Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

مدخل إلى تكنولوجيا الزيوت الجفوفة

من إعداد

طارق إسماعيل كاخيا

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

أولاً – التصنيع والتكرير
MANUFACTURE & REFINING

آ – العصر والاستخلاص
A – Expression & Extraction

إن إنتاج الزيوت الجفوفة من البذور الحاوية عليها هو جزء هام من الصناعة المتخصصة بإنتاج جميع أنواع الزيوت والمواد الدسمة بما فيها تلك المواد الدسمة التي تستخدم للاستهلاك البشري والتي وصلت إلى درجة عالية من التقدم خلال المائة عام الماضية .

ولم تكن أي من الطريقتين المألوفتين : – العصر الميكانيكي ، والاستخلاص بالمذيبات – حديثة المنشأ ، لكن الظروف الدولية التي قد سمحت بظهور تغيير في النظرة إليهما خلال السنوات القليلة الماضية كانت ذات طابع ثوري من حيث آثارها . إذ لم يوجه الاهتمام نحو إنتاج زيوت جفوفة أقل شهرة فقط ، وإنما جعلت مضاعفة أسعار المواد الخام الوفيرة مثل زيت بذور الكتان والتونغ Tung منذ اندلاع الحرب العالمية الثانية من إجمالي الاستخلاص مسألة اقتصادية . فلسنوات عديدة كان زيت بذر الكتان ينتج بواسطة مكابس هيدوليكية قادرة على إنقاص محتوى الزيت في الكسبة ليكون ما بين 6 – 8 % ضمن ظروف مناسبة .

ولقد أدت التكلفة المرفقة لليد العاملة والتي يتطلبها تشغيل مصنع من هذا النوع مؤخراً إلى استبدال أجهزة العصر الهيدروليكي بأجهزة العصر الحلزوني والتي تم تطويرها عن الاختراع الأساسي للسيد V. D. Anderson عام 1876 والتي تتميز بأنها تحتاج ليد عاملة أقل ، وبأنها أكثر نظافة أثناء التشغيل ، كما أنها أعطت زيادة في مردود الزيت . بالإضافة إلى أن استخدام الخلائط المعدنية الحديثة قد تغلب إلى حد ما على معوقات التآكل الكبير الذي تتعرض له أجزاء معينة من هذه الآلات .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وكذلك فإن إنتاج زيت بذر الكتان عن طريق الاستخلاص بالمذيبات قد اتبع خلال السنوات الأخيرة في أمريكا الشمالية والجنوبية وكثير من الدول الأخرى . ورغم أن هذه الطريقة اكثر كلفة للتشغيل من الطرق الميكانيكية لكن محتوى الزيت في الكسبة يمكن أن ينخفض إلى مادون 1% ، كما تم التغلب على الاعتراضات القديمة حول استخدام الكسبة الناتجة عن الاستخلاص بالمذيبات لأغراض التغذية الحيوانية وذلك باستخدام مذيبات نقية.

ومهما كانت الطريقة المتبعة لإنتاج الزيوت ، فإن عملية التحضير الصحيحة للبذور هي الأكثر أهمية . ويزيد الأمور تعقيداً أن البذور الزيتية الهامة من الناحية التجارية يتم الحصول عليها من نباتات عدد من الفصائل النباتية المختلفة ، وكل منها تنتج ثمارها الخاصة بها . كما أن البذور نفسها تختلف كثيراً من حيث الشكل والحجم ، وكذلك بمحتواها من : الزيت والبروتينات والألياف والكاربوهيدرات ونسبة الرطوبة والمواد المعدنية ...الخ . وليست هناك طريقة معالجة أولية واحدة تناسب جميع أنواع البذور الزيتية هذه .

وبشكل عام فإن اللب الذي يحوي الزيت في خلايا صغيرة جداً تحيط به طبقة حماية واحدة أو اكثر ، وهي التي يجب كسرها قبل أن يمكن القيام بعملية الاستخلاص أو العصر لأن هذه الطبقات لا تحوي أي زيت ، وكلما كانت البذور كبيرة فإن من المفيد نزع وإزالة تلك الطبقات والقشور .

وأكثر البذور أهمية والتي تعالج بهذه الطريقة قبل الاستخلاص هي : التانغ Tung والأتيسيكا oiticica والخروع castor والستيلينكا stillingia وبذور زهرة الشمس sunflower .

وقد بين Parkin أنه بإزالة قشور بذر الكتان يمكن تخفيض في كمية المادة التي تعالج تصل ما بين 30 إلى 40 %. لكن يجب معرفة أنه لا يمكن القيام بذلك دون ضياع قسم من اللب الحاوي للزيت .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وسواء أزيل الغلاف أم لا . فإن من الضروري سحق وهرس البذور وذلك لتحطيم هيكل الخلايا بشكل يكفي للسماح باستخلاص أكبر كمية من الزيت .

وللحصول على مردود أعلى تعرض البذور المهروسة لعملية طبخ تشمل استخدام البخار المباشر أو غير المباشر . وليست تعرف على وجه الدقة التغيرات التي تحدث أثناء عملية الطبخ ، لكن يحتمل أن تكون ذات طبيعة كيميائية وفيزيوكيميائية ، ويعتقد أنها تسبب تخثر البروتين السائل والمكونات الفوسفاتيدية ، إضافة إلى تمزيق أغشية الخلايا الحاوية للزيت ، وزيادة سيولة الزيت ، وتبديل محتوى الرطوبة .

ويقدم الجريش المطبوخ مباشرة للمكبس بينما لا يزال حاراً . وفي بعض الأحيان تطحن الكسبة ثم تعصر من جديد عدة مرات للحصول على مردود أعلى من الزيت .

يكون لون الزيت المعصور على الساخن داكناً ، كما أنه يحتوي على نسبة من الشوائب أكبر من تلك التي في الزيت المعصور على البارد ، لكنه مقبول للأغراض الصناعية ما دامت تلك الشوائب يمكن التخلص منها خلال عمليات التكرير اللاحقة .

إن طرق المعالجة الأولية والتي تعطي أفضل النتائج في البذور المعروفة جيداً هي طرق راسخة ومعروفة ، ولكن يمكن أن تواجه الصعوبات عندما يجري اختبار مواد جديدة . كما هو الحال في ثمرة النخيل ، فإنها عرضة للتلف نتيجة فعل أنزيم التحلل الدهني Lipolytic enzymes بحيث أن الزيت الذي يتم الحصول عليه من الثمرة بعد شهرين أو ثلاثة أشهر من التخزين يحتوي على 70 % أو أكثر من الحموض الدسمة الحرة ، وقد أمكن التغلب على هذه الصعوبة بتعريض الثمار للمعالجة الحرارية بدرجة 100 م° لمدة عشرة دقائق بعد القطاف مباشرة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تنظيف وتخزين البذور الزيتية : Cleaning and store of oilseeds

إن البذور الزيتية التي لا تحتوي على نسبة عالية من الرطوبة لا تكون عرضة للتلف بالتخزين ، ويمكن نقلها لمسافات طويلة من بلد المنشأ قبل أن يتم استخراج الزيت منها ، لكن من المهم ضمان عدم تجاوز نسبة الرطوبة قيماً معينة ، وإلا فإنه ستتشكل كميات كبيرة من الحموض الدسمة الحرة . وإن بذور الكتان هو مثال جيد عن البذور التي تصدر عموماً ، لكن يجب الانتباه إلى أن الكميات القلية نسبياً منه والتي تنمو في بريطانيا تكون رطبة بشكل عام حيث تصل نسبة الرطوبة إلى حوالي 14 % .

وعند استلام البذور في حالة رطبة فإنه من الضروري إزالة بعض الرطوبة قبل تخزين البذور .

وتحوي البذور المستوردة أحياناً أجساماً غريبة يجب إزالتها قبل البدء بعملية التصنيع ، حيث تتواجد أحياناً قطعاً معدنية مثل : العزق والبراغي والمسامير والإبر وقطع الحديد .. الخ وذلك بكميات كبيرة ، لذلك من الضروري وضع ما يكفي من أجهزة الفصل المغناطيسية عند كافة نقاط الدخول للمصنع ، كما يمكن أن تدخل هذه القطع بسبب عطل في الآلات أثناء عملية التصنيع ، لذا ينصح بوضع أجهزة فصل مغناطيسية عند المراحل المختلفة لوقاية الاسطوانات من التلف .

ويتم فصل وإزالة الأجسام الغريبة الأخرى مثل : الخيوط والقش والقضبان والأغصان والحجارة والرمل والغبار وكذلك البذور الغريبة بواسطة عمليات الغربلة المختلفة . حيث يمكن أن تكون الغرابيل من النوع الدائري أو المسطح الهزاز مجهزة بشبكة تكون فتحاتها أكبر قليلاً من البذور المعالجة ، حيث يمكن بذلك حجز وفصل غالبية الشوائب الأكبر حجماً من البذور المعالجة بما في ذلك البذور الغريبة . أما الغبار والشوائب الأصغر حجماً فيمكن فصلها بواسطة الشبك الأصغر حجماً أو بواسطة أجهزة الشفط الهوائية.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

أما البذور الغريبة ذات الحجم المماثل للمادة الأساسية فإنه لا يمكن إزالتها وتبقى كشوائب في المنتج النهائي . وفي معظم الحالات لا يحدث أي ضرر من وجودها شريطة أن تكون نسبتها بسيطة جداً ، ما عدا بذور الخروع السامة فإنها تشكل خطراً عندما تستعمل الكسبة بهدف التغذية . غير أن حجم هذه البذور كبيراً جداً مقارنة مع بقية البذور الزيتية بحيث يمكن عادة احتجازها أثناء الغربلة مع الشوائب الأخرى .

هرس البذور الزيتية : Reduction of oilseeds

إن هرس البذور الزيتية بحيث تصبح في حالة مناسبة سواء للعصر الميكانيكي أو الاستخلاص بالمذيبات ، يتم بكفاءة بواسطة اسطوانات مصممة خصيصاً لهذه الغاية ، وتدعى بالاسطوانات الانكلو أمريكية Anglo American Rolls وهي تتألف من خمسة اسطوانات مركبة بشكل عمودي ، واحدة فوق الأخرى ، مع قمع واسطوانة تغذية صغيرة في الأعلى .

اسطوانة التغذية هذه والاسطوانة العلوية مزودتين بمجاري أو أخاديد قليلة العمق وذلك للإمساك بالبذور غير المكسورة وحملها بين الاسطوانتين الأوليتين ، بعد ذلك تقودها لوحات كاشطة عبر الاسطوانات الثلاث الباقية على التوالي حيث تسقط أخيراً في الأسفل وقد تهشمت إلى رقائق صغيرة .

إن موضع الاسطوانة السفلية ثابت بينما يمكن للاسطوانات الأخرى أن ترتفع في مجاري عمودية بحيث يمكن التحكم بالبعد بينها بما يناسب عملية الهرس الجيد والسماح بمرور البذور المهروسة .

ويتم دوران الاسطوانات الثلاث العلوية والوسطى والسفلية بواسطة القشط والبكرات المتصلة بمحرك كهربائي ضخم . بينما تدار الاسطوانتين الأخريتين بواسطة الاحتكاك مع الاسطوانات الثلاث . ونظراً لأن الاسطوانات تكون عرضة للتآكل غير المتساوي نتيجة للاستعمال ، لذلك يجب إعادة شحذها بشكل دوري .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

والبذور الصغيرة الحجم مثل بذور الكتان وغيره يمكن تقديمها وهرسها مباشرة بهذه الاسطوانات . أما البذور الكبيرة الحجم فلا بد من تكسيرها وتصغير حجمها وذلك بإمرارها عبر اسطوانات التكسير والتي تتألف من زوج من الاسطوانات الأفقية ذات الأخاديد مرتبة واحدة فوق الأخرى ، أو تكسيرها وتصغير حجمها عبر المطاحن المختلفة المناسبة لكل نوع من البذور .

وللطريقة المتبعة في هرس البذور أهمية كبرى وخاصة للبذور التي سيتم استخلاص زيتها بواسطة المذيبات ، ففي حالة جهاز الاستخلاص من النوع التخللي والذي تتخلل فيه المادة المذيبة ضمن السرير الثابت من المادة الصلبة ، فإن من الضروري تحويل المادة إلى رقائق أو حبيبات حسنة الشكل ، فيها أقل نسبة ممكنة من الجزيئات الناعمة ويستخدم لهذا الغرض ممر وحيد عبر اسطوانتين تداران بالطاقة الكهربائية بينهما ماسك بذور قابل للتعديل وبهذه الوسيلة يتحول فول الصويا والمواد الأخرى ذات النسبة المتوسطة من الرطوبة بسهولة إلى رقائق كبيرة متجانسة ، بينما لا تتحول البذور الجافة جداً إلى رقائق بشكل جيد .

وفي حالة البذور الزيتية ذات المحتوى من الزيت اكثر من 20 % والتي يتم عليها عملية عصر أولي قبل الاستخلاص فإن الكسبة الناتجة يجب أن تهشم إلى حبيبات لضمان الأداء الفعال والجيد لمادة الإذابة .

غير أن أجهزة الاستخلاص من النوع الغاطس ، والتي يتم فيها تحريك المادة الصلبة مع مادة الإذابة ، فإنها لا تخضع لهذه الحدود ، ويمكن أن يتم تقديم المادة في حالة مسحوق ناعم ، لكن مزيج الزيت والمادة المذيبة /الميسلا Misella/ يتطلب عادة وسيلة إضافية للتنقية قبل استرجاع المادة المذيبة .

العصر الميكانيكي : Mechanical Expression

كما سبق أن بينا فإن البذور الزيتية المهروسة يجب أن تعرض لعملية طبخ وذلك لنتمكن من الحصول على أعلى مردود من الزيت بالعصر الميكانيكي .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

إضافة لما ذكر فإن لعملية الطبخ أهمية خاصة في تأثيرها على الفاقد الذي يحدث على الزيت عند عملية التكرير بالقلوي ، وعلى اللون ، وعلى قيمة الكسبة الناتجة لأغراض التغذية .

ولا يختلف الإجراء باختلاف البذور الزيتية فقط ، وإنما أيضاً باختلاف النوع في نفس الصنف ، وتتطلب المعالجة الناجحة مقداراً كبيراً من الخبرة من جانب عامل التشغيل ، والذي يستطيع أن يحكم على تأثير عملية الطبخ من لون وملمس الكسبة الناتجة .

وجهاز طبخ البذور المهروسة يكون عادة بشكل اسطوانة عمودية ذات عدة طبقات وقعر مسطح ويمكن تسخين الاسطوانة وطبقاتها وقعرها بالبخار المباشر أو غير المباشر . وهذه الاسطوانة مزودة بمحرك ذو أذرع بطيئة الحركة تقوم بدفع البذور المهروسة من طبقة إلى التي تليها .

ويتوقف ضغط البخار المستخدم وحرارته في تسخين البذور المهروسة على طبيعتها ، وعلى طريقة العصر المستخدم . فبذور الكتان مثلاً تسخن عادة إلى ما بين 80 – 90° م استعداداً للعصر الهيدروليكي ، لكن يلزم درجة حرارة أعلى قليلاً /110°/ عند استخدام أجهزة العصر الحلزوني . أما التعديل فيما يتعلق بالرطوبة فإنه يتم بإدخال البخار المباشر في إحدى الحجرات السفلية ، أو برذاذ من الماء في الحجرات العلوية .

وتحدد متطلبات جهاز العصر وطاقته حجم الطباخة وسعتها التشغيلية ، خاصة عند التشغيل بالطريقة المستمرة للتصنيع .

وتوجد للمعاصر الحديثة طباخة ذات سعة مناسبة مركبة فوق آلية التغذية مباشرة وتتألف من ثلاث اسطوانات مركبة فوق بعضها البعض مجهزة بالداخل بحلزون لتحريك ودفع البذور المهروسة إلى الأمام بحيث تخرج البذور المهروسة من الاسطوانة السفلية مباشرة إلى جهاز تغذية جهاز العصر وقد تم نضجها وطبخها على النحو المطلوب . أما البذور المهروسة الطازجة فتدخل من فتحة في

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

مقدمة الاسطوانة العلوية . وهذه الاسطوانات مجهزة بجدار مزدوج يمرّ فيه بخار التسخين .

تستخدم طرق العصر الهيدروليكية نوعين رئيسين من المكابس :

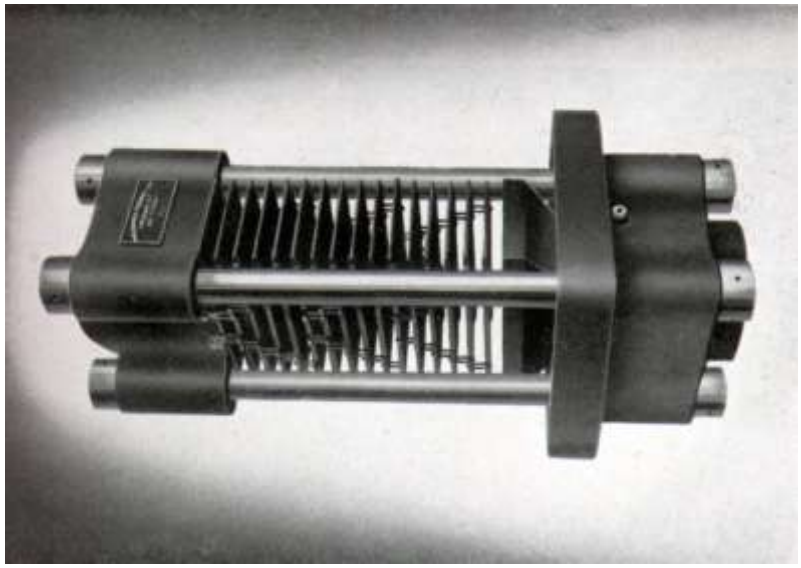
آ – المكابس المفتوحة ، وهي تفضل في حالة تصنيع البذور ذات المحتوى الزيتي القليل أو المتوسط .

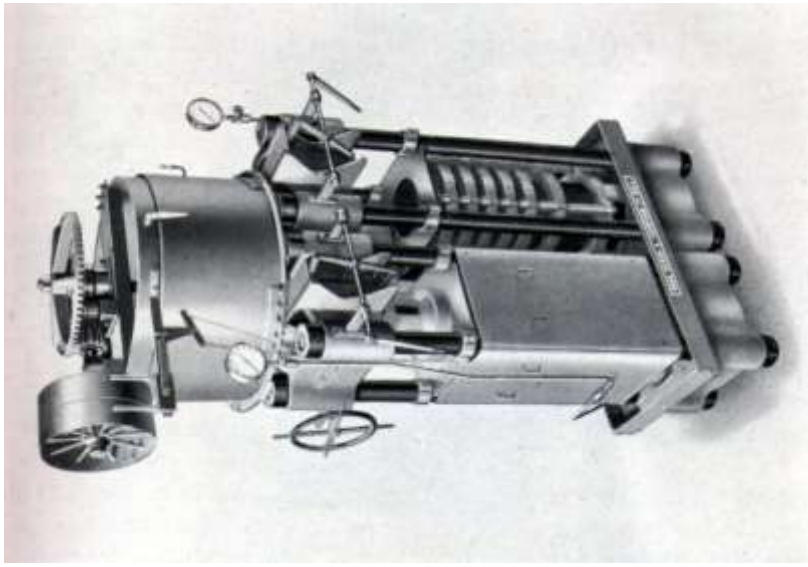
ب – المكابس القفصية : وهي المفضلة لاستخراج الزيت من البذور الأكثر احتواء للزيت والتي تتطلب أكثر من عملية عصر واحدة .

ولم يعد لهذين النوعين أهمية في العصر الحديث وذلك بسبب ارتفاع كلفة اليد العاملة المطلوبة للتشغيل في مثل هذين النوعين ، وافتقادهما للنظافة أثناء التشغيل .

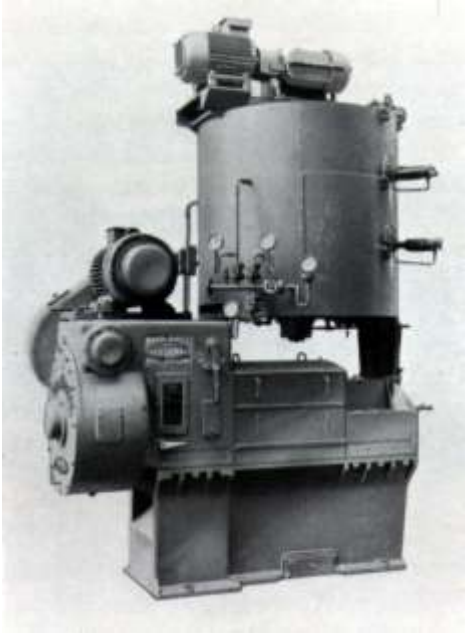
كان **المكبس المفتوح** والمبين في الشكل التالي هو الجهاز المثالي والقياسي لإنتاج زيت بذر الكتان والذي كان يستخدم زيت الكتان أيضاً كزيت للهيدروليك لمنع حصول تلوث عن طريق التسرب ، وفي مثل هذا الطراز يتم إدخال البذور المهروسة والمطبوخة في آلة القولبة حيث يأخذ شكل كتلة ذات حجم وشكل مناسب ، تلف بواسطة قطعة من القماش الصوفي السميك وتوضع في إحدى حجرات المكبس ، وعندما يتم ملء جميع الحجرات يطبق الضغط ببطء في البداية ، ثم يزداد الضغط ليصل للضغط الأعظمي وقدره 2 طن/الإنش المربع (315 كغ/سم^2) وبعد إعطاء الوقت الكافي لتصريف الزيت المعصور ، يحرر الضغط وتتم إزالة الكسبة من المكبس ، ويبقى الزيت بكمية كبيرة نسبياً في الكسبة عند الأطراف ، ولهذا فإنه يجب إزالتها وإعادتها للطبخ لتدخل من جديد عملية العصر .

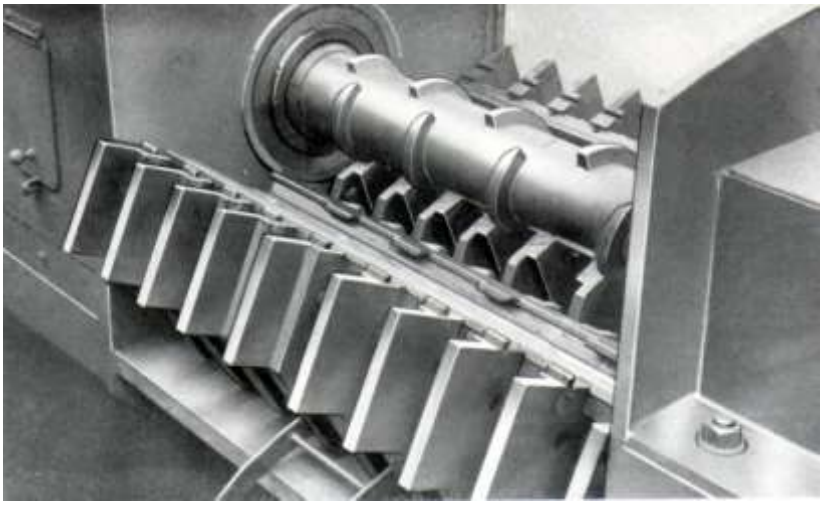
Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org





Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org





Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ولا تزال **المكابس القفصية** الموضحة في الشكل السابق ، قيد الاستعمال لعملية العصر الأولى لبذور الخروع كتمهيد للاستخلاص بالمذيبات ، وذلك لأن المواد الصلبة تميل للخروج بالقوة مع الزيت عند العصر وذلك بسبب النسبة المنخفضة من الألياف فيها .

والمكابس التي يمكن أن تكون إما ذات مقطع دائري أو مستطيلي ، تكون على شكل حجرة عمودية طويلة جدرانها مصنوعة من قضبان تبطين فولاذية بينها فجوات ضيقة تسمح بمرور الزيت . ويطبق ضغط 6000 إلى 7000 رطل على الإنش المربع (420 – 490 كغ/سم^2) وذلك باستخدام مكبس هيدوليكي يعمل من أسفل الحجرة .

ولتعبئة المكبس ، يرفع المكبس الهيدروليكي للأعلى وهو مغطى بصفيحة المكبس وحصيره ، ثم يخفض على مراحل ، وفي كل مرحلة تضاف كمية محدودة من الجريش القادم من الطباخة ، حتى تمتلئ الحجرة بشكل كامل . وفي النهاية توضع البلاطة الرأسية في مكانها ويسد المكبس بذلك من الأعلى ويطبق الضغط بشكل تدريجي . وفي نهاية العملية ، يتم تفريغ المكبس بإزالة البلاطة الرأسية والاستمرار في تطبيق الضغط بحيث أن الكسبة والصفائح والحصر التي تفصل بينها تجبر على الخروج بالقوة من الأعلى .

إن **المكبس الميكانيكي الحلزوني** (شكل رقم3) قد أصبح الآن هو الجهاز الأساسي الذي تبنته معظم الشركات المشتغلة بهرس البذور ، وهو مصمم للتشغيل النظيف والمستمر .

وتتكون حجرة العصر الأفقية من قضبان مستطيلة مركبة ضمن غلاف أسطواني متين لمسك القضبان ، مع وجود فجوات بينها عريضة بشكل يكفي للسماح للزيت بالمرور بينما لا تسمح بمرور إلا مقدار ضئيل من المواد الصلبة.

أما حلزون الضغط المصنوع من خليطة فولاذية خاصة ذات درجة شد عالية فإنه يجري على طول محور الاسطوانة التي تتوزع على سطحها الداخلي "سكاكين"

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ثابتة مصممة لمنع دوران الجريش Meal . ويتشكل الضغط بازدياد سماكة محور الحلزون ونقصان قطر الاسطوانة .

كما يمكن تغيير حجم المخرج وبالتالي الضغط ، وذلك بواسطة آلية خنق مخروطية لفتحة الخروج . وتقوم وسيلة تلقيم ثابتة بتقديم الجريش من الطباخة المركبة مباشرة فوق المكبس بكميات متناسبة مع الكسبة المعصورة الخارجة . وإن من المهم المحافظة على تدفق متماثل ومستمر من المادة إلى المكبس .

ويرافق الزيت المعصور عادة والذي ينساب معظمه من القسم النهائي للمكبس بعض الجريش على شكل مضغوطات يتم إزالتها بواسطة كاشطة دوارة وتعاد للطباخة . ورغم ذلك تبقى بعض المواد الصلبة الناعمة في الزيت ، كما هو الحال في جميع عمليات العصر الميكانيكية ، والتي يتم فصلها عن طريق الترقيد ثم عملية التصفية بواسطة الترشيح بالمرشحات الضاغطة من النوع التقليدي ذات الصفائح والأطر ودون استخدام مادة تصفية مساعدة .

ويوجد نوعان رئيسيان من المكابس الميكانيكية الحلزونية قيد الاستعمال العام ، وكل منها يخضع لتعديلات في التصميم من قبل الشركات الصانعة .

فهناك المكابس ذات الضغط المنخفض والتي يمكن للواحد منها معالجة 3 – 4 طن بذور/الساعة أن يخفض محتوى الزيت في الكسبة إلى 20% وهي تستخدم لعصر البذور الزيتية كعملية تمهيدية للمعالجة بالضغط العالي ، أو للاستخلاص بالمذيبات .

بينما يستطيع المكبس ذو الضغط العالي ، الذي يعمل بضغط 30.000 ليبره/إنش المربع (2100 كغ/سم^2) وطاقة 1.100 – 1.650 ليبره/ساعة (500 – 750 كغ/ساعة) أن يخفض محتوى الزيت في الكسبة إلى 6 % . ويمكن الحصول على نسبة أقل من الزيت في الكسبة ولكن ذلك يتم على حساب حصول تدني في نوعية الكسبة والزيت المعصور .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الاستخلاص بالمذيبات : Solvent Extraction

إن فكرة استخلاص الزيت من البذور بوساطة المذيبات ليست جديدة وخاصة لنظام الاستخلاص المتقطع فهي تعود لمئات السنين ، وحتى لنظام الاستخلاص المستمر فإن إحدى براءات الاختراع لعملية التصنيع المستمر قد ضمت لشركة Nehemish Spites منذ عام 1788 ، وبعد ذلك تم ابتكار عدد كبير جداً من مختلف الأنظمة . لكن في البداية كانت هناك صعوبات كثيرة واجهت العاملين في تكييف تلك الأنظمة للعمل على نطاق واسع ، وليس أقلها التعرض لخطر الحرائق والانفجارات التي سببت عدداً كبيراً من الكوارث الخطيرة ، كما ساعدت الاعتبارات الاقتصادية في إعاقة عملية التطوير ، إذ أن الحجم الكبير نسبياً من المواد المذيبة اللازمة بالمقارنة مع كمية الزيت المستخرج جعلت نفقات الاسترداد عالية .

وكانت العملية اقتصادية فقط في استخلاص الزيت من البذور ذات المحتوي المنخفض من الزيت ، مثل فول الصويا ، الذي يمكن استخلاص كامل نسبة الـ 16 – 20 % الموجودة فيه ، مقابل فقط 10 – 16 % المنتجة بالوسائل الميكانيكية . ولهذا فإن أول المصانع الناجحة التي عملت في أوروبا ، وبشكل خاص في ألمانيا ، كانت بشكل رئيسي لاستخلاص زيت فول الصويا المستورد من منشوريا .

ويعزى الاهتمام الزائد في الاستخلاص بالمذيبات في السنوات الأخيرة إلى الظروف الاقتصادية المتغيرة الناتجة عن تأثير الحرب العالمية الثانية ، إذ أن ارتفاع سعر الزيت جعل من المفيد الحصول على أكبر مردود ممكن منه ، ولا يمكن تحقيق ذلك إلا باستخدام المذيبات . وتقريباً يتم الآن الاستخلاص بالمذيبات لكافة البذور الزيتية الهامة بما فيها تلك البذور ذات النسبة العالية من الزيت .

ويمكن أن تقسم أنظمة الاستخراج بالمذيبات والمتبعة على اختلافها إلى ثلاثة طرق هي: الطريقة المتقطعة والطرقة نصف المستمرة والطريقة المستمرة.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وإن الاتجاه الحالي هو نحو زيادة استخدام الاستخلاص المستمر ، خاصة بتطبيق مبدأ التيار المعاكس حيث تبلغ النسبة التقريبية للمصانع المقامة الآن على هذا النوع حوالي 80 % من كافة مصانع الاستخراج . وتشمل الملامح المشتركة لكافة الطرق هذه : وسائل منع ضياع المادة المذيبة ، والغسيل المتزايد للجريش للحصول على تركيز عالٍ من الزيت في الميسيلا ، وغسل الجريش الناتج بمذيب نقي ، وفصل المذيب عن الجريش بشكل فعال قبل التجفيف والتبخير ، وتنظيف الميسيلا قبل التقطير .

إن الشروط الواجب توفرها في مادة الإذابة المثالية هي إن تكون : غير قابلة للاشتعال ، وذات درجة عالية من النفاذية ، وجيدة لإذابة الزيت ، وثابتة كيميائياً ، وغير حاتة كيميائياً ، وغير سامة ، وطيارة بالكامل بالبخار.

ولا تعرف مادة إذابة تحقق جميع هذه المتطلبات لذلك فإن الاختيار الفعلي يتم على أساس سعر المادة وتوفرها . وإن أكثر المواد استعمالاً هو الهكسان ذو معدل الغليان (60 – 70°C) ، والمركبات التي أساسها النفتين ذات معدل الغليان (71 – 85°C) والكلور إتيلين (87°C) .

كانت الطريقة المتقطعة والطريقة نصف المستمرة أول ما استخدم بنجاح لمعالجة البذور الزيتية ، وفي النوع البسيط الدوار ، والمستخدم على نطاق واسع لاستخراج زيت بذور الخروع ، يجري الاستخلاص في حلة أسطوانية أفقية كبيرة تدور حول محورها ببطء ، القسم الداخلي للحلة مقسم إلى حجرتين إحداهما أصغر من الثانية بكثير بواسطة صفيحة مثقبة مغطاة بحصيرة للتصفية .

تدفع المادة المذيبة والمادة الصلبة داخل الحجرة الكبيرة وتخلطان جيداً عن طريق التدوير لمدة كافية ، بعد ذلك يسمح للميسيلا (مزيج الزيت مع المذيب) بالتسرب إلى الحجرة الصغيرة ، ثم تضخ خارجاً . وبشكل عام يلزم خمس عمليات استخلاص أو اكثر لاستكمال فصل الزيت .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

في **الطريقة المتقطعة الأخرى** يتم وضع الجريش المحضر جيداً في خزان أسطواني عمودي ثابت حيث يسمح بتسرب مادة الإذابة من أعلاه ن وتعاني هذه الطريقة من أحد العيوب وهو أن الميسيلا تصبح أفقر شيئاً فشيئاً إلى أن يستنفذ زيت الجريش ، وتكون كلفة استرجاع المادة المذيبة مرتفعة بالمقارنة مع مردود الزيت ، ولهذا فإن من المألوف وضع عدد من أجهزة الاستخلاص على التسلسل بحيث تشكل نظاماً يمكن تشغيله كطريقة نصف آلية . وترتب أجهزة الاستخلاص (ويكون عددها خمسة عادة) بشك يكون أول جهاز في الصف يحوي دائماً جريشاً فيه أقل نسبة من الزيت ، بينما يزود الجهاز الأخير بالجريش الجديد، وهكذا فإن البذور تعالج بدفعات من المذيب مع نقص مستمر في محتوى الزيت إلى أن يتم استخلاصها في النهاية بمذيب نقي ، وتسحب الميسيلا باستمرار وهي تحتوي على نسبة زيت عالية متماثلة من وعاء يحوي البذور الجديدة . وكلما استنفذ أحد الأوعية فإنه يسحب من الدارة ويجرد من المذيب باستخدام البخار ، ثم يفرغ ، وتعاد تعبئته بالجريش الجديد ، استعداداً ليصبح آخر جهاز استخلاص ضمن الخط .

ومن المفضل أن تزود أجهزة الاستخلاص بمحراك (خلاط) بطيء الحركة لمنع تشكل الأقنية ، ولتسهيل تفريغ الكسبة المستنفذة .

تختلف الطريقة المستمرة عن الطريقة المبينة أعلاه في أن الميسيلا والكسبة المستنفذة تسحبان معاً من النظام بشكل مستمر .

وقد ظهرت أنواع عديدة من أجهزة الاستخلاص المستمر وفي هذا المجال نقدم لمحة موجزة عن أكثر الأصناف أهمية .

يأخذ جهاز استخلاص بولمان وهانزا ميوهل Bollman & Hansamuhle مظهر رافع جيبي مغلق ، ويحمل الجريش الذي على شكل رقائق في عدد من السلاسل ذات الثقوب في أسفلها ، تحملها سلسلة لا نهاية لها ضمن غلاف أسطواني كتيم للغازات ، ويكون معدل الانتقال بطيئاً بحيث تستكمل الدارة خلال حوالي الساعة ، وعندما تبدأ كل واحدة من السلال هبوطها على أحد جانبي الجهاز

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

، فإنها تملأ بدفعة من الرقائق من قمع مصمم خصيصاً ، وعندما تصل للأعلى من الجانب الآخر ، فإن الجريش المستنفذ يقلب في وسيلة تفريغ . ثم تصحح السلة من جديد استعداداً لاستقبال دفعة جديدة .

يرش رذاذ المذيب النقي في الحجرة عند نقطة قريبة من أعلى الخط الصاعد من السلال ، ويتغلغل بفعل الجاذبية عبر السلال ليجمع في حوض في الأسفل ، حيث يضخ من هناك إلى جهة تلقيم الجريش حيث يرش على شكل رذاذ فوق السلة العلوية ، ثم يتغلغل من جديد عابراً خط السلال باتجاه حوض منفصل في الأسفل ، ويتكون الزيت به أعلى ما يمكن ومنه يتم استرجاع الزيت.

يتم الاستخلاص بالتغلغل المتوازي على الجانب الهابط من الجهاز ، والتغلغل المعاكس على الجانب الصاعد منه ، وميزة هذا النظام أنه يعطي ميسيلا صافية وكسبة مستنفذة جيداً دونما حاجة لاستخدام تجهيزات إضافية . لكن من المهم استعمال جريش تم إعداده جيداً إلى رقائق ، وإلا فإنه يمكن أن تتشكل القنوات خاصة في الجانب الهابط .

يستخدم جهاز استخلاص هيلدوبراندت Hildebrandt مبدأ التيار المعاكس حصراً ، وهو يأخذ شكل أنبوبتين عموديتين يقطعهما في الأسفل عمود أفقي، يُحمل على طول كل منها الجريش فوق ناقل حلزوني مستقل القيادة . تبقى الأنابيب مملوءة باستمرار بمادة الإذابة والميسيلا لسوية تصل إلى قرب أعلى الأنبوبين العموديين ، ويتم المحافظة على تدفق المذيب باتجاه معاكس لحركة الرقائق فوق النواقل ، كما تسحب الميسيلا من خلال فتحات في طرق التلقيم ، وتُحمل الرقائق المستنفذة فوق سوية السائل في الجهة الأخرى لتصفى قبل تبخير المذيب عنها .

إن تشكل الرقائق جيداً ضروري لمنع اختناق الساق الأفقية بالأجزاء الدقيقة .

أما أجهزة استخلاص **بونوتو ، وإليس شاطرز ، وأندروسون** , Bonotto and chalmers and Anderson فإنها تستخدم عموداً قائماً واحداً مزوداً بسلسلة من الأقراص الدائرية المتساوية البعد بينها تقوم بتقسيم رقائق الجريش إلى أقسام.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

هذه الأقراص مزودة بثقوب على شكل دائري تمر خلالها رقائق الجريش والميسيلا في اتجاهين مختلفين ، وتقوم مجاديف (أذرع) بتسهيل الحركة .

في نظام بونوتو يتم تدوير الأقراص بواسطة محور مركزي مشترك بينما تبقى الأذرع ثابتة ، بينما يتبع الإجراء المعاكس في **النوعين الآخرين** .

وتدخل المادة في أعلى العمود وتفتح طريقاً لها ببطء نحو الأسفل معاكسة الميسيلا الصاعدة وتلزم أجهزة إضافية خاصة لنتمكن من الحصول على ميسيلا صافية وكسبه مستنفذة جيدة .

يختلف نظام **كندي** Kennedy عن الأنظمة السابقة من حيث أنه يستخدم جهاز استخلاص خلية أفقية غاطسة ، وتتم العملية في حجرة ضيقة محكمة ، قاعدتها مصنوعة من عدد من الأقسام أو الجيوب شبه الدائرية ، ويدور في كل قسم عجلة تجديف بطيئة الحركة ذات أربع ريش مثقبة ، مصممة بحيث تنقل الجريش من قسم لآخر ، وهي تقوم بعملية عصر عندما تمر قصراً على الفاصل بين الأقسام . وفي الاتجاه المعاكس يجري المذيب وبسوية تساوي سوية أعلى الجيوب . وتسحب الميسيلا من جهة تغذية الجريش وتترك لترقد قبل استرجاع الزيت بالتقطير .

وتنقل الكسبة المستنفذة فوق ناقل مائل حيث تتم تصفيتها من المذيب ، ثم تمرر في مجفف تخلية مستمر لاسترجاع المذيب . ويستعمل جهاز كندي لاستخلاص زيت التانغ .

