الفصل الرابع

صناعة أقسام اللدائن الثلاث الكبرى

١ — لدائن السليلوز

أهم لدائن السليلوز التى تنتج اليوم هى لدائن النيتروسليلوز ، وتعرف بالسليلويد ، وخلات السليلوز وهى التى تسمى أحيانا « السليلويد الغير قابل للاشتعال » . وقد انتشرت فى السنين الأخيرة صناعة اللدائن من الاسترات المختلطة كلدائن خلات البيوتيرات acetobutyrate ، وهناك أيضا لدائن السليلوز ايثر cellulose-ether ، وسوف نقصر كلامنا على النوعين الأولين (لدائن النيتروسليلوز ولدائن خلات السليلوز) لأهميتهما .

(ا) النيتروسليلوز

كما سبق القول يستخدم فى صناعة النتير وسليلوز ألياف القطن واب الخشب . وتجرى عملية التأزت nitration (تحويل السليلوز إلى نيتروسليلوز) تجاريا بغمر السليلوز فى مزيج من حمض النيتريك وحمض الكبريتيك والماء بنسبة معينة ، ونسبة الماء إلى حمض الكبريتيك ذات أهمية قصوى فى تعيين درجة التأزت وهو ما يعبر عنه دائما بالنسبة المئوية للنيتروجين . وفى التجارة يطلق

عادة لفظ القطن cotton على النيتروسليلوز أو القطن المتأزت nitrocotton وتميز الدرجات المختلفة على أساس ماتحويه المادة من نيتروجين أو على أساس لزوجتها viscocity .

وعملية التأزت عملية قديمة كان يطلق عليها طريقة الاحلال displacement ، وفى هذه العملية كان الحامض بدل أن يمزج بالماء فى نهاية عملية التأزت ويهمل كان يصفى بإحلال ماء محله وهذا الماء كان يضاف أعلى الحامض فلا يمتزج به إلا بنسبة صغيرة . وقد استعيض عن هذه العملية بعملية أخرى هى التأزت الميكانيكى mechanical nitration وفى هذه العملية تقلب ألياف القطن فى مزيج الأحماض الموضوعة فى أوانى من الصلب الذى لايصدأ . وهناك أربعة من هذه الأوانى مركب فوق آلة مركزية طاردة وعندما تتم عملية التأزت فى كل وعاء من هذه الأوعية التى تحوى الأحماض (وتسمى هذه الأوعية ب nitrator or dipper) — تفرغ محتوياته فى الآلة المركزية الطاردة التى تسير بسرعة بطيئة فيمر معظم الحامض من الثقوب التى توجد فى سلة الآلة centrifuge basket ثم تزاد سرعة الآلة لتقذف بقية الحامض أما الألياف المتأزتة nitrated linters التى تبدو حتى الآن كما كانت قبل العملية فإنها تتجمع على هيئة كعكة على جانب سلة الآلة ولهذه السلة قاع متحرك فيمكن استخراج كعكة الألياف منها حيث تنقل إلى وعاء يحوى ماء تغطس فيه الألياف ويستعمل فى هذه العملية ماء كثير يحول الألياف إلى صورة مائعة فيمكن

امتصاصها فى أوعية كبيرة تتسع لحوالى طن من القطن المتأزت ثم يصفى الماء ، ويستبدل بماء جديد وتمتص محتويات الوعاء فيها يسمى بأوعية الغليان boiling vats أو المثبتات stabilizers

وإلى هنا يكون ما يحتويه الماء من حامض حوالى ¼ ٪ ثم يغلى هذا المحلول من القطن المتأزت فى الحامض المخفف — يغلى بواسطة إمرار البخار فيه والغرض من هذا الغليان هو إزالة جزء من حامضه الكبريتيك الذى اتحد مع السليلوز . وعملية الغليان تختزل هذه الكمية المتحولة من ١ ٪ إلى حوالى ١ر٠ ٪ وعندما تتم هذه العمليات كلها يجرى تبييض النتروسليلوز بواسطة الهيبوكلوريت ثم يدار فى الآلة المركزية الطاردة حيث يتحول إلى كعكة لينة رطبة على صورة يمكن تداولها ونقلها . وقبل أن تحول هذه إلى منتجات لدائن يجب إزالة معظم الماء الموجود فيها بإحلال كحول محله .

كما سبق القول يقسم النتروسليلوز إلى درجات حسب درجة التأزت أو حسب لزوجة محاولة viscocity . وقابلية المادة للانسياب ability to flow أو بمعنى آخر لزوجتها تعتمد على حجم دقائق هذه المادة وعلى الوسط الذى تنتشر فيه medium of dispersion وعلى درجة الحرارة التى يحدث فيها الانتشار ، ويمكن التحكم فى حجم دقائق مشتقات السليلوز حسب طريقة تحضيرها ، وتقاس لزوجة مشتقات السليلوز بعدة طرق بعضها يعتمد على انسياب المحلول خلال ثقب قياسى ، وبعضها يعتمد على الوقت الذى تستغرقه

كرة معدنية فى السقوط خلال عمق معين فى المحلول ، وهـذه القاييس تؤخذ دائما فى درجة حرارة ثابتة .

وعلى ذلك بدلا من أن تعرف اللزوجة بوحدات القوة كما يجب أن تكون نجد انها تعرف تجاريا بوحدات الزمن ، وهكذا نجد أن اللزوجة هى الزمن بالثوانى الذى تستغرقه كرة من الصلب ذات قطر ملليمتر مثلا فى سقوطها خلال ٢٥سم من المحلول الموضوع فى وعاء اسطوانى قياسى .

