف الأصبغة الكاتيونية: ونجد منها الأصبغة الأساسية التقليدية، والأصبغة الكاتيونية المعلقة. الأصبغة الأساسية التقليدية:

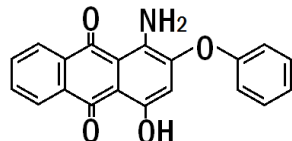
صباغ مالاكيت الأخضر: أساسها الميثان تريفينال، وشحنة $+v_e$ على N يمكن أن تتذبذب وتتوضع عند C، وتذهب إلى N آخر بمعنى أن الشحنة لا تتوضع في مكان واحد. والقدرة الصباغية واللمعان عاليين، إضافة إلى أن ثباتها للنور منخفض:



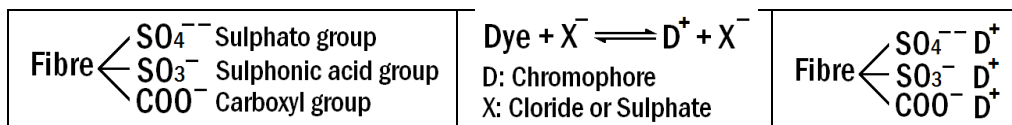
الأصبغة الكاتيونية المعلقة: مثل بعض الأصبغة الحمراء ذات أساس الانتراكينون، وشحنة $+v_e$ المتوضعة على الأمين الرباعي لا تستطيع أن تنتقل عبر كامل الجزيئة. الكروموفور هو (C=O) الذي لا يملك رابطة مع شحنة $+v_e$ ، وتتحكم X بخواص الثباتية، في حين تتحكم Y بخواص الصباغة، لمعانه أقل وخواص ثباته جيدة، وقد تم تطويره خصيصاً لألياف AN:



إذا لم يكن هنالك مجموعة Y مرتبطة في هذا الشكل يكون الصباغ من نوع الديسبرس، وهذه الأنواع من أصبغة الديسبرس تضاف إليها مجموعة الكاتيون لجعلها قابلة لصباغة خيوط الـ AN:

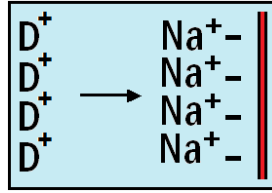


صباغة ألياف الأكريليك: تتحدد إمكانية الصباغة الكلية للألياف بالعدد الكلي لهذه المجموعات بواسطة تأينها، إذ يتوجب أن تكون هذه المجموعات أثناء تطبيق الحمام الصباغ في صيغتها الأيونية. ويتوجب كي نتمكن من أجل تطبيق العملية الصباغية المحافظة على ذات درجة الحموضة pH، فالمجموعات (SO_4^{--} , SO_3^-) مجموعات حامضية قوية تتأين بشكل كامل عند pH: 4-5، في حين أن مجموعة (COO^-) مجموعة حامضية ضعيفة تتأين بشكل كامل عند pH: 6.5.

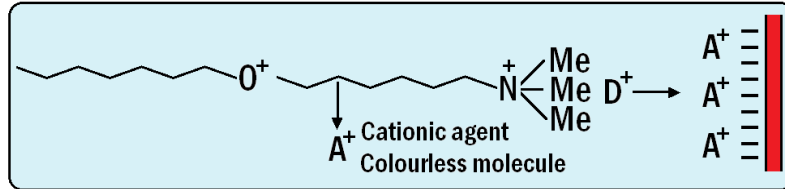


تقارب درجة حرارة تزرع ألياف الأكريليك ($T_g \approx 80^\circ C$)، وتبلغ نسبة استنفاد الصباغ عند درجة حرارة التزرع هذه عالية جداً، وسيستنزف معظم الصباغ خلال فترة قصيرة جداً مؤدياً لصباغة غير متجانسة، لذلك تم وضع نظام متطور للحد من سرعة الاستنفاد والصباغة.

استخدام NaCl ككهرليت: يتأين NaCl ليعطي أيونات الصوديوم والكلور، فيتوضع أيون الصوديوم على الألياف مما يخفف من سرعة استنفاد الصباغ في الحمام الصباغي، كما يمكن للعوامل الفعالة سطحياً أن تلعب هذا الدور.



العوامل المؤخرة: في حال أضيف عامل موجب الشحنة A^+ للحمام الصباغي فإنه سيسرع ويسبق الجزيء الصباغي ليحيد الشحنة السالبة للخيوط، وسيكون ارتباط الصباغ (+vely) المشحون بطيئاً. ولكون A^+ يبطئ استنفاد الصباغ لذا تسمى هذه العوامل المؤخرة.



صباغة الاكرليك: إن من أهم أنواع وطرق صباغة أقمشة الاكرليك نجد:

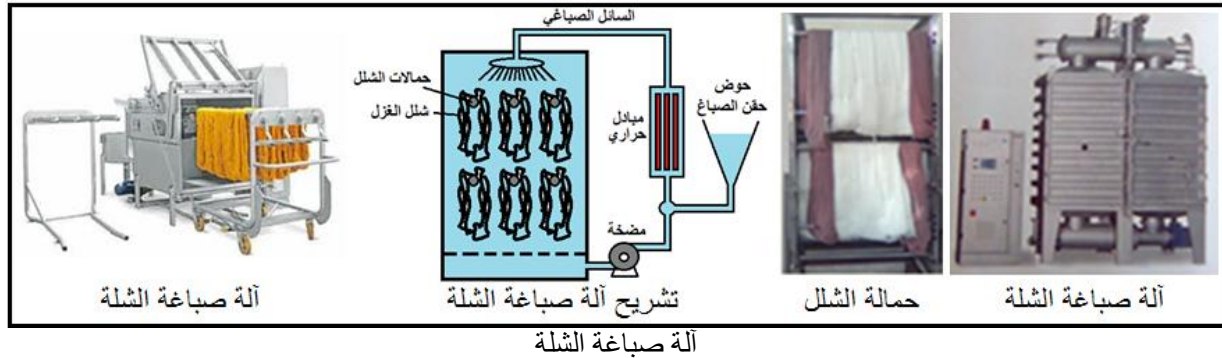
1- الطريقة الحرارية: وتقوم على التحكم بمعدلات ارتفاع درجات الحرارة دون استخدام عوامل مؤخرة تجنباً لكلفة العامل المؤخر.

وتبدي هذه الطريقة إمكانيات تلوين غير محدودة، ولكنها تستلزم آلات صباغة ذات تحكم آلي مبرمج لأن أي خلل في انتظام وتنظيم معدلات رفع درجات الحرارة يؤدي لخلل في انتظام عملية الامتصاص الصباغية مما يؤدي لتراجع في التسوية واتجاه اللون " في حال توليف أصبغة غير متجانسة " وصولاً لاختلاف الثباتيات المأمولة.

2- طريقة العامل المؤخر الشاردي الموجب: تمكنا هذه الطريقة من تحقيق وفر بالطاقة والزمن وبالتالي رفع سرعة الإنتاج وخفض عدد الآلات اللازمة لحجم إنتاج معين. ويستخدم خلاص الصوديوم كعامل مؤخر وغالباً ما تستخدم هذه الطريقة للألوان الفاتحة.

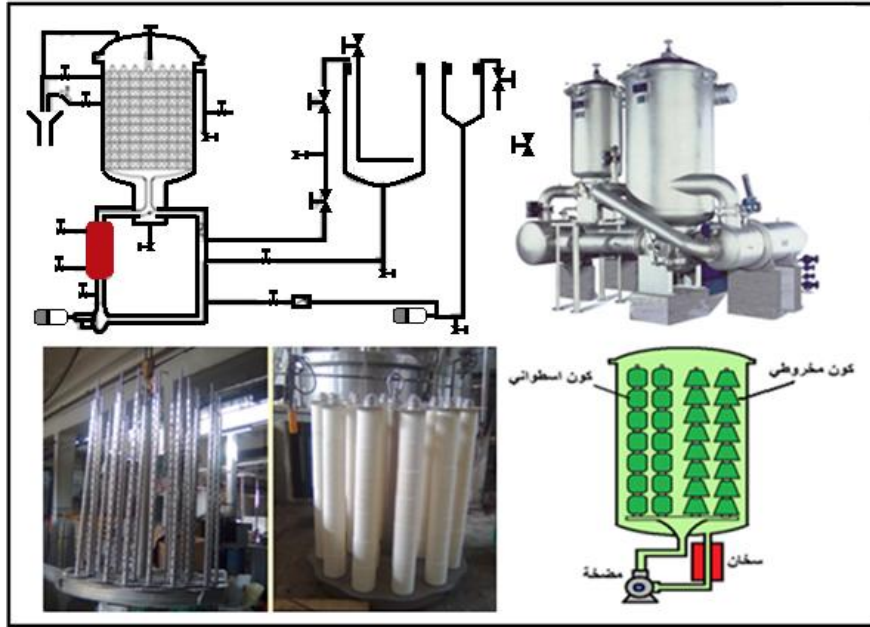
أنواع وطرق صباغة ألياف الاكرليك:

صباغة خيوط الاكرليك بنظام الشلل:



صباغة خيوط الاكرليك بنظام الكون: يتم لف الخيوط أولاً على مواسير خاصة مثقبة، وبشد وزاوية شد للخيوط معينتين.

توضع المواسير في آلة الصباغة المضغوطة، والتي تحتوي على حمالة يمكنها تنضيد الكونات فيها يمر من خلالها ماء الحوض الصباغي بواسطة مضخة وبعد إحكام إغلاق جميع منافذ الآلة بعد الوصول لحرارة $80^{\circ}C$ ، ويفضل أن يتم الضخ من باتجاهين مختلفين لضمان حركة انسيابية لمحلل الصباغة في الآلة.



خواص خيوط الاكريليك: تتمتع خيوط البولي أكريلو نتريل بمجموعة من الخواص والتي من أهمها: الامتطاطية، الصلابة، مقاومة الحموض والقلويات المركزة والتجعد والانتفاخ.
الاستخدامات: الملابس، الجوارب، البلوزات، الملابس الصوفية الناعمة (الفليس)، الملابس الرياضية، ملابس الأطفال، الأثاث المنزلي، البطانيات، المظلات، السجاد الأرضي، أقمشة تنجيد الأثاث، أثاث خارج المنزل.



الملابس الرياضية



الملابس الصوفية الناعمة (الفليس)



الجوارب



المظلات



البطانيات



أقمشة تنجيد الأثاث



السجاد والبسط



الأثاث الخارجي للمنازل



أقمشة تنجيد الأثاث



السجاد والبسط

الخطر على الصوف: يشكل الأكريليك خطراً على الصوف كمنافس جدي له في صناعة الملابس خاصة كونه يمنح الدفء الذي يؤمنه الصوف.