أما جهاز **دي سميت** De smet فهو مثال على جهاز الاستخلاص الأفقي بطريقة التخلل . حيث تُحمل طبقة سميكة من الجريش وتنقل بمعدل 10 – 20 قدم/ساعة (3 – 6 م/سا) عبر غلاف كتيم وذلك بواسطة ناقل عديم النهاية يحمل صفيحة مثقبة مغطاة بنسيج نحاسي دقيق ، و يتوضع تحت الطبقة مباشرة عدد من الأحواض لجمع الميسيلا المتخلل عبر النسيج ، وتضخ الميسيلا من كل حوض إلى نقطة فوق تلك الطبقة حيث ترش على شكل رذاذ فوق الجريش متممة دارة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

مغلقة . كما يتم الحصول أيضاً على تيار معاكس وذلك برش رذاذ المذيب النقي فوق الجريش عند نهاية التصريف بحيث أن الحوض الذي في الأسفل والذي يحوي مزيجاً فقيراً جداً يفيض جزئياً نحو الذي يليه ، ويتابع هذا ليشمل كامل سلسلة الأحواض التي تحوي مزيجاً أغنى على التوالي ، في اتجاه معاكس لحركة انتقال الجريش .

وميزة هذا الإجراء هو أن الأجزاء الدقيقة يتم تصفيتها باستمرار عبر طبقة المواد الصلبة الكثيفة ، لكن لابد من تصفية المزيج النهائي قبل استرجاع المذيب.

أما نظام الاستخلاص النابذي Centrifuge Extraction فهو مصمم لمعالجة البذور المسحوقة لدرجة النعومة . ويتم الاستخلاص في عدد من المراحل ، كل مرحلة مؤلفة من خزان خلط يتم فيه تشكيل مزيج من الجريش والميسيلا ، هذا الخزان يستخدم بالتعاون مع فارزة لفصل الجريش عن الميسيلا. يمر الجريش والميسيلا عبر المراحل في اتجاه متعاكس ، ويمكن تعديل النظام للعمل بإنتاج مستمر .

وقد استخدم هذا النظام في استخلاص زيت بذور الكتان دونما حاجة لإنقاص مسبق لنسبة الزيت بالوسائل الميكانيكية .

ومع أن الميسيلا النهائية تكون صافية نوعاً ما بالنسبة لعملية تستخدم جريشاً ناعماً ، فإن من الضروري إجراء عملية تنقية أو ترشيح أخرى .

المنتجات التي يتم الحصول عليها بالاستخلاص :

لا يتوقف نجاح مصانع الاستخلاص بالمذيبات فقط على كفاءة عملية الفصل ، وإنما يتوقف على قدرتها على إنتاج الزيت والجريش المستخلص بنوعية تكون مقبولة كنوعية الزيت والكسبة التي يتم الحصول عليها بالوسائل الميكانيكية . لذلك فإن إزالة المادة المذيبة بشكل كامل تعتبر ذات أهمية كبيرة ، وفي حالة الزيت فإن من الضروري أن يتم ذلك بأقل درجة حرارة ممكنة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

اقترحت عدة طرق لاسترجاع المذيب من الميسيلا . وبشكل عام يجري أولاً تنقية الميسيلا بالترشيح ثم تقطر على مرحلتين بحيث يستخدم البخار المباشر في المرة الأخيرة لإزالة الآثار النهائية للمذيب ، ويمكن تأمين درجة حرارة تقطير منخفضة باستخدام التخلية (التقطير تحت ضغط منخفض) .

أما الكسبة المستنفذة فإنها تنقل عادة على نواقل حلزونية عبر سلسلة من الأنابيب الأفقية المغلقة بالبخار ، ثم توضع في حلة كبيرة حيث يتم فيها إزالة الآثار الأخيرة للمذيب بواسطة التبخير .

من أهم عيوب هذا النظام هو الاستعداد لتشكل كميات كبيرة من الغبار ، والذي يمكن أن تحمله المادة المذيبة حيث يترسب فوق سطوح المكثفات إذا لم تتخذ الإجراءات الاحتياطية الكافية .

كما أن الجريش الناتج عن بذور لم يتم طبخها قبل عملية الاستخلاص يتم تحميصها عادة قبل استخدامها لأغراض التغذية . وتتميز كسبة الاستخراج على الكسبة المعصورة في احتوائها على نسبة بروتين أعلى . لكن في حالة بذور الكتان على الأقل فإن غياب الزيت يجعلها أقل قيمة في تغذية الحيوانات.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ب – التكرير
B - Refining

يحوي الزيت الخامي التجاري ، سواء المنتج بالعصر الميكيانيكي أو الاستخلاص بالمذيبات ، على نسب متفاوتة من شوائب غير غليسيريدية . وتشمل هذه الشوائب الحموض الدسمة الحرة ، والفوسفاتيدات ، والكربوهيدرات، والمركبات النتروجينية ، والمواد الراتنجية ، والهلامية النباتية ، والشموع وإليها يعزى سبب إعتام لون الزيت عند التسخين ، أو أنها تترسب على شكل كتل هلامية ، أو تتحلل وتحترق في أسفل الغلاية . وإن أية عملية تجري لإزالة بعض هذه الشوائب أو جميعها تعرف بعملية التكرير .

أما الشوائب غير الغليسيريدية الأخرى والتي لا اعتراض كبير عليها فهي تشمل بشكل رئيسي : الستيرولات وآثار التوكوفيرولات ، والهيدوركربونات ، والكلوروفيل ، والأصباغ الكاروتيفيدية ، والمواد المسببة للرائحة .

والستيرولات مركبات عديمة اللون ثابتة للحرارة تشكل كتلة المادة غير المتصبنة بالزيت ، وليس لها أثر كبير على الخواص الغنية للزيت إذا لم تكن بكميات كبيرة .

أما التوكوفيرولات والمركبات المتعلقة بها فهي موانع الأكسدة الطبيعية التي تحمي الزيت من التزنخ ، وتسبب "فترة الحث" التي تلاحظ عند بدء كل عملية أكسدة . لذلك فإنها قد ينظر إليها على أنها مكونات غير مرغوبة في الزيوت الجفوفة ، لكنها لا يمكن أن تزال بطرق التكرير الاعتيادية .

ويتأثر اللون إلى حد ما بالتكرير ، وإن كان التبييض ضرورياً أحياناً عند الرغبة في مادة فاتحة اللون .

يتوقف الحد الذي تكرر إليه الزيوت الجفوفة للاستخدام في الصناعة بشكل كبير على طبيعتها ونوعيتها ، وكذلك على العملية الخاصة التي تطلب من اجلها. فمثلاً يمكن أن يستخدم زيت الكتان في حالته الخامية نسبياً في صناعة الدهانات،

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

أو عمليات الأكسدة بدرجات الحرارة المنخفضة ، لكن يجب أن يكرر بعناية لتصنيع الزيت الغليظ ، وورنيش الراتنج الزيتي..الخ حيث يجري التسخين بدرجات حرارة تزيد عن 260°م ، ومن جهة أخرى فإن زيت التانغ الذي يُصنع عادة بدرجات حرارة مرتفعة ، فإنه خالٍ من المواد المتحللة ونادراً ما يكرر .

يدخل في طرق التكرير المبكرة استخدام الأحماض المعدنية الممددة ، ومحاليل الأملاح ، ومواد على شكل مسحوق مثل الماغنزيا والمركبات المعدنية والتراب ...الخ والبخار ، وقد طورت طرق التكرير هذه بشكل رئيسي لإزالة المكونات المتحللة ، وكذلك لاختزال مدة الترقيد الطويلة في الخزانات اللازمة لحدوث الفصل ، لأنها تسبب تحلل الزيت نفسه نتيجة لوجود الماء .

في عام 1920 ظهرت طريقة التكرير بالقلوي . ومنذ ذلك الحين أصبحت هذه الطريقة لغالبية الأغراض ، لأنها تمكن من الحصول على زيت ذو حموض حرة منخفضة .

وإن التكرير بتيار معاكس من المادة المذيبة هو اكتشاف حديث ، وميزته هي أنه يستطيع العمل بفاقد تكرير قريباً من الفاقد النظري ، لكنه لم يستخدم بشكل واسع مع الزيوت الجفوفة ، وإن كان يستخدم بشكل شائع في صناعة النفط، أو لفصل مكونات الزيوت وذلك بعزل الغليسريدات عن بعضها ، وهذا مبين في الفصل الثاني .

تتوقف أية عملية تكرير على المدى الذي يتم فيه إزالة الشوائب غير المرغوبة ، وكذلك إجمالي الفاقد الحاصل . ويختلف فاقد التكرير حسب نوع الزيت الجفوف ونوعيته ، لكنه عموماً يحتوي على كمية من الغليسريدات .

وهناك طرق عدة لتقدير الكمية الإجمالية من الأحماض الدسمة والشوائب الأخرى التي تزال عادة بواسطة التكرير بالمواد القلوية ، ومثل هذه الأرقام ذات أهمية من حيث أنها تحدد القيمة الدنيا التي لا يمكن تخفيض الفاقد أقل منها ، لكن نادراً ما يتحقق هذا عملياً .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

طرق التكرير
Refining Methods

التركيد : Tanking

عندما يترك زيت بذر الكتان ليركد لمدة طويلة ، فإن شوائب معينة كالفوسفاتيدات ، والبروتينات ، والمواد الهلامية النباتية ، والمواد الصمغية تصبح تدريجياً غير قابلة للانحلال نتيجة امتصاصها للرطوبة ، وتترسب على شكل عكر . ويصبح الزيت الصافي المسحوب من الأعلى نقياً نوعاً ما لا يتحلل عند تسخينه بسرعة حتى درجة 290°م ، ويمكن استخدامه في صنع الورنيش ، وإن كانت القيمة الحامضية واللون لا ينقصان بشكل يمكن تقديره .

قبل اكتشاف طرق أسرع للتكرير ، كان معظم زيت الكتان المستخدم يركد في خزانات ، ولا يزال هذا الإجراء يفضل في تصنيع مشمع الأرضية Linoleum حيث تستخدم عمليات الأكسدة بدرجة حرارة منخفضة لإنتاج مادة لينوكسين Linoxyn .

في بعض الحالات يمكن تكرير الزيت المرقد بالتبريد إلى درجة الصفر تقريباً يلي ذلك عملية ترشيح ، وهذه الطريقة تعرف بالتشتيه winterization .

الغسيل بالماء Water washing :

يمكن تسريع الآثار التي تنتج عن عملية التركيد وذلك بالإضافة المتعمدة للماء الساخن أو البخار . لكن نادراً ما تطبق هذه الطريقة على زيت بذر الكتان لأنها ليست دائماً فعالة في إزالة المكونات المتحللة بالكامل . ولكن هذه الطريقة تستخدم مع زيت فول الصويا ، وتتم عادة مباشرة بعد استخلاص الزيت من الفول معطية ما يسمى بالزيت التجاري /الخالي من الصمغ/ ، ولا يجرى ذلك لمنع تشكل العكر أثناء النقل فقط ، وإنما لاسترجاع الليستين lecithin .

يمكن معالجة الزيت الخام في أية مرحلة إما بالماء لوحده أو على شكل محاليل أملاح لا عضوية ممددة . وعندما يستخدم الماء بالمقادير الصحيحة فإن

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الفوسفاتيدات والشوائب الأخرى تتحلل بالماء بحيث يزداد وزنها النوعي وتنفصل على شكل وحل / عكر/ كثيف .

ويؤدي الماء القليل إلى عدم استكمال فصل هذه الشوائب ، بينما الزيادة في الماء تساهم في تشكيل طبقتين قد يكون من الصعب فصلها . وتتم العملية التي قد تكون إما متقطعة أو مستمرة ، بدرجة حرارة ما بين 35–60°م .

وتتم العملية المتقطعة في خزانات اسطوانات ذات قاع مخروطي مزودة بوشائع تسخين ووسائل تؤمن التحريك الفعال ، ينثر الماء على شكل رذاذ فوق سطح الزيت مع التحريك ويترك المزيج لمدة 12 – 24 ساعة ليتم ترسب العكر. يسحب الزيت الصافي من الأعلى ويجفف بالتخلية ثم يبرد ويصفى .

عند استخدام البخار يتبع نفس الإجراءات ، مع استثناء وحيد هو أن البخار يعطى تحت سطح الزيت . وفي العمليات المستمرة تتم إضافة الزيت والماء بكميات محسوبة في حجرة خلط مسخنة حيث يتشكل المستحلب ، وتتم عملية الفصل باستخدام فارزات عالية السرعة .

التكرير بالحمض Acid Refining :

إن التكرير بالحمض هو أكثر فعالية في إزالة المكونات المتحللة من الزيت من الطريقتين السابقتين كما أنه يهاجم المادة الملونة لحد ما ، لكنه يزيد من نسبة الأحماض الدسمة الحرة . وقبل اكتشاف طرق التكرير بالقلويات ، كان بذر الكتان المكرر بالحمض مستخدما على نطاق واسع في صناعة الدهانات وأنواع ورنيش الزيت الراتنجي والطباعة . ولا يزال يستخدم إلى حد ما كوسيلة لسحق معجون الأصباغ ، وذلك لأن الأحماض الدسمة الحرة تكون فعالة في المساعدة على التفتت وتستخدم الأحماض كوسيلة لتكرير زيت الصنوبر الراتنجي الخامي.

اقترحت عدة كواشف لهذه العملية ، لكن أكثرها استعمالاً في المجال العملي هو حمض الكبريت المركز . يعالج الزيت في خزانات مبطنة بالرصاص بواسطة 0.5 – 0.1 % من الحمض في درجة الحرارة العادية ، أو بحمض ممدد بعض

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الشيء بدرجة حرارة تصل حتى 56 م° . وبعد أن يترك ليركد طوال الليل فإن الزيت يسحب بالسيفون ، ويغسل جيداً بالماء الساخن ، ثم يترك ليركد مرة ثانية . وأخيراً فإنه يفصل عن ماء الغسيل ، ويجفف بالتخلية بدرجة حرارة 105 م° . وأحياناً تتم إزالة آثار الحمض المعدني بالمعالجة بماء الكلس بدلاً من الغسيل بالماء فقط .

التكرير بالقلوي Alkali Refining :

هذه أهم طريقة لتكرير المواد الدسمة المستخدمة اليوم . وقد طبقت بنجاح على عدد كبير من الزيوت الجفوفة . ولهذا الغرض فإن محلول الصود الكاوي هو أفضل مادة في هذا المجال رغم حقيقة أن كمية معينة من الزيت تضيع في التصبن . وتمكن كربونات الصوديوم من الحصول على مردود أكبر ، لكنها أقل فعالية في إزالة المواد المتحللة ، والمواد المسببة للون ، إضافة إلى أنها تشجع على تشكل مستحلبات ثابتة بالطريقة الرطبة .

ويمكن عموماً ضبط فاقد التكرير بتحديد كمية وتركيز الصود الكاوي اللازمة لإزالة المكونات المتحللة والأحماض الدسمة الحرة ، وكذلك الحصول على الدرجة المطلوبة من التبييض ، وإن أية زيادة قد ينجم عنها تخفيف لون الزيت ولكن على حساب زيادة الفاقد لدرجة غير اقتصادية .

وفي الواقع تتوقف كمية القلوي المستخدمة أولاً على نسبة الأحماض الدسمة الحرة الموجودة ، وثانياً على نوعية الزيت بشكل عام .

ويظهر زيت بذر الكتان من مصادر مختلفة تغييرات كبيرة في نسبة لشوائب غير المرغوبة ، وقد يتطلب ما بين 0.5 – 1.5 % صود كاوي من الوزن الإجمالي للزيت مما يسبب فاقداً يصل من 2 إلى 5 % من الزيت .

وتختلف الطرق التي تتبعها شركات التكرير بعض الشيء بالتفاصيل ، لكن يمكن تصنيفها حسب ما إذا كانت تستخدم العمليات المتقطعة ام العمليات المستمرة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تتم **العمليات المتقطعة** Batch processes في أوعية اسطوانات كبيرة ذات قاع مخروطي ومزودة بوشائع تسخين وخلاطات مشابهة للمستخدمة في إزالة الصمغ ، يمكن أن تكون كمية الزيت في الدفعة الواحدة بين 10 – 30 طن .

وفي الطريقة المسماة بطريقة **التكرير الرطبة** ، والتي تطبق في بريطانيا ، تسخن الدفعة بواسطة البخار المنفلت حتى درجة 80°م تقريباً ، وتضاف الكمية المحددة مسبقاً من محلول الصود الكاوي المتوسط التركيز ، ويستمر التحريك لعدة دقائق ، بعدها يترك ليركد طوال الليل ، ويسحب محلول الصابون المائي والرواسب (سوب ستوك) من الأسفل . ويغسل الزيت بالماء الساخن عدة مرات لإزالة الآثار الأخيرة من السوب ستوك مع تركه ليركد بعد كل غسلة . وأخيراً يجفف الزيت بالتخلية ، ثم يرشح بدرجة حرارة منخفضة .

أما في الولايات المتحدة الأمريكية فيتم التكرير بشكل عام **بالطريقة الجافة** حيث يتم استرجاع السوب ستوك في الحالة الصلبة او شبه الصلبة من الزيت المبرد . وتتم المرحلة الأولى بدرجات حرارة اعتيادية ، مع الانتباه لضمان أن الزيت قد ركد وقتاً كافياً قبلها للسماح للهواء المحبوس بالانفصال . يشغل الخلاط بسرعة عالية ، ويتم بسرعة إدخال الكمية المناسبة من المادة القلوية / بشكل أعلى تركيزاً من محلول الصود الكاوي المستعمل في الطريقة الرطبة / ويستمر التحريك حتى يشكل الزيت والمحلول القلوي معاً مستحلباً بالكامل .

بعد ذلك يتم إنقاص سرعة التحريك ، وتسخن الدفعة حتى درجة 60°م تقريباً بأسرع ما يمكن لتفكيك المستحلب ، والتسبب في اتحاد الرواسب المتشكلة بتحقيق الدرجة المطلوبة من تشكل السوب ستوك . يوقف التسخين والتحريك ، وتترك الدفعة تستقر طوال الليل . أخيراً يسحب الزيت المكرر من الأعلى تاركاً الرواسب في الأسفل في حالة صلبة تقريباً ، وتبقى كمية صغيرة من الماء والصابون محجوزة في الزيت ، وهذه يجب إزالتها لمنع التلف بالتخزين ، ويتم هذا بالترشيح مع استعمال ترابة تصفية مستنفذة كترشيح أولى . كما يمكن أيضاً غسل الزيت عدة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

مرات بحوالي 5% من حجمه بالماء الساخن ، ويترك ليستقر طوال الليل ، ثم يجفف بالتخلية ، ويبرد ، ويرشح . وتفضل هذه الطريقة مع الزيوت الجفوفة ، وذلك لآن آثار الصابون قد تسبب تغير لون الزيت بالحرارة أثناء عمليات التصنيع اللاحقة .

تمتعت الطريقة المستمرة بشهرة متزايدة في الولايات المتحدة الأمريكية خلال السنوات الأخيرة وذلك بسبب أنها يمكن أن تعمل بفقد تكرير منخفض . ويتبع فيها نفس إجراءات الطريقة المتقطعة ، أي تشكل مستحلب من الزيت والمادة القلوية بدرجات الحرارة العادية ثم التسخين لفك وكسر المستحلب ثم فصل الزيت والسوب ستوك ، ثم الغسيل لتخليص الزيت من آثار الصابون ، وأخيراً التجفيف بالتخلية ، والعملية تجري بشكل مستمر بالكامل ، إذ تتم عمليات الفصل في فارزات عالية السرعة بدلاً من التركيد .

التبييض Bleaching :

إن الزيت الجفوف المكرر بالقلوي ذو النوعية الجيدة يكون بلون مناسب لأغلبية الأغراض غير أن هناك طلباً معيناً لزيت بلون أفتح ، ويمكن الحصول على ذلك بعملية التبييض والتي تتميز عن عملية التكرير الاعتيادية في أنها تهدف فقط لتخفيف اللون .

وقد اقترحت لذلك بما في ذلك التعريض لأشعة الشمس ، والنفخ بالهواء ، والمعالجة بمختلف عوامل الأكسدة مثل فوق أكسيد البنزويل ، وثاني كرومات البوتاسيوم ، والأوزون ...الخ .

غير أن الطريقة الأكثر استخداماً وشيوعاً هي إجراء اتصال بين الزيت ومادة ادمصاص مناسبة لها ميل لادمصاص المادة الملونة مثل ترابة الترشيح القاصرة ، والكربون المُنشط ، والطين المُنشط بالحمض . وتختلف هذه المواد كثيراً في درجة أدائها ، ولا يمكن تقييمها إلا بالتجربة العملية . وقد يلزم من الترابة ما مقداره 2 – 6 % من وزن الزيت المكرر تتم عملية التبييض **بالطريقة المتقطعة** في غلايات

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

مزودة بخلاطات متوسطة السرعة ووشائع تسخين ، ويمزج الزيت والترابة معاً ، ثم يسخن المزيج إلى 70 – 105 م° لمدة نصف ساعة ، ثم يرشح بمرشحة ضاغطة ويمكن تكرار هذا الإجراء عدة مرات لتخفيف اللون لأدنى قيمة ثابتة . إن التبييض بالترابة الفعالة له تأثيرات أخرى غير إزالة المادة الملونة منها حدوث تشابه isomerization في جذور الأحماض الدسمة وتفككها بحدود 0.1 – 0.2% .

والتأثير الغريب الآخر الذي لم يتم شرحه حتى الآن هو أن الزيت الذي يبيض بالترابة الفعالة يتعرض لفقدان زائد في اللون عندما يسخن في أوعية من الحديد أو الفولاذ ، غير أن هذا العيب غير واضح عموماً إذا تم تسخين الزيت في غلايات من الألمنيوم أو النيكل أو الستانلس ستيل .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ثانياً – الفصل التجزيئي للزيوت
Segregated oil

بينا في المقدمة كيف أن الخواص الفنية للزيوت الجفوفة تتعلق بتركيب الأحماض الدسمة الموجودة على شكل جليسريدات فيها .

وفي ماعدا بعض الاستثناءات القليلة فإن كل زيت يحتوي على عدد من المجموعات المختلفة للأحماض الدسمة المتفاوتة في درجة عدم الإشباع ، وتتوقف قيمتها بشكل كبير على نسبة وجود رابطة غير مشبعة أو أكثر في تركيب سلسلة الحمض .

ولذلك فهناك إمكانية لتحسين أداء الزيت بإزالة مكوناته من الجليسيريدات المشبعة . ويمكن أن يتم ذلك .

إما بالفصل التجزيئي للأحماض الدسمة التي يتم الحصول عليها بالإماهة ثم إعادة أسترتها بالغليسيرول . أو بالفصل التجزيئي للجليسيريدات نفسها إلى أجزاء متفاوتة في درجات عدم الإشباع .

وقد تم تطبيق كلا الطريقتين مخبرياً وصناعياً ، وأدى ذلك إلى معرفة متزايدة فيما يتعلق بعدد وأصناف الغليسيريدات الموجودة في الزيوت الجفوفة، كما أدى إلى تطورات فنية رائعة .

وبشكل عام يفضل عند تطوير عملية تعديل الزيوت الجفوفة Modification على نطاق واسع استخدام الزيوت نفسها بدلاً من استخدام الأحماض الدسمة ، شريطة أن يتم الحصول على نتائج متقاربة . وصحيح أن طريقة الأحماض الدسمة تتطلب خطوات إضافية تزيد من التكلفة بالإضافة إلى أن الأحماض الدسمة أيضاً تكون عرضة للتلف والتلوث بالتخزين إلا أنها تفضل لأن كفاءتها بالفصل تكون أفضل من طريقة الفصل التجزيئي للجليسيريدات .

لأن جزيئة الجليسيريد الثلاثي لو كانت مكونة من اتحاد ثلاث جزيئات من حمض دسم واحد مع جزيئة الجليسيرول لكان من السهل فصل الجليسيريدات

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المشبعة (مثل ثلاثي ستياريك وثلاثي بالمتيك) والتي تكون في حالة الصلابة في درجات الحرارة العادية عن الجليسيريدات غير المشبعة . إلا أن جزيئة الجليسيرين الثلاثي تكون مكونة من جزيئات مختلفة من حموض دسمة مختلفة في درجات إشباعها . فعلى سبيل المثال يحتوي زيت الكتان على حامض اللينولينيك Linolenic وحامض اللينوليك Linoleic وحامض الأوليك oleic وأحماض مشبعة بحيث يمكن أن تحمل الجليسيريدات المكونة أي عدد من الروابط غير المشبعة ، لذلك فإن عشرين نوعاً مختلفاً من الغليسيريدات تصبح ممكنة بحسب الجذور الحمضية الثلاثة المتحدة مع جزيئة الجليسيرين لذلك من المهم تحديد التركيب الغليسيريدي عند تقييم الحد الذي يمكن إليه تحسين الزيت بطريقة الفصل التجزيئي .

تقوم عملية الفصل التجزيئي للزيت بفصلة عادة إلى جزئين . كل جزء منهما على درجة متفاوتة من عدم الإشباع . ويمكن لهذه العملية أن تنجح إذا كان لكلا الجزيئين المفصولين قيمة تجارية . ومن هنا فإن الزيوت الغنية باللينوليك (مثل زيت فول الصويا) تقدم مادة أولية مرغوبة ، إذاً تعطي جزءاً جفوفاً ، وجزء آخر يمكن أن يهدرج لأغراض الاستعمال الغذائي .

أما الزيوت الجفوفة من النوع الغني باللينولينيك فإنها أقل مناسبة وذلك لأن الجزء البطيء التجفف غير مرغوب مع انه يمكن استخدامه لتعديل الريزينات الألكيدية . وعلى كل إذا كانت القيمة والحاجة للجزء غير المشبع كبيرة كلما كانت عملية الفصل هذه جديرة بالاهتمام .

وفي الوقت الذي نجد فيه أن زيت التانغ وزيت الويتيسيكا oiticica لايمكن فصل مكوناتهما تجزيئياً لأنهما يتشكلان بشكل رئيسي من غليسريدات ثلاثية نقية، لكننا نجد أن زيت السمك وزيت الصنوبر Lalloil تبدو أنها ستكون مواد واعدة بشكل خاص .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الطرق الممكنة للفصل التجزيئي Possible Methods of segregation:

التبلور التجزيئي Fractional crystallization :

إن الزيوت الدسمة الحاوية على نسبة من الجليسيريدات المشبعة ذات درجة الانصهار العالية نسبياً يمكن تطبيق عملية التشتية عليها Winterization process لفصل الجليسيريدات المشبعة عن غير المشبعة . حيث يبرد الزيت ببطء إلى الدرجة التي تتبلور فيها الجليسيريدات غير المشبعة ، ثم يرشح .

وليس لهذه الطريقة قيمة كبيرة في فصل الزيوت الجفوفة ذات المنشأ النباتي لأن جزيء أي من الجليسيريدات المكونة لها له أكثر من جذر حمضي دسم مشبع وغير مشبع في تكوينه ، لكنه يمكن بهذه الطريقة تنقية زيت بذور الكتان وفول الصويا والذرة لإزالة الشموع والشوائب الأخرى ، ويلجأ لهذه الطريقة لتجنب الفترة الطويلة اللازمة من التركيد في الخزانات .

من جهة ثانية فإن زيت السمك وزيت السردين يتحسنان كثيراً كزيوت جفوفة بواسطة التشتية . لأن إزالة الجليسيريدات المشبعة يحسن معدل التكثف بالحرارة للزيت ويزيد من معدل التنشيط بالريزينات الفينولية phenolic resins.

عرف من زمن طويل أن الفصل التجزيئي للجليسريدات غير المشبعة يمكن أن يحدث بالبلورة من مواد مذيبة عضوية بدرجات حرارة منخفضة . وتتم عملية الفصل بالبلورة في المذيبات بصورة أسهل من عملية البلورة بدون مذيبات، لأن الأخيرة تتطلب مدة طويلة للتبلور والزيت تحت درجات الحرارة المنخفضة إضافة إلى صعوبة فصل الطور الصلب عن الطور غير الصلب . إلا أن البلورة بالمذيبات أكثر كلفة لأنها تتطلب استرجاع المذيب من كلا الطورين .

وتطبق طريقة الفصل بالبلورة بالمذيب على نطاق واسع في تشتية زيت السمك ، وفي فصل حامض البالم وحمض الستياريك من الشحوم الحيوانية على نطاق تجاري . وفي هذه الطريقة تخلط الأحماض الدسمة المقطرة ، بالميتانول وتبرد حتى – 12°م ثم تمرر عبر مبلور متعدد الأنابيب مزوّد بشفرات دوارة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

مصممة لمنع البلورات من وقف التدفق أو الترسب على الكاشط ، ثم يمرر الناتج بعد ذلك عبر مرشحة تخلية دوارة مغلقة لفصل الكتلة الصلبة عن الكتلة السائلة ، وتقطر الكتلتين كلاً منهما في مُقطر خاص لاسترجاع المادة المذيبة . وبذلك نحصل من الخليط الأصلي على جزيئين : جزء يتألف من الأحماض الدسمة المشبعة والجزء الآخر يتألف من الأحماض الدسمة غير المشبعة .

ففي زيت الكتان مثلاً ذو الرقم اليودي 185 نحصل على جزيئين أحدهما بنسبة 14 % ورقمه اليودي هو 87 وبنسبة 86 % ورقمه اليودي 195 .

وبشكل مشابه يمكن تجزئة زيت فول الصويا ذو الرقم اليودي 129 إلى جزيئين أحدهما برقم يودي 50 والآخر برقم يودي 144 على التوالي .

التقطير التجزيئي Fractional distillation :

يمكن القول عموماً أن تقنية التقطير العادي بالتخلية يطبق فقط على المركبات العضوية التي وزنها الجزيئي أقل من 300 . لذلك فإن هذه الطريقة مخصصة فقط لتقطير الأحماض الدسمة أو أستيراتها الأحادية وتستخدم بشكل رئيسي لأغراض التكرير والتحليل . بينما نعلم أن أقل وزن جزيئي للجليسيريدات الثلاثية الطبيعية الموجودة في الزيوت هو نطاق 880.

ولقد رسخ التقطير الأحماض الدسمة للزيوت الجفوفة على النطاق التجاري حيث تستخدم المواد المكررة لتصنيع الرزينات الألكيدية Alkyd resins والمجففات القابلة للانحلال . ويتم التقطير عادة بالبخار تحت ضغط مخلخل (منخفض) ، في درجات حرارة تتراوح بين 230 – 260°م ويمكن استخدام طريقة التقطير التجزيئي هذه بشكل وجبات أو بشكل مستمر .

تكاد تكون التجزئة الناتجة عن التقطير بكاملها حسب الاختلافات في الوزن الجزيئي أو طول السلسلة الكربونية ، وهي غير مرتبطة بدرجة عدم الإشباع . لذلك فإن إمكانية فصل الأحماض الدسمة بهذه الوسيلة وإعادة أسترتها بالجليسرول محدودة بحالات خاصة . فعلى سبيل المثال يمكن فصل حامض البالميتيك من

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

مزيج الأحماض الدسمة لزيت فول الصويا حيث يزداد الرقم اليودي للمادة المتبقية من 136 إلى 147 .

كما أن زيوت السمك تحوي أحماضاً غير مشبعة ذات 20 – 22 ذرة كربون ، وهذه يمكن فصلها عن الأحماض ذات العدد في ذرات الكربون C_{14} – C_{16} – C_{18} الأكثر إشباعاً .

كما يمكن تقطير مزيج الأحماض الدسمة لزيت السردين /الرقم اليودي 192/ تجارياً لإنتاج جزء برقم يودي يبلغ حتى 235 والذي يدعى **بالدسم الجديد** New fat ويستخدم في تحضير الراتنجات الألكيدية Alkyd resins ، كما يمكن أسترته بالجليسيرول أو البنتا أريتيرول Pentaerythritol لتشكيل زيوت جفوفة خاصة .

ويقال أن أستير الجليسيرول يعطي ورنيشاً معادلاً لذلك الورنيش المصنوع من زيت التانع ، في مدة الجفاف ، وقوة الالتصاق ، وصلابة السطح ، ومقاومته للماء البارد والساخن والمواد القلوية والكحول . ويمكن التغلب على الميل نحو الهشاشية بمرور الوقت وذلك باستخدام نسبة من زيت الخروع المهدرت hydrate castor oil (المنزوع من جزيئته جزيئة ماء) دون أن يكون له اثر كبير على الخواص الأخرى .

كما يمكن أيضاً إنتاج بديل لزيت بذر الكتان وذلك بمزج ثلاثة أجزاء من زيت فول الصويا مع جزء واحد من الجليسيريد الثلاثي النقي (الدسم الجديد).

وإن التقطير بالتخلية للأستيرات الميثيلية أو الإيثيلية للأحماض الدسمة هي وسيلة فصل وتحليل قيمة وتطبق الآن على نطاق واسع مخبري وصناعي .

كما تستعمل طريقة التقطير التجزيئي الآن على مستوٍ صناعي وتجاري لفصل الأحماض الدسمة الحرة عن الجليسيريدات المتعادلة والتي كان من الصعب فصلها بطرق التكرير العادية كالتكرير بالقلوي ، وخاصة إذا كانت نسبة هذه الأحماض الحرة مرتفعة في الزيت الأساسي .

طريقة الادمصاص : Adsorption Methods

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

استخدمت في الآونة الأخيرة تقنية الكروماتوغرافيا على نطاق واسع في فصل خلائط المركبات العضوية ذات التركيب المتراص والتي لا تحل بسهولة وتنفصل بوسائل أخرى . تتألف الطريقة في أبسط أشكالها في تحرير محلول ممدد من المادة عبر عمود ممتلئ بمادة امتصاص مناسبة (مثل الألومينا ، أو السيلكاجل ، أو الكربون) يتبعه إمرار حجم أكبر من المادة المذيبة النقية وتدفع عملية الادمصاص الانتقائي مكونات الخليط للتوجه نحو أسفل العمود بمعدلات مختلفة ، مشكلة مناطق واضحة يمكن أن تغسل في نفس العمود واحدة بعد الاخرى ، او تفصل بقطع عمود الادمصاص وتنقى بمادة مذيبة أقوى .

وقد أجريت تعديلات كثيرة على هذه الطريقة لتطويرها . بما في ذلك التحليل الكروماتوغرافي بالورق ، ولقد استخدم الادمصاص الانتقائي لفصل المكونات غير الجليسيريدية للزيوت الدسمة ، ولفصل الأحماض الدسمة عن أستيراتها بما في ذلك الجليسيريدات الطبيعية .

من وجهة النظر التحليلية فقد أثبتت الطريقة أنها مفيدة جداً لفصل الجليسيريدات غير المشبعة الموجودة في الزيوت الجفوفة ، إذ من الممكن فصل المركبات غير المشبعة ذات الوزن الجزيئي الواحد عن بعضها والتي تختلف بعدد الروابط الزوجية في الجزيء ، وبهذه الطريقة أمكن الحصول على أجزاء من زيت بذر الكتان تحوي جليسيريدات ذات 9 و 8 و 7 و 6 و5 و 4 روابط مزدوجة بكل جزيء . كما أمكن فصل زيت فول الصويا إلى أجزاء ذات رقم يودي بين 104 – 173 .

إلا ان هناك شك حول ما إذا كانت هذه الطريقة قد تم تطويرها لتكون عملية تجارية ، حيث أن نسبة الزيت إلى مادة الادمصاص هي أكبر بكثير من المعتاد بالنسبة للفصل الكروماتوغرافي مع توقع كفاءة فصل منخفضة . ومع ذلك فإن طريقة الادمصاص تحمل إمكانيات كثيرة لا تزال بحاجة إلى اكتشاف .

الاستخلاص بالمذيبات : Solvent Extraction

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

إن الفصل التجزيئي للزيوت الجفوفة باستخدام المذيبات قد تمت على نطاق تجاري منذ عام 1930 .

وقد لاقت مؤخراً أهمية أكبر نظراً لتطور عمليات الاستخلاص بالتيار المعاكس في الولايات المتحدة الأمريكية . وتطبق هذه الطريقة على معالجة الزيوت الخام ، بعكس الطرق القديمة التي استفادت من الفروقات المعروفة في انحلالية أجزاء الزيت التي تمت بلمرتها .

واستخدامها الرئيسي هو في تحسين خواص الزيوت شبه الجفوفة وزيوت الأسماك لتكون مقبولة في صناعة الزيوت الجفوفة ، لذلك فهي سريعة التأثر بالظروف الاقتصادية . وبما ان هناك طلبات زائدة على بعض المواد ، لذلك فإن من المفيد دراستها ببعض التفصيل .

اقترحت في مناسبات عديدة **عملية استخلاص الزيوت المبلمرة** Extraction of polymerized oils بمختلف مواد الإذابة لكن الإنتاج التجاري لم يصل أبداً إلى درجة كبيرة بالمقارنة مع حجم صناعات الزيوت الجفوفة .

وقد ظهرت أول مادة من هذا النوع في ألمانيا تحت اسم تيكاول Tekaol ويتألف من زيت بذر الكتان الغليظ stand oil linseed الذي تم استخلاص المادة المنحلة منه بواسطة الأسيتون . كما أجريت عملية مماثلة في إنكلترا لبعض الوقت ، لكنها توقفت بسبب التكلفة المرتفعة لفاقد المادة المذيبة .

وقد يكون التصنيع قد تم بالطريقة المتقطعة ، وذلك بمزج الزيت الغليظ مع المادة المذيبة ، وترك المزيج لينفصل مشكلاً طبقتين في خزان تركيد .

كما تم مؤخراً في كندا تطوير الطريقة لفصل زيت السمك المتوفر محلياً بصورة مستمرة لإنتاج مادة تعرف باسم بوليميرول polymerol مع إضافة نسبة من زيت فول الصويا لتخفيف الاتجاه نحو تشكيل رقائق ضعيفة ، ويقال بأن المادة المنتجة تشبه زيت التانغ المبلمر في معدل الجفاف وتتحول لهلام بسرعة بالتسخين بدرجة 305م° (اللزوجة الأولية 150 بويز) ، ولطبقة الفلم الجافة الناتجة مقاومة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

جيدة للماء ، غير أن مقاومتها للمواد القلوية أقل من تلك التي يتمتع بها زيت التانغ .

أما الجزء غير الجفوف والذي يتم الحصول عليه كمنتج ثانوي ، فإنه يحوّل بالنفخ لإنتاج بديل زيت الخروع المغلظ في استخدامه كمادة ملدّنة .

إن طرق **الاستخلاص بالتيار المعاكس** counter – current extraction راسخة تجارياً كوسيلة لتكرير النفط . وفي السنوات الأخيرة تم تطوير طريقتين واضحتين في الولايات المتحدة الامريكية لتكرير وفصل الزيوت النباتية .

في طريقة **سوليكسول** solexol يعالج الزيت الدسم بالبروبان السائل في درجة حرارة مرتفعة قليلاً ، وتحت ضغط مرتفع ما فيه الكفاية لإبقاء البروبان سائلاً . ومع أن الزيوت الجفوفة المعروفة قابلة للامتزاج بشكل كامل بالبروبان في درجات الحرارة العادية ، لكنها تظهر طورين عندما يسخن الخليط حتى درجة 65°م ، وتزداد كمية الجزء غير المنحل عند الاقتراب من الدرجة الحرجة للبروبان 96°م . critical temperature . ويمكن هذا الظرف الحرج السائد الجزء غير المنحل ، والذي يتألف أساساً من المواد الملونة ، والجليسيريدات غير المشبعة من التبدل حسب الرغبة وذلك بمراقبة درجة حرارة التصنيع تحت ضغط معين .