وهكذا نستطيع أن نفهم التعبيرات الصناعية مثل الأقطان ذات النصف ثانية أو الثانية أو الأربع ثوانى . والأقطان القليلة اللزوجة تستعمل فى صناعة مواد الطلاء بينما الأقطان التى تستعمل فى صناعـة الأفلام واللدائن تكون لزوجتها عشرة أمثال تلك أو أكثر . وفى حالة النيتروسليلوز نستطيع أن نحصل على مدى لزوجة كبيرة لكل تركيز معين والعكس صحيح أيضا فكل لزوجة معينة (أو درجة انسياب معينة) يمكن أن يحصل عليهـا من درجات مختلفة من التركيز

والنيتروسليلوز الذى نحصل عليه بالطريقة السابق شرحها يحتفظ بالتركيب الأصلى للألياف ومن المأمون تداوله . وهناك درجتان رئيسيتان تستعملان فى صناعة اللدائن ، قطن السليلوز العـادى usual celluloid cotton ويحتوى على ١٠ر٨ ٪ نيتروجين ، وقطن الكلوديون collodion cotton ويحتوى

على ٩ر١١ — ٢ر١٢٪ نيتروجين ، وتذوب الدرجات المنخفضة للقطن المتأزت فى مزيج من الكحول والكافور بينما تذوب أقطان الكلوديون فى مزيج من الكحول والايثير ، وتذاب الدرجات الأخرى من الأقطان المتأزتة فى مذيبات مختلفة كالأسيتون والأسترات الدهنية — aliphatic esters وبما أن النيتروسليلوز لاينساب flow بسهولة عند تعرضه للحرارة والضغط فإننا نضيف ما يسمى مكون اللدائن وقد سبق الاشارة إلى ذلك .

(ب) خلات السليلوز : Cellulose acetate

تنقسم طرق صناعة خلات السليلوز إلى قسمين : ١ — وفيها تجرى العملية فى وجود سائل يذيب خلات السليلوز حال تكونها ٢ — وفيها لا تذوب الخلات المتكونة فلا يحدث تغير فى شكل ألياف السليلوز . وفى الوقت الحالى لا تستخدم الطريقة الثانية إلا فى انتاج نوع من خلات السليلوز المحتفظ بشكله الليفى . وتتلخص الطريقة الأولى فيما يلى : تعالج الياف القطن النقية بمزيج مكون من حامض الخليك اللامائى ، ومشتق لحمض الخليك يسمى أندريد الخليك ، وحامض الكبريتيك المركز وهو عامل مساعد . وتجرى هذه العملية فى درجة الصفر تقريباً ويلاحظ أن هذا التفاعل طارد للحرارة exothermic أى تنبعث حرارة أثناء العملية ولما كانت هذه الحرارة قد تؤثر فى التركيب الرقيق

للسليلوز فإنه من الضرورى التحكم فى حرارة التفاعل بالتبريد والتقليب . وتستمر هـذه العملية إلى أن تختفى الياف القطن ونحصل على محلول شرابى القوام وهو يحتوى بالإضافـة إلى السليلوز المحول إلى خلات السليلوز على الزيادة من المزيج الذى استعمل فى عملية التحويل وهذه الزيادة نتخلص منها بمعادلتها ويجرى ذلك بإضافة ماء وقلوى وتدع الناتج مدة ٧٢ ساعة تقريباً فتفقد المادة بعض محتوياتها من حمض الخليك (تتصبن) وتصبح قابلة للذوبان فى الاسيتون ، وبإضافة كمية كبيرة من المـاء إلى هذا المحلول الشرابى تنفصل أو تترسب خلات السليلوز على صورة مادة بيضاء معتمة تعتبر وسطاً بين المسحوق والألياف وهذه تغسل لإزالة حامض الخليك العالق بها ثم تجفف فى حرارة مناسبة .

وخلات السليلوز الناتجة من هذه العملية تذوب فى الأسيتون ومن ثم تكثر تسميتها « بخلات السليلوز التى تذوب فى الاسيتون » وهى تحتوى على ٥٢ — ٥٤ ٪ من حامض الخليك المتحد ، وخلات لسليلوز هذه تشمل معظم الـكمية التى تستعمل فى صناعة الرايون (نوع من الحرير الصناعى) ، واللدائن ، ومواد الطلاء . وكما فى حالة النيتروسليلوز يحصل على خلات السليلوز فى درجات مختلفة من اللزوجة لـكل درجة معينة من درجات التحول إلى خلات acetylation ولو أن مدى التحول هنا أقل بكثير منه فى حالة النيتروسليلوز .

ويجدر الإشارة هنا إلى الطريقة الثانية لإنتاج خلات السليلوز التى تتم فيها عملية التحول بدون فقدان الألياف لشكلها ويسمى خلات السليلوز الناتج هنا بخلات السليلوز الليفى fibrous cellulose acetate ولهذه المادة خاصة أخرى وهى أن الثلاث مجاميع الأيدوكسيدية الطليقة فى جزىء السليلوز تتحد بالحامض ولهذا السبب تسمى المادة الناتجة تجاريا بالخلات الثلاثية triacetate وتحتوى تقريبا ٥ر٦٢٪ من حمض الخليك المتحد . وثلاثى خلات السليلوز لا تذوب فى الاسيتون ، وهذه خاصية لها أهميتها فى استعمال هذا النوع صناعيا .

(ح) صناعة اللدائن السليلوزية

يتم تحويل استر السيليلوز إلى لدائن بإحدى طريقتين . الأولى : تحويلها إلى محلول مخفف نسبياً والثانية تحويلها إلى كتلة سميكة تشبه العجين . والمحاليل تستعمل فى صناعة الأفلام كما سوف تشرح فيما بعد ، بينما تكبس الكتل العجينية إلى قطع كبيرة تقطع إلى الواح بالسمك المطلوب أو تحول إلى أى شكل مطلوب كأنابيب أو قضبان صغيرة . وهاتان الطريقتان تختلفان فقط فى الدرجة ، فى المحلول تتسبب زيادة كمية المذيب فى أزدياد المسافات بين جزيئات استر السليلوز فتكتسب هذه الوحدات حرية أكبر فى الحركة .

ولزيادة حرية الحركة فى اللدائن ولكى نضمن بقاءها بعد تحولها

من محلول إلى مادة شبه صلبة تضاف مادة غير متطايرة تسمى بمكون اللدائن plasticizer ومكون اللدائن النموذجى فى حالة النيتروسليلوز هو الكافور camphor أما فى حالة خلات السليلوز وإيثيرات السليلوز فلم يعثر بعد على مثل هذا المكون النموذجى بالرغم من كثرة المواد التى تستعمل لهذا الغرض وهكذا نجد أن اللدائن السليلوزية تتركب من ٣ مكونات رئيسية :

(١) استر السليلوز أى النيتروسليلوز أو خلات السليلوز .

(٢) كمية مناسبة من مذيب للاستر ليعطى حرية الحركة المطلوبة .

(٣) مكون اللدائن . ومكون اللدائن عامل مهم جداً فى صناعة اللدائن وعدم استعمال المكون المناسب قد يتلف اللدائن ، وبتغيير نسبة مكون اللدائن المضافة نستطيع أن نتحكم فى صلابة ومرونة اللدائن وفى مقاومتها للماء والطقس ، وفى قابليتها للاشتعال ، وفى خواصها الكهربائية . وتكوين اللدائن من مكوناتها المختلفة عملية بسيطة نسبياً ، فالمحاليل المخففة تحضر فى خلاطات كبيرة بقلابات مناسبة ثم تستبعد المواد الغريبة بالتشريح فى مرشحات ملائمة تحت ضغط يصل إلى ١٠٠ لبرا لكل بوصة مربعة وتشغيل هذه المحاليل على هيئة أفلام سيأتى الكلام عنه فيما بعد .

وإذا كانت كمية المذيب قليلة فإن الكتلة العجينية تحضر فى خلاطات قوية من النوع المعروف بـ Werner pfleiderer type ويتم ترشيحها تحت ضغط كبير خلال شبكات من السلك فى

كباسات هيدروليكية وفى هذه الحالة تخرج كتلة اللدائن من المرشح على صورة قضبان اسطوانية طويلة تشبه المكارونة .

وفى هذه المرحلة تحتوى اللدائن على زيادة من المذيب المتطاير وهذه تزال بإمرار المادة بين اسطوانات ساخنة تخرج منها على صورة ألواح غير منتظمة تسمى هيد hides وللحصول على مسحوق لاستخدامه فى القوالب أو أنابيب وقضبان تؤخذ هذه الألواح الغير منتظمة (hides) وتقطع إلى قطع صغيرة chips فى آلات خاصة ولإنتاج ألواح منتظمة تؤخذ الهيد وتسوى بانتظام ثم تقص مساحات معينة ثم تضغط على قاعدة معدنية مع استعمال الضغط والحرارة لعدة ساعات تؤخذ بعدها هذه الألواح السميكة إلى آلة خاصة تسمى slicing machine حيث تمر تحت سكينة مثبتة مائلة وفى كل حركة أمامية لكتلة اللدائن يزال لوح رقيق (شريحة) وينطوى أمام السكينة التى تخفض نفسها أتوماتيكيا فى نهاية كل قطع فتصبح مهيأة لأزالة شريحة أخرى . وفى هذه المرحلة لا تزال الألواح الرقيقة تحوى كمية معينة من المذيب المتطاير وهذه تزال بتعليق الألواح فى أفران مناسبة ذات حرارة مضبوطة ، وتختلف مدة تعرضها للحرارة باختلاف سمك اللوح .

واللوح المصنوع بهذه الطريقة يحمل آثار سكينة القطع على هيئة خطوط يجب إزالتها بعملية صقل، ويتم ذلك بتعريض الألواح لحرارة وضغط بين ألواح من النيكل التام الصقل فى مكابس خاصة .

وتنتج من هذه العملية ألواح تختلف فى سمكها بين ٥ مل و٢٥٠ مل mils (١ مل = $\frac{1}{1000}$ بوصة inch = mil)
ولإنتاج ألواح أقل فى السمك لاتستخدم هـذه العملية بل عملية الصب casting process التى ستشرح فيما بعد .

ولإنتاج الأنابيب والقضبان تؤخذ القطع الصغيرة chips وتوضع فى آلة تضغطها وتخرجهـا على صورة قضيب أو على صورة أنبوبة .

والقطع الصغيرة chips تؤخذ وتحول أيضاً إلى مسحوق لاستعماله فى القوالب .

(٤) لدائن الكازين Casein plastics

يمكن تقسيم عملية صناعة لدائن الكازين إلى المراحل الآتية

١ — السحق .
٢ — الخلط بالأصباغ ومواد الحشو fillers
٣ — الكبس أو الضغط
٤ — تشكيل المادة المكبوسة أو المضغوطة
٥ — التجفيف والتلميع .

يؤخذ الكازين ويطحن وينعم ، وتستبعد منه الشوائب يؤخذ ٦٠ كيلو وتوضع فى خلاط وتوضع معها مواد الحشو filler التى تزيد حجم اللدائن وبعد ٢٠ دقيقة تضاف مواد الصباغة المذابة

فى الماء . وتتراوح كمية الماء بين ١٢ — ٢٠ طن لكل ٦٠ كجم من الكازين والمزيج الناتج يكون رطبا ولكنه ليس على هيئة معجون ، والعملية التالية تتوقف على الصورة التى ستشكل عليها اللدائن فعندما تحتاج إلى قضيب ملون أو أنبوبة أو لوح فإن الكازين المبلل moistened يكبس بالضغط فى آلة خاصة تحت تأثير الحرارة فيخرج من الآلة بالشكل المطلوب أو يضغط بين لوحين رقيقين من المعدن .