إن غاز البروبان هو غاز عديم الرائحة في درجة الحرارة العادية درجة غليانه –44.5°م لذلك من الضروري تشغيل العملية تحت ضغط 500 ليبره/إنش مربع (35 كغ/سم^2) .

وقد استخدمت هذه العملية على مستوٍ تجاري لتكرير الشحم الحيواني والمواد الدسمة الأخرى وذات النوعية المتدنية . لكن فيما بعد أصبحت تستخدم لفصل زيوت الأسماك ، والزيوت الجفوفة الأخرى .

وتستخدم طريقة الاستخلاص بالفورفوال Furfural Extraction لفصل الزيوت الجفوفة بطريقة تكاد تشبه تماماً طريقة فصل وتكرير زيوت التنزييت البترولية وهي تستعمل بشكل رئيسي لفصل زيت فول الصويا إلى جزء ذو رقم

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يودي مناسب للاستخدام في الدهانات ، وجزء ذو رقم يودي منخفض ومناسب لاستعماله كزيت طعام محسن أو هدرجته لأنه يتطلب هيدروجيناً أقل في عملية التقسية بالهدرجة ، ويقال أنه يبدي ميلاً أقل نحو انعكاس الذوق (رجوع الطعم taste reversion) .

ويستفاد من حقيقة أن إلفة المواد المذيبة العضوية القطبية نحو الأحماض الدسمة وإستيراتها تزداد بازدياد درجة عدم الإشباع ، بينما لا تتغير كثيراً إلفة المواد المذيبة العضوية غير القطبية .

ولهذا عندما يرج الزيت مع مادة مذيبة قطبية والتي يمتزج معها جزئياً فقط ثم يترك المزيج ليركد ، فإن القسم الذي يتحول إلى محلول يكون أقل إشباعاً من القسم غير المنحل . وهذا على النقيض تماماً من البروبان السائل والذي يحلّ القسم المشبع بنسبة أكبر ضمن ظروف الامتزاج الجزيئي .

وإذا كانت الزيت ينحل بالكامل في المادة المذيبة القطبية ، عندها يمكن أن يتم الفصل بإضافة مادة مذيبة غير قطبية يكون الزيت فيها قابلاً للانحلال الجزيئي فقط . وبذلك ينفصل المزيج إلى طبقتين ، ويكون قسم الزيت المسترجع من طبقة المادة المذيبة القطبية غير مشبع ، بينما يكون القسم الآخر من الزيت والمسترجع من طبقة المادة المذيبة غير القطبية أقل إشباعاً. وبهذه الطريقة يمكن فصل زيت فول الصويا إلى قسمين يظهران اختلافاً قدره (14) وحدة من الرقم اليودي إذا تمت عملية الفصل باستعمال الفورفورال فقط . أما إذا تمت العملية باستعمال الفورفورال وأثير البترول فيمكن الحصول على جزأين برقم يودي 193 و 166 على التوالي . تعمل هاتين الطريقتين باستمرار في أبراج استخلاص تستخدم تقنية التيار المعاكس، وبتطبيق مبدأ التدفق العكسي . يمكن استنتاج تشابه كبير للتكرير بالتقطير التجزيئي ، وكما أن الاختلاف الواضح في ضغط البخار لاثنين من المكونات يمكنهما من أن يفصلا بالتقطير ، كذلك فإن الاختلاف في الإلفة لاثنين من المكونات للمادة المذيبة يسمح بفصلهما باستخلاص السائل/سائل . ففي

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المثالين يحكم بالكفاءة التي يتم بها الفصل الحجم الفعال لعمود التجزئة ، والطاقة التي يعمل بها ، ويمكن استخدام نفس الطرق للحسابات المستخدمة في تصميمه .

التبلور الاستخلاصي باليوريا : Extractive crystallization with urea

من المعروف أنه عندما يتم رجّ محلول مائي مشبع لليوريا بمركب ذي سلسلة كربونية مستقيمة مثل هيدروكربون البارافين أو الحمض الدسم ، فإنه يتشكل تمركز بلوري بسرعة .

ولقد استعمل هذا التفاعل كوسيلة لتجزئة الأحماض الدسمة للزيوت الجفوفة ومشتقاتها ، حيث تتمركز المكونات الأكثر إشباعاً مع اليوريا تاركة بقية ذات رقم يودي أعلى .

وفي هذا الطريقة تخلط الأحماض الدسمة أو أستيراتها الميثيلية بمحلول مشبع لليوريا في الماء . أو الميتانول بدرجة حرارة الغرفة ، وتفصل المادة المتبلورة بالترشيح ، بعد ذلك تحلّ بالماء بدرجة 60 – 80°م حيث تنفصل الأحماض الدسمة عن محلول اليوريا ,

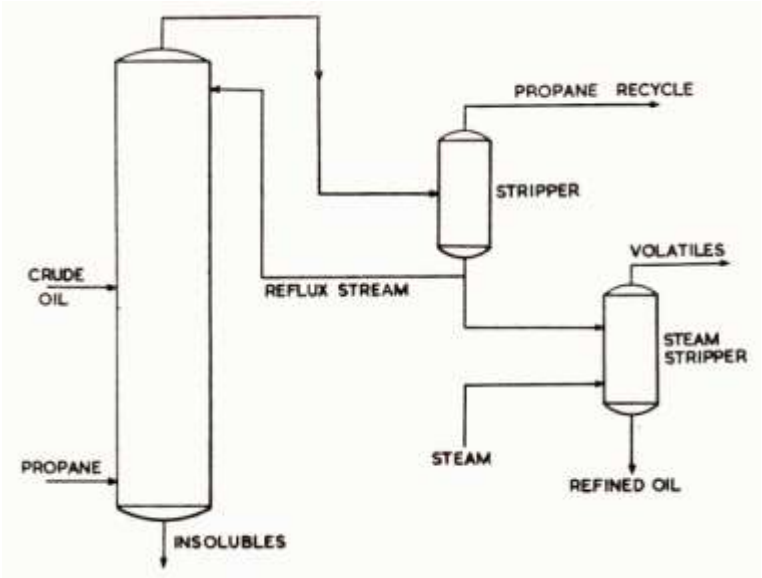
وتظهر أهمية هذه الطريقة وكفاءتها من حقيقة أنه أمكن بها فصل الأحماض الدسمة لفول الصويا إلى جزأين بقيمة يود 99 و 177 . كما أن أستيرات الميتيل للأحماض الدسمة لبذر الكتان تعطي بهذه الطريقة جزأين لهما رقم يودي 130 و 224 على التوالي .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

طريقة الفصل بالمذيبات
SOLVENT SEGRAGATION PROCESSES

طريقة سوليكسول : Solexol process

كما لاحظنا آنفاً فإن تمازج البروبان السائل مع الزيوت الدسمة يتوقف على درجة الحرارة ، ويتناقص عند الاقتراب من الدرجة الحرجة ، كما أن القسم غير القابل للانحلال الذي يتشكل أولاً يحتوي على المواد الملونة ، والجليسيريدات الأقل إشباعاً ، وحيث أن الأخير يشكل الجزء الأهم في عملية القصد منها عزل الزيوت الجفوفة بواسطة الفصل . لذا فإن من الضروري عموماً استخدام إجرائين على الأقل ، الأول منهما مصمم لإزالة الأجسام الملونة فقط ، والثاني لفصل الجليسيريدات الغير مشبعة عن الجليسيريدات المشبعة .



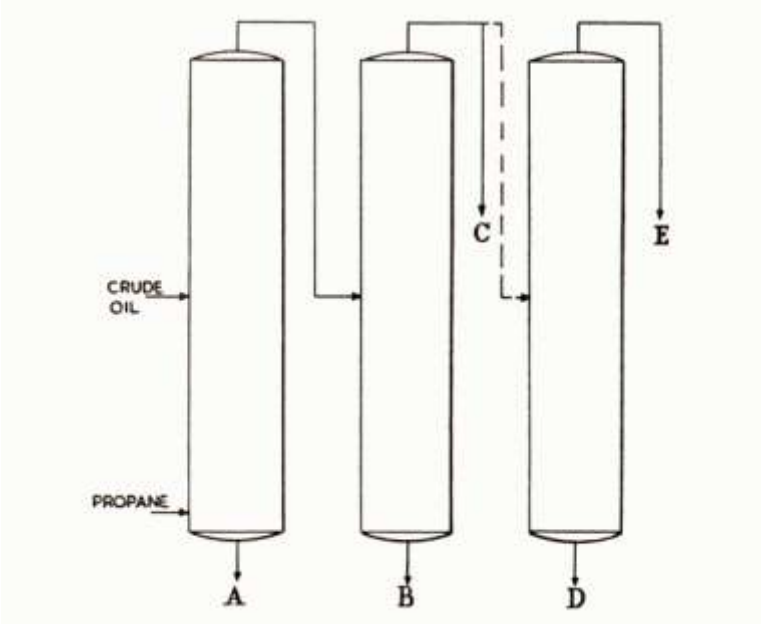
عملية التكرير في عمود مسدود

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وتعتبر طريقة سوليكسول مناسبة كوسيلة لتكرير الزيوت الجفوفة ، والحصول على مواد غير جليسيريدية ذات قيمة (مثل مركّز الفيتامينات) كمنتج ثانوي .

تتم عملية التكرير في عمود مسدود كما هو مبين في الشكل السابق حيث تتم عملية التغذية بالزيت في نقطة في منتصف العمود . والتغذية بالبروبان السائل من نقطة قريبة من الأسفل .

ويتحسن الأداء باستخدام التدفق العكسي ، وبالمحافظة على تدرج الحرارة في العمود والتي تدعو إلى تشكيل مزيد من المادة غير المنحلة قرب الأعلى وليس في الأسفل ، وبالتالي تعطي مفعول التدفق العكسي الداخلي . في عملية تكرير الزيت الخام يضخ البروبان بدرجة 65°م إلى أسفل البرج مع المحافظة على ضغط كافٍ لبقائه سائلاً ، وعندما يرتفع ليلاقي تيار الزيت الخام ترتفع درجة الحرارة تدريجياً حتى 77 °م تقريباً في أعلى العمود .



وقد وضعت الشروط التي بموجبها يتم سحب الجزء غير المنحل والذي يمثل 2% تقريباً من زيت التلقيم بشكل مستمر من الأسفل ، ومحلول الزيت المكرر من

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الأعلى ، وهذا الزيت يمكن معالجته لاحقاً في عمود ثانٍ وثالث يعملان بدرجات حرارة وضغط أعلى لفصل الأجزاء الجليسيريدية غير المنحلة ذات الدرجات المتغيرة من عدم الإشباع ، ومحلول تتركز فيه المادة غير القابلة للتصبن (بما في ذلك الفيتامينات إن وجدت) كما في الشكل التالي .

ويتم استرجاع المادة المذيبة من مختلف أجزاء الزيت المفصولة بواسطة التقطير تحت التخلية . يلي ذلك مرحلة ثانية تستخدم فيها التخلية والبخار معاً .

وهذه الطريقة مكلفة جداً لكن البروبان يختلف عن الفورفورال والمواد المذيبة الأخرى في أنه يزال بسهولة من الزيت .

يبين الجدول التالي النتائج التي تم الحصول عليها من زيت بذر الكتان ، وزيت فول الصويا ، وزيت سمك المنهادن Memhaden ، وزيت الصنوبر ، وهو يظهر أصناف الأجزاء المنتجة في الطرق التي تستخدم عموداً واحداً أو عمودين أو ثلاثة أعمدة .

ويشاهد بأن زيت الصنوبر الذي يحوي مزيجاً من الراتنج والأحماض الدسمة يمكن أن يفصل بشكل جزئي إلى قسم أقل انحلالاً وغنياً بأحماض الراتنج ، وقسم أكثر انحلالاً فيه نسبة عالية من الأحماض الدسمة والأرقام المقدمة هنا غير كاملة من حيث أنها لا تحدد أماكن وجود الستيرلات الموجودة في زيت الصنوبر بحدود 10 % . لكن يمكن افتراض ظهورها في القسم الأكثر انحلالاً ، وإذا كان الأمر كذلك فإنه يبدو أن العمود الثالث يمكن استخدامه بامتيازات .

Oil	*Number of Columns*	*Fraction (See fig. 6)*	*Yield. % Weight*	*Iodine Value*	*Saponification Value*	*Unsaponifiable Matter %*	*Free Fatty Acids %*	*Miscellaneous*
Linseed	2	Feed	—	185	193	—	0·8	
		A	1·5	170	200	—	1·8	
		B	48·5	205	193	—	0·1	
		C	50·0	165	193	—	1·4	
Soya bean	3	Feed	—	135	192	0·9	0·4	
		A	2	100	190	2·5	5·0	
		B	25	155	192	0·3	0·02	
		C	72	128	192	0·3	0·04	
		D	1	115	80	60·0	20·0	
Menhaden	3	Feed	—	175	193	1·2	1·3	*Vitamin A Potency* 100
		A	2	260	190	0·9	0·5	—
		B	20	225	189	0·8	0·4	—
		C	68	165	194	0·4	0·3	—
		D	10	90	192	6·8	11·8	800
Tall oil	2	Feed	—	—	175	—	45	*Rosin Acids* 49
		A	5	—	145	—	40	55
		B	70	—	176	—	30	63
		C	25	—	178	—	87	6

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

طريقة الفورفورال : The furfural process

استخدمت طريقة الفورفورال لفصل الزيوت بصورة كبيرة في الولايات المتحدة الأمريكية ، ويبدو أن نجاحها الكبير هو بسبب سهولة تشغيلها وتقديمها لمنتجات تقبلها الصناعة الأمريكية إضافة للظروف الاقتصادية المشجعة ، إذ يتم الحصول على الكثير من الفورفورال والزيوت الجفوفة (كزيت فول الصويا) من مصادر محلية .

ويمكن استخدام هذه الطريقة لفصل الأحماض الدسمة ، وزيت الصنوبر ، ومركزات فيتامين "آ" من زيت كبد الأسماك . ولو أن أهم تطبيقاتها هي في إنتاج قسم جفوف جيد من زيت فول الصويا ، وفي تحسين زيت بذر الكتان ليماثل زيت البريلا Perilla في أهم خواصه .

يمكن أن تجرى معالجة **الزيوت المكررة** في عمود وحيد مملوء بحشوات من قطع أو حلقات سيراميكية مع ترك جزء منه في الأعلى وجزء منه في الأسفل بدون حشوات .

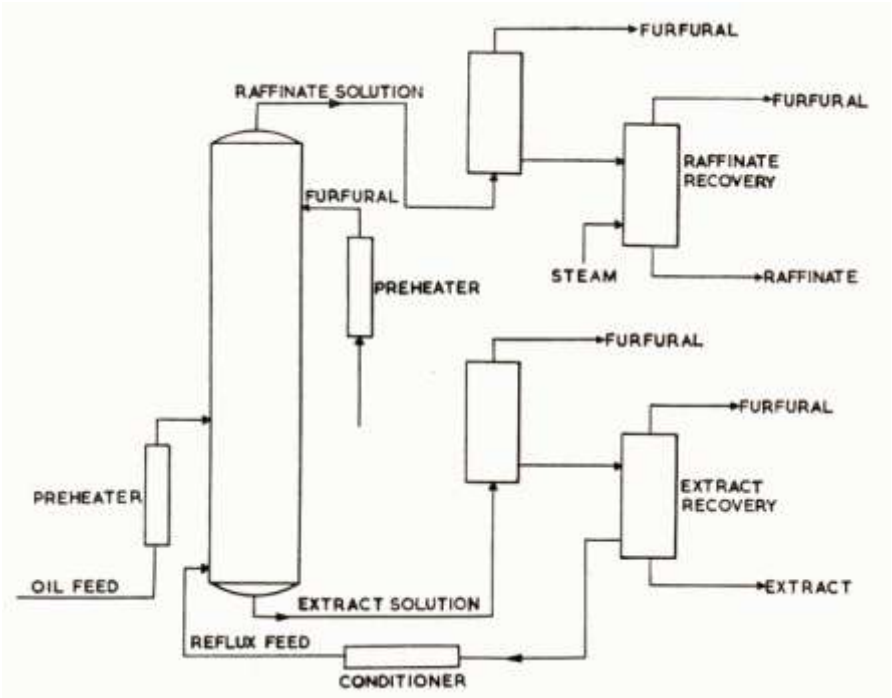
وتقوم ثلاث تلقيمات (تغذيات) عند سويات مختلفة :

المادة المذيبة قرب أعلى الحشوات . وزيت التلقيم قرب الوسط ، والتدفق العكسي في الأسفل الشكل التالي . ويتم التحكم بدرجات الحرارة للثلاث ضمن مجال 26 – 52 °م .

وحسب طبيعة الزيت المجزأ يمكن تعديل معدلات التغذية بحيث يتم التشغيل ضمن أفضل الظروف فيما يتعلق بنسبة المادة المذيبة والتدفق العكسي لزيت التلقيم . وعلى أن تتم المحافظة على سطح بيني في عمود الاستخلاص عند المستوي الواقع بين مدخل الزيت ومدخل المادة المذيبة ، بحيث يكون قسم الزيت هو السائد في الأعلى ، وقسم الفورفورال هو السائد في الأسفل .

بعد ذلك يهبط الزيت الداخل على شكل نقاط عبر الطبقة العلوية نحو الأسفل ، ويرتفع زيت التلقيم على شكل نقاط عبر الطبقة السفلية إلى الأعلى .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org



وبذلك يخرج من العمود مادتان : ناتج التنقية بالإذابة على شكل محلول يحوي زيت ذو رقم يودي متدنٍ من الأعلى ، ومحلول الاستخلاص ذو رقم يودي مرتفع من الأسفل ثم يتم استرجاع المادة المذيبة من كلا المادتين في أجهزة مصممة خصيصاً على مرحلتين أو أكثر .

عند تصنيع **زيوت غير مكررة** بهذه الطريقة يفضل نظام العمودين ، كما أن من المفيد تقديم نفثا البترول (B.R: 142 – 182°C) إلى أسفل العمود الثاني لإزالة معظم زيت الاستخلاص من محلول الفورفورال ، تاركاً مركز من المواد الملونة ، والأحماض الدسمة الحرّة ، وآثاراً لمكونات التحلل ومادة غير قابلة للتصبن .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

بالنسبة لزيت فول الصويا فإن أفضل شروط التجزئة هي التالي :

Column Height ارتفاع العمود/م	Reflux ratio نسبة التدفق العكسي	Solvent ration نسبة المذيب
22	4.0	1 : 14
26.5	2.6	1 : 10
29	1.8	1 : 8

وفي التطبيق العملي قد لا يكون العمل ضمن هذه الظروف اقتصادياً ، لكن يمكن الحصول على مردود جيد من الخلاصة برقم يودي 150 بنسبة أقل من المادة المذيبة . وقد وجد أن نسبة 8.3 : 1 من المادة المذيبة ، و1.1 من التدفق العكسي مناسب في نظام العمودين .

وتمتاز طريقة الفورفورال بأنها لا تحتاج إلى ضغوط عالية كما في طريقة البروبان السائل ، غير أن كلفة استرجاع المادة المذيبة قد تكون أكبر، ولم تتم حتى الآن مقارنة مباشرة بين الطريقتين المختلفتين .

ومن غير شك فإن أكثر المواد مثيرة للاهتمام هي الخلاصة من زيت فول الصويا ذات الرقم اليودي 150 – 155 والتي أثبتت أنها مقبولة كبديل لزيت بذر الكتان في كثير من استعمالاته خاصة في صناعة نفطية السطوح .

يبين الجدول التالي النتائج التي تم الحصول عليها من مصنع شبه تجاري ضمن ظروف متغيرة .

Oil	Iodine Value	Column Height		Reflux Ratio	Solvent Ratio	Number of Columns	Extract		Raffinate	
		Feet	Metres				Yield %	Iodine Value	Yield %	Iodine Value
Linseed (refined)	180	67	20	0·6:1	6:1	1	75·0	196·3	25·0	132·2
	179·5	87	26·5	0·73:1	7·3:1	1	78·5	195·6	21·5	121·7
	179·5	64	19·5	0·73:1	7·3:1	1	76·5	195·6	23·5	129·0
	179·5	87	26·5	0·6:1	6:1	1	75·5	196·1	24·5	128·6
„ (raw)	173·5	45, 37	13·7, 11·2	0·66:1	6·1	2	59·6	196·5	37·3	141·3
Soya (non-break)	138·0	67	20	1·56:1	11·1:1	1	60·0	151·5	40·0	117·5
	135·8	87	26·5	1·1:1	8·3:1	1	62·8	152·1	37·2	108·2
	135·8	64	19·5	1·1:1	8·3:1	1	57·8	152·8	42·2	112·3
	135·8	87	26·5	2·2:1	14:1	1	70·0	153·2	30·0	95·5
„ (de-gummed)	135·0	87, 50	26, 15	1·1:1	8·3:1	2	60·0	152·3	39·0	109·0
Sardine (refined)	190·0	45	13·7	0·48:1	6:1	1	55·0	230	45·0	145

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تقييم زيوت الفصل : Evaluation of segregated oils

يقيم أداء عملية الفصل عموماً بالاختلاف في قيمة الرقم اليودي الذي يظهره المستخلص وناتج التنقية ، غير أن الاختلافات في تركيب الجليسيريدات المكونة هي ذات أهمية أكبر لأغراض التقييم الفني . ويبين الجدول التالي نتائج تحليل بعض زيوت الفصل التجارية ذات المنشأ الأمريكي .

Characteristics	*Linseed Oil*		*Soya Bean Oil*		*Hemp Seed (Whole Oil)*
	Extract	*Raffinate*	*Extract*	*Raffinate*	
Iodine value	195·6	145·5	151·6	118·2	152·0
Free fatty acids %	0·2	0·1	0·2	Trace	—
Unsaponifiable matter %	0·9	1·0	1·1	0·7	—
Component acids (weight %)—					
Saturated	13·1	19·7	14·6	21·6	16·0
Oleic	10·0	28·7	10·0	26·0	11·1
Linoleic	14·3	14·3	59·6	46·0	54·2
Linolenic	62·6	37·3	15·6	6·4	18·7

ويشاهد بأن المستخلص من زيت فول الصويا يحتوي على كميات متزايدة من حمض اللينولينيك وحمض اللينوليك ، مع تناقص مقابل من نسبة حمض الأوليك والأحماض المشبعة . ومع ذلك فإن خواص تشكيل الطبقة الرقيقة تعتمد بشكل رئيسي على نسبة حمض اللينوليك . لذلك فإن الادعاء بأنه لا يختلف كثيراً عن زيت بذر الكتان يجب معالجته بتحفظ . وفيما يتعلق بالتركيب ، يمكن توقع أن تكون خواصه الفنية أقرب ما تكون لخواص زيت بذر القنب والذي قدم الجدول السابق تحليلاً له .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يمكن تحسين خواص تشكيل الطبقة الرقيقة لزيت فول الصويا المستخلص. وقد وجد ناتج الاستخلاص قبولاً في أمريكا كبديل عن زيت بذر الكتان في إنتاج دهانات المنازل المستخدمة لحفظ الأبنية الخشبية ، ويبدو بأن هذه الدهانات تبدي تحسناً في الاحتفاظ باللون ، وإن كان الاتجاه نحو جمع الأوساخ قد يكون أكبر نوعاً ما . أما فترة البقاء في التعرض الخارجي فإنها لا تختلف كثيراً بالنسبة لدهانات من هذا النوع ، رغم حقيقة أنه يلزم عموماً كمية أكبر من المجففات عند استخدام مستخلص زيت فول الصويا ، لكن الظروف الأوروبية تختلف نوعاً ما. وقد تم طبع تقرير مفيد عن الإنتاج على نطاق واسع للزيوت الغليظة ، وأنواع الورنيش ، والراتنجات الألكيدية من قبل الشركات البريطانية المنتجة ، واستعمالاتها في الدهانات .

وقد تبين بأن معدلات تشكل القوام كانت أقل بكثير مما لو استخدم زيت بذر الكتان ، حيث يلزم إضافة من 25 – 33% من زيت التانغ للحصول على نتائج يمكن مقارنتها .

كانت الزيوت الغليظة ذات ألوان رائعة ، لكن لها قيماً حمضية عالية جداً، ربما بسبب زمن الطبخ الطويل .

وإن مستخلص زيت فول الصويا تميل نحو البطء في الجفاف وتبقى الطبقة الرقيقة لزجة لمدة طويلة ، وهذا عيب خطير في المناخات التي يسودها البرد والرطوبة . ويبدو انه من الضروري الاستنجاد بزيت التانغ .

وفي تصنيع دهانات الزيت الجاهزة المزج ، التي أساسها زيوت غير متشكلة القوام ، فإن استبدال زيت بذر الكتان بما يزيد عن 25% من مستخلص زيت فول الصويا كان يؤدي إلى صعوبات في الجفاف ، لكن لم تلاحظ فروقات كبيرة في المحافظة على اللون .

فيما عدا الصعوبات المذكورة آنفاً ، فإنه لم تلاحظ أية ملامح غير طبيعية في المجال الواسع للدهانات من كافة الأنواع المستخدمة عموماً لأعمال الديكور

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

والتي تمت دراستها . وإن الفروقات في فترة البقاء بالتعرض في مختلف المواقع كانت غير ذات أهمية .

ولقد دلّت هذه الدراسات على انه على الرغم من أن مستخلص زيت فول الصويا يمكن استخدامه في تصنيع الدهانات والورنيش ، فإنه يقدم قليلاً من الميزات عن الزيوت اللينولية الأخرى مثل زيت بذر التبغ ، وزيت بذر دوار الشمس . لهذا الغرض فإن سعره يتوقف بشكل كبير على الاعتبارات الاقتصادية بما في ذلك الأسعار النسبية للمواد المعادلة وتوفرها . وفي غياب زيت التانغ ، يمكن استخدامه فقط كبديل جزيئي عن زيت بذر الكتان .

والمستخلص من زيت الكتان يمكن كذلك استخدامه كبديل عن زيت البريلا Perilla Oil في حالة عدم توفر الأخير .

وفي الأخير تجدر الإشارة إلى أنه لم تدرس حتى الآن سوى إمكانات قليلة ، ولايوجد شك بأن الفصل التجزيئي بالمادة المذيبة هو وسيلة قيمة لتعديل الزيوت الجفوفة التي ستجد استعمالات جديدة وكثيرة في المستقبل .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ثالثاً – تجهيزات تعديل الزيوت الجفوفة بدرجات حرارة مرتفعة

EQUIPMENT FOR THE MODIFICATION OF DRYING OILS AT ELEVATED TEMPERATURES

إن تعديل الزيوت الجفوفة للاستخدام في الصناعة ينطوي بشكل عام على عملية تصنيع تتم في درجات حرارة مرتفعة ، وقد يكون من المناسب تقسيم هذه العمليات إلى مجموعتين وفق ما إذا كانت تتم بدرجات حرارة ضمن المجال العملي للتسخين بالبخار ، أم أعلى من ذلك . فإنتاج الزيوت المغلية والزيوت المنفوخة لصناعة طلاءات السطوح ، واللينوكسين Linoxyn لصناعة مشمعات الأرضية ، تتم عادة بالتسخين بالبخار ، وتتطلب مصنعاً مصمماً خصيصاً لهذا الغرض . من جهة ثانية ، من الممكن استخدام نفس الوحدة لكثير من عمليات الحرارة المرتفعة ، مثل تصنيع الزيوت الغليظة وزيت الخروع المهدرت ، والورنيش والراتنجات الاليكيدية للزيوت المعدلة إضافة للكثير من العمليات والطرق الجديدة الخاصة بتعديل الزيت الأقل رسوخاً على النطاق التجاري . والتي قد يلزمها تجهيزات إضافية معينة ، لكن الجزء الأساسي من المصنع يتألف من غلاية مفتوحة أو مغلقة يمكن تسخينها حتى 300 درجة مئوية أو اكثر. لذلك فإن من المناسب وصف التجهيزات المستخدمة لعمليات الحرارة المرتفعة على حده ، ومعالجة استخدام التسخين بالبخار في الفصول المناسبة .

في الأيام الأولى كان المصنع المستخدم لعمليات الحرارة المرتفعة بسيطاً نسبياً ، حيث كانت تتم معظم العمليات في قدر حديد أو نحاس مفتوح تسخنه من أسفل نار فحم الكوك . وكانت المواد المنتجة ذات نوعية مقبولة ، غير أنها معتمة الألوان (داكنة) ، وكان نطاق التصنيع محدوداً بعض الشيء . وقد تمت التحسينات الحديثة باستخدام مختلف مواد التركيب ، وطرق تسخين أكثر كفاءة ، وكذلك باستقدام الغلايات الكبيرة المغلقة ذات التصميم المحسن . وتوجه الاهتمام أول الأمر نحو الحاجة لإجراء تعديلات في المصنع عندما أدركت قيمة زيت التانغ

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

كمادة لتشكيل الطبقة الرقيقة ، حيث لا يمكن تصنيعه إلا بموجب جدول زمني – حراري دقيق ، لكن يمكن أن تعزى معظم التحسينات الحديثة إلى تطوير الزيوت الغليظة الشاحبة والراتنجات الالكيدية.

إن الميزة المشتركة لعمليات الحرارة المرتفعة المستخدمة في تعديل الزيوت الجفوفة هي انه يجب تطبيق الحرارة عدة ساعات . ولهذا السبب تستخدم عادة الطرق المتقطعة ، وإن كان الاهتمام المتزايد قد توجه مؤخراً نحو إمكانية تطوير الطرق المستمرة . وأهم المميزات التي يمكن تحقيقها من الطرق المستمرة هي الاقتصاد في الحرارة ، والتكلفة المنخفضة للتجهيزات لكل وحدة من المنتج ، والكلفة المنخفضة لليد العاملة والتحسينات في نوعية المنتج النهائي. لكنها لا تكون إمكانية اقتصادية إلا إذا كان المطلوب إنتاج كميات كبيرة من منتج وحيد ، كما هي الحال في تصنيع الزيوت الغليظة ونزع الماء من جزيء زيت الخروع. والطرق المتقطعة ذات المرونة الأكبر التي تتطلبها عموماً صناعات الزيوت الجفوفة ، إذ أن نفس المصنع يكون مناسباً لتصنيع أصناف من المنتجات على نطاق أوسع أو أضيق ومع ذلك فإن إدخال الطرق المستمرة في استخدامات معينة يقدم ميزات كبيرة ، كما هو الحال في المعالجة الحرارية لزيت التانغ بدرجات حرارة تزيد عن 300 مئوية حيث أن التسخين والتبريد السريعين جداً أساسيان لنجاح العملية .

في اغلب المحاولات لا تكون الزيوت الجفوفة المعدلة منتجات منتهية ، وإنما تستعمل كمواد نصف مصنعة في عدد من الصناعات . وقد تقوم الشركة الصانعة نفسها بالتعديل أو قد تجربه شركة متخصصة ، وفي كل حالة تكون متطلبات المصنع مختلفة ، وذلك حسب أصناف ونطاق الإنتاج . وتختلف الآراء حول الميزات النسبية لإحدى الطريقتين : تركيز الإنتاج في وحدات قليلة العدد ، وكبيرة الحجم ، أم استخدام عدد أكبر من الوحدات الصغيرة الحجم ويحدد الاختيار ، لدرجة كبيرة ، طبيعة المواد التي تصنع . صحيح أن معظم أشكال تعديل الزيوت الجفوفة يمكن أن تتم بنجاح في أي شيء بدءاً من الغلايات الصغيرة القابلة للحمل

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وانتهاء بمجموعات الغلايات الكبيرة ، فإن لكل منهما ميزات خاصة حسب الأغراض الخاصة . وبشكل عام ، عندما تستكمل العملية خلال ساعات قليلة ، وعندما يكون التسخين والتبريد السريعين أساسياً ، فإنه تفضل الوحدات الصغيرة ، في حين يستحسن إجراء الدفعة الكبيرة عندما يلزم احتجاز المادة لمدة طويلة في درجة حرارة معينة ، على سبيل المثال أنواع ورنيش الزيوت الراتنجية يتم إنتاجها عادة في غلايات قابلة للحمل سعتها (200 – 1500كغ) ، لأن معظم الشركات الصانعة تتطلب تشكيلة واسعة من أنواع مختلفة ، ولا يستخدم مجموعة القدور الكبيرة إلا عندما يكون الطلب كبيراً على أحدها . يمكن إنتاج غالبية أنواع الورنيش في يوم عمل عادي . أو وردية واحدة ، بينما تستغرق مواد أخرى مثل الزيوت الغليظة والريزينات الألكيدية فترة أطول ، ويفضل تصنيعها في أوعية كبيرة .

إن استخدام الوحدات الكبيرة ، التي تعمل لمدة 16 ساعة في اليوم على الأقل ، يبرر الإنفاق المتزايد من رأس المال والذي تفرضه الطرق الحديثة للتسخين غير المباشر والتي أدت إلى تحسينات كبيرة في نوعية المنتجات النهائية . لذلك فإن التوجه الحديث هو نحو زيادة حجم الغلايات المستخدمة في عمليات من هذه الطبيعة .

يمكن استخدام غلاية واحدة لإنتاج تشكيلة واسعة من المواد ، لكن يجب إجراء تنظيف دقيق عند كل تغيير ، وإن التوقف المؤقت سوف يسبب التوقف الكامل عن الإنتاج . لذلك فهناك الكثير ليقال عن تأييد توزيع الإنتاج على عدد من الوحدات ، يمكن أن يكون بعضها كبيراً والبعض الآخر صغير ، رغم ما ينطوي ذلك على زيادة في تكلفة اليد العاملة . بهذه الطريقة يمكن استنباط نظام جيد للمرونة ، كما يجب الآن أن يعطى مزيد من الاهتمام الآن لبعض الأشكال التي قد تأخذها مختلف الوحدات .

مواد التركيب Materials of construction :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

عند اختيار مواد التركيب المناسبة ، فإن العوامل الأساسية التي يجب اعتبارها في الكلفة والثبات ، وعدم التأثير على لون المنتج ، وسهولة التنظيف ، والنقل الحراري . والعامل الأخير ليس مهماً جداً كما يتوقع ، لأن طبقة من الزيت الراكد المتشكل على جدران الغلاية تشكل عازلاً جيداً ، يعمل على تخفيف الفرق في معدل التسخين لكمية ما في وعاء مركب من مواد مختلفة . ولم تستنبط حتى الآن مادة مناسبة لكافة الاستعمالات . لكن عملياً جميع الشروط التي تعترض عملية تصنيع الزيت يمكن أن تفي بغرضها إحدى المواد المبينة أدناه .

إن **الحديد والفولاذ الكربوني** أصبحا أقل استخداماً من السابق بسبب اللون الداكن الذي ينتقل إلى الطبخة . وفي العمليات التي لا يكون لهذا الأثر أهمية ، كما في تصنيع اللينوكسين بطريقة (تيلور –بارناكوت) ، فإن الحديد يمتاز برخص التكلفة ومقاومة الشد العالية ، وقد جرت محاولات في الماضي لإنتاج مواد غير داكنة اللون في قدور من الحديد أو الفولاذ الكربوني وذلك بطلاء الداخل بطبقة من الطلاء الزجاجي ، لكن هذه الوسيلة لم تلق سوى نجاح جزئي. لأن الطبقة الواقية كانت عرضة للتلف بالخلاط ، أو أن التصاقها كان يضعف بالتسخين والتبريد المتكررين . وبالتالي كان يتناقص النقل الحراري بشدة وفي وقت لاحق أمكن تحقيق نتائج أفضل باستخدام شكل من أشكال الطلاء المعدني . وقد ذكر (سومر) الوعاء الفولاذ المطلي بالنيكل يمكن جعله يتحمل حرارة 1200 درجة مئوية ، من غير أن تضعف الرابطة بين المعدنين . غير أن هناك شكوكاً حول النصيحة باستخدام الطلاء المعدني للغلايات التي تسخن بحرارة النار المباشرة . ولا يوجد أي اعتراض عند استخدام وسط سائل لنقل الحرارة ، ويعتبر الستانلس ستيل المطلي هو مادة مرغوبة جداً للاستخدام بالاتصال مع تسخين (داوثيرم Dowtherm) . في هذا السياق يجب عدم الخلط بين الطلاء المباشر المتجانس وبين التركيب المخطط (ذي الخطوط) الذي تلحم فيه صفائح رقيقة عديمة الصدأ فوق الفولاذ الكربوني ، وهذا النوع الأخير غير مناسب لغلايات تصنيع الزيت بسبب ضعف الناقلية

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الحرارية ، وضعف الترابط . وعلى كل حال ، فإن الطلاء بالمعادن لا يستحق أن يتم إلا لمعادن ذات سماكة لا تزيد عن 0.39 بوصة (1.0 سم) ، لذلك فإن استخدامها محدود بتركيب الغلايات الكبيرة جداً .

من وجهة نظر نقل الحرارة فإن قدور النحاس ممتازة ، لكنها أقل متانة من قدور الحديد أو الفولاذ . وقد كانت تستخدم بشكل واسع في الأيام الأولى عملية الصمغ المائع في تصنيع ورنيش الزيوت الراتنجية حيث كانت تلزم درجات حرارة عالية . وكانت تصنع عادة بقاع قابل للاستبدال ، مشدود للجسم إما بمسامير مبرشمة أو براغي أو ملحوماً بالنحاس ، بحيث يسهل تركيب قاع جديد . ويفضل القاع المثبت بمسامير مبرشمة أو براغي ملولية ، لأنه يمكن استعمال الثقوب الأصلية عند إجراء أول عملية استبدال . وحتى عند قص الجسم، فإن النقص في الطول يعادل نصف النقص في حال استعمال القاع الملحوم بالنحاس .

القدور النحاسية أفضل بكثير من الحديدية فيما يتعلق بفقدان لون الطبخة ، غير أن المقارنة تميل لصالح مواد التركيب الحديثة في هذا الخصوص . ولهذا السبب فإنها نادراً ما تستخدم في هذه الأيام ، وإن كان القاع النحاسي يركب أحياناً على أجسام مصنوعة من معادن أخرى .

النيكل وخلائطه له ثبات جيد ولا يؤدي إلى فقدان لون الطبخة ، وهو سهل التنظيف . ويستخدم على نطاق واسع في تركيب الغلاية عندما يكون السعر مشجعاً بالمقارنة مع الستانلس ستيل . وأهم خلائطه (معدن مونيل Moniel) (معادلة الألماني هو نيكوروس Niccoros) وهو يحوي 68% نيكل و 30% نحاس ، ثم هناك انكونيل Anconel ، وهو يحوي 79% نيكل و 13.5 % كروم ، 6.8 % حديد مع بعض النحاس والسيليكون والمنغنيز . طبعاً الإنكونيل أفضل من وجهة نظر الثبات ، وتختلف درجة انعدام لون الطبخة طرداً مع نسبة النحاس ، وعكساً مع نسبة النيكل في الخليطة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

استخدم **الألمنيوم** على نطاق واسع في السنوات الأخيرة لتصنيع تجهيزات عمليات الزيت ، وله ميزة السعر على المعادن الأخرى المقبولة . لكنه يعاني من بعض العيوب ، وأهمها هو أن مقاومة الشد بدرجة 300 مئوية تنخفض إلى ربع الرقم المحقق في درجات الحرارة العادية ، لذلك فإن من الضروري إنشاء أوعية سميكة الجدار تزن تقريباً نفس وزن قدر نحاسي بنفس القوة . وفي درجات الحرارة المرتفعة أثناء العمليات التي تتطلب استخدام التخلية أو الضغط الإيجابي فإنه يجب زيادة السماكة مرة أخرى . وعندئذٍ لن تبقى له ميزة السعر عن الستانلس ستيل . كما أن هناك لتنظيفه باستخدام الصود الكاوي مشكلة . وأخيراً فإن الغلايات التي سيتم تسخينها بالاحتراق المباشر يتم تزويدها عادة بقاع قابل للاستبدال مصنوع من معدن يكون اكثر مقاومة لدرجات الحرارة العالية .