إلى هنا تعتبر المادة الكازينية قابلة للتأثر بالحرارة thermoplastic ثم تمرر فى حمام الفورمالين ، حيث تصبح غير قابلة للانصهار وأكثر مقاومة لتأثير الماء ويستعمل لذلك ٥٪ فورمالين وتحفظ درجة الحرارة عند ٦٥° فهرنهيت ، وتختلف مدة التعريض لهذا الحمام من أيام لشهور حسب سمك اللوح ، وعندما نحصل على الصلابة المطلوبة تجرى على اللوح عملية تجفيف فى تيار من الهواء مسخن إلى ٨٠ — ٩٠ فهرنهيت ، حيث تنخفض نسبة الماء فى المادة إلى ١٠ ٪ ، ولكى نزيل التشويه الناتج من الانكماش تضغط الألواح بدرجة ٢٥٠ ليبرا لكل بوصة مربعة فى درجة ١٩٠ فهرنهيت . أما القضبان فتعدل بتطريتها فى ماء ساخن ثم تبرد فى قوالب خشبية .

٢ — اللدائن الحرارية — اللدائن الحرارية Thermosetting plastics

بعكس اللدائن الحرارية التى تباع على صورة ألواح وقضبان وأنابيب تمهيداً لتحويلها إلى الشكل النهائى فإن اللدائن الغير حرارية تباع على صورة مسحوق للضغط فى القوالب . والعائلات الثلاث الرئيسية للدائن الغير حرارية هى :—

(١) اللدائن الفينولية phenolic plastics

(٢) اللدائن الأمينية aminoplastics

(٣) الجليبتال glyptals وتسمى أيضاً alkyd resinoids ويحصل عليها بتكاثف الجلسرين مع اندريد الفثاليك والنوع الأخير قليلا ما يستعمل فى إنتاج اللدائن واستعماله الرئيسى فى صنع مواد الطلاء والتلميع والعوازل الكهربائية .

(١) اللدائن الفينولية phenolic plastics

هناك خطوتان مختلفتان فى صناعة اللدائن الفينولية أولاهما تأليف الراتنجات الفينولية phenolic resinoids والثانية تحويل هذه الراتنجات بواسطة مواد الحشو ومواد التلوين إلى التركيب المناسب لصبها فى القوالب وما إلى ذلك .

وإنتاج الراتنجات الفينولية عملية كيميائية بحتة تتلخص

فى تكاثف الفينول مع محلول مائى من الفورمالدهيد (الفورمالين) مع الاستعانة بعامل مساعد مناسب وتجرى العملية فى أوان من النحاس أو النيكل أو الحديد الزهر تتسع لإنتاج طن من المادة .

والعوامل المساعدة إما قلوية مثل النشادر أوالصودا الكاوية وهذه تعطى راتنجات ملائمة لصناعة اللدائن على هيئة ألواح ذات طبقات laminated plastics ، وإما حامضية مثل حامض الكبريتيك أو الاكساليك وهذه تعطى رواسب ملائمة لصنع مساحيق للصب فى القوالب وفى حالة الأخيرة يضاف عامل آخر مزيد للتفاعل accelerator والمادة التى كثيرا ما تستعمل فى الغرض الأخير هى سداسى المثيلين رباعى الأمين hexamethyl-ene tetramine ويحصل عليها بالتفاعل بين الامونيا والفورمالدهيد .

وكلا المادتين الراتنجيتين اللتين يحصل عليهما بواسطة العامل المساعد الحامضى والقاعدى يصنعان بنفس الطريقة تقريبا . فبعد ملء الوعاء بالمواد المتفاعلة تسخن هذه إلى الغليان (حوالى ١٠٠° م) ويستمر التسخين إلى أن يتم التكاثف إلى الدرجة المطلوبة . وعندما يستعمل عامل مساعد قاعدى تحتاج العملية إلى ساعة أوأقل ولكن التفاعل أبطأ من ذلك بكثير فى حالة العامل المساعد الحامضى وفى مثل هذه الحالات لابد من استخدام الضغط لإتمام عملية التكاثف .

يترك مخلوط التفاعل وهو يتكون من راتنجات نصف سائلة وماء — يترك ليبرد إلى ٦٠° م ، ثم تزال طبقة الماء إما بالفصل الميكانيكي المتبوع بالتقطير تحت ضغط مخفف أو بالتقطير من أول الأمر . وينزع الماء من الراتنجات ذات العامل الوسيط القاعدى فى درجات حرارة تصل إلى درجة ١٠٠° م حيث يتم تفاعل النضج ولا بد من تفريغ الراتنج بسرعة ، أو إضافة الكحول للحصول على تركيبات تستعمل فى إنتاج اللدائن ذات الطبقات ، أما الراتنجات ذات العامل المساعد الحامضى فبالنسبة لخواص نضجها الحرارى المنخفضة تسخن عادة فوق ١٠٠° م وأثناء التسخين تزداد درجة انصهار المادة وعند الدرجة المطلوبة تفرغ المادة وتترك لتبرد .