يعتبر **الستانلس ستيل** مادة غالية الثمن نسبياً حازة على أهمية كبيرة لتصنيع تجهيزات عمليات الزيت وتتوفر نوعيات مختلفة منه ، أكثرها شعبية الأصناف التي تدعى (8 – 18) ، والتي يبين الجدول التالي أمثلة عنها ، إن الفولاذ الذي يحوي 17 – 19 % نيكل ، و 8 – 12 % كروم chromium ، وبعض الكولمبيوم columbium والمنغنيز والكربون يناسب تماماً وذلك لأنه سهل التصنيع واللحام ، ولا يتطلب معالجة حرارية مدروسة ، كما أنه يحافظ على قوته ، ومقاومته للتآكل بدرجات الحرارة المرتفعة، وهو لا يناسب العمليات التي يستخدم فيها حمض كلور الماء أو الكلوريدات في محاليل حامضية ، لكن نادراً ما يتم التعرض لهذه المواد في الصناعات قيد البحث . كما أن ناقليته للحرارة منخفضة نسبياً مقارنة مع ناقلية النحاس . ولهذا فإن تسخين طبخة حتى 300 درجة مئوية في غلاية من الستانلس ستيل يستغرق 15 دقيقة أكثر من غلاية من النحاس ، وذلك للأسباب المبينة أعلاه . ليس من المألوف تزويد غلايات الستانلس ستيل بقاع قابل للاستبدال ، حتى عند استخدام حرارة الإشعال المباشر ، وذلك لأن المادة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

متينة ومقاومة للهب بشكل يكفي لأن تقدم خدمة طويلة ضمن الظروف الاعتيادية .

I.S.I. types

Make	Type	Composition %							
		C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	Cb
Staybrite	F.M.B.	0·07	0·3	0·8	18	8·5	2·75	—	—
A.I.S.I.	316	0·10 max.	1·0 max.	2·0 max.	16/18	10/14	2/3	—	—
Staybrite	F.D.P.	0·12	0·6	0·8	18	8·5	—	0·6	..
A.I.S.I.	321	0·08 max.	1·0 max.	2·0 max.	17/19	8/11	—	5 × C min.	..
Staybrite	F.D.B.	0·12	0·6	0·8	18	10	—	—	1·2
A.I.S.I.	347	0·08 max.	1·0 max.	2·0 max.	17/19	9/12	—	—	10 × C min.

تصميم الغلاية : kettle Design

تستخدم الغلايات القابلة للحمل لطبخات تصل حتى 1500 كغ ، وإن كان الحجم الأكثر شيوعاً هو نصف هذه السعة نظراً لسهولة المعالجة . إن الشكل غير مهم ، بشرط أن لا يكون السطح المعرض للهواء كبيراً جداً بالمقارنة مع ارتفاع الطبخة . وعادة يكون ارتفاع الغلايات الأسطوانية مساوياً للقطر ، غير انه لا يتم دائماً التقيد بالشكل الأسطواني ، إذ تكون بعض الغلايات في الأعلى أوسع من الأسفل . ومعظم الغلايات مزودة بفلنجة مركبة قرب القاع ، لتتركب فوق فوهة النار ، والجميع بحاجة إلى ملحقات إضافية قرب الأعلى تمكنها من أن ترفع بواسطة الرافعة أو البكرات . وقد استخدم هذا الإنشاء البسيط منذ الأيام الأولى للصناعة ، وكان التحسين الوحيد هو في إمكانية زيادة حجم الغلاية ، وفي طبيعة المواد التي تصنع منها .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يكاد يقتصر التسخين على حرارة النار المباشرة ، ويتم التحكم بدرجة الحرارة من قبل عامل التشغيل . ولتحقيق ذلك ، فقد كان خلط المحتويات يتم إما يدوياً أو بواسطة خلاط آلي ، كما كان يقوم جهاز بمراقبة درجة الحرارة . لكن في الأيام الأولى لم يكن يستخدم مثل هذا الجهاز ، حيث كانت تراقب وتحدد بواسطة النظر ، غير أن دخول زيت التانغ للصناعة جعل أي شكل من أشكال مقياس الحرارة ضرورياً .

في البداية استخدمت مقاييس الحرارة المصنوعة من الزئبق الموضوع ضمن غلاف زجاجي لكن ذلك استبدل في وقت لاحق بمقياس بيروميتر (للحرارات العالية) صمم خصيصاً ، يعمل بواسطة مزدوجة حرارية وعندما كانت تستخدم الغلاية ، فإنها كانت تزود بغطاء سهل الوضع ذي فتحة مراقبة ووصلة لنظام صرف الدخان ، وذلك لمنع جو المطبخ من أن يصبح غير محتمل. ويستخدم نظام صرف الدخان نفسه لتخديم مجموعة من الغلايات ، ويجب تشغيله بتيار هواء يكفي لمعالجة الأبخرة الناتجة عن جميع الغلايات في وقت واحد .

عندما يجري تصنيع مواد دسمة بدرجات حرارة مرتفعة ، يجب الانتباه جيداً لخط الاشتعال الذي قد يكون احتمال حدوثه كبيراً عند استخدام القدور المفتوحة . وربما يكون أكثر أسباب الحريق شيوعاً هو عن طريق محتويات الغلاية التي تفيض متدفقة فوق الآجر الناري أسفل الغلاية . لذلك يجب الانتباه جيداً لمنع ذلك حتى عندما يكون الحراق قد تم إطفاؤه . وإن إضافة مواد أولية تحتوي على مقدار ضئيل من المياه العرضية ، على الطبخة الساخنة قد تسبب رغوة عنيفة ، لكن في الحالات التي يتوقع فيها ظهور ماء نتيجة التفاعل ، يمكن إجراء التحكم بتخفيض معدل التسخين حتى تزول الرغوة . زيادة التسخين هو الخطر الآخر الذي يجب أخذ الحيطة تجاهه ، وفي الغلايات الكبيرة لن يكون من السهل تبريد الطبخة بسرعة . واكثر الإجراءات فعالية إضافة الزيت البارد ، لكن يمكن النظر إليه على أنه الملجأ الأخير لأنه بذلك الإجراء يمكن أن تتلف الطبخة . يمكن إضافة حلقة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

مرشات رذاذ تركب على الغلاية ، وأحياناً تكون فعّالة في تخفيض درجة الحرارة دون نقطة الخطر .

إن أهم استعمال رئيسي للغلايات القابلة للحمل هو تصنيع الورنيش ، التي يتم فيها ترقيق قوام الطبخة بالمواد المذيبة الطيارة في نهاية برنامج الطبخ . ويتم عادة الترقيق بدرجة أقل من 200 مئوية ، ومن الضروري نقل الغلاية إلى مبنى آخر بعيداً عن النار المكشوفة قبل القيام بذلك .

تستخدم مجموعة القدور للإنتاج على نطاق واسع ، وهي عادة بطاقة 1 – 5 طن . وفي طبخات بهذا الحجم ، من الضروري تنفيذ ضبط دقيق للحرارة وهذا يمكن أن يشغل آلياً أو يدوياً ، وتضاف عادة مجموعة من التجهيزات الإضافية لتسهيل معالجة المواد ، أو لتعديل المعمل لأغراض خاصة.

حدث مؤخراً تقدم كبير في تصميم الغلايات ، وطرق التسخين ، وفي استخدام المواد المساعدة في زيادة كفاءة عملية التشغيل . فلسنوات طويلة استخدمت مجموعة القدور الكبيرة لإنتاج الزيوت المغلية ، وهذه كانت تصنع عادة من الحديد ، وكانت مكشوفة للهواء ، وتسخن بواسطة نار فحم الكوك.

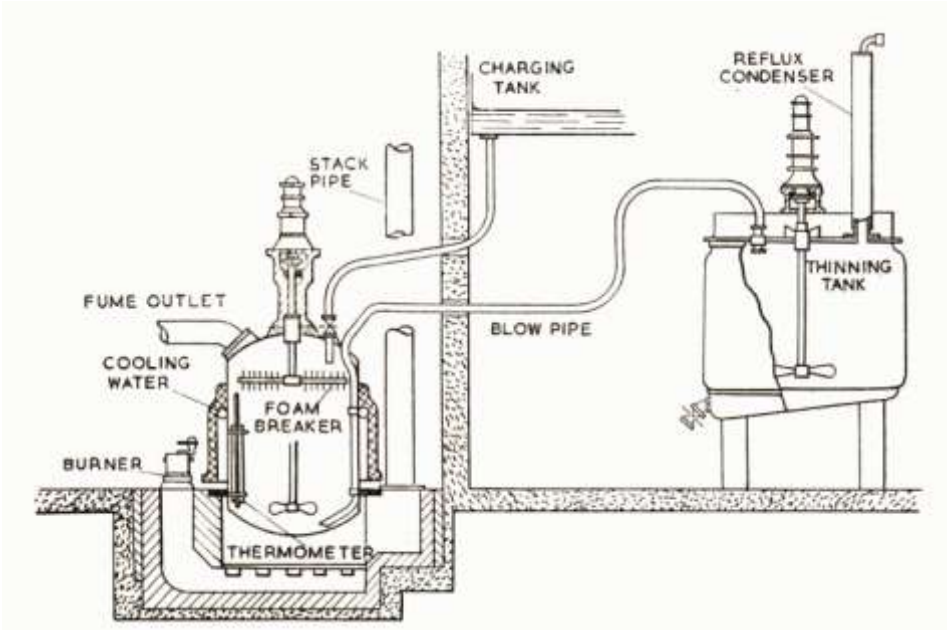
لكن الغلايات الحديثة الآن مغلقة بالكامل بواسطة غطاء شديد الإحكام بحيث يمكن تشغيلها تحت التخلية أو الغاز الخامل ، ويمكن تسخينها بحراقات الغاز أو الزيت أو الكهرباء أو بواسطة وسط تسخين سائل ناقل للحرارة

إن تشغيل معمل كهذا ينطوي على صعوبات عديدة لا يتم مواجهتها عادة بنفس الدرجة في الغلايات الأصغر القابلة للحمل . وربما يكون أهم هذه الصعوبات هو أن حالة الطبخة لا يمكن الحكم عليها بواسطة النظر ، ورغم أنه قد تسحب عينات اختبار على فترات متفاوتة ، فإن بعض المواد تميل للتحول إلى هلام بسرعة إذا طبخت زيادة عن الحد ، وإن سلوك الخلاط قد يكون أول مؤشر على حدوث ذلك . لذلك فإن من المهم تتبع بدقة جدول الطبخ المحدد مسبقاً .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ويساعد على ذلك تركيب مقياس حرارة مستمر التسجيل بالإضافة لتلك المقاييس من نوع المشاهدة بالعين . كما أن تبريد كمية كبيرة من الزيت تمثل صعوبة خاصة إذا كانت تحدث تفاعلات مصحوبة بالحرارة ، وإن الأكثر كفاءة هي الوشائع التي تغمرها الطبخة في غلايات النار المباشرة ، عندما تستعمل بالتضامن مع تيار الهواء البارد القادم عبر أرضية الفرن وعندما يستخدم وسط ناقل للحرارة . فإن الغلايات تكون عادة مزودة بقميص ، ويمكن أن يقوم الوسط نفسه بالتبريد . لكن إذا وصلت نقطة التحول للطبخة إلى مادة هلامية ، مع بقاء ارتفاع الحرارة ، فإن طرق التبريد الخارجي لن تكون نافعة ، ويجب إضافة الزيت البارد كملاذ أخير قبل ضخه في براميل .

يمثل الشكل التالي غلاية تصنيع حديثة مع تجهيزاتها الإضافية وتسخن بالإشعال المباشر . ويتم قياس المكونات السائلة الداخلة للغلاية من خزان تلقيم ، وكل مادة صلبة تضاف عبر فتحة دخول في الغطاء .



Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وتضم التجهيزات الإضافية خلاط فعال ومانع رغوة يعملان بواسطة محرك عديم الانفجار ، ووصلة مع نظام طرد الدخان ، وأنبوب نفخ يؤدي إلى خزان ترقيق القوام في غرفة مجاورة ، ومقياس للحرارات العالية Pyrometer ، وجهاز التغليف بالغاز الخامل (غير مبين في الشكل) . الغلاية معزولة فوق سوية الفرن ، ومزودة بمرشات رذاذ الماء لأغراض التبريد .

عندما تستخدم الكهرباء أو وسط ناقل للحرارة ، يكون الترتيب مختلفاً بعض الشيء ، كما هو مبين في الشكل التالي . ونظراً لقلة خطر الاشتعال فإن من الممكن وضع خزان ترقيق القوام في نفس الغرفة التي تحوي غلاية التصنيع لكن عند مستوى أدنى منها بحيث يمكن تفريغ الطبخة فيه بقوة الجاذبية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

إن خطر الاشتعال أقل في مجموعة القدور من الغلايات القابلة للحمل . حتى عند استعمال الإشعال المباشر ، كما أن الطرق غير المباشرة للتسخين تقلل المخاطر أكثر فأكثر ، إذ أنه من غير الممكن عملياً أن تحصل زيادة التسخين .

ورغم إغلاقها بالكامل ، فإن بعض مجموعات القدور التي لا تعمل تحت التخلية أو الغاز الخامل ، قد ينظر إليها على أنها مفتوحة (مكشوفة) لأن الهواء قد يسحب فوق سطح الزيت بفعل الشفط الذي يولده نظام طرد الدخان . وضمن هذه الظروف ، فإن هناك خطر أن يشكل الدخان مع نفس التأثير قد يتسبب به الهواء المتسرب في وعاء يعمل تحت التخلية ، إما نتيجة عيب في المصنع نفسه أو نتيجة إهمال من قبل عامل التشغيل بالسماح للهواء بالدخول عبر صمام أو فتحة دخول . وإن الصيانة الدقيقة ضرورية أيضاً لمنع مجاري الدخان من الانسداد بالمواد الدسمة المكثفة .

طرق التسخين Heating Methods :

مهما تكن الطريقة الحقيقية للتسخين لعملية معينة ، فإن التكلفة ترتبط أولاً بكلفة الوقود الأولي سواء الوقود الصلب أو السائل أو الغازي ، الذي يمكن توفره في المنطقة المعنية ، وثانياً بأداء المصنع الذي تستهلك فيه هذه الأنواع من الوقود . كما أن إنتاج الكهرباء يعتمد على استهلاك الوقود ، رغم أن شركات التصنيع التي تستجر من الشبكة العامة ليس لها سيطرة على تكلفة التوليد ، وإنما سيطرتها فقط على كفاءة الطريقة التي تحول بها الكهرباء إلى حرارة . لذلك فإن من المناسب تصنيف الكهرباء في زمرة الوقود الأولى في الوصف العام لطرق التسخين . وتختلف التكلفة كثيراً في مختلف أجزاء العالم ، لكن بشكل عام فإن الوقود الصلب هو الأرخص . يليه الوقود السائل ، ثم الوقود الغازي ، والكهرباء في ذلك الترتيب .

عند اختيار طريقة التسخين لأي غرض ، يجب إعطاء الأهمية لإنفاق رأس المال والنفقات الجارية والمرونة ونوعية المنتج وسلامة عمليات التشغيل تختلف كثيراً الطرق المتبعة في المعالجة الحرارية للزيوت الجفوفة في درجة حساسيتها

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

لمختلف طرق التسخين ، بنتيجة مفادها أن معظم الطرق الشائعة هي قيد الاستخدام . وحيث يكون المنتج غير حساس جداً لزيادة التسخين الموضعي ، وحيث تتم العملية بغياب المواد المذيبة ، فإنه يفضل شكل ما من أشكال الإشعار المباشر على أساس أنه يحتاج إلى أقل إنفاق من رأس المال .

وفي الحقيقة فإن غلايات الإشعال المباشر شائعة الاستعمال لغالبية العمليات التي قيد البحث ، رغم أنه يتم في بعض الحالات الحصول على منتج أكثر شحوباً وتماسكاً من مصنع يسخن بالكهرباء أو بوسط سائل ناقل للحرارة .

إن التكلفة المرتفعة نسبياً للتسخين بالحرارة يعوضها إلى حد ما الدقة التي يمكن بها التحكم بدرجات الحرارة ، والنظافة . وحقيقة انه لا يلزم مكان لتخزين الوقود . وقد ظهرت طرق يمكن بها المحافظة على كفاءة عالية ، ولا يمكن بها تعريض الطبخة التي تعالج لزيادة التسخين الموضعي . لهذه الأسباب أصبح التسخين بالحرارة في المرتبة الثانية من حيث الأهمية بعد الإشعال المباشر في عملية التصنيع الحراري للزيوت الجفوفة . وإن الطرق غير المباشرة للتسخين بواسطة وسط ناقل للحرارة ، سواء على شكل سائل أو بخار ، هي تطورات حديثة أصبحت شائعة بشكل متزايد . وإن استهلاك الوقود هو من نفس المرتبة كما هو عندما يستعمل الإشعال المباشر ، غير أن المصنع مكلف ولا يمكن تبريره إلا بالإنتاج على نطاق واسع . إن ممثل هذه المنشآت ميزات كثيرة من وجهة نظر سلامة عمليات التشغيل ، وقد ساهمت في إمكانية إنتاج مواد ذات ألوان باهتة وبنوعية متماثلة تطلبها الصناعة الحديثة .

الوقود الصلب : Solid Fuels

في الأيام الأولى لتصنيع الزيوت الجفوفة كانت نار الفحم والحطب وفحم الكوك هي الطرق الرئيسية للتسخين ، ولا تزال تستخدم حتى الآن بدرجة أقل سواء في الإشعال المباشر أو في تسخين الوسط الناقل للحرارة . وبشكل عام يفضل فحم الكوك في الإشعال المباشر وذلك بسبب انخفاض نسبة الرماد والاحتراق الخالي من

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الدخان . يتم إشعال النار في فرن مرصوف بالقرميد (الآجر) من الداخل ، ويفضل أن يكون أدنى من سوية أرضية المطبخ ، وتعلق الغلاية فوق أعلى فتحة النار بواسطة رافعة أو بكرات رفع . ويتم التحكم بالحرارة بالعناية الجيدة بالنار ، أو برفع أو تخفيض الغلاية فوقها كلما دعت الضرورة . وعندما نستعمل مجموعة القدور ، أو الغلايات الكبيرة ، يمكن وضع النار في عربة قابلة للحركة يمكن تحريكها تحت القدر أو سحبها حسب الرغبة ، وبهذه الطريقة يمكن اتباع جدول الطبخ المرغوب بدون تحريك الغلاية . تستخدم المنشآت الحديثة الوقادة الآلية ونظام التيار القسري الذي يسمح بالتنظيم الدقيق لمعدلات دخل الوقود وسرعة الاحتراق ، وأحياناً نستعمل مثل هذه التجهيزات لتسخين الوسط السائل الناقل للحرارة ، فقط في الأماكن التي يتميع بها الوقود الصلب بميزات سوية .

يمتاز الوقود الصلب برخص التكلفة فيما يتعلق بالقيمة الحرارية عندما يقارن مع طرق التسخين الأخرى ، لكن يجب الأخذ بالحسبان التكاليف الإضافية، مثل التخزين والمعالجة وإزالة الرماد ، والوقت اللازم لإشعال النار ...الخ . هذه الاعتبارات تجعل عادة التكلفة النهائية للتسخين أكبر منها فيما لو استخدمت أنواع الوقود السائلة أو الغازية . كما أن نار الفحم وفحم الكوك غير مناسبة لتصنيع المواد التي تتطلب المحافظة على تدرج دقيق في درجة الحرارة .

الوقود السائل Liquid fuels :

إن المعوقات اللازمة لاستخدام الوقود الصلب للتصنيع الحراري للزيوت الجفوفة قد أدت لزيادة استخدام زيت الوقود ، الذي يقدم ثاني أرخص مصدر للحرارة ضمن الظروف الاعتيادية . وتستخدم حرّاقات الزيت بشكل كبير سواء للتسخين المباشر للغلايات . أو لتسخين الوسط السائل الناقل للحرارة ، ويتم ضبط درجة الحرارة بأجهزة التحكم الأوتوماتيكي أو اليدوي . وإن إمكانية إغلاق الحرّاق بشكل كامل عند عدم لزومه تقدم ميزة إضافية على الوقود الصلب في تصنيع

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

أحجام كبيرة من الزيت في مجموعة القدور . لأن الطبخة لا تحتاج إلا للتسخين المتقطع لإبقائها عند درجة الحرارة المطلوبة .

عند تصميم مصنع يشتغل بالإشعال المباشر ، يجب إنشاء حفرة النار حسب حجم الغلاية وطاقة حرّاق زيت الوقود . بينما تتطلب نار الزيت حجرة احتراق كبيرة ، ومسار طويل للهب ، وقد يؤدي التصميم غير الصحيح إلى التسخين الموضعي لقاع الغلاية ، أو يسبب تلفاً للجدار الآجري بفعل اللهب . وبشكل عام يجب أن لا يصطدم اللهب بقاع الغلاية ، ويجب أن يدخل فتحة اللهب بشكل مائل بحيث يجري في ممر دائري . إن زيت الوقود لا يحترق وهو في حالة السيولة ، ويجب أولاً أن يحول إلى رذاذ ويخلط مع النسبة الصحيحة من الهواء لتحقيق الاحتراق الفعال ، وفي هذه الظروف ينتج لهب برتقالي اللون . وإن النقص في الهواء يسبب لهب مدخن ، بينما اللهب الأبيض أو (الانفجاري) يعني أن نسبة الهواء كبيرة جداً .

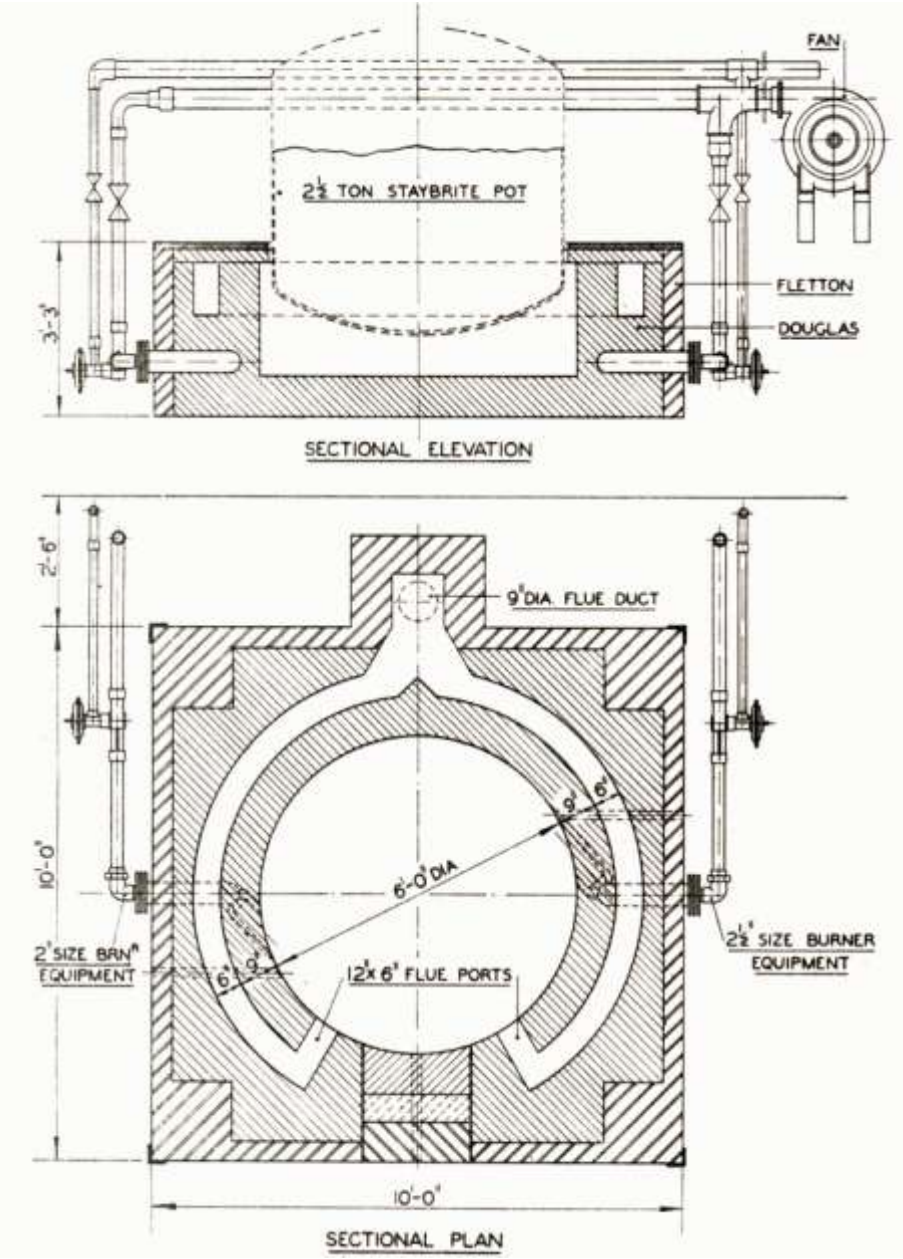
الوقود الغازي Gas fuels :

إن استخدام الغاز الطبيعي أو غاز الفحم لتسخين تجهيزات تصنيع الزيت أقل انتشاراً ، من الوقود السائل لأن الكلفة أعلى في معظم المناطق . غير أن بعض الشركات الصانعة تفضله بسبب النظافة ، والسهولة الكبيرة التي يتم بها تنظيم درجة الحرارة .

بشكل عام تشمل التجهيزات حرّاق تيار هواء من نوع (تناسب الهواء/الغاز) الذي يستعمل الغاز بالضغط الاعتيادي والهواء القادم من مروحة تدفعه بضغط يقارب 0.035 كغ / سم^2 . وميزة ذلك انه يمكن إعادة وضع تناسب الهواء / الغاز ، ويمكن تحقيق حالات التخفيض المطلوبة بتشغيل صمام الهواء فقط . في تسخين الغلايات بالإشعال المباشر ، تستخدم عادة الحرّاقات النفقية الموجهة بشكل مائل داخل حفرة النار ذات بطانة الآجر الناري . تمر الغازات الساخنة في الفراغ

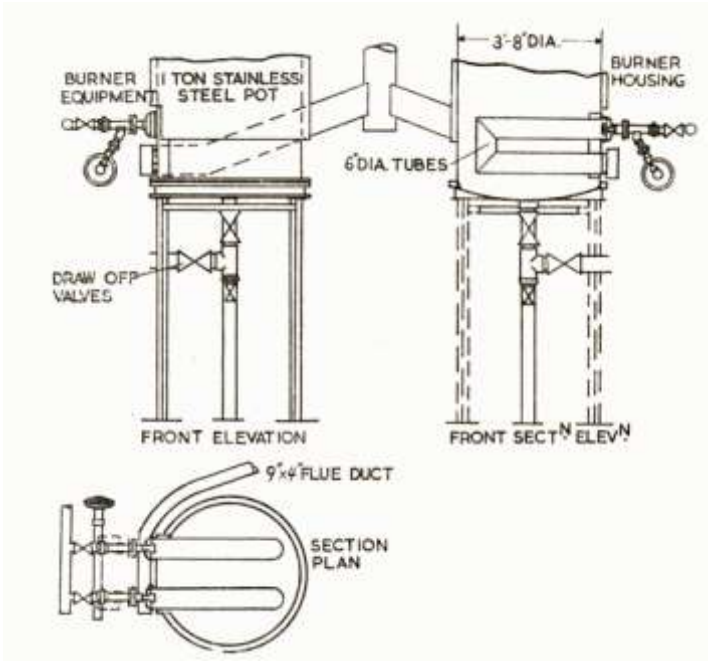
Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الحاصل بين جوانب الغلاية وجدران الفرن ، ويهرب عبر مخرج مجرى الدخان .
كما هو موضح في الشكل التالي :



Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

اقترحت مختلف التعديلات لمختلف الأغراض ، وأكثرها إثارة للاهتمام هو استخدام الغاز في السخانات الغاطسة ، ذات التحكم الآلي الكامل بالحرارة . وقد جربت الكثير من الشركات الصانعة هذا النوع بنجاح ، كما قامت "لجنة تطوير الغاز الصناعي" بنشر وطباعة وصف لأحد أشكال هذه التجهيزات (هيئة غاز شمال نهر التايمز) . وفي الوصف الذي تم نشره للمصنع ، تشتعل الحرّاقات في أنابيب الغطس عند سوية عالية ، بينما يتم طرد نواتج الاحتراق عند مستوى منخفض داخل مجرى غازات الطرد (انظر الشكل التالي) ، ويمكن تحقيق هذا الإجراء بتركيب حراقات عالية السرعة تستهلك غاز ضغط منخفض وهواء بضغط 0.07 كغ / سم^2 .



مع أنه من غير المحتمل أن تصبح سخانات الغاز الغاطسة قيد الاستعمال العام ، فإن للطريقة ميزات معينة قد تكون ذات فائدة في ظروف خاصة ، وبشكل خاص عندما يكون من الضروري إجراء التبريد السريع للطبخة . يمكن الاستغناء

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

بالكامل عن الأرضية الآجرية ، وتوضع القدر فوق خزان الترقيق الذي يمكن إدخال المحتويات إليه بطريق مشابهة للطريقة المتبعة بالطرق غير المباشرة للتسخين .

التسخين بالكهرباء : Heating by Electricity

يمكن استخدام الكهرباء بطرق كثيرة مختلفة كمصدر للحرارة في تجهيزات تصنيع الزيت ، وهي تستخدم على نطاق واسع رغم أنها أكثر تكلفة من أنواع الوقود التي تم بحثها آنفاً . حيث يمكن تسخين محتويات غلاية تصنيع الزيت مباشرة إما بالسخانات الكهربائية الخارجية ، أو السخانات الغاطسة أو بالتحفيز (الحث) Inducation .

إن كفاءة **السخانات الغاطسة** أعلى من كفاءة السخانات الخارجية ، شريطة بقائها نظيفة وخالية من ترسبات طبقة الزيت المؤكسدة أو المكربنة . ويفضل التحريك الميكانيكي للطبخة ، لان ذلك يمنع ازدياد الحرارة بشكل كبير على السخانات ، وهكذا يسمح باستخدام كثافة واط عالية . ويجب إما أن تكون السخانات مصنوعة من مادة مقاومة لفعل التآكل للطبخة ، أو أن تكون محمية بغلاف مناسب . في الحالة الأولى تعمل السخانات بحرارة تزيد قليلاً عن حرارة الطبخة . لكن عند استخدام الغلاف يجب تسخين العناصر (عناصر التسخين) حتى درجة 900 مئوية تقريباً . كما أن الغلاية نفسها يجب أن تكون معزولة للتخفيف من فاقد الحرارة .

ربما يكون التسخين **بالتيارات الحثية** أقل شيوعاً من الطرق الأخرى ، لكن ميزته هي أن له تحكم جيد بدرجة الحرارة ، ومرونة جيدة ، وخال من خطر زيادة التسخين . ويتم التسخين بواسطة تيارات يجري حثها في جدران غلاّية التصنيع بواسطة مجال مغناطيسي متناوب في وشيعة مصنعة خصيصاً ومركبة على السطح الخارجي . يفضل أن تكون الغلاية مصنوعة من الحديد ، لكن من مساوئه في كثير من عمليات التصنيع أنه يسبب فقدان لون الطبخة ، لذلك يجب حماية السطح الداخلي بالطلاء الزجاجي أو أي شكل من أشكال الطلاء المعدني .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تركب ثلاثة وشائع للغلايات الكبيرة توزع على مناطق تسخين منفصلة ، كل منها موصولة بأحد فازات التغذية الثلاثة ، وتنظمها مزدوجات حرارية موضوعة في الجدران . ومن ميزة طريقة التسخين هذه ، فإن 95% من الطاقة تنتقل إلى الغلاية على شكل حرارة ، ويتم المحافظة على تدرج حرارة منخفض بين الغلاية وبين محتوياتها . لكن مع ذلك فإن ثبات الكفاءة الكلية هي أدنى بكثير، وبمقارنة الطريقة مع الطرق الأخرى للتسخين بالحرارة فإنها ليست مشجعة بالنسبة للكلفة .

الوسط الناقل للحرارة (أو التسخين غير المباشر)

: Heat transfer Media

ليس استخدام الوسط الناقل للحرارة للعمليات الحرارية تطوراً حديثاً . فبغض النظر عن البخار المشبع والبخار المحمص ، فإن استخدام الهواء المسخن والمعادن المصهورة والمواد الأخرى قد تم وصفه في التراخيص القديمة . ومؤخراً أدخلت الزيوت المعدنية وخلائط المواد الكيميائية العضوية اليوتكتية **Eutectic Mixtures** (ذات نقطة انصهار دنيا) ، وقد وجدت لها استخدامات متعددة في العمليات التي تتطلب درجات حرارة فوق المجال العملي لتسخين البخار ، ومع ذلك فإن البخار لا يزال ينظر إليه على أنه الوسط المثالي ، وإن كان استعماله في تصنيع الزيوت الجفوفة محدود عموماً بعدد من الاستعمالات التي لا تلزم فيها درجات حرارة تزيد عن 220 درجة مئوية ، مثل تصنيع الزيوت المغلية والزيوت المنفوخة (المغلظة بالنفخ) .

إن ميزات استخدام الطرق غير المباشرة للتسخين هي في التقليل لحد كبير من خطر الحرائق ، وانعدام زيادة التسخين الموضعي الذي قد يسبب منتجات داكنة اللون ، وحقيقة أن نفس مولد الحرارة يمكن استخدامه في تصنيع عدة طبخات من المادة في وقت واحد ، كل منها تعالج بشكل منفصل فيما يتعلق بالجدول الزمني وجدول درجة الحرارة . ويلزم حرّاق يشتعل بالوقود الصلب أو السائل أو الغاز أو

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يسخن بالكهرباء ، لتسخين الوسط الناقل للحرارة . وتتوقف على أدائه نفقات التشغيل للعملية . وبشكل عام ، إن مستلزمات الحرارة ليست ثابتة أبداً ، إذ تكون في أعظمها أثناء التسخين الأولي للمادة حتى درجة حرارة التصنيع ، ثم تنخفض بشكل كبير عند الإبقاء عليها ثابتة . وتكون كفاءة النظام عند الدرجة الأعظمية عند تشغيل الفرن قريباً من طاقته الاسمية ، لذلك ففي المصنع الذي يضم عدداً من الغلايات ، يفضل الإبقاء على طلب الحرارة ثابتاً وذلك بتداخل العمليات بحيث يتم تشغيل إحدى الغلايات فقط في كل مرة ، حتى الدرجة المطلوبة . وطبيعي أن عدد الغلايات الذي يمكن تشغيله بهذه الطريقة يتوقف على طول دورة الإنتاج لكل وحدة ، كما إن الغلايات الكبيرة التي تحتاج إلى مدة تسخين طويلة تزود عادة بمولدة حرارة منفصلة .

تقسم أوساط نقل الحرارة إلى فئتين ويتوقف ذلك على ما إذا كان يحدث تبدل في الحالة الفيزيائية عند نقطة الاستخدام ، أم لا . فالوسط الذي يتم توليده كغاز ويعود لمصدر الحرارة كسائل له ميزة وهي أن الحرارة الكامنة للتبخر تصبح متوفرة . ويكون الأثر التسخيني لكل وحدة وزن أكبر مما لو استخدم سائل او غاز تدوير . لكن عند تسخين راتنجات أو زيوت لزجة ، تكون الطبقة المتحكمة عادة على السطح الداخلي ، وتحسين معامل تسخين الوسط لا يؤثر كثيراً على المعامل الكلسي للانتقال الحراري . ومن الضروري ، عند استخدام وسط على شكل سائل أو غاز بدرجات حرارة فوق درجة الغليان الجوية ، التشغيل تحت الضغط ، وهذا عادة ما يزيد من كلفة التجهيزات . فلدرجة حرارة 315 درجة مئوية يلزم بخار بضغط 15,30 ليبره/إنش مربع (1,076 كغ/سم^2) غير أن الأوساط المتوفرة الحديثة لنقل الحرارة تعطي درجات حرارة تزيد 50 ليبره عن ذلك الرقم لكل إنش مربع (3.5 كغ/سم^2) . وأكثر هذه الأوساط أهمية هو المزيج الحرج المتصلد اليوتكتي المؤلف من 26.5% ديفينيل Diphenyl و 73.5% أكسيد الديفينيل Diphenyl oxide . وهو ينصهر بدرجة 12 مئوية مشكلاً سائل رقيق القوام .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ويغلي بدرجة 258 درجة مئوية عند الضغط الجوي وبدرجة 340 درجة مئوية بضغط 50 ليبرة لكل إنش مربع . الحرارة النوعية للسائل هي 0.63 ، والحرارة الكامنة للتبخر هي 123 B.T.U (وحدة حرارية بريطانية) لكل ليبرة (31 كالوري) . ومع أن استعمال هذه المادة قد لاقى نجاحاً كبيراً ، فإنه يعاني من مشكلة كونه عالي النفاذية ، ولذا يجب تصميم وصيانة شبكة الأنابيب والضخ والتجهيزات الأخرى بعناية لمنع التسرب . كما يجب حماية النظام من البرد عندما لا يكون قيد الاستخدام لمنع التجمد .

إضافة للأوساط التي يمكن أن تستخدم كسائل أو بخار ، قد تستخدم زيوت معدنية مناسبة قادرة على تحمل درجات حرارة مرتفعة دون أن تتكربن أو تتقطر أو تنحل ، كسائل تدوير بدرجات حرارة تصل حتى 315 درجة مئوية. وميزة هذه الزيوت أنها لا تحتاج لأنظمة الضغط العالي ، كما يمكن استعمالها في تسخين مصنع صمم أساساً للعمل بالإشعال المباشر ، وذلك باستخدام وشائع مغمورة في الطبخة ، ومع ذلك تفضل لكافة الأغراض الطباخات ذات القميص .

يجب أن تكون جميع أوساط نقل الحرارة غير مسببة للتآكل ، وثابتة لعملية التسخين لأوقات مطولة في أعلى درجات الحرارة التي ستستخدم فيها لكن عملياً، فإن معظم المواد قابلة للتلف البسيط بالاستعمال الطويل .