والخطوة النهائية فى إنتاج مادة فينولية لاستعمالها فى القوالب يتلخص فى طحن الراتنج وتحويله إلى مسحوق بالدرجة المطلوبة من النعومة . ثم مزج هذا بمواد الحشو filler وهى غالبا خشب مسحوق ناعم يسمى دقيق الخشب ، ومسحوق القوالب يحوى فى المتوسط أجزاء متساوية من المادة الراتنجية ومن مادة الحشو وفى هذه الخطوة تضاف الألوان والأصباغ ومنشطات التفاعل accelerators ، ثم تمزج هذه المكونات وتحول إلى مادة متجانسة بواسطة اسطوانات خاصة تخرج منها المادة على صورة لوح غليظ يؤخذ بعد ذلك ، ويطحن إلى مسحوق ناعم ذى دقائق متساوية .

(ب) اللدائن الأمينية Amino plastics

ويطلق عليها أحياناً لدائن اليوريا urea plastic لأنها تصنع من تكاثف اليوريا أو أحد مشتقاتها مع الدهيد . والخطوة الأولى فى صناعة هذه اللدائن هو صناعة الراتنج resinoid وبعكس اللدائن الفينولية القاتمة اللون نجد أن اللدائن الأمينية تتميز بألوانها التى تقترب من بياض الماء فى بعض الأنواع التى تشبه الزجاج ، ويتلخص إنتاج المادة الراتنجية فى إذابة اليوريا أو أحد مشتقاتها مثل الثيويوريا thiourea أو مزيج منهما معا فى الفورمالدهيد فى درجات حرارة أقل من ١٠° م ثم تكثيف الناتج عند درجة ١٣٠° م ويفصل الماء الناتج من عملية التكاثف بالتقطير تحت الفراغ .

ثم يؤخذ الراتنج ويصهر ويصفى ثم يترك ليجمد . وفى طرق أخرى يحصل على الراتنج على صورة شراب syrup أو محلول مائى Watery Solution

وكما هو الحال فى المساحيق الفينولية ، فإن المساحيق التى تستخدم فى صب اللدائن الأمينية تتكون من المادة الراتنجية ومادة الحشو والمواد اللونة أو الأصباغ المناسبة . وتختلف مادة الحشو باختلاف اللون المطلوب للدائن فى حالة الألوان الداكنة يستعمل دقيق الخشب wood flour كمادة للحشو ، أما فى حالة اللدائن الشفافة الرقيقة فيستعمل السليلوز على صورة قطن مبيض

مثلا . تمزج مادة الحشو بمحلول الراتنج وتحول إلى عجينة صلبة ثم تضاف المواد الملونة ومشحم lubricant مثل الزنك أو ستيارات المغنسيوم magnesium stearate

تؤخذ العجينة وتجفف فى درجة حرارة متوسطة إلى أن يصل ماتحويه من الماء إلى الدرجة المطلوبة ثم تطحن . وبهذه الكيفية نحصل على التركيب النهائى للدائن الأمينية فى صورة مسحوق دقيق غالبا ما يضغط على صورة أقراص tablets ذات وزن معين وتكون معدة للصب فى القوالب .

(ح) مواد الجليبتال The Glyptals

وتسمى أيضا راتنجات الجليسرين glycerine resins وراتنجات الالكيد alkyd resins وتكوّن بتفاعل كحول ذى أكثر من مجموعتين — ا يد (polyhydric alcohols)

مثال ذلك الجليسرين ك يدم ا يد ومثل الجليكول glycol

ك يد ا يد ك يدم ا يد

ك يدم ا يد ك يدم ا يد

والمانيتول mannitol الخ — يتفاعل هذا النوع من الكحول مع الأحماض المديدة القاعدية polybasic acids أى التى تحتوى على أكثر من مجموعة من ك ا ا يد

مثال ذلك حامض الفثاليك phthalic acid وهو حامض عطرى aromatic وأحماض الطرطريك tartaric والستريك citric والسكسينيك succinic وهى أحماض دهنية .

وتعتبر هـذه المواد الراتنجية (الجليبتال) محدودة الأهمية بالنسبة لصناعة اللدائن ولـكن فائدتها فى استعمالها فى مواد الطلاء فمثلا راتنجات فثـالات الجليسرين glycerine phthalate يمكن خلطها براتنجات طبيعية مثل الـ colophony أو copalsl أو خلطها براتنجات صناعية synthetic resins ذات تركيب مختلف . وبالرغم من أن الـ glyptals تأتى تحت عنوان المواد التى تقسو بالحرارة فإنها لا تنضج cure إلى الدرجة التى تصبح معها صلبة rigid أو هشة brittle فى درجات الحرارة العليـا . وتأتى مرحلة تصبح فيها هذه المواد غير قابلة للانسياب flow ، وتكتسب خواص الجلد . وهـذه الخواص ينتفع بها فى عدة منتجات صناعية .

ومنذ بدأت الحرب استعملت أمريكا مزيجاً من هذه المواد والسلقون red lead فى طلاء الاسطح المعرضة للصدأ فى السفن وغيرها وهذا الطلاء له مميزات عديدة منها تحمله للتغيرات الفجائية فى الحرارة كما أن التغيرات فى السطح المطلى به لا تؤثر على اتصاله أو التصاقه بالمعدن تحته ، وهو طويل الاحتمال ويقاوم تأثير رشاش

الماء الملحى وميزته الكبرى هى سرعة استعماله تلك السرعة التى تعتبر عاملاً حيوياً فى بناء السفن فى الوقت الحاضر .