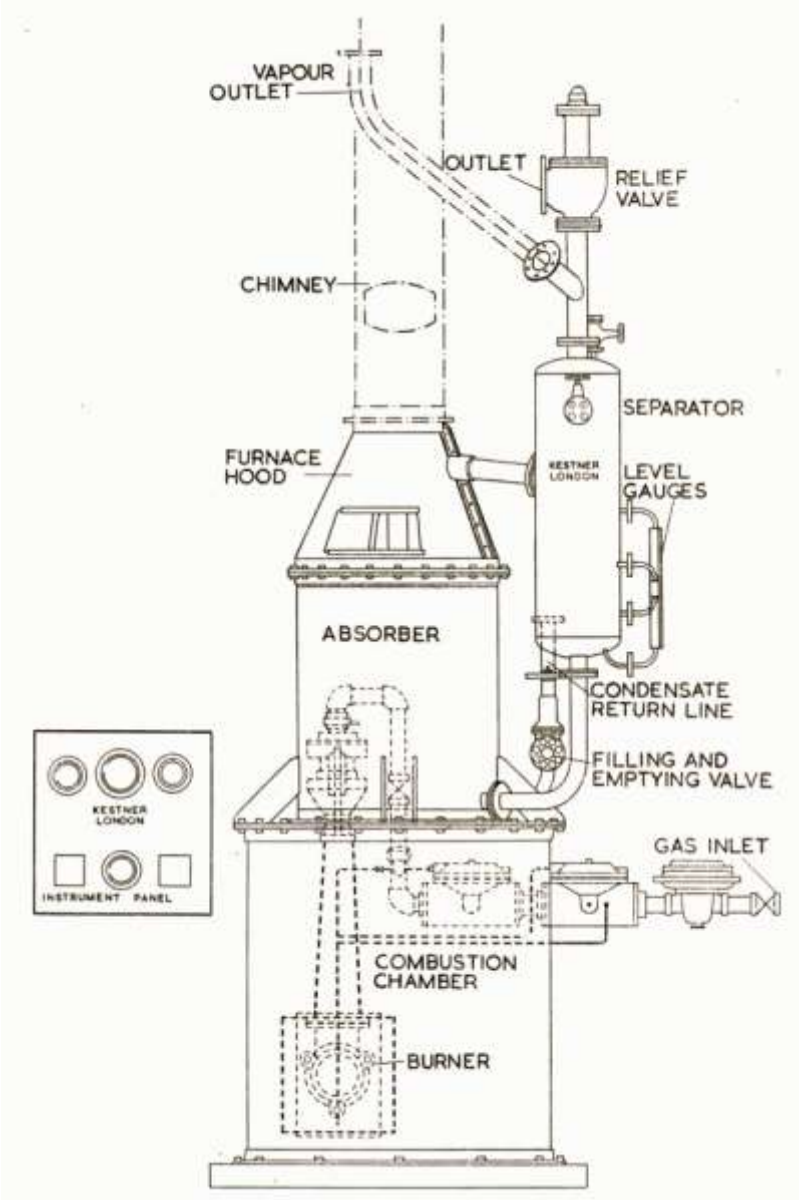
إن أنظمة البخار/سائل من النوع الذي تم بحثه آنفاً قد أدخلت في عمليات تصنيع الزيت منذ عام 1930 ، وقد حازت مؤخراً على أهمية أكبر نتيجة للاتجاه مؤخرا نحو استخدام غلايات تصنيع ذات سعات أكبر . غير أن الإنفاق من رأس المال اللازم لتركيب هذه الطريقة للتسخين أكبر منه في الطرق الأخرى ، ولا يبرر استخدام هذه الطريقة إلا الإنتاج على نطاق واسع . كما أن طبيعة النظام تجعله مفضلاً لكامل المعمل ، بما في ذلك وحدة التسخين وغلايات التصنيع ، ليكون مسؤولية شركة تصنيع واحدة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

قد يكون مزيج الديفينيل/ أكسيد الديفينيل الأوتكتي الأكثر شيوعاً في أنظمة الأبخرة ، خاصة لدرجات الحرارة التي تزيد عن نقطة غليانه الجوي (258 درجة مئوية) . غير أن هناك ميزات يمكن استخلاصها من استخدام نظام السائل. أولها ، أنه يمكن المحافظة على ضبط حراري دقيق على مدى التشغيل دونما حاجة لتركيب تجهيزات تخلية مكلفة . كما أن التسخين يكون متماثلاً ، إذ أن استخدام البخار غالباً ما يؤدي لتشكيل جيوب من نواتج التكثيف على سطح التسخين تؤثر على نقل الحرارة . والاعتراض الرئيسي على نظام السائل هو الحاجة لاستخدام مضخة تدوير ، لكن ما لم يتم تركيب غلاّية التصنيع عند سوية أعلى من جهاز التبخير ، فإنه يجب استخدام المضخة أيضاً في نظام البخار لإعادة ناتج التكثيف . وحيث تضم الوحدة عدداً من الغلايات ، فإنه يلزم تركيب مضخة إعادة ناتج التكثيف لكل غلاية . إن إجراء استخدام نفس الوسط للتسخين والتبريد يقدم عاملاً إضافياً لصالح نظام السائل . وفي تلك الحالة يمكن ترتيب وحدات التسخين والتبريد على التوازي ، وتشغلها مضخة تدوير واحدة ، بينما يستحسن استخدام نظام تبريد بالسائل منفصل بشكل كامل في نظام البخار ، وذلك لمنع التعقيدات في خلط النوعين المختلفين .

تختلف بشكل واضح الخواص الفيزيائية – للوسط الناقل للحرارة عن الخواص الفيزيائية للبخار ، بحيث أنه يلزم ، في نظام البخار ، مراجل خاصة ، وسعات خاصة لسطوح التسخين ، إن جهاز التبخير هو وحدة مستقلة (ذات اكتفاء ذاتي) تتوضع في غرفة مجاورة لمطبخ التصنيع (أنظر الشكل) . وهي تعمل آلياً بالكامل ، ويمكن تصميمها للعمل إما بالغاز أو الزيت أو الكهرباء كمصدر أولي للحرارة . ويعدل دخل الحرارة حسب حاجة الغلاية ، وكذلك حسب ظروف الضغط والحرارة الموجودين في جهاز التبخير ذاته . ويتم تقديم كافة أجهزة السلامة ضد جميع أخطار التشغيل ، كما أن المصنع الذي يصان جيداً يقدم خدمة جيدة على مدى فترة طويلة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org



بشكل عام تفضل الأوعية ذات القميص على تلك الأوعية التي تسخن بالوشائع الداخلية لمعظم العمليات المستخدمة لتعديل الزيوت الجفوفة ، ويكون القميص عادة مؤلفاً من قسمين مستقلين على سويتين مختلفتين . وفي التعديل الحديث المعروف بنظام (الكهربخاري) ، يكون لكل غلاية مولدتها الخاصة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

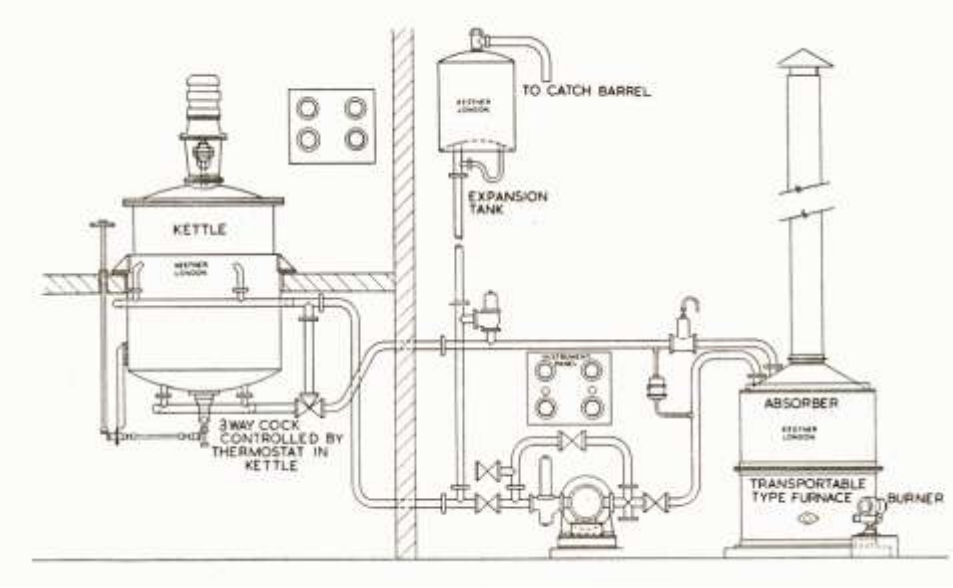
موضوعة ضمن القميص . وفي الواقع ، تعلق الغلاية على حمّام من الوسط الناقل المسخن كهربائياً ، ويتم تسخينه بالتكثيف بالطريقة المعتادة . والقميص مصنوع بطريقة تسمح للسائل بالغليان تحت التخلية أو الضغط الإيجابي حسب الطلب . ويتم التحكم بالحرارة آلياً عبر تماسات (كونتاكتورات) كهربائياً مناسبة بواسطة مقياس حرارة بفرق الجهد الكهربائي . وميزة هذا النظام أنه يقلل إمكانية حدوث التسرب ، ولا يشغل فراغاً اكثر من غلاية تعمل بالإشعال المباشر .

غير أن استخدام الكهرباء كمصدر أولي للحرارة عادة ما يجعل النفقات الجارية أكبر مما هي عندما يستخدم جهاز تبخير مستقل يسخن بزيت الوقود . ولا يتوفر الوسط كوسيلة لتبريد الطبخة ، وهذا يشكل عائقاً عند تصنيع مواد تحسس بالحرارة .

إن الميزة التي تتمتع بها أنظمة السائل التي تستخدم وسطاً جوهرياً غير طيار هي أنها لا تتطلب تجهيزات ضغط عالي ، وبهذا يقلل الإنفاق من رأس المال إلى حد كبير . وإن من المهم استخدام مضخة تدوير ذات كفاءة لأن طاقة المصنع يتحكم بها معدل تدفق الزيت الذي يجب أن يكون كافياً للمحافظة على فارق صغير في درجة الحرارة عند النقاط التي يدخل ويخرج منها في القميص أو الوشيعة المستخدمة لأغراض التسخين . كمثال على هذه الطريقة هو نظام "ميرلين" لكستنر الموضح في الشكل .

المصنع بسيط نسبياً ، إذ يتألف من جهاز الامتصاص ، ومضخة تدوير ، وخزان تمدد ، ويمكن تشغيله بواسطة عمال التصنيع دونما حاجة لمساعدة هندسية . والجهاز مزود بصمام تنفيس لمنع تشكل الضغط في النظام ، ويقوم جهاز التحكم بالسلامة بقطع مصدر الحرارة إذا تشكلت حرارة زائدة في زيت التدوير عند أية نقطة . ويمكن استخدام درجات حرارة تشغيل حتى 315 درجة مئوية بأمان .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org



التخلص من الدخان (الأبخرة) Fume Disposal :

إن الملامح المشتركة لكافة العمليات التي تعالج بها الزيوت الجفوفة بدرجات حرارة مرتفعة هي ظهور كميات تقل أو تكثر من مواد التحلل على شكل أبخرة ، يشكل التخلص منها مشكلة حقيقية . ومع أن الأبخرة كريهة ، إلا أنها غير ضارة بشكل عام ، ونادراً ما يكون من الضروري أن يزود العمال بكمامات أو ألبسة وقاية أخرى . في الأيام الأولى لتصنيع الزيوت كان من المألوف أن يتم العمل في مطابخ غير مزودة بتجهيزات استخلاص كافية للأبخرة، لكن مثل تلك الظروف البغيضة لا تحتمل اليوم . وبغض النظر عن راحة العمال ، يجب الأخذ بعين الاعتبار التأثيرات المحتملة على المناطق المحيطة من إطلاق الأبخرة في الهواء . وقد بنيت كثير من مصانع غلي الزيت والورنيش أصلاً في الريف المكشوف ، لكن التوسع الكبير في المدن الذي حدث خلال الخمسين سنة الماضية قد أدى إلى نمو المناطق السكنية القريبة من المصانع . وقد أجبرت الأنظمة التي وضعتها

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

السلطات المحلية الشركات الصانعة على إيلاء مزيد من الاهتمام لمشكلة التخلص من الأبخرة ، وهذه يمكن مواجهتها بواحدة أو أكثر من الطرق التالية :

1 – إن استخدام مجموعة المداخن يطلق الأبخرة على مستوى مرتفع (عالٍ) حيث تمدد كثيراً بالهواء . وهذا يزيد من المساحة المتضررة ، لكنه يجعل الأبخرة أقل كرهاً .

2 – يمكن إمرار الأبخرة عبر فرن قبل إطلاقها في الهواء . هذه الطريقة فعالة جداً ، لكنها مكلفة التشغيل . ومع ذلك فقد تبنتها بعض الشركات في أماكن الإقامة حيث الأنظمة صارمة .

3 – يزيل الغسيل بالماء أو البخار القسم الأعظم من المواد الصلبة في الأبخرة ، غير أنه غير فعال في إزالة الرائحة كلياً ، وقد تم تحقيق تقدّم مؤخراً في هذا الاتجاه بإدخال ما يعرف بغسالات فنتورى **venturi scrubbers** .

4 – درست إمكانية إمرار الأبخرة في مادة ادمصاص ، مثل الفحم ، لكن وجدت أنها غير اقتصادية ، باستثناء استخدامها كمصيدة أخيرة في أحد أنظمة الغسيل بالماء .

قبل الدخول في وصف تفصيلي لبعض هذه الطرق ، تجدر الإشارة إلى أن الاتجاه الحديث هو نحو تطوير عمليات يتم فيها التقليل إلى حد كبير من حجم الأبخرة التي يتم إطلاقها . ويمكن في هذا الخصوص ذكر استخدام الغلايات المغلقة لزيوت تشكيل القوام ، وتقنيات التخلية ، وعملية المواد المذيبة لتصنيع الراتنج الألكيدي .

عند تقرير أي نظام للأبخرة سوف يتم اعتماده لطريقة معينة ، يجب توجيه الاهتمام نحو طبيعة الأبخرة التي ستعالج ، لأنه لا يوجد نظام فعال لكل الحالات. فقد تتشكل من المكونات الطيّارة للصمغ أو راتنج القلفونية المطرودة بدرجات الحرارة العالية أو المنخفضة ، أو قد تكون نواتج التحلل الحراري طرحت أثناء أكسدة أو بلمرة الزيوت الجفوفة ، أندريد الإفثاليك ، أو مواد مذيبة طيارة .. الخ

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وتنحل مشكلة الفصل بنفسها بتكثيف الأبخرة الحقيقية . وتجميع الجزيئات الموجودة على شكل دخان . وفي بعض الحالات قد يكون من المرغوب فيه استرجاع المنتجات الثانوية ذات القيمة من الأبخرة المكثفة .

الحرق (الترميد) Incineration :

إن فكرة حرق الأبخرة التي تظهر أثناء المعالجة الحرارية للزيوت الجفوفة ليست جديدة ، ويبدو أنها تطورت بحلول بداية القرن الماضي في فترة التقدم التكنولوجي الكبير . ويصف (أنديز) Andes مصنعاً قديماً لغلي زيت بذر الكتان باستخدام البخار المحمص ، يتم فيه استهلاك الأبخرة في المحمص . وقد كان الزيت يغلى في وعاء مغلق بالكامل مزود بوشيعة بخارية ، وكانت الأبخرة تسحب في أنبوب بفعل تيار يسببه فرن المحمص ، الذي كان موضوعاً خارج المبنى مباشرة , وأثناء مرورها فوق الفحم الساخن في الموقد ، كانت هذه الأبخرة تحترق وتبقى رائحة قليلة جداً . وكإجراء وقائي ضد احتمال تراجع التيار (الهجوم المعاكس) ، فقد وضع شبك ناعم عند نقطة دخول الأبخرة إلى حفرة الرماد أسفل قضبان المحمص .

سبق أن تمت الإشارة إلى أن معدل نشوء الأبخرة أثناء المعالجة الحرارية للزيوت ليس ثابتاً طوال العملية ، لذلك فإن على الفرن أن يتعامل مع خلائط من المواد القابلة للاحتراق والهواء بتركيزات متغيرة .

إن خطر الانفجار أو الهجوم المعاكس موجود إذا أصبح الخليط ضمن مجال قابلية الاشتعال التي تختلف بالنسبة لكل مادة قابلة للاحتراق . وإن أسلم طريقة لتجنب ذلك هي تقديم الهواء الكافي مباشرة عند نقطة المنشأ ، أي مخرج الغلاية بحيث لا تصل نسبة الأبخرة / الهواء الحد الأدنى للانفجار .

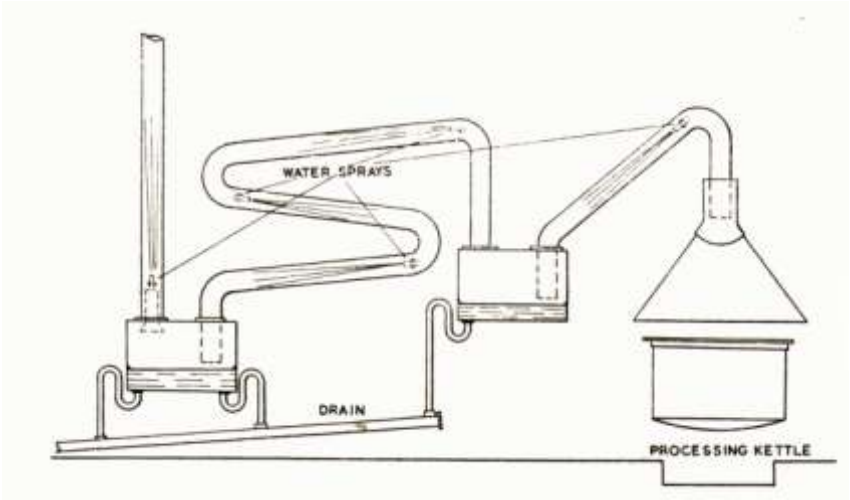
تم تصميم أفران الترميد (الحرق) لتناسب مصانع الورنيش بكل الطاقات وهي بشكل عام معايرة فيما يتعلق بوزن الأبخرة الصلبة في الساعة . وقد وجد بأن طبخة ورنيش مؤلفة من 750 ليبرة (340 كغ) أو طبخة زيت من 1860 ليبرة (845 كغ)

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تتطلب ما يعادل 15 ليبرة (7 كغ) في الساعة من طاقة حرق الأبخرة . وبشكل عام لم يتم الاتفاق على درجة الحرارة اللازمة لاستكمال الاحتراق ، إذ تصر بعض الشركات الصانعة للحراقات على درجة حرارة 1.100 مئوية ، بينما يرى آخرون أن درجة 750 مئوية تكفي . ويمكن إشعال الأفران بالوقود الصلب أو السائل أو الغازي حسبما تمليه الاعتبارات الاقتصادية. إن التكلفة العالية لتجهيزات من هذا النوع تجعلها أقل شيوعاً من غسالات الماء ، رغم أن كفاءتها أعلى لكثير من الأغراض . طبعاً ليست هناك إمكانية لتقليل النفقات باسترجاع المنتجات الثانوية .

أجهزة الغسل بالماء : Water Scrubbers

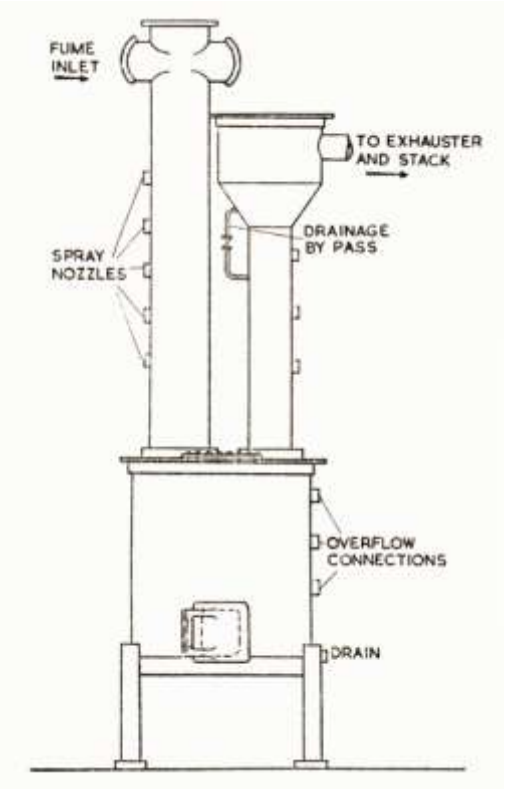
إن أجهزة تكثيف الأبخرة من هذا النوع هي أيضاً تطور قديم نسبياً ، حيث تعالج الأبخرة الناتجة عن غلي الزيت كما هو مبين في الشكل 14 حيث تسحب عبر نظام يحوي جهازي فصل بالشفط تسببه سلسلة من مرشات الماء ، ثم تطلق أخيراً في الهواء عبر أنبوب المدخنة . إن مبدأ استخدام مرشات الماء لخلق تيار وتكثيف الأبخرة ، لا يزال شائع الاستعمال ، رغم أنه قد اقترحت تعديلات كثيرة. والأبخرة عادة ذات طبيعة حامضية ، ويزول فعل التآكل أحياناً بإضافة الصودا الكاوية وذلك للمحافظة على محلول قلوي لطيف في جهاز الغسيل .



Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ورغم أنه يمكن إزالة معظم نسبة المواد الصلبة في الأبخرة بهذه الطريقة فإن الغازات المغسولة نادراً ما تكون خالية من الرائحة ، ويستحسن استخدام المدخنة الطويلة ، خاصة إذا كان النظام يخدم مجموعة من الغلايات .

أما الغسالة التجارية الفعالة التي تم تصميمها لمعالجة الأبخرة الناتجة أثناء تصنيع الراتنجات الألكيدية . حيث تتألف أبخرة هذا الاستعمال بشكل رئيسي من الأبخرة الحقيقية ، وعلى الأخص الماء ، وبلا ماء الفثاليك Phathalic annydride ولا تشكل إزالتها مشكلة عويصة . ففي الجهاز (الشكل التالي) .



تغادر الأبخرة غلاية التفاعل عبر صمام خاص وأنبوب قصير متوجهة نحو غسالة ذات برج مزدوج ، حيث يتم غسلها جيداً بمرشات الماء . ويبقى ماء الغسيل في خزان تركيد وقتاً كافياً لانفصال المادة الصلبة قبل أن يفيض فوق قنطرة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

احتجاز ليتم طرحه . يتجمع وحل بلا ماء الفثاليك في الخزان حيث تتم إزالته بشكل دوري . يعطي الجهاز أفضل النتائج عندما تزود المرشات بالماء العذب ، لكن يمكن تشغيله أيضاً بتدوير الماء إذا دعت الضرورة .

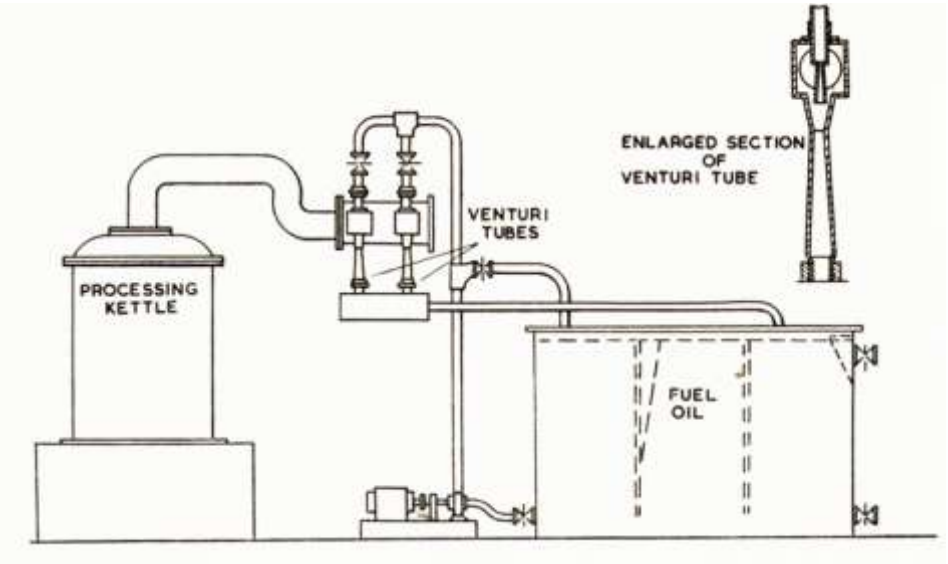
وجد بأن نظاماً من هذا النوع لم يكن فعالاً جداً في معالجة أنواع الدخان كالتي توجد في الأبخرة القادمة من غلايات الزيت الغليظ . ويمكن استخدام جهاز ترسيب إلكتروستاتيكيي ، لكن يرافق ذلك زيادة خطر الحريق بالتوتر العالي المطلوب . ويبدو أن الطريقة البديلة ، التي تدفع الجريئات إلى تغيير اتجاهها ، وتضم القطرات معاً باصطدامها وترطيبها بالماء ، يبدو أنها طريقة واعدة . وقد طبق هذا المبدأ بطرق مختلفة ، ويشكل أساسي ما يسمى (بغسالات فنتوري) التي تم تطويرها بنجاح مؤخراً .

غسالات فنتوري : Venturi scrubbers

يتم في هذه الطريقة غسل الأبخرة بزيت الوقود المستخدم لتسخين وعاء التصنيع ، بحيث تحرق في النهاية المادة المكثفة . وهذا تحسين عظيم للطريقة التي يتم فيها الحرق في فرن خاص ، لكن يجب توخي الحذر وإزالة الجزء من الأبخرة الذي ينفصل على شكل رغوة ، وإلا فهناك خشية من انسداد الحراقات .

ويبين الشكل التالي أحد أشكال الجهاز .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org



حيث يتم سحب الأبخرة بواسطة مروحة استخلاص (شفط) إلى حجرة ويتم طردها منها بواحد أو اكثر من طاردات (قواذف) فنتوري . وتعمل القواذف بضخ زيت الوقود فيها ، ويتم طرح مزيج الزيت والأبخرة المكثفة في خزان فصل مقسم إلى ثلاثة حجيرات متصلة بواسطة حواجز تصل حتى القاع تقريباً .

ولتسهيل إزالة الرغوة يزود بمصيدة وحنفية . ويمكن تحقيق إزالة كاملة للأبخرة . شريطة أن يمر الزيت عبر أنابيب فنتوري بسرعة عالية ما فيه الكفاية وعندها لا يلزم أنبوب المدخنة . كما أنه يمكن تكييف الجهاز بشكل جيد للاستخدام في كل غلاية على حده ، وبهذا يقلل من خطر الحرائق التي تنشأ عندما يقوم نظام أبخرة واحد بمعالجة مجموعة من أوعية التصنيع .

وقد ثبتت فعاليته عملياً وهو مناسب لتكثيف الأبخرة الناتجة أثناء تصنيع الزيوت الغليظة ، وأسترة زيت الصنوبر ، الذي له رائحة ثابتة لا تزول بسهولة بالوسائل الأخرى.

يعمل "**قابض الانبثاق Jet contractor**" بمبدأ مشابه ، إذ تجبر الأبخرة على المرور في مجاز ضيق تتقابل فيه مع جدول ماء عالي السرعة . ويرتطم

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الخليط بلوحة عاكسة ، مغيراً اتجاهه بقوة ، ومسبباً تبلل جزيئات الدخان بالماء . وفي المنشأة التجارية يمكن أن يكون النظام على ثلاثة مراحل :

المرحلة الأولى على شكل غسالة أولية تأخذ شكل البرج (الشكل في صفحة 77) يتم فيها تكثيف الأبخرة الحقيقية .

والمرحلة الثانية هي قابض الانبثاق حيث يتم تجميع الدخان والمرحلة الثالثة هي فاصل حجز الرطوبة على شكل متاهة . يقوم بالتخلص من رطوبة ماء الغسل الذي يحمله الغاز غير القابل للتكثيف . ويتوقف التحكم بالأبخرة على كفاءة المراحل الثلاثة جميعها ، ويكون الجهاز أكثر فاعلية عندما يعمل بطاقة 1000 قدم مكعّب (28 م^3) بالدقيقة . وضمن هذه الشروط تكون مستلزمات الخدمة كالتالي :

الماء (بدون تدوير)	167	ليبرة (76 كغ) بالدقيقة
الماء (مع التدوير)	12	ليبرة (6 كغ) بالدقيقة
الطاقة الكهربائية : استهلاك	3.5	حصان
مضخات الماء :	3	حصان
الإجمالي :	6.5	حصان

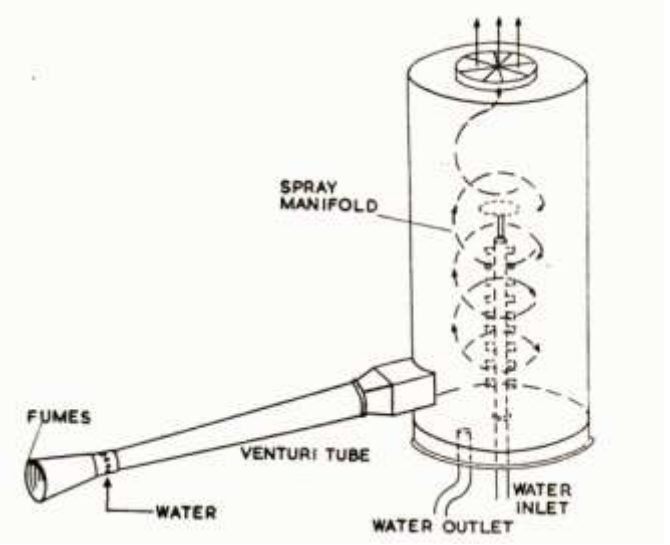
يمكن التعويض جزئياً عن كلفة مستلزمات الطاقة الكهربائية وذلك بقيمة الأبخرة المسترجعة ، التي إما أن تباع أو تكرر للاستخدام . وقد وجد أن النظام فعال للغاية عند تشغيله سوية مع الغلايات المغلقة التي يصنع فيها زيت الصنوبر وزيت التانغ وأنواع ورنيش الزيوت الراتنجية أو الراتنجات الألكيدية . لكن تبقى رائحة خفيفة عند تصنيع زيت السمك وزيت بذر الكتان وزيت فول الصويا ، كما لوحظت أسوأ النتائج خلال تشكل قوام زيت بذر الكتان في غلايات مفتوحة ، حيث تحصل كمية معينة من الأكسدة . ومع ذلك ، فقد كانت التحسينات كثيرة بحيث انخفض عدد الشكاوي إلى جزء صغير مما كانت في السابق .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وقد تمّ تطور آخر على غسالات فنتوري ، باستخدام مبدأ مختلف . ورغم أن هذا الجهاز لا يبدو قد استخدم لتكثيف الأبخرة الناتجة أثناء المعالجة الحرارية للزيوت الجفوفة بمقادير كبيرة ، لكنه أثبت فعاليته كوسيلة لمعالجة غازات الطرد الحاوية على المواد الدسمة المتبخرة الناتجة أثناء تجفيف طبقة الدهان .

يمكن استخدام الجهاز بشكل مناسب سوية مع الفاصل السيكلوني **cyclonic separator** (بيز – أنتوني) **Pease – Anthony** كما هو موضح في الشكل التالي .

حيث يتم إدخال سائل الغسيل في أنبوب فنتوري ، أو قبله مباشرة تحت ضغط منخفض ، ويوزع بحيث يعطى غطاء واضحاً كاملاً من السائل عبره .



يتم سحب الأبخرة في النظام بواسطة مروحة التيار القسري بمعدل 200 – 400 قدم (61 – 122 متر) في الثانية ويصطدم بالسائل في أنبوب فنتوري ، داعياً إياه للتسارع قليلاً لكن بعنف ثم للتشتت . يتباطأ الغاز في القسم المتشعب ، مسبباً تجمع رذاذ السائل على شكل قطرات يكفي حجمها لأن يتم إزالتها من تيار

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الغاز بقوة رذاذ السائل على شكل قطرات يكفي حجمها لأن يتم إزالتها من تيار الغاز بقوة نابذة . ثم يمر عبر مضائلة لولبية ويدخل جهاز فصل (بيز أنتوني) من طريق دخل جانبي . هنا يدفع للتوجه نحو الأعلى لولبياً عبر مرش دقيق يتشكل من فوهات مناسبة مركبة فوق تفريعة محورية .

تقوم القوة النابذة للغاز الدوار بتدوير قطرات السائل الدقيقة خارجاً على جدار جهاز الفصل ، ويتم ترطيب جميع الجزيئات الدقيقة بالاصطدام عندما تمر عبر نطاق المرش . يتم قذف الجزيئات الدقيقة الرطبة وقطرات المرش خارجاً في الأقسام العلوية من البرج .

يستخدم المصنع الإرشادي الذي يعالج 1000 قدم مكعب (28 م^3) في الدقيقة من الغاز في مختلف التطبيقات التي تشمل إزالة أو استرجاع الغبار الدقيق جداً ، ورذاذ حمض الكبريت .. الخ وتتوقف كفاءة الاستخلاص بشكل رئيسي على سرعة الغاز في أنبوب فنتوري ، وتوزيع السائل في الأنبوب ونسبة الغاز إلى السائل . فقد وجد انه يمكن اقتصادياً تكثيف 98 – 99% من رذاذ حمض الكبريت باختيار أنسب الظروف . وقد يكون لبعض المتغيرات ، مثل حرارة وكثافة السائل والغاز بعض التأثير على متطلبات الطاقة .

هناك ادعاء بأن جهاز فصل بيز– أنتوني السيكلوني الرذاذي يعطي نتائج مقبولة لوحده دونما حاجة لاستخدامه سوية مع أنبوب فنتوري . ولقد استخدم هذا الجهاز لوحده لإزالة الأبخرة الناتجة أثناء تشكل قوام زيت بذر الكتان في غلايتين سعة 3 طن (3000 كغ) . وقد قدر بأن الغسالة سوف يطلب منها معالجة 2000 قدم مكعب (56 م^3) في الدقيقة من خليط الأبخرة /هواء ، ويمكن أن يتم هذا في جهاز فصل قطره أربعة أقدام (1.2 م) . ومن بين عدد من سوائل الغسل التي تم تجربتها ، وجد بأن الماء أكثرها فاعلية ، شريطة أن لا يتم تدويره. وكان الاستهلاك

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

من فئة 200 ليبره (100 كغ) في الدقيقة بضغط 155 ليبره/إنش مربع (10.9 كغ/سم^2) على فوهات المرش . وقد ادعي بأنه تم تحقيق تكثيف فعال للأبخرة ، ليس فقط بالنسبة لتصنيع الزيت الغليظ ، لكن أيضاً أثناء إنتاج الزيوت المغلظة (بنفخ الهواء) . لكن من الممكن أنه لم يكن مطلوباً إزالة الرائحة بشكل كامل ، إذ أن غازات الغسيل كانت تطلق في مدخنة عالية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

رابعاً – الزيت المغلي والمجففات
Boiled oil and Driers

في وقت مبكر تم التعرف على التأثير الظاهر الذي تحدثه مواد معينة على معدل تجفيف الزيوت الدسمة ، وأصبح أساس عملية غلي الزيت . وكان الهدف من ذلك إنتاج زيت جفوف من زيت بذر الكتان الخام يجف في أقل من 24 ساعة بدلاً من عدة أيام ، وقد تم تحقيق ذلك بتسخين الزيت لمدة طويلة بدرجة حرارة مرتفعة نوعاً ما مع إضافة مقادير قليلة من "المجففات" driers والتي كان أكثرها فاعلية مركبات الرصاص والمنغنيز . وكانت الحرارة ضرورية لطرد الماء الموجود في الزيت الخام ، ولإزالة الصمغ والشوائب الأخرى ، ولتحويل المجففات إلى محلول . كان لون الزيت المغلي بهذه الطريقة داكناً .

إن استقدام أبيض الزنك كصبغ للدهانات كان أحد العوامل التي أدت إلى طلب الزيوت المغلية الشاحبة ذات النوعية الجيدة ، والتي أصبحت ممكنة بتطور المجففات المنحلة في الزيت حوالي عام 1885 م ، كانت أول المركبات استعمالاً بهذه الطريقة صابون الرصاص والمنغنيز للأحماض الدسمة لبذر الكتان ، أو راتنج القلفونية والمسماة "لينولات linoleats" و "روزينات Roseinates" وقد نتج عن التطورات الحديثة إنتاج تشكيلة واسعة من المركبات العضوية المنحلة في الزيت لعدد من المعادن العالية والتي تندمج في درجات الحرارة العادية ، كما إنها وجدت لها استخدامات ليس فقط في تصنيع الزيوت الشاحبة المغلية ، وإنما أيضاً للدهانات والورنيش ، وكذلك وسط الراتنج الألكيدي .

ربما يكون الزيت المغلي أقل شيوعاً في الاستخدام الآن عما كان في السابق ، وذلك نتيجة تطور الطرق الأخرى لتصنيع الزيوت الجفوفة ، لكنه لا يزال يقوم بدوره في عدد من الصناعات ، خاصة في صناعة (الدهان ، وفرش الأرضيات ،

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

والقماش المعزول) ويكمن الاهتمام فيه بشكل رئيسي في كونه أول الزيوت المعدّلة المنتجة تجارياً .

المجففات : Driers

حتى نهاية القرن التاسع عشر كانت المجففات ذات القيمة هي مركبات الرصاص والمنغنيز وربما الحديد والزنك ، رغم أن عدداً كبيراً من المواد الأخرى كانت تستخدم في تحضير الزيت المغلي . وكانت طبيعة هذه الإضافات وكمياتها مسألة سرِّية ، نتيجة لطباع كل صانع ماهر على حده . وبغض النظر عن مركبات الرصاص والمنغنيز ، فقد كانت أيضاً تستعمل المركبات التالية : الشبة ، وأكسيد الانتيمون (الأثمد) ، وحمض البوريك ، والخبز ، وراتنج النحاس ، واللينوليت Linoleate ، والكبريتات ، والثوم , والجص ، وأكسيد الزئبق ، وحمض النتريك ، والبصل ، والطين ، والقصدير ، والزنجفر (كبريتيد الزئبق الأحمر) ..الخ . ومن المحتمل أن القصد من الخبز والبصل والثوم كان أن تؤدي عمل مؤشر حرارة وليس كمواد تجفيف ، وإن كان يمكن للخبير في غلي الزيت أن يحكم على وضع طبخة الزيت من مظهرها .

خلال القرن العشرين درس استخدام المجففات بشكل علمي ، وتمت تطورات سواء في عدد المعادن المتوفرة ، أوفي نوع المركب المستخدم . وقد أدت أهم التطورات إلى استقدام الكوبالت تجارياً عام 1910 ، وكذلك المجففات المنحلة التي أساسها حمض النفثينيك Naphthenic acid والتي كان أول إنتاج لها في ألمانيا عام 1925 .