٣ — اللدائن التى تشبه الزجاج The glass like plastics

بجانب اللدائن الأمينية الشفافة توجد العائلات الرئيسية لهذا النوع وهى التى تسمى مجتمعة باللدائن الايثينية ethenoid plastics وهى تشبه الزجاج فى كثير من النواحى ، وهى تشمل منتجات الـ vinyl والـ styrene وهى على التوالى مشتقات دهنية aliphatic وعطرية aromatic لشق الـ vinyl — ك يد = ك يد = ch_{2} يد = ch وتشمل أيضاً استرات esters حامض الاكريليك acrylic acid ومشتقاتها وتشمل أيضا الراتنجات الناتجة من تكاثف الكيتونات ketone condensation ، والنوع الأخير يحصل عليه من تكاثف كيتون مثل الاسيتون acetone مع مادة فينولية

الأسيتون $\frac{\text{ك يد}_{3}}{\text{ك يد}_{3}}$ — ك = ا

وهذا النوع يحظى بعناية متزايدة ، وإن كان لم يصبح بعد نوعا تجاريا بمعنى الكلمة . وكل هذه المنتجات تتبع عائلة اللدائن الحرارية thermoplastic family لأنه يمكن تطريتها softened وإعادة تطريتها عدداً غير محدود من المرات بواسطة الحرارة . وعند استعمال اللدائن الأيثينية ethenoid plastics فى صناعة منتجات

تشبه الزجاج لاتكون مادة الحشو أيا كانت لكى لا تتأثر شفافية اللدائن . والتركيب الذى يستخدم فى الصب فى القوالب يتكون رئيسيا من الراتنج الذى يضاف إليه بعض العوامل الخاصة لتعطيه خواص الانسياب المطلوب flow properties وهذه تتحور بحسب ما إذا كانت اللدائن ستستخدم فى قوالب الكبس أو قوالب الحقن .

(ا) لدائن استرات الاكريليك The acrylic ester plastics

وهى تصنع على هيئة مسحوق تحت اسم ديا كون Diakon للصب فى القوالب ، وهى تصنع أيضا على هيئة ألواح وقضبان والمعلومات التى يمكن الحصول عليها عن صناعة الديا كون diakon لا تخرج عن كونه ميثيل ميثا كريلات مجمع polymerised methyl methacrylate ، ويحضر من الأسيتون عن طريق السيانهيدرين Cyanhydrin

ومواد اللدائن هذه يمكن الحصول عليها على صورة مسحوق ملائم للصب فى القوالب ولصب الديا كون فى القوالب بالضغط compression moulding تحتاج إلى حرارة بين ١٣٠ — ١٩٠ م° وضغط من ١ — ٢ طن لكل بوصة مربعة . ومن بين الصفات الطبيعية المدهشة للديا كون والتى تشمل ألوانه المميزة وصفائه ، نجد أن أهم صفاته جميعا هى خفته غير العادية فوزنه النوعى ١٫١٩

فهو يكاد يطفو على الماء . وهذه المادة تمتاز بمقاومتها للماء ولها أيضاً خواص ميكانيكية وكهربائية مدهشة ، وبالنسبة لعدم تأثر لدائن الميثيل ميثا كريلات بالسوائل المصدئة Corrosive fluids فإنه من الممكن استعماله فى صنع أطقم الأسنان ، وخلال ٧٥ عاما كان المطاط هو أكثر المواد ملائمة لهذا الغرض بالرغم من عيوبه الكثيرة ، وقد قامت محاولات كثيرة لاستبداله بمواد أخرى وبالرغم مما صادفها من فشل متلاحق ، فقد أدت أخيراً إلى اكتشاف هذه المادة ميثيل الميثا كريلات وهى تتفوق على غيرها وتمتاز بأنها تسهل عمل طبيب الأسنان ، وتختصر كثيراً من العمليات المعقدة الصعبة وقد ثبت أخيرا أن صناعة الأسنان نفسها بنفس الكيفية قد أصبح أمراً ممكنا وتجاريا أيضا وسوف يستطيع طبيب الأسنان فى القريب أن يصنع أسناناً حسب المقاس الأصلى وذلك بأخذ قالب للسن قبل خلعها ثم صب أخرى مطابقة للطبيعية

وقد تقدمت صناعة هذه المواد كثيرا فى انجلترا خلال السنوات الأخيرة وتستعمل لدائن الميثا كريلات فى صناعة أشياء أخرى كالأطراف الصناعية والعيون الصناعية كما أن لبعض أنواع هذه اللدائن مثل البرسبكس perspex خصائص ضوئية ملحوظة وبمكس العدسات الزجاجية التى تحتاج كل واحدة منها إلى أن تصقل على حدة فإن العدسات المصنوعة من اللدائن تصنع بكميات وافرة بواسطة الصب فى القوالب ، وهى تمتاز عنها أيضا بأن

سطحها مصقول لدرجة ليس من السهل الوصول الى مثلها فى العدسات الزجاجية ، يضاف إلى ذلك أن تركيبها فى إطارات النظارات يتم بدون خوف من الكسر . ويصنع من هذه المادة أيضاً عدسات للنظارات المقربة « التلسكوب » (عدسات شيئية objectives وعينية oculars) وعدسات للتصوير ومناشير ضوئية Prisms

ومن أهم مزايا العدسات المصنوعة من اللدائن خفتها ، أما عيوبها فهى ضعف مقاومة سطحها للخدش وهذا العيب قد أمكن التغلب عليه بإضافة طبقة قوية من السليكا أو الزجاج ويتم صنع هذه الطبقة المتناسقة المتناهية الشفافية بتبخير السليكا تحت تفريغ كبير وتعريض العدسات لهذا البخار مع حجبها عن مصدر الحرارة الذى يسبب التبخير .