يتم تقييم الكفاءة النسبية لمختلف المجففات على أساس نسبة المعدن التي يحتويها الزيت الجفوف ، وإذا كان موجوداً في شكل قابل للانحلال ، فإن طريقة اتحاده يكون لها تأثير قليل على معدّل التجفيف . وإن من المألوف أن يتم إعداد قوائم للمعادن استناداً لكفاءتها التجفيفية ، كما هو الحال في المثال التالي :

Linseed Oil: Co , Mn , V , Pb , Fe , Cr , Ni , Zn , Cu.
Ting Oil: Co , Fe , V , Cu , Pb , Mn , Cr , Zn , Ni.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

إن المقارنات من هذه الطبيعة تكون مضللة ، لأن مختلف المعادن المجففة ليس لها نفس الأثر في عملية التجفيف ، والتي يفترض فيها أن تشمل تفاعلات الأكسدة والبلمرة (أو التكثيف) . وهناك معادن معينة ، مثل الرصاص ، يبدو وكأنها تسرع البلمرة وتسبب قسوة طبقة الزيت بكامل سماكتها ، بينما هناك معادن أخرى ، مثل الكوبالت فإنها تعمل كوسيط أكسدة ، مسببة التجفف السريع على السطح . لذلك فإن الجمع بين مختلف المعادن يكون فعالاً اكثر من استخدام أي منها لوحده ، وأغلب الزيوت المغلية تحوي معدنين على الأقل ، ويستثنى من ذلك الزيوت التي تجفف بدرجات حرارة مرتفعة . كما في تصنيع فرش الأرضية ، والمشمعات . إن مثل هذا الجمع بين المجففات يحتوي عادة على معدن يعرف عنه أنه يسرع عملية البلمرة ، ومعدن أو اكثر يعملان كوسيط للأكسدة ، إضافة لذلك ، فهناك معادن معينة تعرف بأنها مجففات مساعدة ، ذات فعل تجفيف قليل لوحدها ، لكن يمكن استخدامها لتعديل أثر المجففات الأكثر فاعلية ، **لذلك يمكن تصنيف أكثر معادن التجفيف فائدة في ثلاثة مجموعات على الشكل التالي :**

وسائط البلمرة	وسائط الأكسدة	مجففات مساعدة
الرصاص	الكوبالت	الحديد
السيريوم	المنغنيز	الزنك
	الفاناديوم	الكالسيوم
		النحاس

وسائط البلمرة : Polymerization Catalysts

الرصاص : يعتبر الرصاص أقدم معادن التجفيف المعروفة ، ولا يزال يحافظ على أهميته التجارية حتى الوقت الحاضر ، كما أنه يستخدم بكميات أكبر من بقية المعادن مجتمعة . وتنحل مركبات الرصاص بسهولة في الزيوت الجفوفة بدرجة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

200 – 220 درجة مئوية ، وقد استخدمت في الزيت المغلي ، لكن أهمها من وجهة النظر التجارية هي الليثارج (أول أكسيد الرصاص) ، والرصاص الأحمر, وخلات الرصاص . إن كمية الرصاص التي يمكن أن تنحل في زيت بذر الكتان أكبر مما يفسره مجرد تشكل الصابون إذ من الناحية النظرية يجب ان يحتوي مركب الرصاص والأحماض الدسمة لزيت بذر الكتان على 27% تقريباً من الرصاص ، بينما يمكن عملياً اتحاد ما قد يصل حتى 45% .

إن مركب الرصاص / زيت يكون عادة أكثر ثباتاً ، ومجففاً أفضل من صابون الرصاص العادي ، وقد أجريت كثير من التحرِّيات بهدف إيجاد تفسير لهذه الظاهرة . فقد افترض البحّاثة الأوائل تحرر أو تحلل الغليسرول ، بينما سلّم آخرون بتشكل صوابين الرصاص الأساسية . لأنهم لم يتمكنوا من عزل الغليسيرول الحر ، وقال آخرون أنه في درجات الحرارة المنخفضة يتم الاتحاد بمجرد الإضافة على روابط الزيت غير المشبعة ، دون تصدع للتركيب الغليسيريدي ، رغم أن ذلك قد يحدث أثناء التسخين لفترة طويلة بدرجات حرارة مرتفعة . ويؤيد هذا الرأي ملاحظة النقص في قيمة الرقم اليودي ، كما افترض آخرون تشكل (غليسيريدات) الرصاص كتفاعل إضافي . ولكن كل هذه الإيضاحات لا تتماشى مع كافة الحقائق المعروفة ، حيث أن التفاعل بين الليثارج والغليسيريدات هو تفاعل عام لجميع الأستيرات ، سواء كانت مشبعة أم غير مشبعة ، وسواء كانت دهنية أم عطرية . وهو يتطلب درجة حرارة دنيا 195 مئوية ، ويتألف بشكل أولي من عملية إماهة بسيطة مكونة حمض وكحول . أما الماء اللازم للتفاعل فتقدمه جزئياً عملية تعادل الحموضة الحرة الموجودة والجزء الثاني كقدمه عملية الأكسدة الجزئية للإستيرات ، أما بواسطة الهواء أو بتحويل قسم من الليثارج إلى معدن الرصاص . يلي ذلك أن يتفاعل الليثارج مع الأحماض المتحررة ليشكل الصوابين الأساسية ، وكذلك يتفاعل مع الغليسيرول ليشكل أكسيد غليسيرول الرصاص ، إن مركبات الرصاص هذه

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تستعمل كمجففات ، لكن في الزيت المغلي نادراً ما تتجاوز نسبة الرصاص 2 % ، رغم أنها قد تصل في حالات خاصة معينة حتى 10 % .

تستخدم مجففات الرصاص عموماً على شكل صوابين قابلة للانحلال في الزيت يمكن إضافتها للزيت بدرجات حرارة منخفضة نسبياً – مثل الروزينات rosinates ، واللينولات Linoleates ، والتانغات Tungates ، والنافتينات Naphthenates ، والأكتوات Octoates .. الخ . وميزة هذه أنها تحوي كمية محددة من الرصاص على شكل قابل للانحلال ، ويمكن التحكم بها بسهولة . وكما تم بيانه آنفاً ، فإن الرصاص يساعد على التجفيف إذ يعمل كوسيلة بلمرة ونادراً ما يستعمل لوحده . وبوجود وسيط أكسدة ، فإنه يكون اتحاداً ممتازاً ، إذ يقاوم اتجاه الزيت لتشكيل طبقات تتجعد أثناء التجفيف ، ويجعل الطبقة أقل حساسية لظروف التجفيف المعاكسة . كما أنه يعمل كعامل ترطيب wetting agent إذ يساعد على انتشار الأصباغ في الوسط الزيت .

من كل المعادن المجففة ، يظهر الرصاص أكبر ميل للترسب من محلوله في الزيوت ، وهذا واضح جداً عندما يطبخ فيها بدرجة حرارة مرتفعة . إذ تصبح الزيوت المغلية الحاوية على الرصاص قاتمة اللون (عكرة) بعد وقت قصير من التصنيع ، وترسب كمية معينة من "رواسب" الرصاص (أستيرات وبالميتات بشكل رئيسي) عندما يكون في حالة الركود ، ويتوقف ذلك على إجمالي كمية الرصاص الموجودة ، وعلى طريقة الاندماج .

من جهة ثانية تبدي النفتينات المجففة أقل ميل للترسب ، وقد تؤخر إضافة المواد المثبتة ، أو ربما حتى تمنع قتامة اللون (العكارة) ، تشمل مواد التثبيت هذه نفثينات الكوبالت ، والمنغنيز والزنك ، والكالسيوم وحتى كمية قليلة من الصوديوم . تتسرع القتامة بوجود آثار من الرطوبة ، كما قد يسببها ترقيق قوام الزيت بالمواد المذيبة . إن التربنتين هو مادة مذيبة أفضل لصابون الرصاص بكثير من المرققات النفطية الشائعة الاستخدام حالياً كبديل عنه ، وفي بعض الحالات الكثيرة يمكن

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

فقط تأخير الترسيب بإضافة المثبتات إذا وجدت كمية من الرصاص أكثر من قليلة ، ويلاحظ هذا الضرر عندما يستخدم الرصاص مع كافة الزيوت الجفوفة الغنية ، باستثناء زيت الخروع المنزوع الماء . وحتى عندما تطبخ كميات كبيرة نسبياً من الليثارج في هذا الزيت لا تلاحظ أية علامة عن القتامة (العكارة) ، إذ تكون الصوابين قابلة للانحلال بالكامل في المرققات النفطية . إن معالجة زيت الخروع المنزوع من الماء بالليثارج يقلل من تفاعله مع الأصباغ الأساسية ، ويساعد في التغلب على اللزوجة الثابتة التي غالباً ما تبديها الطبقات الجافة . لا يمكن طبخ الليثارج في الراتنجات الألكيدية ذات الزيت المعدّل ، وتضاف المجففات عادة بدرجات حرارة عادية على شكل نافثينات . وإن استخدام الرصاص يؤدي غالباً إلى قتامة ثابتة بسبب ترسب فثالات الرصاص .

إن مجففات الرصاص تسبب عتامة الدهانات المعدنية الحاوية على الألمنيوم أو مسحوق البرونز ، ولا يمكن استخدامه إذا كان المرغوب الحصول على لمعان ، لكنها بشكل عام لا تسبب أي تبدل غير مرغوب في لون طبقات الزيت أو الورنيش غير التعتيم الأولي الناتج أثناء الاندماج .

السيريوم Cerium : أنتجت مؤخراً نافثينات السيريوم على نطاق تجاري ، وقد أثبتت أنها مجفف مفيد ، يشبه كثيراً الرصاص في أدائه . ويمتاز بأنه جيد الثبات ، ولا يظهر ميلاً للتسبب في القتامة أو الترسب مع زيت بذر الكتان ، لكن لونه البني الداكن يجعله غير مناسب للاستعمال مع الدهانات البيضاء أو الورنيش الشاحب .

وسائط الأكسدة : Oxidation catalysts

الكوبالت cobalt : الكوبالت هو أقوى المجففات المعروفة ، وعند استخدامه بكميات كبيرة ، فقد يسبب التقشر السريع للزيوت أو الورنيش غير المعبأ ، وتجعيد الطبقات الرقيقة المعرضة للهواء . مع ذلك ، فهو يستخدم لوحده في الكثير من الأغراض ، لكن في أغلب الأحيان يستخدم مع الرصاص أو الزنك بكميات تتراوح

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

بين 0.005 و 0.1 % من الزيت . والمركب الوحيد للكوبالت المناسب للطبخ في الزيوت بدرجات حرارة مرتفعة هو الأسيتات ، غير أن هذه الطريقة لا تستخدم إلاّ نادراً . والطريقة الرئيسية للاندماج هي بإضافة الصوابين القابلة للانحلال إلى الزيت بدرجات حرارة منخفضة . وتميل روزينات ولينوليت الكوبالت , Cobalt rosinat and linolet للأكسدة أثناء التخزين إذا لم تكن محميّة بشكل صحيح ، إذ تصبح أقل قابلية للانحلال في الزيوت ومواد الترقيق ، لكن لا تحدث قتامة في اللون أو ترسب بعد الاندماج . النافثينات أكثر ثباتاً إذا حضرت بشكل صحيح ، وتستخدم على نطاق واسع في تصنيع مجففات الكوبالت .

المجففات الكوبالتية عادة لونها أزرق داكن ، يتحول إلى أرجواني محمر أثناء تجفيف طبقة الزيت . ولا يوجد اعتراض على هذا نظراً للكميات القليلة الموجودة ، ويمكن معادلة الأثر ، إذا دعت الضرورة ، بإضافة مقادير ضئيلة من المنغنيز .

المنغنيز Manganese : رغم أن الكوبالت قد أخذ مكان المنغنيز ، إلا أن المنغنيز لا يزال مجففاً هاماً في تصنيع الزيوت المغلية ، والدهانات والورنيش . وفي عمله كمجفف ، يمكن اعتباره وسطاً بين الرصاص والكوبالت ، إذ يدفع الزيت للجفاف مشكلاً طبقة قاسية لكنها هشة .

يرجع استعمال المنغنيز إلى الأيام الأولى ، وقد وجد أن عدداً كبيراً من المركبات مناسبة لتصنيع الزيت المغلي ، ويشمل ذلك الدي أوكسيد dioxide والبورات Borate والأسيتات ، والهيدروكسيد وتلزم درجة حرارة أعلى لحل الدي أوكسيد في زيت جفوف من تلك الحرارة اللازمة لأوكسيدات الرصاص ، حيث يمكن تحقيق المحلول بدرجة 260 مئوية . في هذه الدرجة يصبح اللون داكناً جداً ، لذلك يفضل من أجل الزيوت الشاحبة استخدام الأسيتات التي يمكن اندماجها بدرجة 200 مئوية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

كما في المجففات الأخرى ، فإن الاتجاه الحديث هو نحو استخدام المنغنيز بشكل منحل مثل الروزينات ، واللينوليت أو النافثينات . وإن الزيوت الشاحبة المنتجة بهذه الطريقة تعطي طبقة تصبح في النهاية بنية اللون بالتعرض للهواء ، لذلك نادراً ما يستخدم المنغنيز كمجفف وحيد . وعند استخدامه مع الرصاص ، فإن الكميات التي تتراوح بين 0.01 – 0.10 (%) تكون كافية ، إذ تكون فاعلية التجفيف معادلة تقريباً لخلائط مشابهة من الرصاص والكوبالت . إن الاتجاه نحو التسبب في تشكل التقشر ، والطبقة المجعدة أقل وضوحاً بالمنغنيز ، لكن الاحتفاظ باللون ليس بجودة الكوبالت .

الفاناديوم Vanadium : يأتي الفاناديوم بعد الكوبالت من حيث القوة كمعدن مجفف ، لكن الذي حدّ من استخدامه اللون الداكن للصوابين ، والصعوبات التي تعترض تحضيرها , ومن وجهة النظر الاقتصادية ، ليست المقارنة مع الكوبالت لصالح الفاناديوم ، وإن المجففات التي تحوي الفاناديوم نادرة بالنتيجة .

المجففات المساعدة : Auxiliary Driers

الحديد : يحد من قيمة الحديد كمجفف مساعد اللون الداكن لصوابينه التي لها قوة تلوينية كبيرة ، ولسنوات طويلة استخدم في تصنيع الزيت المغلي للجلد اللمّاع ، إذ يطبخ منه بدرجة حرارة عالية على شكل الأزرق البروسي Prussian blue أو ochres (أوكسيد الحديديك) أو العمبر umbers (لون بني مصفر) ، وقد قدم مساهمة هامة في مرونة الطلاء . وفي الوقت الحاضر تنتج نافثينات الحديد بشكل منتظم ، إذ ينصح بإضافتها لطلاءات المواقد السوداء وللتخفيف من اللزوجة التي تظهرها الطبقات المجففة بالهواء الحاوية على زيت السمك . إن مجففات الحديد عوامل ترطيب وانتشار فعالة، لكنها لا تقدم مساهمة فعالة لعملية التجفيف .

الزنك : ظهر أكسيد أو كبريتات الزنك في الوصفات الأولى للزيت المغلي ، رغم أنه كان هناك دائماً تساؤلات عن قيمتها ، يؤدي الطبخ في أكسيد الزنك إلى

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

نقصان الحموضة وزيادة اللزوجة ، وهذا يمكن الاستفادة منه أحياناً في تصنيع الورنيش ، كما يمكن استخدام محلول روزينات الزنك إما كبديل للزيت المغلي ، أو كعامل ترطيب .

كمجفف مساعد ، يستخدم الزنك بشكل رئيسي هو والكوبالت معاً للحد من تشكل القشور ، وتجعد الطبقة . ويستخدم عادة ثلاثة أجزاء من الزنك مع جزء من الكوبالت ، لكن تلزم كمية أكبر من الكوبالت مما يستخدم مع الرصاص ، مسبباً طبقات شديدة التلون . وميزة الزنك أنه لا يسبب قتامة اللون أو الترسب ، وتستهلك صناعة الدهانات كميات كبيرة من نفثينات الزنك .

الكالسيوم : كانت الاستخدامات الأولى للكالسيوم محدودة بتكليس ورنيش الكوبال Copal Varnishes (صمغ راتنجي) ، وفي تحضير "الزيوت البراقة" gloss oil من الروزين المقسّى بالكلس . وفي السنوات الأخيرة اكتسبت نافثينات الكالسيوم شعبية معينة في صناعة الدهانات كمجفف مساعد إذ كان لها أثر مفيد في تشكيل الطبقة . وليست فقط تتصرف بنفس الطريقة التي يتصرف بها الزنك مع الكوبالت ، وإنما تحد أيضاً من التوجه الملحوظ لأستيرات البنتا أرثريتول والألكيدات نحو إعطاء طبقة تفقد بريقها بالتيار المتشكل ، يمارس الكالسيوم تأثير التقسية على الطبقة الجافة ، وهذه قد تكون ميزة جيدة في الدهانات المعدنية حيث تؤدي إضافة الرصاص لفقدان البريق. كما اقترح أيضاً كمادة مثبتة لمنع ترسب الرصاص من ورنيش الزيت .

النحاس : تكفي مقادير ضئيلة جداً من النحاس للحد من تجعد الطبقات الأخيرة من الدهان التي تحوي مجففات كوبالتية ، خاصة أثناء عملية الطبخ . ويقال بأن الكميات المعنية قليلة جداً بحيث تمنع الأذى الذي يحدثه اللون الأخضر الداكن لصوابين لنحاس . ورغم وجود شك حول ما إذا كان قد استخدم النحاس بشكل واسع لهذا الغرض ، فإن نافثينات النحاس مستخدمة في إنتاج منتظم لتحضير محاليل حفظ الخشب ، والكنفا Canvas.. الخ وفي الحقيقة ، فإن صوابين

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

كثيرة من المعادن الأخرى تستخدم صناعياً لأغراض ليست لها أية علاقة بالزيوت الجفوفة .

مركبات عضوية في مجففات منحلة :

Organic Compounds in Soluble Driers :

لكي يقوم المعدن بدور المجفف ، يجب أن يندمج بالزيت في شكل مُتاح (مثال ذلك على شكل كاتيون) . ولا تصبح المركبات غير العضوية أو المعادن الغروانية فعّالة إلا إذا دخلت في اتحاد مع الزيت إما بمرور الزمن أو بالتسخين حتى درجة حرارة عالية نسبياً . من جهة ثانية يمكن للمركبات العضوية أن تصبح قابلة للانحلال بسهولة ، لكن ليس من الضروري أن تكون فعّالة لهذا السبب فقط .

إن نسبة المعدن التي يحتويها المركب هي أيضاً ذات أهمية إذ قد يكون من غير المرغوب فيه أن يقدم كمية كبيرة من المواد العضوية الغريبة . وإن ثبات الفاعلية بالتخزين وعدم الانحلالية في الماء وعدم الاحتواء على رائحة واضحة كلها مميزات يتم تقصيها عند اختيار المركبات المناسبة لتصنيع المجففات .

ويمكن تلخيص العدد الكبير للمركبات المحتملة التي تمت دراستها كما يلي :

1 – أملاح أو صوابين الأحماض العضوية المناسبة :

تضم هذه المجموعة معظم إن لم يكن جميع المجففات القابلة للانحلال المنتجة تجارياً . وعند اختيار حمض عضوي مناسب فقط بعض الأحماض أحادية القاعدة تعطي أملاح معدنية تبدي الانحلالية الضرورية للزيت . أما الأحماض أحادية وثنائية القاعدة المنحلة في الماء ، وأحماض السلسلة المستقيمة المشبعة فإنها عموماً غير مناسبة . ومن التراكيب التي تمنح الزيت الانحلالية في أملاح المعادن الثقيلة ، فإن عدم الإشباع ، والسلاسل المتفرعة ، والمركبات الحلقية هي الأكثر أهمية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

2 – **الكحولات** : مع أن الكحولات قد تعمل كمجففات إلا أن انحلاليتها بالزيت ليست جيدة ، ولم يتم تطويرها تجارياً .

3 – **الأملاح الأستيرية** :

يمكن اتحاد المعدن مع الأستيرات الجزئية للأحماض متعددة القاعدة مثل حمض الفثاليك . لكن لم تلاحظ أية فوائد مع هذه المركبات ، كما يمكن أن تمارس المجموعة الأستيرية تأثيراً معوقاً على الفعل التجفيفي للمعدن المتحد .

4 – **المركبات الميتالو – ألكيلية Metallo – alkyl compounds** :

إن المركبات مثل رابع إيثيل الرصاص ذات درجة انحلال جيدة بالزيت ، لكنها غير ذات فائدة عملياً كوسيط تجفيف .

5 – **مركبات الكاربونيل** : رغم أنها تملك درجة ما من كفاءة التجفيف ، لم يتم إيجاد استخدام عملي لهذه المركبات .

6 – **المجففات المنسّقة Co-ordinated Drires** :

إن الكوبالت أو المنغنيز المرتبط بذرة نتروجين مشكلاً جزء من التركيب الحلقي لأمين مختلف الدورة hytero cyclic . مثل أورثوفين أنترالين orthophen anthraline وجد أنه يملك فاعلية تجفيف جيدة . وهذه المركبات خضعت لتحريات مكثفة ، معطية نتائج مثيرة للاهتمام .

المجففات المنحلة ذات الأهمية التجارية :

Soluble Driers ofCommercial Importance :

الروزينات Rosinates :

توصف هذه عموماً بأنها صوابين حامض الأبيتيك Abietic Acid الذي هو المكون الرئيسي للروزين (راتنج القلفونية) . وهو حمض كاربوكسيلي أحادي غير مشبع ، ذو تركيب حلقي معقد ، ويتأكسد عند تعرضه للهواء ، فيصبح ذو لون داكن ، وأقل انحلالاً في الزيوت ومواد الترقيق ، الروزينات غير مكلفة وسهلة التحضير ، لكن من مساوئها أنها تحوي نسبة عالية من الروزين ، الذي هو عادة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

مكون غير مرغوب فيه في كثير من التطبيقات بسبب مقاومته الضعيفة للماء . وهناك ادعاء بأنه يمكن التغلب على بعض نقاط الضعف هذه باستخدام الروزين المبلمر .

صوابين الأحماض الدسمة Soap of fatty acids :

يتم الحصول على أشهر مجففات هذا الصنف من زيت بذر الكتان ، وتسمى "اللينولات" . وقد ظل هذا التعبير منذ الوقت الذي لم يتم التعرف فيه على الصفة المعقدة لمزيج الحمض الدسم الموجود في زيت بذر الكتان ، ويضم الصوابين المختلطة لحمض اللينولينيك ، واللينوليك ، والأوليك ، والستياريك ، والبالميتيك . وحيث أن المجففات يقصد منها الاستخدام مع الزيوت الدسمة ، فإن اللينولات هي الاختيار المنطقي ، لكنها تعاني من مشكلة سهولة الأكسدة ، وتفقد بعض قوتها عن طريق تشكل العكر . أثبتت كثير من الزيوت الدسمة الأخرى أنها مناسبة لتصنيع المجففات ، كما أن بعضها قد استخدم بشكل تجاري . وقد كانت "التانغات" المصنوعة من زيت التانغ ذات شعبية معينة في القسم الأول من هذا القرن ، وقبل بأنها أفضل من "اللينولات" . وقد استخدم خليط الأحماض الدسمة وأحماض الروزين الموجود في زيت الصنوبر لإنتاج مجففات في أوقات نقص الزيوت ، وأثبت نجاحه في الغرض .

النافثينات Naphthenats :

حامض النافثين هو الاسم العام الذي أطلق على الأحماض الدسمة التي تحدث بشكل طبيعي في النفط الخام ذي قاعدة نفثين Naphthene حيث أن السائل القلوي ، الذي يتم الحصول عليه أثناء عملية تكرير النفط يعالج بحمض الكبريت ، وينفصل حامض النفثين على شكل سائل زيتي بلون بني داكن . وهو يتألف من خليط معقد من المركبات الدورية (الحلقية) ذات سلاسل حامضية (أليفاتية) جانبية بأطوال وتعقيدات مختلفة . يمكن تقسيم الأحماض إلى ثلاثة مجموعات ذات صيغ عامة هي :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

$C_n H_{2n} O_2$ و $C_n H_{2n-2} O_2$ و $C_n H_{2n-4} O_2$

تحدث المجموعة الأولى بشكل كبير في القسم الأسفل الذي يغلي من الخليط وهي تحوي أحماض ذات 6 – 7 ذرات كربون . أما المجموعة الثانية ، التي هي أكبر عموماً ، فهي تحوي عناصر ذات 8 – 12 ذرة كربون . والمجموعة الثالثة تحوي مركبات متعددة الحلقات ذات 12 – 13 ذرة كربون . ولتصنيع المجففات ، تكون الرغبة لأجزاء ذات وزن جزيئي منخفض ، وقيمة حمض عالية ، وذلك لتحقيق محتوى عالي نسبياً من المعدن ، ولزوجة عالية . ولذلك فالمجال المفضل هو للوزن الجزيئي الذي يتراوح بين 170 و 270 .

سبب اللون الداكن لحمض النافثين الخامي يرجع بشكل كبير للرواسب القيرية (القطرانية) التي يمكن إزالتها بالتقطير ، لكن لابد وأن يبقى مقدار ما من اللون مهما تكن دقة التقطير . كما أن وجود مركبات الكبريت يؤدي لتشكل أملاح داكنة اللون ، وإن الشركات المنتجة للمجففات لها طرقها الخاصة في التنقية ، إذ توجد الآن في الأسواق مركبات شاحبة جداً لمعادن مثل الرصاص ، والكالسيوم والزنك .

تتراوح القيمة الحمضية Acid Value لأجزاء حامض النفثين بين 160 و 300 ، غير أن الاعتبارات الاقتصادية تتطلب أن تنحصر بين 220 و 230 من أجل إنتاج المجففات . إن قيمة اليود المنخفضة والتركيب الحلقي للأحماض تمنح ثباتاً جيداً نحو الأكسدة ، وإن الأملاح أقل ميلاً لتشكيل الوصل من اللينولات المقابلة . كما أنها تمتاز بدرجة أكبر من الانحلالية ، ويمكن التحكم بنسبة المعدن بسهولة أكبر. إن حامض النفثين ليس له تأثير معاكس على طبقات الزيت بالنسب (الكميات) التي يستخدم بها عادة ، غير أن الرائحة الخفيفة تجعله غير مناسب في ورنيش اللك Lacquer التي يقصد بها طلاء داخل أوعية حفظ الأغذية .

كان أول ما أنتجت المجففات النفثينية في ألمانيا عام 1924 تحت الاسم التجاري سوليجن Soligen ، حيث استخلص الحمض من النفط الخام الروماني.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وقد أصبحت شائعة جداً بحيث جرى البحث عن مصادر أخرى ، وينتج حامض النفثين الآن من النفط الخام الروسي ، والكاليفورني ، والكولومبي ، والمكسيكي، والفنزويلي . تسوق النفثينات على شكل "مادة صلبة" قابلة للانحلال في الزيت ، أو كمحاليل ذات درجة منخفضة من اللزوجة ، ومحتوى معدن مضمون لإضافتها للدهان او الورنيش . تضاف أحياناً عوامل تحويل لسائل شبه غرواني وذلك لزيادة سيولة المجففات ذات المحتوى العالي من المعادن .

الأوكتوات Octoates :

نظراً لكون حمض الأوكتويك هو حمض مونو كاربوكسيلي مشبع لذلك فإن حامض الأكتويك العادي ذو السلسلة المستقيمة يعطي أملاح معدنية ثقيلة غير منحلة في الزيت . ولكن حامض الهيكسويك 2 – أثيل المتفرع المماثل isomer 2-ethyl hexoic acid يعطي مركبات ذات درجة انحلال جيدة تم إنتاجها تجارياً كمجففات خلال السنوات الاخيرة . وهي اكثر كلفة من النفثينات على اساس القوة المساوية . وهناك شك فيما إذا كانت ستصنع وتنتج على نطاق واسع لولا توفر 2 – إيثيل هيكسيل الكحول بسهولة 2-ethyl hexyl alcohol حيث يستخدم لتصنيع ملدنات الفثاليك لصناعة المواد البلاستيكية . يكاد يكون الحمض النقي أبيض كالماء ، وله قيمة حمضية هي 385 ونقطة غليان قدرها 226.9 درجة مئوية ، ونقطة وميض 126.7 مئوية. وهو يعطي مجففات ذات لزوجة منخفضة ومحتوى عالي من المعادن ، ويملك درجة انحلال جيدة في الزيوت والمرققات ، وكذلك انحلالية جيدة في الماء .

تصنيع المجففات المنحلة The Manufacture of Soluble Driers :

هناك طريقتان شائعتا الاستعمال لتصنيع المجففات المنحلة ، وحيث أن هذه المنتجات مختلفة فإنه من المعتاد تعريفها "بالمجففات المنصهرة" أو "المجففات المترسبة" حسبما هو الحال . نحضر المجففات المنصهرة Fused Driers بتسخين أكاسيد أو أملاح المعدن مع الحمض العضوي المناسب إلى الدرجة التي يتم فيها

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الاتحاد . إن التفاعل سريع ، ويجب تجنب التسخين الطويل لأنه قد يؤدي لأكسدة الحمض . ومن بين جميع المركبات اللاعضوية المستخدمة في تصنيع المجففات المنصهرة ، فإن ثاني أوكسيد المنغنيز هو أصعبها انحلالاً .

كانت الروزينات هي أول المجففات التي أنتجت بهذه الطريقة ، وهي تحوي كمية زائدة من أحماض الروزين ، وأحياناً كمية قليلة من المادة المعدنية غير المنحلة . أما اللينولات فقد تم تحضيرها أساساً من زيت بذر الكتان ، أو الأحماض الدسمة التي يتم الحصول عليها عن طريق التصبن بمادة قلوية ، لكن تم مؤخراً إنتاج منتجات متطورة باستخدام الأحماض الدسمة مما يدعى بطريقة "انشطار الدسم" Fat splitting process وقد طورت هذه الطريقة على نطاق واسع ، وهي تشتمل على معالجة الزيت تحت الضغط مع الماء بوجود وسيط حيث ينشطر إلى حمض دسم وجليسيرين . تتم عادة تنقية الأحماض الدسمة بالتقطير تحت التخلية العالية . النفثينات أيضاً تنتج بطريقة الانصهار ، مع أن لونها داكن أكثر وأقل ثباتاً مما هي عليه عندما تصنع بطريقة الترسيب . ويمكن تصنيع نفثينات الرصاص ، والزنك ، والنحاس . والكالسيوم بهذه الوسيلة .

في تصنيع نفثينات الرصاص ، يدخل حوالي 2 جزء بالوزن من حمض النفثين المقطر ، في غلاّية مزودة بخلاّط من النوع الثابت مصمم خصيصاً يقوم بكشط القاع . يضاف 1 جزء بالوزن من الليثارج ببطء مع التحريك المستمر ، مسبباً ارتفاعاً في الحرارة حتى 60 درجة مئوية خلال 15 دقيقة . بعد ذلك يسخن خليط الكريما إلى ما يزيد قليلاً عن 100 درجة مئوية ، ويبقى كذلك حتى يتم طرد الماء المتشكل بالتفاعل . وعندما تزول الرغوة ترفع درجة الحرارة حتى 150 درجة مئوية لاستكمال التفاعل . يتم صنع المجففات المترسبة Precipitated driers بإضافة محلول مائي لملح معدن المجفف إلى محلول متعادل لملح الصوديوم للحمض العضوي ، بكميات كافية لتحقيق الترسيب الكامل لصابون المجفف . **ويتم ذلك في ستة مراحل ، كما يلي :**

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

1 – يحضر محلول الصابون بتصبين الأحماض العضوية أو الزيوت الدسمة بالصود الكاوي في طباخة (قدر) ذات قميص بخاري . وإذا استخدمت الزيوت ، فإن المنتج سيكون ملوثا بالغليسيرول ، ويفضل البدء بالأحماض الدسمة المناسبة ، يجب تجنب وجود مقادير زائدة من كربونات الصوديوم في الصود الكاوي ، إذ قد تسبب ترسب المعادن الثقيلة في شكل غير قابل للانحلال.

2 – يتم تكرير محلول الصابون بالتصفية (الترشيح) أو الترقيد لفترة تسمح بانفصال المواد غير القابلة للانحلال .

3 – يتم تحضير محلول ملح معدن المجفف في حالة الرصاص ، تستخدم عادة الأسيتات أو النترات ، غير أن كبريتات معظم المعادن الأخرى مناسبة يجب أن تكون الأملاح خالية من الحديد إذا كان يجب المحافظة على لون جيد .

4 – يوضع محلول الصابون في وعاء مزود بخلاط ويسخن حتى ما يقارب نقطة الغليان . بعد ذلك يضاف محلول ملح المعدن الثقيل ببطء حتى تستكمل عملية الترسيب ، مع تجنب أية زيادة . أحياناً هناك من يؤيد الإجراء المعاكس ، أي إضافة الصابون إلى المحلول الملحي ، غير أنه يمكن عندئذٍ أن يتم امتصاص أملاح المعدن من قبل الراسب . ولا توجد ميزة للخلط بإدخال المحلولين معاً في نفس الوقت .

5 – يتم سحب طبقة الماء ، ويتم غسل الصابون المترسب عدة مرات بالماء المغلي .

6 – تجفف الصوابين بالتسخين حتى درجات حرارة كافية لطرد أي ماء موجود (150 درجة مئوية) . في حالة اللينولات ، يتم تعديل محتوى المعدن حتى الرقم المرغوب بإضافة المقدار المناسب من زيت بذر الكتان أثناء عملية التجفيف . وهذا يؤدي إلى منتج ذي لزوجة أخفض يتم اندماجه بسهولة في أحد الزيوت المغلية . إن المجففات التي تنتج بهذه الطريقة هي أفضل بشكل واضح من تلك المجففات التي تحضر بالانصهار ، وإن معظم المجففات المنحلة المستخدمة اليوم

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

هي من هذا النوع . ويمكن للمجففات المنصهرة أن تكون منافسة فقط عندما تكون التكلفة هي التي تحظى بالأهمية القصوى .

تأثير المجففات على تجفيف الزيوت :

The Effect of Driers on the Drying of Oil

لازالت آلية عمل المجفف موضوعاً للجدل ، لكن تم التوصل إلى اتفاق عام حول الخواص التي يجب البحث عنها في المركبات المعدنية التي قد تفي بالغرض . وكما سبق بيانه ، فإن الشرط الأول هو أن يكون المعدن في شكل بحيث يتواجد بشكل كاتيون عندما ينحل في الزيت . إن جميع معادن المجففات الفعّالة متعددة التكافؤ ، ويرى البعض أنها تعمل على إعطاء الأوكسجين بآلية أكسدة واختزال قد يكون هذا صحيحاً بعض الشيء ، غير أن النظرية لا تشرح لماذا يظهر نشاط متزايد باستخدام خلائط من المجففات ، ولماذا يبدو بعضها وهي تسارعاً لعملية الأكسدة والآخر تسارعاً لعملية البلمرة . إن التأثير التعديلي للمعادن المحددّة التكافؤ مثل الزنك والكالسيوم يجب أيضاً أخذها بعين الاعتبار . وقد أظهرت الأعمال الحديثة أن المعادن المجففة لها تأثير واضح على البيروكسيدات المائية (Hydro peroxides) ، التي تتشكل أثناء المراحل الأولية للتجفيف ، وكذلك على تطور عدم الإشباع المتبادل . ولذا يمكن تصنيف مجففات الدهان على أساس المدى الذي يمكنها أن تسارع إليه زيادة معامل الامتصاص النوعي عند درجة (2.340 A°) أثناء أكسدة كمية من زيت اللينوليك غير التبادلي . ومهما يكن عمل المجففات ، فإنه تحدث تأثيرات معينة لاحظها عدد كبير من الدارسين بحيث أصبحت لاشك فيها . وأول هذه التأثيرات أن "فترة التحفيز" التي تلاحظ في المراحل الأولى لتجفيف طبقة الزيت ، تختصر أو تلغى . بمعنى آخر ، تبدأ الطبقة بامتصاص الأوكسجين بعد الاستخدام بمدة أقصر مما إذا لم تكن هناك مجففات . ثانياً ، يتسارع معدل امتصاص الأوكسجين بشكل كبير ، مؤدياً لان تصبح طبقة الزيت هلامية أو تصلب بنسبة . أوكسجين أقل مما يحصل أثناء

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

غياب المجففات . كما أن الامتصاص الأعظمي للأوكسجين المحقق بعد التجفيف هو أيضاً أقل . وإن التأثير المشترك يؤدي لاختصار زمن التجفيف، الذي يمكن تخفيضه في حالة زيت بذر الكتان من ثلاثة أو أربعة أيام إلى خمس أو ست ساعات .

يجب أن نذكر بأن تأثير كل معدن تجفيف هو محدود ، ولا يمكن تحقيق مزيد من التسارع بإجراء إضافات زيادة عن الحد المعين . وقد ذكر في الحقيقة أن زيادة المجفف تطيل من زمن التجفيف ، لكن قد يكون سبب ذلك راجع لدرجة الانحلال المحدودة ، أو لأثر مكون الحمض العضوي . إضافة لذلك فإن عملية التجفيف ذات حساسية بالغة تجاه الظروف الجوية ، وكذلك سماكة الطبقة ، لذلك يجب معالجة الاختلافات البسيطة في أوقات التجفيف والنظر إليها بتحفظ .

تصنيع الزيوت المغلية The Manufacture of boiled oil :

تهدف عملية غلي الزيت إلى إنتاج زيت جفوف يجف خلال 24 ساعة أو أقل عندما يتعرض للهواء على شكل طبقة رقيقة . لذلك فهي لا تطبق إلا على الزيوت التي تعطي طبقات ناعمة دونما حاجة لأن تتعرض لمعالجة حرارية خاصة ، أي الزيوت الغنية بحمض اللينولنك أو حمض اللينوليك . أما الزيوت "الخشنة" frosting oil مثل زيت التانغ وزيت الأوتيسيكا (Oiticica) ، فإنها يجب بلمرتها قبل أن يمكن الحصول منها على طبقة صافية ، ولا يمكن استخدامها لتحضير زيوت جفوفة مقبولة بالطرق العادية لغلي الزيت . وطبعاً أهم مادة أولية هي زيت بذر الكتان .

تتوفر الآن طرق كثيرة لجعل زيت بذر الكتان يجف في أقل من 24 ساعة , بعضها لا ينطوي على معالجة حرارية ، لكن في الأيام الأولى لم تكن تتم إلا بالتسخين حتى درجة حرارة عالية كان القصد منها فصل الصمغ النباتي ، وكذلك لتحويل أكاسيد أو أملاح المعادن الثقيلة إلى محلول . وكان هذا يؤدي لزيادة في

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

اللزوجة ، وعندما أصبحت طرق الحرارة المنخفضة قيد الاستخدام ، تم تحقيق تشكيل القوام بالنفخ بالهواء . لا تزال تصنع الزيوت المغلية بدرجات الحرارة العالية للاستخدام في صناعات مثل صناعة مشمع الأرضيات والمشمعات الواقية ، غير أن المادة التي تقدم للدهانات تكون عادة من الدرجة الثانية . إضافة لذلك ، يتم أحياناً صناعة نوع آخر بإضافة المجففات المنحلة لزيوت خام أو منفوخة بالهواء أو مبلمرة بدرجات حرارة عادية . ومن هنا فإن عبارة "الزيت المغلي" يمكن أن تطلق على عدد من المنتجات ذات صفات واسعة الاختلاف ، ومن المناسب تصنيفها حسب درجة الحرارة التي يتم إنتاجها فيها .

غلي الزيت بدرجات حرارة عالية High Temperature oil Boiling :

يتم إنتاج الزيت المغلي بدرجة حرارة مرتفعة في غلاّيات حديدية تسخن بالنار المباشرة بدرجات تزيد عن 200 درجة مئوية ، ويستمر التسخين مدة تتراوح بين ثلاث وخمس ساعات . يمكن إضافة المجففات ، سواء على شكل أكسيدات أو أملاح المعادن ، إما في بداية العملية أو نحو نهايتها . في الحالة الأولى ، يتم إنتاج زيت داكن ولزج دون أن يرافق ذلك أي تحسن في الخصائص التجفيفية . لكن نادراً ما تستخدم هذه الطريقة في هذه الأيام بحيث أن الاهتمام يمكن أن ينحصر في استخدامها كزيت فائض في تحضير اللينوكسين بطريقة السكريم **Scrim** (قماش قطني) لتصنيع مشمع الأرضيات (كما سنرى لاحقاً) . وفي الطريقة الأصلية كان الهدف هو إنتاج زيت يجف متحولاً لطبقة لزجة طرية خلال حوالي 18 ساعة بدرجة 34 مئوية ، يكون مناسباً لتغطيس أقمشة السكريم مرة في اليوم . وأفضل ما يمكن لفعل ذلك هو بتحضير زيت مغلي يحوي 2% فقط من وزنه رصاص . يسخن زيت بذر الكتان المرقد في خزان . ببطء في وعاء حديدي كبير مزود بخلاطات بطيئة الحركة ولها سلاسل مركبة على النهايات السفلية تقوم بمسح القاع لمنع تشكل طبقة قاسية من أكسيدات الرصاص . تتشكل الرغوة بين 100 و 130 درجة مئوية نتيجة لطرد الماء الموجود في الزيت الخام . وعندما تزول الرغوة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

، يمكن زيادة درجة الحرارة بسرعة أكبر لحوالي 200 مئوية ، وعندما يبدأ تشغيل الخلاّطات ويضاف خليط من مقادير متساوية من الرصاص الأحمر والليثارج . بعد ذلك تحدث الرغوة مرة ثانية عندما تتحل أكسيدات الرصاص نتيجة تحرر الماء الناتج عن التفاعل . يستمر التسخين حتى تتحول الأكسيدات بشكل كامل إلى محلول ، بعدها يسمح للزيت المغلي بأن يبرد حيث يضخ إلى خزان ترقيد .

في السنوات الأخيرة أصبح من المألوف تغطيس أقمشة السكريم مرتين في اليوم ، وهذا يستدعي زيتاً يصل إلى المرحلة المناسبة من التجفيف بسرعة أكبر. لذلك يصبح من الضروري الجمع بين معادن تجفيف ، والتي من أكثرها شيوعاً خلائط الرصاص والمنغنيز . وإذا استخدم المنغنيز على شكل ثاني أكسيد ، عندها يلزم حرارة غلي تصل حتى قرابة 260 درجة مئوية .

الغلي بالبخار : steam boiling

بشكل عام يصنع الزيت المغلي المستخدم في الدهانات في أوعية (طبّاخات) تسخن بالبخار بدرجات حرارة تتراوح بين 120 و 140 درجة مئوية مع تقديم وسيلة تحريك ميكانيكية ، والنفخ بالهواء . يسخن الزيت الخام حتى 95 درجة مئوية قبل تشغيل جهاز النفخ تضاف بعد ذلك المجففات ، وترفع الحرارة حتى 120 درجة مئوية يتم عندها إغلاق البخار ، ويتم تدوير ماء التبريد في القميص أو الوشيعة إذا كان ذلك ضرورياً لمنع الطبخة من أن يزيد تسخينها . عندما تكون المجففات قد انحلت ، وتم تحقيق القوام المطلوب ، يترك الزيت ليبرد ، ثم يضخ لخزان لينضج . أحياناً يعالج الزيت دون النفخ بالهواء ، وفي تلك الحالة يمكن تسخينه بدرجة 120 – 140 مئوية لمدة ثلاث أو أربع ساعات لطرد الماء قبل إضافة المجففات . يمكن استخدام معظم المجففات الشائعة ، بما في ذلك الرصاص الأحمر والليثارج وأسيتات المنغنيز ، غير أن المحلول يكون أبطأ في درجة الحرارة هذه ، لذلك فإن الروزينات ، واللينولات ، والنفثينات تكون أكثر مناسبة . وهذه يفضل حلها في زيت قليل في قدر يسخن بالبخار قبل إضافتها للمقدار الرئيسي .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الزيت المغلي المصنوع بدرجات حرارة عادية :

Boiled oil made at ordinary temperatures

أصبح هذا الإجراء ممكناً باستخدام المجففات المنحلة بالزيت . وحيث لا يكون هناك اعتراض على وجود المرققات ، كما في صناعة الدهانات ، يمكن إضافة المجففات الضرورية على شكل محلول ذي قوة معروفة . وكإجراء بديل يمكن أن تحل المجففات "الصلبة" في مقدار قليل من الزيت بدرجة 90 – 100 مئوية ، ثم يخلط المحلول بالكمية الأساسية . وأياً كانت الطريقة المتبناة ، فإنه يجب ترقيد الزيت في خزان لعدة أيام قبل ملاحظة الأثر الكامل للمجففات .

خواص الزيت المغلي : Properties of Boiled Oil

الزيت المغلي هو سائل لزج ذو لون يتراوح بين الأصفر الشاحب إلى الأصفر المحمر أو البني . ويتوقف ذلك على طريقة التصنيع . ويجب أن يكون رائقاً وصافياً بالكامل ، وإن أية علامة تلألؤ أو ترسب أو تعكر تكون دلالة بأنه لم ينضج بالكامل . الرائحة خاصة ومميزة ، وعندما يعرض الهواء بشكل طبقة رقيقة ، يكتمل التجفف خلال من خمس إلى أربع وعشرين ساعة . إن نقاوة الزيت المغلي ذات أهمية ، لأنه يغش أحياناً بإضافة الزيت المعدني , أو زيت الروزين ، أو زيت السمك ، أو الزيوت شبه الجفوفة .. الخ .

وإن ما يسمى "**بديل الزيت المغلي**" يتشكل عادة من محلول روزين مقسّى بالعكر في مادة مذيبة طيارة . هذا النوع من الغش وغيره يمكن كشفها بسهولة بطرق التحليل العادية . إن استخدام الزيت المغلي كوسط سائل حامل للأصباغ قد نتج عنه مشكلة تجفيف يتم مواجهتها كلما انتشرت الأصباغ في وسط جفوف بالهواء . وهناك حقيقة معروفة وهي أن أوقات التجفيف لسلسلة من الدهانات مصنوعة بنفس السائل الحامل تختلف حسب طبيعة الأصباغ المستعملة . فبعضها مثل الرصاص الأبيض ، تعمل كمسرع ، وبعضها الآخر ليس لها تأثير ، والمجموعة الثالثة ، التي تضم أسود الكربون ، والأزرق البروسي ، وأكاسيد الحديد

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

اللامائية فإن لها دور مثبط . لذلك فإن من الضروري تعديل كفة المجففات بحيث تجعل مختلف الدهانات تجف بنفس المعدل ، وذلك بإجراء إضافات حيث تدعو الضرورة الظاهرة الأخرى لنفس المشكلة هي ميل دهانات معينة لفقدان بعض قوتها التجفيفية بالتخزين . وقد نسب هذا التأثير لادمصاص معدن المجفف في الصبغ ، وترسيب المجفف بالأحماض ، أو القلويات أو المبادل القاعدي . يمكن التغلب على هذه الصعوبة أيضاً بشكل جزئي بتعديل كفة المجففات كلما وجدت الأصباغ "الصعبة" مثل أسود الكربون ، والأزرق البروسي وأصباغ معينة أو أكسيد التيتانيوم . الطريقة الأكثر فعالية هي بإضافة مجففات "**مغذية**" ، التي لا تنحل في السائل الحامل لكنها توفر مقدار ضئيل من معدن المجفف بمرور الوقت. وكان الليثارج من أول المواد التي استخدمت بهذه الطريقة ، كما عرضت مواد مختلفة أيضاً لأصحابها من الملكية . وفي مجال حبر الطباعة المرتبط بالموضوع فإن دور بورات وأسيتات ، وأستيرات ، وكربونات الكوبالت ذو نتائج واعدة .

الطريقة المختلفة الأخرى التي تم تحريها مؤخراً هي بإضافة مقادير ضئيلة من المركبات العضوية الحاوية على نتروجين . إن البولي أمينات أحادية الحلقة أو متعددة الحلقات والتي تحوي ذرات نيتروجين رباعية التكافؤ تسرع بشكل كبير معدل التجفيف وتحفظ ثبات المادة بالتخزين . الأورثو فينانثرولين ortho phenanthroline و وألفا ألفا ديبيريديل dipyridyl αα فعالة بتركيز 0.45 % من وزن الزيت ، لكن للأسف هذه المواد غالية جداً للاستخدام على النطاق التجاري .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

خامساً – الزيوت ذات القوام
Bodies Oils

إن تشكل قوام الزيوت الجفوفة بالتسخين أو الأكسدة أو الوسائل الأخرى هو خطوة ضرورية في كثير من العمليات التي تستخدم فيها ، والتي أطلق عليها عبارة "بلمرة" Polymerization ورغم التحريات الكثيرة ، فإن الطبيعة الحقيقية للتفاعلات الحاصلة غير معروفة ، وإن كان قد تحقق بعض التقدم نحو تأسيس آلية لبعض منها خلال السنوات الأخيرة . إن التركيب المعقد للزيوت الخام وصعوبة تحليلها حالما يكون القوام قد تشكل ، قد أدت لكثير من التأمل ، وأدت لافتراض نظريات كانت دائماً تبنى على قليل من الأدلة التجريبية . لكن ، من وجهة النظر التكنولوجية فإن إنتاج الزيوت المغلية واستخدامها مفهومة جيداً ، كما تستهلك كميات هامة منها سنوياً من قبل معظم صناعات الزيوت الجفوفة .

إن الطرق الرئيسية المتوفرة لتشكل قوام الزيوت الجفوفة هي بالتسخين بدرجة حرارة مرتفعة لمدة طويلة ، أو النفخ بالهواء بدرجة حرارة أقل ، أو بفعل التفريغ الكهربائي . ويمكن تصنيف المنتجات إلى مجموعتين ، حسبما إذا كان الأوكسجين يلعب دوراً رئيسياً في تشكيلها ، أم لا . وإن ما يسمى بالزيوت المبلمرة ، مثل الورنيش الحجري والزيوت الغليظة ، فإنها يمكن أن تصنع بوجود أو بغياب الهواء ، بينما تنتج الزيوت المؤكسدة عموماً بدرجات حرارة أقل ولا بتشكل عندها القوام إلا بوجود الأوكسجين . وعلى كل حال لا يوجد خط واضح يفصل بين هاتين المجموعتين . إذ تنتج مواد معينة ذات حق ملكية (مثل زيت التكرير (bis-oil) أو بلاستيبكول Plastybcol" بتعريض الزيت لأكسدة مراقبة في إحدى مراحل المعالجة الحرارية فقط معطياً مادة تتشكل بسرعة أكبر من الزيت الغليظ العادي بدرجة حرارة 300 مئوية ، لكنه لا يتحول لهلام بنفس سرعة زيت مؤكسد نموذجي .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

إن الأسماء التي تعطى للزيوت ذات القوام تتوقف بشكل كبير على الصناعات التي تستخدم منها . فإن الورنيش "الحجري" المستخدم في تصنيع حبر الطباعة يسمى "زيت غليظ" Stand oil في صناعة طلاء السطوح . الاسم الأول يشرح نفسه بنفسه ، لكن منشأ عبارة "زيت غليظ" غريب بعض الشيء ، وقد نشرت توضيحات متعددة لسلطات مختلفة ، ونقطة الاتفاق الوحيدة يبدو أنها من أصل هولندي . وتسمى الزيوت المؤكسدة في حالة السيولة حسب الطريقة التي تصنع بها ، كما على سبيل المثال الزيوت "المنفوخة" أو "المرشوشة" . وعندما تنقل لنقطة تشكل الهلام ، كما في تصنيع مشمعات الأرضية Linoleum تستخدم عبارة "لينوكسين" .

الزيوت المبلمرة : Polymerization oils

كما سبق أن بيّنا ، فإن كثير من الزيوت الجفوفة المألوفة تحوي نسبة صغيرة من الفوسفاتيدات والمادة الصمغية التي تنفصل على شكل كتلة هلامية ضخمة تعرف باسم "الراسب" بالتسخين السريع لدرجة 300 درجة مئوية . وهذا غير مرغوب في الزيت الذي يغلي بالتسخين لأن مادة "الترسب" أو "الانفصال" تحترق فوق قاع القدر مسببة للطبخة لأن تصبح داكنة اللون ، كما قد يتسبب ذلك في تلف القاع . ولتجنب ذلك ، من الضروري بشكل عام إجراء شكل من أشكال التكرير قبل تعريض الزيت للبلمرة الحرارية . ومن بين الطرق المبينة في الفصل الأول ، فإن التكرير بمادة قلوية يفضل عموماً للزيوت الجفوفة ذات المنشأ النباتي ، ومن الضروري فصل الغليسيريدات المشبعة عن زيوت السمك بطريقة "التشتية" .

الزيوت الغليظة : Stand oils

بشكل ثابت كانت الزيوت الغليظة الأولى تنتج من زيت بذر الكتان بالتسخين لمدة ساعات في قدر مكشوف بدرجة 280 – 310 مئوية حتى يتم تحقيق اللزوجة المطلوبة . وكانت المنتجات الأكثر لزوجة ذات لون داكن وذات قيمة حمضية عالية نتيجة لحدوث مقدار كبير من الأكسدة على سطح الزيت الساخن ، ويمكن

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

التخفيف من ذلك باستخدام أوعية كبيرة مغلقة ، كما أن غالبية الزيوت الغليظة الحديثة تنتج تحت وسادة من الغاز الخامل ، أو تحت التخلية . وإن تشكل القوام يكون أبطأ بغياب الأكسدة ، لكن يمكن تسريعه باستخدام الوسائط تصنع الزيوت الغليظة الآن بعدد كبير من الزيوت الجفوفة ، إما لوحدها أو متحدة مع غيرها ، كما تستخدم تقنيات مختلفة بحسب طبيعتها . إن وجود مقادير كبيرة من الغليسيريدات ذات الجذور الحامضية التي تبدي عدم إشباع تبادلي ، يكون لها تأثير مميز على معدل تشكل القوام ، كما ذلت على ذلك الزيوت المتشابهة الاصطناعية Isomerized . ومع ذلك ، فإن أياً من هذه المنتجات ليس لها فعالية مثل زيت التانغ أو زيت الأوتيسيكا "Oiticica" التي تتحول إلى مادة هلامية خلال عدة دقائق عندما تسخن لدرجة 275 مئوية . لذلك فإن من المناسب بحث تصنيع الزيوت الغليظة في ثلاثة فصول ، وذلك حسبما إذا كانت المواد الأولية هي من نوع زيت بذر الكتان ، أم من نوع زيت التانغ ، أم مزيج هذين النوعين .

الزيوت الغليظة من نوع بذر الكتان : Linseed type oils

إن تشكل القوام للزيوت الجفوفة من نوع بذر الكتان ليس سريعاً ، وإن تصنيع زيت غليظ ثقيل يستغرق من 12 ساعة وحتى 48 ساعة ، وذلك حسب تركيب الزيت ، وظروف التصنيع . وعندما يوضع رسم بياني للوغاريتم اللزوجة مقابل زمن التسخين عند أعلى درجة حرارة ، يتم الحصول على نقاط تقع على خط مستقيم تقريباً بمعنى آخر ، يصبح معدل تشكل القوام أكبر بمرور الوقت ، إذ يكون بطيئاً جداً في المراحل الأولى ، وسريعاً عند الاقتراب من نقطة تشكل الهلام . **وبشكل عام تتوقف المدة التي يستغرقها إنتاج الزيوت الغليظة ذات اللزوجة المعينة على العوامل التالية :**

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

1 – تركيب الزيت Composition of the oil :

عرف منذ وقت طويل بأن معدلات تشكل القوام ليست مرتبطة حصراً بالرقم اليودي للزيت . فالشركات الصانعة للزيت الغليظ تقدر أحياناً قيمة التوريدات المتتالية من نفس نوع الزيت المكرر بإجراء تجارب تشكيل القوام على نطاق ضيق ، وتعتبر هذه التجارب ذات معلومات أكثر دلالة من طرق التحليل القياسية . لكن خلال السنوات الماضية تم تطوير طرق يمكن بواسطتها تحديد تركيب الحمض الدسم للزيوت الجفوفة بدرجة جيدة من الدقة ، وقد تم ربط النتائج بمعدلات تشكل القوام . إن هذا الإجراء طويل جداً ، غير أنه مفيد في تقييم القيمة النسبية لزيوت مختلفة .

وقد تمت دراسة عدد كبير من الزيوت الجفوفة والزيوت شبه الجفوفة بهذه الطريقة ، وتبين أنه يمكن أن يخصص لكل منها أداء متوسط (وسطي) من التحليل ، يظهر ربطاً أفضل بالمعدل الملاحظ لتشكل القوام مما تفعله قيمة الرقم اليودي : F = 2 (النسبة المئوية لحمض لينولينك) + 1.6 (النسبة المئوية لحمض اللينوليك) + 0.6 (النسبة المئوية لحمض أولييك) .

والشيء الملفت للنظر هو الدور الذي يلعبه حمض الأولييك ، الذي يفترض عموماً أنه لا يشارك في تفاعلات من هذا النوع .

هذه الاعتبارات لا تنطبق إلا على الزيوت الحاوية على أحماض دسمة ذات روابط مزدوجة معزولة متباعدة ، وحيث يتم تحريض التشابه نحو الحالة التبادلية ، فإن معدل تشكل القوام يزداد بشكل كبير . وإن زيت الخروع المنزوع الماء ، الذي يحوي ما بين 11:9 حمض لينوليك يشكل قواماً بسرعة أكبر من الزيوت الغنية بحمض اللينولينك ، كما أن زيت بذر الكتان المشابه يشكل قواماً بسرعة أربعة أضعاف سرعة الزيت الأصلي (الأم) . ومع ذلك فإن هذا التسارع ليس كبيراً ما فيه الكفاية ، بالنسبة للمنتجات التي تصنف مع زيوت التانغ ، والأوتيسيكا التي يعالجها الفصل التالي .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

2 – درجة الحرارة Temperature :

إن المعدل العملي لدرجة الحرارة يتراوح بين 275 و 310 درجة مئوية بالنسبة لتصنيع الزيت الغليظ ، ويزداد معدل تشكل القوام بدرجة الحرارة . وفي درجة حرارة أعلى يمكن حدوث تحلل ينتج عنه منتجات ذات لون داكن وقيمة حمض عالية . كما أن تفاعل البلمرة مصحوب بالحرارة ، وإذا ما عولجت بعض الزيوت الأكثر تفاعلاً بحرارة تزيد عن الحد المعين ، فإن درجة الحرارة تتابع ارتفاعها وقد ينتج عن ذلك اندلاع النيران . فعند تصنيع زيت بذر الكتان في غلايات كبيرة مغلقة لا يتسرب منها الهواء ، فإن درجة 300 مئوية هي أعلى درجة يمكن أن يتم الحصول منها على منتج ذي نوعية جيدة ، لكن يمكن تجاوز تلك الدرجة إذا كانت العملية تتم تحت التخلية . وهذا تطور حديث نسبياً في تصنيع الزيت الغليظ لم يتم تبنيه على نطاق عالمي .

وإن العمل تحت ضغط مخفض (مخلخل) لا يقوم فقط بالحد من الأكسدة السطحية وإنما يؤدي أيضاً لزيادة تقطير الأحماض الدسمة ومنتجات التحلل الأخرى ، وينتج عن ذلك زيت ذو لون محسن وقيمة حمض أقل ، وقد تمت دراسات تفصيلية عن الزيوت الغليظة المنتجة بدرجات حرارة مختلفة بوجود الهواء وتحت التخلية .

3 – الأكسدة Oxidation :

كما سبق وتم بيانه ، فإن الأكسدة تسرع من تشكل قوام الزيوت ، غير أن لها تأثيراً عكسياً على قيمة الحمض واللون . لهذا السبب فإن الزيوت الغليظة ، المنتجة في غلايات صغيرة مفتوحة يتعرض فيها السطح للهواء بشكل كبير نسبياً بالمقارنة مع حجم الزيت تكون ذات لون داكن نسبياً ، غير أن الخواص الفنية للزيوت الغليظة المنتجة بغياب الهواء تختلف بعض الشيء ، وفي بعض الاستعمالات يفضل حدوث مقدار ما من الأكسدة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

4 – **وجود الوسطاء Presence of catalysts** :

تعرف كثير من المواد بأنها تسرع تشكل قوام الزيوت الجفوفة بدرجات حرارة عالية . فقد عرف استعمال الليثارج منذ سنوات عديدة . لكن لم تستخدم المسرعات إلا مؤخراً نسبياً في إنتاج الزيوت الغليظة العادية . والمواد التالية ، مثال على أصناف المركبات التي اقترح استخدامها لهذا الغرض :

المعادن : مثل النيكل والبلاتينيوم ، والبلاديوم ، والكوبالت ، والنحاس والحديد . وهذه تكون أكثر فاعلية في حال تجزئتها بشكل ناعم (دقيق) أو بترسيبها على قاعدة مثل الاسبستوس (الأميانت) أو كيسلكور ، أو ينتشر بشكل غرواني تحت الجهد العالي في الكحولات .

الكلوريدات : مثل كلور الألمنيوم ، كلور القصديري ، كلور الانتموان (الاثمد) , رابع كلور السيليكون ، كلور الحديد ، كلور الزنك .. الخ

الغازات : مثل ثاني أكسيد الكبريت ، وحمض كلور الماء .

مركبات البورون : مثل ثالث فلور البورون ، والبوراكس ، وحمض البور

مركبات عضوية : مثل (البنزوين ، بارا–تولويدين ، ديفينيل أمين ، بارافينيلين دي أمين ، دي إيزوبروبيل أمين ، نفثوكوينون ، أنثراكوينون ، أنثراسين ، فينا نثرين ، كريسين chrysene ، ريتين retene ، بيسين picene، داي آريل وداي ألكيل ديسلفيد diaryl disulphid و dialkyl disulphide .

إن اختيار الوسيط المناسب يتوقف على فعاليته ، ومدى تأثيره على خواص المنتج النهائي ، وما إذا كان يجب إزالة أم لا بعد انتهاء التفاعل . وبشكل عام ، فإن الوسيط الصلب الذي يجب إزالته من الزيت الغليظ هو أقل رغبة من الوسيط الذي يبقى منحلاً فيه دون أن يكون له أثر عكسي على خواصه بسبب اللزوجة العالية للمادة . والغازات مثل ثاني أكسيد الكبريت ، مناسبة بشكل خاص من وجهة النظر هذه ، لكن يبدو أنها أقل فاعلية على نطاق الإنتاج الواسع مما هي عليه في

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

التجارب المخبرية . أما الكينونات مثل أنثراكينون ، فهي فعالة بتراكيز منخفضة جداً مثل 0.3 % ولا تحتاج للإزالة من المنتج .

لا تسرع الوسائط تشكل قوام زيوت من نوع بذر الكتان إلى حد تسهيل تطور الطريقة المستمرة لإنتاج الزيت الغليظ بشكل كبير ، مع أنها تؤدي إلى توفير كبير في الوقت ونفقات التسخين ، خاصة مع زيوت اللينوليك . وإن استخدامها في تصنيع زيوت بذر الكتان لم يتم تبنيه على نطاق واسع حتى الآن .

إن تصنيع الزيوت الغليظة من بين هذه المجموعة من الزيوت لم يؤد لزيادة أية تغييرات في التقنية ، ما عدا تلك التي أصبحت ممكنة عن طريق الاختلافات في تصميم المصنع . (إن الهدف العام هو إنتاج زيت ذا لزوجة معينة مطلوبة ، ضمن حدود ضيقة) ويتم تحقيق ذلك بسهولة في الغلاية الصغيرة التي يمكن تبريدها بسرعة لدرجة حرارة أدنى من درجة تشكل القوام حالما تصل الطبخة إلى المرحلة المرغوبة ، لكن في مجموعة القدور الكبير تبرز مشكلة صعبة بعض الشيء . إذ أنه يصعب تبريد الأحجام الكبيرة من الزيت بسرعة ، ومثل هذا الإجراء سيكون غير ذي جدوى إذا لم يستخدم مبادل حراري لنقل الحرارة للدفعة التالية ، وحيث لا توجد أجهزة لهذا الغرض ، يمكن أن تترك الطبخة لتبرد ببطء مع السماح بحدوث زيادة في اللزوجة بينما يبقى الزيت بدرجة حرارة تزيد عن درجة تشكل القوام . يمكن للخبرة فقط أن تحدد النقطة التي يجب عندها إيقاف التسخين ، أما الدقة فتحددها حقيقة أن معدل التبريد ليس دائماً نفس الشيء بالنسبة لمختلف الدفعات .

من الضروري أحياناً إنتاج زيت غليظ ذي لزوجة محددة ، وذلك بالمزج . حيث أن منحنى المزج لزيتي بذر كتان غليظين كل منهما بلزوجة مختلفة عن الآخر ، أن هذا المنحنى هو من نفس منحنى تشكل القوام ، أي أنه يتم تحقيق خط مستقيم بوضع لوغاريتم اللزوجة مقابل نسبة تركيز أحد الزيتين المكونين .

كما يمكن ملاحظة علاقة مشابهة كذلك مع زيت الخروع المنزوع الماء ، وهذه العلاقة تحددها المعادلة التجريبية التالية:

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

$$100 \log V = A \log V' - B \log V''$$

حيث A و B هما نسبة وزن المكونين

على كل حال يجب معالجة عملية مزج الزيوت الغليظة ببعض التحفظ ، خاصة عندما يكون لأحد المكونات لزوجة عالية جداً . وإن احتمال وجود بعض التركيب الهلامي هو أحد المعوقات الخطيرة في استخدامات معينة ، مثل عندما يستخدم الزيت كوسط لطلاء أكسيد الزنك ، لأن هذا سيؤدي إلى تشكل هلام (تخثر الدهان) .

تنتج الزيوت الغليظة بلزوجات تصل حتى 1.000 بواز (مقاسة بدرجة حرارة 25 مئوية) ، وفي القيم الأعلى هناك خشية من تشكل الهلام إذا لم يكن التبريد سريعاً كفاية . وإن إضافة الليثارج المطحون في زيت بذر الكتان هو أكثر الطرق فاعلية لإعادة الطبخة bringing back التي وصلت لدرجة تشكل الهلام ، كما يمكن استعمال الروزين والأحماض الدسمة والغليسيرول .

الزيوت الغليظة من نوع زيت التانغ : Tung-Type Stand oils

تجري المعالجة الحرارية لزيت التانع وزيت الأويتسيكا Oiticica ليس فقط لزيادة اللزوجة ، وإنما أيضاً لإنتاج زيت لا يعطي طبقة خشنة السطح عند الجفاف . ورغم أن زيوت غليظة تصنع منهما ، فإنهما لا يجدان استعمالات كثيرة كتلك الزيوت من نوع بذر الكتان ، وتتم المعالجة الحرارية عادة بوجود زيوت أو راتنجات أخرى .

تختلف خواص الزيوت الغليظة المحضرة من زيوت من نوع زيت التانغ كثيراً حسب طريقة التصنيع ، وبشكل خاص حسب درجة حرارة التصنيع ، **وعلى النطاق الواسع هناك ثلاث طرق رئيسية قيد الاستخدام :**

1 – يغلى الزيت بدرجة 200 – 210 درجة مئوية بنفس طريقة الزيت الغليظ لبذر الكتان ، ويبرد بسرعة عند الوصول إلى اللزوجة المطلوبة . يمكن بسهولة التحكم بتشكل القوام في مجال الحرارة هذا ، مع أن تشكل القوام يكون أسرع

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

من زيت بذر الكتان وهو بدرجة 300 درجة مئوية ، كما أنه يسرع أكثر بزيادة ضئيلة في درجة الحرارة .

2 – يسخن الزيت حتى 290 درجة مئوية على تدرج دقيق للزمن/حرارة ، ثم يبرد حتى أقل من 200 درجة مئوية بإضافة زيت غليظ بارد مسبق التشكل . يزيد بهذه الطريقة احتمال تشكل الهلام ، ومن الضروري التحقق من معدل تشكل القوام لكل مجموعة من الزيت ، نظراً لأنه قد تحدث تغيرات كثيرة .

3 – الطريقة المسماة "**طريقة التحلل الحراري**" التي يتم فيها تسخين الزيت بسرعة حتى ما يزيد عن 300 درجة مئوية ، ثم تبريده مباشرة لمنع تشكل الهلام . هذه الطريقة تتبع في الإنتاج المستمر ، حيث يجبر الزيت بفعل الضغط للدخول في أنبوب يمر في نطاق تسخين ونطاق تبريد . وقد سجلت براءات كثيرة من الأجهزة للقيام بذلك . إن طبيعة المنتج تتوقف على درجة الحرارة التي يسخن إليها الزيت ، إذ ينتج زيت يجف بغياب المجففات متحولاً لطيفة براقة ذات تماسك جيد وذلك بدرجة حرارة تقل عن 370 مئوية ، وملدنات غير جفوفة بدرجات حرارة أعلى (حتى 480 درجة مئوية) . لا تستخدم زيوت التانغ الغليظة لوحدها ، وعندما يلزم تصنيعها مع الرزينات أو الزيوت من نوع زيت بذر الكتان ، فإنه يفضل البدء بالزيت الخام وذلك للاستفادة من ميزة سرعة تشكل القوام أثناء المعالجة الحرارية اللازمة عموماً .

الزيوت الغليظة الممزوجة : Mixed stand oils

بشكل عام يتم تحضير الزيوت الغليظة الممزوجة من مزج صنف أو أكثر من أصناف الزيوت التي تم بحثها آنفاً ، إذ تخلط الزيوت الجفوفة مثل زيت بذر الكتان مع زيت التانغ لإنتاج زيت غليظ ذي خواص تجفيف ومقاومة للماء محسنة . وتتوقف نسبة زيت التانغ المستخدم على المدى الذي يرغب إليه تعديل خواص زيت بذر الكتان ، لكن إذا كان (هذا المدى) عالياً جداً ، فقد يعاني المنتج من التصدع بالغاز . ومن الميل نحو تشكل القشور . تستخدم عادة ثلاثة أجزاء من

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

زيت بذر الكتان مع جزء واحد من زيت التانغ للحصول على وسط المينا (الطلاء الزجاجي) . والهدف العام مع زيوت اللينوليك هو إنتاج مزيج مع زيت التانغ يشبه كثيراً زيت بذر الكتان الغليظ في أهم خواصه (أنظرالجدول التالي) . هذه الطريقة استخدمت على نطاق واسع في إنكلترا أثناء ندرة زيت بذر الكتان . أو عندما يقدم الزيت الغليظ الممزوج ميزة كبيرة بالنسبة للسعر .

كذلك تنتج الزيوت الغليظة الممزوجة من زيوت من نوع بذر الكتان لوحدها لأسباب اقتصادية ، لكنها لا تؤدي لتغييرات كبيرة في الخواص . عند ذلك تتبع نفس طرق التصنيع المتبعة عند تحضير زيت غليظ لبذر الكتان النقي .

Oil	*%*	*Tung Oil %*
Soya bean (refined)	65	35
„ „ (segregated)	75	25
Tobacco seed	75	25
Safflower	75	25
Niger seed	70	30
Rubber seed	80	20
Tall oil ester (Pentaerythritol and double distilled Tall oil)	70	30

عندما يسخن زيتان معاً لكل منهما معدل تشكل قوام يختلف كثيراً عن الآخر فإن هناك إمكانية أن يقوم الزيت البطيء منهما بدور الممدد ، وإن الزيادة في اللزوجة ترجع بشكل رئيسي للمكوّن الأكثر فاعلية . لكن من المعروف أن تفاعلات تبادل الإستر/ إستر تحدث في درجات حرارة تشكل القوام وإن المدى الذي تصل إليه سيكون له تأثير مميز على خواص الزيوت الغليظة الممزوجة . إن مثل تلك التفاعلات ليست سريعة . لذلك فإن مدة التسخين اللازمة لإنتاج اللزوجة المطلوبة هي عامل هام ، وهذا يتوقف على تركيب المزيج والتقنية المتبعة . كما أن تأثير

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الحرارة مهم أيضاً ، إذ أن تبادل الإستر/ إستر وتشكل القوام يصبحا أسرع بدرجات الحرارة العالية . وبشكل عام ، فإن الزيوت الغليظة الممزوجة التي تحوي مقداراً زائداً من مكون من نوع زيت بذر الكتان هي الأكثر أهمية . **ويمكن إنتاجها بالطرق التالية :**

1 – مزج زيوت غليظة مسبقة التشكل مصنوع كل منها على حده .

2 – تشكيل قوام زيت من نوع بذر الكتان بدرجة 300 درجة مئوية حتى لزوجة معينة ، ثم إضافة زيت تانغ خام عندما يوقف التسخين . يقوم زيت التانغ بتبريد الطبخة بعض الشيء لكن تبقى الحرارة كافية لطبخه . ولكن عندما تستمر درجة الحرارة بالانخفاض تصبح هناك فرصة تفاعلات تبادل الإستر/إستر محدودة . ويتوقف الكثير على حجم الطبخة ونسبة كل من المكونين .

3 – تسخين مزيج الزيوت بدرجة 290 – 300 درجة مئوية حتى التوصل للزوجة المطلوبة بطريقة تكاد تشبهه الطريقة المتبعة مع زيت بذر الكتان لوحده . يتوقف معدل تشكل القوام على نسبة زيت التانغ وعلى تركيب الزيت من نوع بذر الكتان . هذه الطريقة شائعة الاستعمال لخلائط تحوي حوالي 75 % من زيت بذر الكتان أو كمية أقل من زيوت اللينوليك ، وضمن هذه الظروف يحدث تبادل الإستر/ إستر إلى الحد الجيد .

إن الطريقة المستخدمة في تصنيع زيت غليظ ممزوج قد يكون لها أثر واضح على خواصه . وبشكل عام ، فإن زيت التانغ يتشكل قوامه بصعوبة في منتج حدث فيه قليل من تبادل الإستر/ إستر أو لم يحدث أبداً ، سوف ينتج عنه طبقة ذات أصباغ ، ذات خواص متدنية من حيث استعمال الفرشاة والتسوية ، وتبدي ميلاً واضحاً نحو تشكيل القشور عند تخزينها بمقادير كبيرة بخزانات ضخمة . هذه الخواص تصبح أكثر وضوحاً عندما تزاد نسبة زيت التانغ ، لذلك فإن من الضروري اتخاذ الحيطة عندما تلزم كميات كبيرة نسبياً وذلك من أجل رفع أداء زيت اللينوليك لسوية زيت غليظ لبذر الكتان الخالص .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يتم تحضير الزيوت الغليظة الحاوية على نسبة عالية من زيت التانغ وذلك بتسخينه لوحده (زيت التانغ) حتى درجة 280 – 290 درجة مئوية بتدرج حرارة ثابت ثم تبريده حتى 200 درجة مئوية بالزيت الغليظ من نوع زيت بذر الكتان . لكن نادراً ما تحضر مثل هذه المواد دون تعديل الريزين بسبب صعوبة تجنب الظاهرة المسماة "التصدع بالغاز" .

استخدام الزيوت الغليظة Use of stand oils :

يشيع استخدام الزيوت الغليظة في صناعة الدهانات الواقية لإنتاج الدهانات والورنيش التزيينية . وإن استعماله الزيت المغلي بدلاً من الزيت الخام في دهان (طلاء) مسبق المزج يؤدي لانتشار الصبغ بشكل أفضل كما يحسن من خواص التسوية . كما تصنع المينا (الطلاء الزجاجي) عادة بوسط من الزيت الغليظ ، وتكون ذات تدفق (سيولة) وبريق وثبات أفضل من دهانات الزيت المسبقة المزج ويبين الفصل الثامن استخدام الزيوت الغليظة في تصنيع الورنيش .

ورنيش الطباعة (الورنيش الحجري) كليشات الطباعة :

Lithographic varnish and plate oil

إن تحضير الزيوت المتشكلة القوام بالحرارة كسائل حامل لحبر الطباعة أقدم بكثير من تصنيع الزيت الغليظ ، وقد استخدم لتقليل خاصية "الملمس الدهني" للزيوت الخام . وأول ما استخدم زيت بذر الكتان المرقد ذو النوعية الجيدة ، إذ يتشكل قوامه بالتسخين لمدة عشر ساعات تقريباً في غلاية مفتوحة في درجة الحرارة التي يبدأ فيها الخبز بالتفحم إذا قذف فيها . كان قوام "أو لزوجة" الزيت متغيراً حسب الغرض المطلوب له ، وبالتدريج تم تطوير الدرجات المعروفة عن طريق التجارب والأخطاء . دخلت الزيوت المكررة قيد الاستعمال في مرحلة لاحقة ، وذلك للتخلص من مدة الترقيد الطويلة اللازمة لإزالة الشوائب من الزيت الخام . وقد استخدم الزيت المكرر بالحمض بشكل مكثف لتصنيع الورنيش الطباعة ، لكن يبدو بأن التكرير بالمادة القلوية قد حل مكانه الآن لدرجة ما يتم التصنيع بطريقة ،

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تشبه طريقة تصنيع الزيوت الغليظة (عموماً بدون استبعاد الهواء) ، حيث يتم التحكم بدقة بطريقة التسخين ولزوجة المنتج النهائي .

يبين الفصل الحادي عشر الدرجات المختلفة التي تنتج منه .

لا يزال الورنيش الحجري يعتبر ذا ملمس دهني مما لا يساعد على استخدامه في الطباعة بالكليشات النحاسية ، حيث من الضروري مسح الحبر جيداً . وللتغلب على هذه الصعوبة ينتج "الزيوت المحروقة" burnt oils .

يسخن زيت بذر الكتان حتى 245 درجة مئوية ، ويشمل السطح المعرض للهواء . يجري مراقبة ذلك لمدة من 2 –5 ساعات حتى يتم الحصول على القوام المطلوب ، عندها تطفئ النار ويبرد الزيت . ربما يكون قد تم اكتشاف الزيوت المحروقة عن طريق الصدفة ، ويتطلب تصنيعها درجة كبيرة من المهارة من جهة عامل التشغيل ، إذ أن التحكم العلمي غير ممكن . وهي تصنع بلزوجة تصل حتى 150 بواز .

الطرق الكهربائية لتشكيل قوام الزيت :

Electrical Method of oil Bodies

تبيّن مخبرياً أنه يمكن تسميك أو حتى تصلّب الزيوت الجفوفة وذلك بالتفريغ الكهربائي . وقد أصبحت هذه الطريقة تعرف باسم "طريقة التفلط" Voltolizing process ، وإن كان من المشكوك فيه أن تكون قد تمت على نطاق تجاري كبير ، نظراً لأنها أكثر تكلفة من المعالجة الحرارية الاعتيادية . مع ذلك فقد تم بحث إمكانية استخدام طرق مشابهة ، كما أثبتت الكثير من الأجهزة الكهربائية فعاليتها . وقد استفيد من أثر التفريغ الكهربائي الوميضي عند كمون 7000 فولت وتردد 600 سايكل للحصول على زيوت غليظة ذات قيمة . وبطريقة مشابهة تبين أن قصف الطبقات الرقيقة للزيوت الجفوفة بأشعة كاثود يجعلها تصبح صلبة . ومرجع ذلك

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

هو لشكل من أشكال البلمرة وليس الجفاف بالأكسدة الذي يحدث عادة بالتعرض للهواء .