(ب) لدائن الفينيل والستيرين The vinyl and styrene plastics

سبق القول أن مشتقات الفينيل والستيرين يشترك كلاهما فى وجود مجموعة هيدروكاربون غير مشبعة هى مجموعة ك يد = ك يد$_{٢}$ (شق الفينيل) ويحوى جزىء الستيرين علاوة على ذلك مجموعة عطرية هى ك$_{٦}$ يد$_{٥}$ (مشتقة من البنزين ك$_{٦}$ يد$_{٦}$) فتركيب الستيرين هو ك$_{٦}$ يد$_{٥}$ ك يد = ك يد$_{٢}$ ، وراتنجات الفينيل

vinyl resins تشمل مشتقات poly vinyl alcohol وهو كحول مبنى من عدد كبير من مجاميع الكحول الفينيلى vinyl alcohol والأنواع الأخرى فى هذا القسم يحصل عليها بتجمع مواد مشابهة مثل خلات الفينيل وكلوريد الفينيل ، وهناك قسم آخر مهم يشتق من الفينيل اسيتال vinyl acetal ويمكن تجميع خليط من هذه المواد فيتكون مايسمى بالمجمعات المتحدة copoly-mers- هذا وفى الإمكان تغيير نوع المادة الراتنجية النهائية بتغيير درجة التجمع degree of poly merisation ، وهكذا نستطيع بواسطة تغيير درجة التجمع وبواسطة تغيير المواد الابتدائية أن نحصل على منتجات تختلف عن بعضها البعض فى خواصها الطبيعية اختلافا بينا ، ونحن نحصل من مجمعات الستيرين styrene polymers على مواد تتدرج من القوام الذى يشبه المطاط إلى حالة من الصلابة تشبه الخشب .

وإذا بدأنا بالاسيتلين acetylene وحامض الخليك acetic acid نحصل على خلات الفينيل vinyl acetate وهو سائل منخفض درجة الغليان يتحول بعملية التجمع إلى مادة راتنجية صلبة رائقة كالزجاج وذات وزن نوعى أقل قليلا من ١ر٢ ولها ثبات ملحوظ عند تأثير الحرارة والضوء وفعل الطقس ، وهذه الراتنجات من خلات البوليفينيل polyvinyl acetate resins هى لدائن حرارية thermoplastic ، ولكنها بالنسبة لانخفاض الدرجة

التى تلين عندها — تجد استعمالا محدوداً فى أشغال القوالب ، وبالنسبة لذوبانها فى عدد كبير من المذيبات العضوية فانها تستعمل فى مواد الطلاء واللصق .

وباتحاد الاستيلين وحامض الكلوردريك (يدكل) تحصل على كلوريد الفينيل الذى يتجمع polymerise تحت تأثير حرارة منظمة وعوامل مساعدة ملائمة . والمادة الناتجة polyvinyl chloride أكثف من الخلات (الوزن النوعى ١ر٤) وأقل ذوبانا ولكن أكثر مقاومة للفعل الكيميائى . ومن صفاتها مقاومتها للماء وعدم قابليتها للاشتعال ، ولكنها تكبس فى القوالب بصعوبة كما فى حالة الخلات وإن كان السبب هنا هو ارتفاع الدرجة التى تلين عندها . ويستعمل هذا النوع فى الأدوات التى تتعرض للصدأ لأنه يقاومه ، كما أنه يستعمل فى تغطية أسلاك الكهرباء والكابلات بالنسبة لخواصه الكهربائية العازلة . وهناك أنواع من الـ polyvinyl chloride تصنع على هيئة ألواح تنافس السيلويد وخلات السليلوز وتمتاز بمقاومتها العجيبة للماء . وهناك مشتق كلورى آخر للفينيل ، وهو كلوريد الفينيليدين vinylidene chloride ، وهو يحتوى على نسبة أكبر من الكلور ، وهذه المادة تستعمل فى أمريكا فى إنتاج خيوط تمتاز بتحملها للشد وقوة احتمالها ، تستعمل فى نسج أغطية المقاعد والأثاث ، وإذا جمعنا كلوريد الفينيل وخلات الفينيل معا فإن

ما نحصل عليه ليس مجرد مزيج ، بل مركب يتحد فيه كل من المادتين بالأخرى اتحاداً كيميائيا ويسمى الناتج co-polymer وتختلف صفات هذه المواد (الـ co-polymers) حسب نسبة كل من المادتين المتحدتين ، وهذه المواد تمتاز بمقاومتها للماء والأحماض المخففة والقلويات . وتستعمل فى التجارة فى عدة أغراض ، منها مواد الطلاء والأدوات المكبوسة فى القوالب والألواح والأنابيب .

ومن الأقسام المهمة الأخرى لراتنجات الفينيل قسم الـ poly-vinyl acetals وتتلخص طريقة تحضيره فى تحليل خلات الفينيل تحليلا مائيا hydrolysis فينفصل جزء من حامض الخليك بالمركب السابق ثم تؤخذ المادة الناتجة وتكثف مع الدهيد مثل الاستيالدهيد .

والـ Polyvinyl acetals تشبه المواد الأصلية التى تكونت منها فى خصائصها ، وتمتاز عنها بقوة أكبر ونقطة لين أعلى softening point ومن أهم أنواع الـ polyvinyl acetals هو ذلك النوع الذى يدخل فى تركيبه البيوتالدهيد butaldehyde والبولستيرين (أو البوليفينيل بنزين poylvinyl benzene كما يسمى أحياناً) هو مادة ايدروكاربونية نقية تحضر من مادتها الأحادية monomer (وهى مادة الستيرين styrene) بواسطة الحرارة بوجود منشط للتفاعل accelerator أو عدم وجوده

فيتصل عدد كبير من جزيئات الستيرين لتعطى مركبات ذات وزن جزيئى كبير جدا ، والمواد الخام الأساسية فى صناعة الستيرين هى الأثيلين والبنزين وكلاهما من نواتج تقطير الفحم .

والبوليستيرين polystyrene مادة صلبة فى بياض الماء وتكاد تطفو على سطحه (وزنها النوعى ١٫٠٥) وتبدأ فى اللين soften عند ٧٠ — ٩٠° م حسب درجة التجمع degree of polymerisation وعند درجات أعلى يمكن صبها فى القوالب تحت الضغط . ومن خصائصها مقاومتها للعوامل المصدئة وعدم امتصاصها لأكسجين الهواء ومقاومتها لفعل الماء ولكن الطبقات الرقيقة يمكن لبخار الماء أن ينفذ منها . ومن أهم مميزاتها خاصية العزل الكهربائى إذ يبلغ ثابت العازل dielectric constant ٢٫٥ وعامل القوة power factor ٠٫٠٠٠١ — ٠٫٠٠٠٣ على مدى واسع من التذبذبات ودرجات الحرارة تصل إلى درجة ليونته softening point ، فالبوليستيرين له أحسن خواص العزل بين كافة الراتنجات الصناعية المعروفة ، وهو يحتفظ بهذه الخواص حتى بعد غمسه فى الماء .

وتستخدم هذه المادة فى صناعة عدة أشياء ، منها أجهزة التليفون الملونة ومن مميزاتها الجمال واللمعان . وبجانب منتجات القوالب يمكن الحصول على ألواح وقضبان وأنابيب وخيوط .

ومحاليل البوليستيرين يمكن تحضيرها من مذيبات عضوية

رخيصة كالبنزين وتستعمل كمواد للطلاء ذات مقاومة للضوء والطقس ويمكن استعمالها كمواد غرائية أو لاصقة adhesives في صناعة الخشب ذى الطبقات وفى تحضير الألوان الزاهية .

ويمكن الحصول على أشرطة من البوليستيرين بإحدى طريقتين الأولى اخراج المادة اللينة خلال فتحه مناسبة ثم سحبها بسرعة أكبر من سرعة إخراجها ، والطريقة الثانية تتلخص فى تبخير محلول مكون من ٤٥٪ من البوليستيرين فى مزيج من ٩٧ : ٣ من كلوريد الميثيلين methylene chloride والزيلين Xylene

(ح) لدائن الايثيلين المجمع Ethylene polymer plastics

وتباع تحت الإسم التجارى alkathene وهى ايدروكاربونات ذات سلاسل طويلة ووزن جزيئى كبير ، ويمكن الحصول عليها على صورة مواد بيضاء منفذة للضوء وقابلة للانثناء وإن كانت لا تتصف بمرونة المطاط . ويحصل على منتجات الألكاثين على هيئة قضبان وأنابيب وأشرطة وخيوط كما يمكن كبسها فى القوالب .

ومن أهم مميزات الألكاثين خمولها الكيميائى chemical inertness ومقاومتها الماء والمذيبات بوجه عام وخفتها (كثافتها ٩٤ر٠) وخواصها العازلة للكهرباء التى تنافس البوليستيرين . فثابت العازل ٣ر٢ وعامل القوة ٠٠٠٥ر٠

وبالرغم من أن الألكاثين لين وشمعى فى مظهره ، فإن النقطة

التى يبدأ عندها فى الانصهار أعلى من درجة غليان الماء وعندما يبدأ فى الانصهار يتحول بسرعة إلى سائل لزج ، ومثل هذا الانصهار يختلف عن عملية التليين softening التى تتصف بها اللدائن الحرارية ، وتستلزم هذه الخاصية معاملة خاصة خصوصا فى إنتاج الأشرطة التى تحتاج لشدها للحصول على الحد الأعلى للقوة . ويمكن سحب هذا النوع على البارد .

(ى) اللدائن المختلطة

اتجهت أبحاث العلماء إلى إنتاج أنواع من اللدائن تمتاز بمقاومتها للحرارة ، وقد تم إنتاج مواد مكثفة condensation products من نوع جديد تحوى مركبات كيميائية للسليكون وأكسجين وعلى الأقل مجموعة ميثيل واحدة ك يد٣ متصلة اتصالا مباشرا بالسليكون ، ويمكن اعتبار هذه المواد الجديدة كمجمعات لميثيل السليكون polymers of methyl silicone ، والمركبات المشابهة التى يحل فيها الاكسجين جزئيا محل مجموعة الميثيل . وهذه المواد المكثفة فريدة فى كونها لا تشتمل على رابطة « كربون — كربون » (ك — ك) carbon to carbon bond ، ومن ثم فهى لا تعانى التفكك الحرارى thermal decomposition الذى يتسبب عن انفصام مثل هذه الرابطة ، وهذا هو السبب فى مقاومتها العجيبة للحرارة وعلاوة على ذلك فهى تمتاز بخواصها

الكهربائية فثابت العازل ٣ر٧ عند ٢٠°م ، وعامل القوة عند الذبذبات المنخفضة يبلغ ٠ر٠٠٨ عند ٢٦°م . وباستطاعة هذه المواد أن تقاوم درجة حرارة ٢٠٠°م لمدة أيام بدون أن يصيبها تغيير ، بينما يمكن لها أن تقاوم درجة حرارة ٥٥٠°م تحت التفريغ ، والتغيير الوحيد الذى يطرأ عليها هو فقدان اللدن بعض الشيء

ومن المقرر أن بعض السليكونات تستطيع أن تلصق الميكا mica ، ومن ثم يمكن استعمالها فى صنع منتجات الميكا ذات الطبقات المتعددة laminated mica ، وقطع الميكا الملتصقة بهذه المادة لها خواص كهربائية عالية ومقاومة للحرارة حتى درجات ٢٥٠ — ٣٠٠°م بدون انفصال المادة اللاصقة من بين أجزاء الميكا .