الزيوت المؤكسدة : oxidized oil

حظيت أكسدة الزيوت الجفوفة بمقادير كبير باهتمام التكنولوجيين منذ ما يزيد عن قرن (وقد طورت الطرق التي يمكن عن طريقها إنتاج أصناف متعددة) وقد وصف الكثير منها في مؤلفات , أو حفظت ضمن حقوق الملكية . لكن عدد التغيرات الممكنة للتقنية كبير جداً بحيث أنه لا يزال هناك مجال لمنتجات عدة والأغلبية العظمى من الزيوت المؤكسدة المستعملة اليوم تنتج في حالة الصلابة لينوكسين لتصنيع اللينوليوم كما إن كل شركة منتجة قد طورت تقنياتها التي تعطي أفضل النتائج الممكن تحقيقها ضمن الظروف المناخية السائدة ، والحدود الميكانيكية التي تفرضها عليها آلاتها ، ومن هنا فإن اللينوكسين هو مادة متغيرة جداً ، كما أن من الحقائق الملفتة للنظر أن اللينوليوم ينتج في كثير من أنحاء العالم مع وجود تغييرات لا تذكر في النوعية .

عانت صناعة الزيوت ذات القوام (الزيوت المنفوخة) المستخدمة في صنع الطلاءات الواقية هبوطاً منذ دخول الزيوت الغليظة الشاحبة ، إذ كانت تظهر ضعفاً في الثبات بالتعرض الخارجي . غير أن الاهتمام فيها قد تجدد في السنوات الأخيرة ، إذ وجد أنها مواد فعّالة جداً ، وذات انسجام جيد مع بعض عوامل التعديل الأحدث مثل بلا ماء الماليك Maleic anhydrid ومركبات الفينيل . وقد درست أيضاً إمكانية زيادة عدم إشباع الزيت بالأكسدة يليها نزع الماء ، ويعتقد بأن مثل تلك الآلية تعزى إليها حقيقة أن زيوت القوام المنتجة باتحاد الأكسدة والبلمرة بدرجات حرارة عالية هي أكثر فاعلية من الزيوت الغليظة العادية .

إن تأثير الأكسدة هو إدخال المجموعات الفعّالة في التركيب الغليسيريدي مما يمكِّن من حدوث تفاعلات البلمرة أو التكثيف بدرجة حرارة أخفض مما هي

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

عليه بغياب الأوكسجين . ومن هنا فإن أهم العوامل التي تؤثر على خواص المنتج الناتج هي درجة حرارة التشغيل والكفاءة التي يتم بها جعل الهواء على اتصال مع الزيت . وهناك سبب للاعتقاد بأن آلية الأكسدة تختلف بدرجات الحرارة المنخفضة (أدنى من 80 مئوية) عما هي بدرجات الحرارة الأعلى . وسواء كان هذا صحيحاً أم لا ، فقد ترسخ بأن الخواص الفنية للزيوت المؤكسدة تعتمد بدرجة كبيرة على درجة الحرارة التي تنتج فيها ، وتعتبر هذه قاعدة مناسبة للأغراض قيد الوصف .

إن المدى الذي تصل إليه الأكسدة يتحكم به الحجم النسبي للسطح بين الهواء والزيت ، والذي يجب أن يكون كبيراً في درجات الحرارة المنخفضة بحيث يصبح تشكل القوام سريعاً بشكل كافٍ . وفي درجات الحرارة العالية من الممكن الحصول على لزوجات عالية عند السوية المنخفضة نسبياً للأكسدة ، وتكون الطريقة المستخدمة لإدخال الهواء أقل أهمية .

عندما تؤكسد الزيوت الجفوفة ، فإن فترة "الحث" Induction تلاحظ في بداية العملية التي يحدث خلالها قليل من التغيير أو لا يحدث أبداً . ويعزى ذلك لوجود مضادات أكسدة مثبطة قدمتها الطبيعة لتمنع فساد الرائحة .

إن التكرير لا يبطل فترة الحث نهائياً ، ونادراً ما يستخدم مع الزيوت التي تتوفر النية بأكسدتها . وهو أكثر وضوحاً في درجات الحرارة المنخفضة ، حيث يمكن استخدام مقادير ضئيلة من معادن التجفيف لتسريع الأكسدة ، أو يمكن إجراء معالجة أولية بدرجة حرارة عالية حتى يبدأ التفاعل .

طرق درجات الحرارة المرتفعة : High Temperature processes

إن نفخ زيت بذر الكتان بدرجة حرارة تزيد عن 140 درجة مئوية يؤدي لمنتجات ذات لون داكن ليست مقبولة في صناعة طلاء السطوح . لكن يمكن الحصول على مواد معينة لها خواص الزيت الغليظ ، تعرف أنها تنتج بالنفخ بدرجة حرارة عالية . وإحدى هذه الطرق تقوم على تسخين زيت بذر الكتان لدرجة 280 درجة مئوية ونفخة بالهواء حتى ترتفع درجة الحرارة إلى 310 درجة مئوية . بعد

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

حوالي ساعتين نرى أن اللزوجة قد ازدادت لتصل إلى لزوجة الزيت الغليظ العادي . من المحتمل أن لا يكون هناك حاجة للنفخ القوي جداً في عملية من هذا النوع لأن المنتجات التجارية ليست داكنة اللون أكثر من الزيوت الغليظة . وهي تشكيل القوام بسرعة أكثر بدرجة حرارة 300 درجة مئوية كما تبدي تجففاً محسناً ، وانتشاراً أفضل للون (الصبغ) وتفاعلاً أكبر مع الراتنجات . وأحياناً يتم تكثيف الزيوت المنفوخة المنتجة بدرجات حرارة منخفضة وذلك بالتسخين بدرجة 290 درجة مئوية للاستخدام كمادة حاملة لحبر الطباعة .

يمكن أيضاً إنتاج اللينوكسين لصناعة اللينوليوم بدرجة حرارة مرتفعة وذلك بتسخين كمية كبيرة من زيت بذر الكتان حوالي 5000 كغ حتى 250 درجة مئوية في قدر حديد مكشوف ثم إضافة أكسيد الرصاص أو أكسيد المنغنيز وعندما تنحل المجففات ، يركب أنبوب حديدي طويل ، يكاد يصل لقاع القدر ، ويمرر تيار هواء قوي في الزيت عدة ساعات . وفي اليوم التالي ينقل الزيت إلى عدد من القدور الصغيرة القابلة للنقل ، كل منها يحوي 750 كغ تقريباً ، ويسخن بحذر حتى 290 درجة مئوية مع مزيد من النفخ إذا دعت الضرورة ، مع توخي الحذر لمنع الزيت من الفيضان عند الاقتراب من نقطة تشكل الهلام . وذلك لتجنب خطر الاشتعال . ويمكن القيام بذلك عن طريق تركيب حلقات فوق أعلى القدر لزيادة حجمه ، مع صينية فيضان (فضال) تؤدي إلى حوض معدني عميق.

بعد عدة ساعات من التسخين يبدأ الزيت في السماكة بسرعة ، ويجب مراقبته جيداً من أجل أية علامة من تشكل الهلام . وعندما لا يعود ينقط (ينزل على شكل نقاط) من قضيب معدني ، وإنما يظهر علامات على تشكل خيط ، يرفع القدر بواسطة رافعة ميكانيكية ، وينقل خارج المبنى ، حيث يقلّب في حوض تبريد كبير مزود بعجلات .

يفور الزيت كثيراً بعد قلبه ، لذلك يجب أن يكون الحوض كبيراً كفاية ليستوعبه ، إذ هناك خطر الاشتعال إذا سقط بعضه على الأرض . ويأخذ الزيت

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المصنّع بشكل صحيح شكل هلام أسود مع طبقة سميكة من القشرة البنية الداكنة الشبيهة بالإسفنجية في الأعلى . الإسفنجة والهلام لهما خواص مختلفة ، لذلك يجب أن يخلطا معاً قبل الاستخدام وذلك بإمرارهما بين اسطوانتين حديديتين .

إن اللينوكسين المنتج بهذه الطريقة مناسب لتصنيع اللينوليوم بدون تصنيعه بالراتنجات ، وإن كانت هذه تضاف أحياناً في المراحل الأولى .

وقد وصف دائماً بأنه منتج مبلمر ، غير أنه لا يحمل أي شبه للزيت الغليظ ، لأن المركبات المتشكلة بالأكسدة تلعب دوراً كبيراً في تشكيله . عن إن خواص الربط لهذا الشكل من أشكال اللينوكسين هي أدنى من خواص "اللصاقات" المصنوعة من الزيت المؤكسد بدرجات الحرارة الأخفض ، واستعماله محدود في تصنيع السجاد الفليني (الكورتسين Corticin) ، والنوعيات الأقل سماكة من اللينوليوم المطبوع .

الزيوت المنفوخة : Blown oils

بشكل عام ، تصنع الزيوت المنفوخة المنتجة تجارياً للاستخدام في الطلاءات السطحية ، تصنع هذه الزيوت بدرجة حرارة تقل عن 140 درجة مئوية . ولا تستخدم المجففات ، وإن درجة 80 درجة مئوية هي أدنى حد لهذا النوع من العمليات إذا لم تكن لتطول (العملية بشكل غير مناسب . ومهما تكن الشروط المتبناة ، فإن من المهم استخدام الكثير من الهواء الذي يقدم بطريقة تجعل الزيت يفور (يشكل رغوة) . وهكذا يقدم سطحاً كبيراً للأكسدة . ويمكن القيام بذلك في وعاء أسطواني حديدي يقف بشكل عمودي ، مزود بوشيعة أو قميص بخاري لأغراض التسخين ، ويسمح بدخول الهواء عبر حلقة دائرية مثقبة في الأسفل . ويمكن تقديم الكمية الأساسية من الهواء بواسطة نافخ دوار ثابت أو نافخ نابذي , وليس من الضروري استخدام أية وسيلة ميكانيكية للتحريك .

يستخدم الزيت الخام الرائق للطبخة ، ولا يشكل وجود المواد "المنحلة" معوقات ، ويشغل الزيت حوالي نصف حجم الوعاء . ترفع درجة الحرارة للسوية

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المطلوبة . ويبدأ النفخ . ومع تقدم عملية الأكسدة ، يحدث تفاعل يتسم بإطلاق الحرارة ، مما يجعل من الضروري استخدام ماء التبريد ليحل مكان البخار في القميص أو الوشيعة وذلك لمنع مزيد من الارتفاع في الحرارة . لهذا السبب يفضل استخدام التسخين بالبخار بدلاً من النفخ بالهواء الساخن كما كان يقترح أحياناً ، إذ أنه في تلك الحالة يكون التحكم بالحرارة أصعب .

تنتهي العملية عندما يتم التوصل للزوجة المطلوبة .

إن درجة الحرارة التي يتم اختيارها للعملية لها أثر واضح على معدل تشكل القوام للزيت ، واللون والقيمة الحمضية للمنتج النهائي . وتميل القيمة الحمضية نحو الانخفاض بدرجات الحرارة العالية ، نظراً للفاقد الكبير في الأحماض الطيارة . لكن اللون يتأثر بشكل عكسي وأبعد من نقطة معينة ، ويتم الحصول على أفضل النتائج بدرجة 120 درجة مئوية تقريباً . في هذه الدرجة تكون فترة الحث (التحريض) قصيرة جداً ، ويمكن إنتاج زيت كثيف القوام ذو لون أصفر محمر ، خلال ساعات قليلة . وكما هي العادة في عمليات من هذه الطبيعة ، يتم تحديد معدل تشكل القوام بقياس ميل منحنى اللزوجة / الزمن المرسوم على ورق شبه لوغاريتمي الذي يقارب الخط المستقيم . لكن في مجال الإجراء الواقعي ، من المناسب أكثر ضبط العملية بتحديد الوزن النوعي .

يمكن إنتاج زيت بذر الكتان المنفوخ ذا وزن نوعي أكبر بقليل من الوحدة، ولزوجة عالية جداً ، كونه مجرد سائل بدرجات الحرارة العادية . ويكون زمن الجفاف بغياب المجففات أقصر بكثير من زمن جفاف الزيت الأصلي ، كما أن المحاليل في مرققات الورنيش تميل نحو التقشر بسرعة . وتعطي الأحماض الدسمة التي يتم الحصول عليها بعملية التصبن بمادة قلوية جزء غير قابل للانحلال في إثير الكحول الذي يبدو أنه يتكون من أجزاء أحماض دسمة مؤكسدة وإن تحديد هذه الأحماض المؤكسدة تساعد على تحديد حالة أكسدة الزيت ، وعندما توجد

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

كميات كبيرة ، يحدث تشكل الهلام خلال دقائق قليلة إذا سخن الزيت لدرجة 300 درجة مئوية .

الزيت المنفوخ هو عامل ترطيب جيد ، وتضاف أحياناً مقادير قليلة للزيت الخام للمساعدة على انتشار معجون الأصباغ (عجينة الأصباغ) . وإن خواص التسوية الجيدة يجعله مناسباً لتصنيع دهانات المت (الدهانات غير اللمّاعة) ، لكن نادراً ما يستخدم في الطلية البراقة نظراً لمقاومته الضعيفة للعوامل الجوية .

من بين الزيوت الأخرى التي تعالج بهذه الطريقة زيت فول الصويا ، وزيت السمك ، وزيت الخروع ، ويستخدم الأخير (زيت الخروع) كمادة ملدنة . كما أن زيت التانغ وزيت الأويتسيكا يمكن أيضاً تشكيل قوامهما بالنفخ ، لكن لا يوجد اهتمام كافٍ للمنتجات لإنتاجها صناعياً إلى حد كبير .

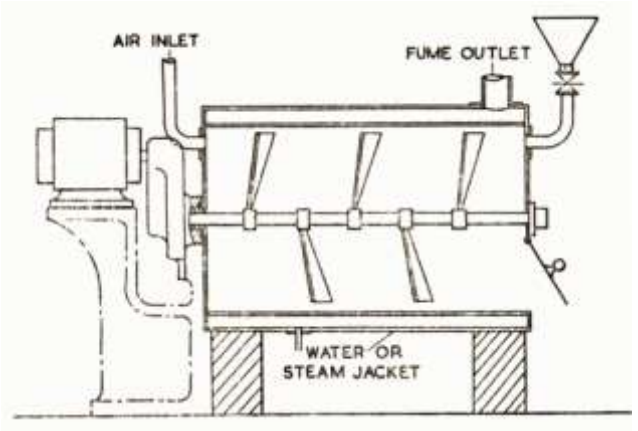
عمليات درجة الحرارة المنخفضة : Low temperature processes

إن إنتاج الزيوت ذات القوام بنفخها بدرجات حرارة أقل من 80 درجة مئوية هي عملية بطيئة نسبياً بغياب المجففات ، تتضمن فترة حث "تحريض" طويلة ولا يكون امتصاص الأوكسجين أقل سرعة مما هو عليه في درجات الحرارة الأعلى فقط ، وإنما يخفض أيضاً معدل البلمرة . ولهذا السبب فإن من غير المألوف أن تنتج زيوت منفوخة للأغراض التجاري بدرجة تقل عن 100 درجة مئوية غير أن نوع التفاعل الذي يحدث بدرجات الحرارة المنخفضة يناسب خصيصاً إنتاج اللينوكسين لتصنيع اللينوليوم ، حيث هناك رغبة في تحقيق مستوى عالٍ من الأكسدة ورغم أن بعض الشركات الصانعة قد تستخدم درجات حرارة أعلى ، فقد طورت العمليات الأصلية على أساس أن درجة 60 درجة مئوية هي درجة الحرارة الأعظمية ، ويعتقد كثيرون أن أفضل النتائج يتم تحقيقها بهذه الطريقة . وإن إضافة مقادير ضئيلة من المجففات لتقصير فترة الحث تتم عند النفخ بدرجات الحرارة المنخفضة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

إذا نفخ زيت بذر الكتان بدرجة 60 درجة مئوية في الجهاز الذي تم وصفه في الفصل السابق ، فإن القوام يتشكل بشكل عادي حتى تصبح اللزوجة كبيرة جداً بحيث يمر الهواء في الزيت على شكل فقاعات كبيرة ، والنتيجة هي أن معدل الأكسدة ينخفض بشكل كبير . وهذا يجعل من الصعب جداً إنتاج هلام زيتي ، ويجب استخدام جهاز خاص لهذا الغرض .

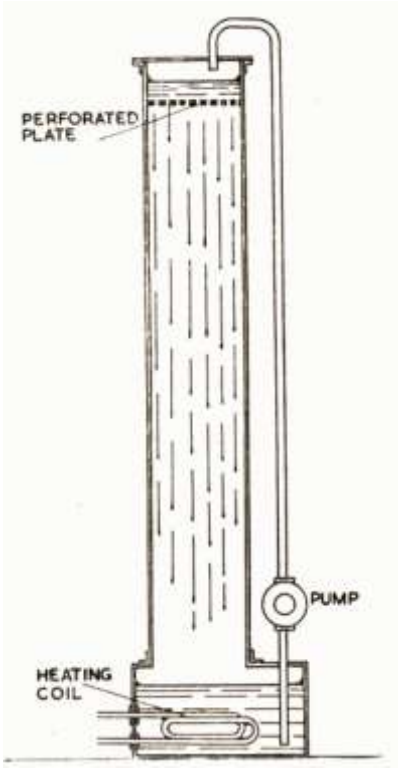
اقترحت أجهزة كثيرة ، غير أن أكثرها نجاحاً حلة الأكسدة الأسطوانية 0 (أنظر الشكل التالي) ، حيث ينفخ الزيت في حلة أسطوانية أفقية مزودة بقميص خارجي يمكن خلاله تدوير البخار أو الماء للمحافظة على درجة الحرارة المطلوبة . ومجهزة بأذرع (خفاقات) سريعة الدوران مثبتة شعاعياً (باتجاه نصف القطر) نحو محور مركزي . وهكذا يتم المحافظة على تعريض سطح كبير من الزيت للهواء في جميع مراحل العملية .



يتوقف الزمن اللازم لإنتاج اللينوكسين بهذه الطريقة على درجة حرارة التشغيل ، وكمية وطبيعة المجففات المضافة للزيت والكفاءة الميكانيكية للمعمل . كما أن أية تغيرات طفيفة في تقديم الهواء ، أو في سرعة دوران الخفاقات لها تأثير واضح على مدة التصنيع . وإن من المألوف الحصول على إنتاج مختلفة في حلتين لهما نفس التصميم ظاهرياً . وبالنسبة للعوامل الأخرى فلا ينصح بمحاولة تسريع الإنتاج باستخدام تركيبات تجفيف قوية أو درجات الحرارة الزائدة الارتفاع . إذ أن

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

أفضل النتائج تتحقق من غير شك ضمن الظروف المعتدلة . فبالعمل بدرجة 60 مئوية تقريباً ، وبوجود مقادير ضئيلة فقط من مجفف الرصاص أو المنغنيز فإنه يلزم على الأقل 24 ساعة لإنتاج اللينوكسين من زيت بذر الكتان الخام ، لذلك فإن بعض الشركات الصانعة تستخدم زيتاً متشكل القوام مسبقاً وذلك للتمكين من إنتاج دفعة جديدة كل 16 ساعة . ويمكن اعتبار دوش (مرش) والتون ، وطريقة الصانع على أنها مثال جيد عن طريقة إنتاج اللينوكسين ذي النوعية الجيدة لتصنيع اللينوليوم .



يسخن حوالي 10 طن من زيت بذر الكتان الخام المرقد ، تم فيه حل مقدار صغير من روزينات المنغنيز ، يسخن حتى درجة 50 درجة مئوية تقريباً ويضخ إلى خزان مثقب القاع في أعلى برج أنشئ خصيصاً كما في الشكل . فيتساقط الزيت مثل المطر من ثقوب الخزان على طول مسافة تبلغ حوالي 50 قدم (15 متر) إلى قاعدة البرج ، حيث يتم تدويره من هناك .

تستمر هذه العملية عدة أيام ، أو إلى أن تتحقق لزوجة مقدارها 4 بواز . إن لون الزيت النازل من "الدوش" (الزيت المدوش) هو الأصفر الشاحب . وله الرائحة الخاصة بالزيت المؤكسد .

يجب توخي الحرص وعدم السماح للحرارة بالارتفاع فوق 60 درجة مئوية أثناء (عملية التدويش) ، لأن ذلك يسبب تطور مسحة من الاحمرار ، وهذا قد يؤدي لمشاكل في مرحلة لاحقة من تصنيع اللينوليوم .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تخلط كمية حوالي 750 كغ من الزيت المدوش مع 10 – 15% من وزنه مادة مبيضة وتضاف مجففات أخرى إذا دعت الضرورة . تدخل الخلطة في حلة الأكسدة التي تمتلئ لسوية أدنى من المحور المركزي بقليل ، ثم تشغل تجهيزات التسخين والنفخ . يُملأ الغطاء ببخار ذي ضغط منخفض وذلك لرفع حرارة الدفعة للدرجة المطلوبة للتشغيل (يفضل أن تكون أقل من 60 درجة مئوية) ، حيث تتم المحافظة عليها باستخدام البخار وماء التبريد بالتناوب ، حسبما تدعو الضرورة . ورغم أن الغطاء يستخدم للبخار والماء كليهما ، لكن يفضل أن تقدم هذه الخدمات عبر توصيلات منفصلة ، لان ذلك يسهل عملية التحكم . يجب أن يقوم النافخ (مروحة النفخ) بتقديم الحجم الجيد من الهواء ، كما يجب أن تدور الأذرع بسرعة تزيد عن 100 دورة في الدقيقة ، مع أنه يمكن تخفيف السرعة عند الاقتراب من نهاية العملية . بعد حوالي 16 ساعة تدل العينة المأخوذة من الصنبور على علامات عن التصبن، بعد ذلك تطلق الطبخة عبر بوابة إلى عدد من الصواني المعدنية القليلة العمق (الارتفاع) المبطنة بورق رقيق ، مع ترك مجال (حيز) كافٍ في كل صينية للانتفاخ الذي يحدث بالتجفيف في الموقد . توضع الصواني في فرن يسخن بالبخار ، ويتبقى فيه بدرجة حرارة 40 – 60 لعدة أيام ، يكون الزيت خلالها قد فقد الكثير من تدبقه (لزوجته) ومتخذاً شكل البثور . ويعزى ذلك لتحرر ثاني أكسيد الكربون بفعل الحموضة الحرة بالابيضاض ، غير انه لم يقدم سوى القليل من الأدلة التجريبية المؤيدة لهذه النظرية . وفي الواقع ، فقد تمت الإشارة إلى أن التفاعل مع الكلس ليس مرغوباً في تصنيع اللينوليوم ، إذ يؤدي لقساوة قبل النضج ، كما وجد أيضاً أنه يتطور تركيب مماثل بغياب الكربونات . ومن المحتمل أن التغير الذي يحدث خلال التجفيف في الموقد هو شكل من أشكال التصلب ، كما أثبت ذلك تطور جزء لا ينحل في الأثير .

يأخذ اللينوكسين المنتج بهذه الطريقة شكل كتلة إسفنجية صفراء اللون شاحبة ، لا تعطي شكل صفيحة (لوح) مستمر عند إمرارها بين اسطوانتين ، وإنما تميل

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

نحو التكسر (التفتت) . لذلك فإنه غير مناسب للاستخدام كمادة تماسك (Binder) لتركيب اللينوليوم دون تعديل بالراتنجات لتشكيل ما يعرف بإسمنت اللينوليوم . ويبين الفصل الثاني عشر وصفاً لهذه العملية ، واستخدام بدائل زيت بذر الكتان .

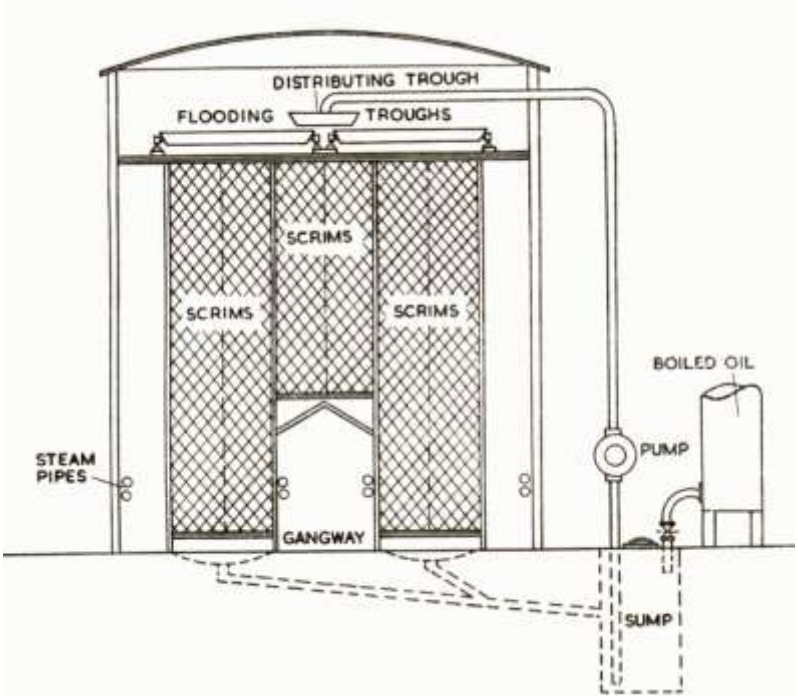
لينوكسين السكريم : (scrim قماش قطني)

أول طريقة ناجحة استخدمت لتصنيع اللينوليوم هي تلك التي طورها (والتون) عام 1860 ، حيث أنتج اللينوكسين بما يعرف (بطريقة سكريم) . ومع أنها مزعجة في كثير من النواحي ، وتتطلب رأس مال عمل كبيرة ، فإنها لا تزال تستخدم حتى اليوم بنفس الشكل تقريباً الذي وصفه مخترعها أصلاً . ويعتقد كثير من المصنعين أنها تقدم منتجات ذات نوعية أعلى مما تم الحصول عليه بأية طريقة أخرى .

يؤكسد الزيت المغلي الذي تم وصفه في الفصل الرابع . بتعريضه للهواء على ملاءات (شراشف) من نسيج قطني يسمى "السكريم" ، حيث يعلّق عدد كبير منها بشكل عمودي في سقيفة (مظلة أكسدة مسخّنة ، وعندما تصبح طبقة الزيت جافة بشكل كافٍ ، فإنها تغطس بالزيت مرة ثانية ، وتكرر العملية حتى تتراكم قشرة ذات سماكة كافية . ويستغرق ذلك من 3 – 7 أشهر ، حسب عدد المرات التي تغطس فيها السكريم بالزيت ، لكن مردود (إنتاج) المظلة المتوسطة الحجم هي على الأقل 100 طن من اللينوكسين .

يمثل الشكل التالي : مخططاً لمظلة نموذجية للأكسدة ، حيث أبعادها حوالي 80 قدم طول 20 قدم عرض و 30 قدم ارتفاع (25 × 6 × 10 متر) .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org



ويوجد للممر المركزي باب من كل طرف لتسهيل عملية التفريغ ، كما أنه يضم أنابيب البخار المستخدمة لأغراض التسخين . ومن الجانبين ، تميل الأرضية نحو الأسفل إلى قناة مركزية تتصل بحوض واقع تحت الأرض ، حيث يتم تجميع الزيت الفائض الذي يسقط من الأقمشة القطنية ويعاد تدويره. تشغل الأقمشة الحيز الأعلى ، كما تشغل جانبي الممر ، حيث تعلق بشكل عمودي بواسطة أزواج من القضبان المتوازية مرتبة على شكل صفوف تفصل بينها مسافة 2 إنش (5 سم) وكل زوج من القضبان يحمل ملاءتين (شرشفين) . وفوق القضبان العلوية في أعلى المظلة (السقيفة) ، تركب الأحواض القابلة للحركة التي ينزل منها الزيت فوق الشراشف ، وهذه الأحواض يمكن تحريكها للأمام والخلف لتحقيق الفيضان (الغمر) .

في بداية العملية ، يُصب الزيت المغلي على أقمشة السكريم حتى تصبح مشبعة بالكامل ، وتسخن المظلة بدرجة الحرارة المرغوبة (32 – 45 مئوية) عدة أيام . ثم تجرى عملية الصب Flooding الثانية والثالثة على فترات مماثلة، لكن

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

بعد ذلك يزداد تكرار العملية لتصبح مرة كل 12 أو 24 ساعة حسب ظروف التشغيل . ويستحسن تبريد المظلة قبل الصب ، وذلك بتوقيف المشعات الحرارية ، وفتح نوافذ وفتحات التهوية ، ويجب أن تكون السطوح في مرحلة الجفاف الصحيحة عند استقبال الزيت ، فإذا كانت جافة جداً ، فإن ما تأخذه في عملية الصب سيكون منخفضاً . وإذا كانت شديدة الرطوبة ، فإن بعض الزيت المؤكسد جزئياً قد يزول في العملية الأصلية ، وباستخدام زيت مغلي يحوي 2 % من مجففات الرصاص ، وحرارة تشغيل قدرها 32 درجة مئوية ، فإنه لا يمكن صب السطوح أكثر من مرة كل 24 ساعة ، غير أن التطورات الأحدث قد مكّنت من تقليص الفترة للنصف . وعندما تكون السطوح ذات سماكة كافية فإن من المعتاد أن تقص من جانب للآخر في الأسفل ، مع تركها معلّقة من القضبان العلوية فقط ، بحيث أنه إذا سقط بعضها تحت ثقل الزيت فإنه يمكن نقلها بسهولة وإن السطوح الساقطة تفرض حداً على عدد الغمرات (الصب) التي تقدم ، وهي ضمن مجال 160 غمرة .

إن التدوير المستمر لزيت الصب يجعل الزيت أكثر لزوجة ، وتنفصل كمية معينة من مادة دهنية "رغوة" في الأحواض ، وهذه يجب إزالتها وتنظيفها بشكل دوري . وبالتالي يكون مقدار الفاقد بحدود 1.2 % من الزيت المستخدم ، وهذا يعوض عن الربح الناتج عن الأكسدة والبالغ 7 % .

يأخذ لينوكسين السكريم شكل سطح مرن سميك لونه أصفر ذهبي ، يكون شفافاً إذا كان رقيق الطبقات ، يضم في وسطه النسيج القطني لكن لا يمكن استخدامه كمادة تماسك binder لتكوين اللينوليوم إلا بعد تعديله بالراتنجات .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

سادساً – الزيوت المتشابهة (أيسوميرية)
Isomerized Oils

يعتقد على نطاق واسع أن الخواص المميزة لزيت التانغ وزيت الأوتيسيكا يمكن أن تعزى إلى حقيقة أنها تتألف بشكل كبير من الغليسيريدات ثلاثية الأحماض الدسمة ذات التركيب التبادلي المزدوج المشكل بثلاثة روابط مزدوجة. والخواص المتصلة عموماً بهذا النوع من الترتيب في الزيوت الدسمة هي : سرعة البلمرة الحرارية ، وسرعة الجفاف والقدرة على تشكيل طبقات قاسية (صلبة) ذات مقاومة جيدة للماء والمواد القلوية .

وقد أدى التأرجح في الأسعار ، وانقطاع واردات هذه الزيوت بسبب الظروف الدولية ، إلى الكثير من البحث في إمكانية رفع أداء الزيوت الجفوفة الأخرى وذلك بتحويل أحماضها الدسمة إلى مركبات متشابهة تبادلية.

ورغم أن التجارب قد ترافقت ببعض النجاح ، فإنه لم ينتج على نطاق تجاري أي بديل مباشر عن الزيوت التبادلية الطبيعية من جهة ثانية ، فقد حظي منتج واحد على الأقل باهتمام كبير ، وهو الزيت الجفوف الجديد الذي تم تحقيقه بنزع الماء من زيت الخروع .

إن تشكيل التراكيب التبادلية في الأحماض الدسمة يمكن أن يتم إما بإدخال روابط مزدوجة جديدة بالوسائل الكيميائية ، أو عن طريق تحويل التراكيب الموجودة إلى مشابهاتها ، وقد طبقت هاتان الطريقتان بنجاح على الزيوت الجفوفة بعدد من الطرق ، لإنتاج غليسيريدات الأحماض الدسمة ذات رابطتين أو ثلاث روابط تبادلية مزدوجة . والميزة غير المتوقعة ، المشتركة لأغلبية المنتجات ، إن لم يكن لجميعها ، هي ميلها لتشكيل طبقات دبقة (لزجة) لفترة طويلة بعد الاستعمال . وقد أدخلت كثير من التحسينات في معدل البلمرة الحرارية ، لكن لم يقترب المعدل في أي من الحالات من المعدل الذي يظهره زيت التانغ ، ومع ذلك فإن هذه الزيوت الجفوفة المعدلة تحظى باهتمام فني كبير ، ويبدو أن بعضاً منها سوف يجد له استعمالات

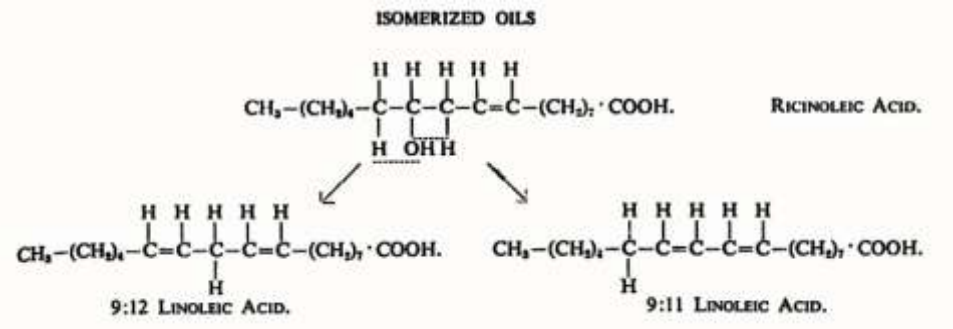
Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

في صناعة الطلاءات الواقية أو الصناعات الأخرى غير المعينة مباشرة ببدائل زيت التانغ .

الطرق الكيميائية : Chemical Methods

نزع الماء : Dehydration :

من المعروف بأن زيت الخروع يتألف أساساً من الغليسيريدات الثلاثية لحمض أريسيتوليك ، الذي يحوي مجموعة هيدوكسيلية بالإضافة لرابطة واحدة غير مشبعة . وبفصل جزيء ماء من جزيء هذا الحمض الدسم ، فإنه يمكن تشكيل مركب مشابه لحمض اللينوليك ذي نظام إما تبادلي أو معزول بروابط مزدوجة ، على الشكل التالي :



ينتج عن هذا التفاعل فقدان 6.04 بالمائة من الماء إذا تم التفاعل مع الحمض الدسم أو 5.13 بالمائة إذا تمت مع الغليسيريدات . فقد عرف منذ زمن طويل أن زيت الخروع يفقد بعضاً من وزنه بالتسخين لدرجة 300 مئوية ، ونتيجة لذلك تعدل بعض خواصه . والتي أهمها أن زيت الخروع المعالج بالحرارة كانت له خواص تجفيفية مميزة ، ثم استعملت طريقة نزع الماء من الأحماض الدسمة بواسطة خامس أكسيد الفوسفور في محلول البنزين ووجد أن زيت الخروع المعالج بالحرارة قابل للامتزاج بالزيوت المعدنية ، وكان قبل عام 1930 يستخدم كمادة تزليق . وعندما بدأ بإنتاج الزيوت الجفوفة على نطاق تجاري من زيت الخروع استعملت طريقة نزع ماء الأحماض الدسمة بالتقطير ، ثم تعاد أسترتها بالغليسيرول . هذا المنتج ، الذي قُدم بإسمه التجاري سينورين synourin ، حالما تبعته مواد

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

متعددة أخرى تم الحصول عليها بنزع ماء زيت الخروع مباشرة بفعل الحرارة بوجود وسيط . وكانت تضم الوسائط المناسبة مثل الأحماض المعدنية غير المؤكسدة الحاوية على الأوكسجين كحمض الكبريت ، وبلا ماء حمض التنغستين ، وأكسيد الثوريوم ، وبلا ماء حمض اليورانيوم ، وحمض الموليبدينوم , وترابة القصّار (الترشيح) fullers earth ... الخ .

تمت دراسة الكفاءة النسبية لهذه الوسائط وغيرها ، ووجد أن أكثرها فاعلية كانت أنواع معينة من الترابة ، والمشتقات الحامضية لكل من حمض الكبريت وحمض الفوسفور ، وأكاسيد بعض المعادن . وتتوقف فعالية الترابة على الكمية المستخدمة ، وتحد من قيمتها من وجهة النظر التجارية صعوبة فصلها عن المنتج النهائي .

إن طبيعة الغليسيريدات المتكونة نتيجة لنزع ماء زيت الخروع كانت موضوعاً لجدل طويل . فبالإضافة للتفاعلات الرئيسية المحددة أعلاه . عرف أنه تحدث تفاعلات جانبية ، ويكون الفاقد في الوزن حوالي ضعف ما يسببه نزع الماء . غير أن الاهتمام الرئيسي قد تركز حول السؤال عن ما هي نسبة الأحماض الدسمة المنزوعة الماء التي تتكون من تشابه تبادلي . حيث كان يعتقد بأن نسبة الحمض الدسم التبادلي في (السينورين) المنتج تجارياً كانت 90% ، لكن في ذلك الوقت لم تكن تتوفر طريقة تحليل يمكن الوثوق بها . وبعد تطور طرق بلا ماء حمض الماليك maleic anhydride ، فقد أجريت دراسة دقيقة لعدد كبير لنماذج من زيت الخروع المنزوع الماء والتي استنتج فيها أن من 4/1 إلى 3/1 من تفاعل نزع الماء يؤدي لتشكل روابط تبادلية مزدوجة . لكن قيمة النتائج التي تم الحصول عليها باستخدام بلا ماء حمض الماليك هي عرضة للتساؤل كذلك ، كما يبدو لأن هذه الأرقام منخفضة جداً . وقد رسخت الآن طريقة تقييم عدم الإشباع التبادلي بواسطة طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية ، وتحدد النتائج التي تم الحصول عليها بزيت خروع منزوع الماء بهذه الطريقة لأن التبادل قد يرتفع حتى 40% .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

نزع الماء تجارياً لزيت الخروع

: Commercial Dehydration of castor oil :

إن نزع الماء من زيت الخروع هي عملية بسيطة نسبياً ، وإن التعديلات الكثيرة المستخدمة من قبل مختلف الشركات المصنعة تهدف لإنتاج مواد شاحبة اللون ذات قيمة حمض منخفضة وخواص تجفيف جيدة . وإن اللزوجة (الدباقة) المتبقية التي تميز هذا الزيت تكون أقل وضوحاً في بعض النماذج مما هي في نماذج أخرى ، لكن لم يكشف النقاب بعد عن تفاصيل الطرق المتبعة للتغلب على ذلك الميل .

إن اختيار الوسيط يتوقف على فاعليته النسبية ، وسهولة إزالته بعد استكمال التفاعل ، وأثره على لون المنتج ، وأخيراً السعر . وقد قدم مؤشر عن العدد الكبير المتوفر من الوسطاء ، لكن ربما يكون أكثرها استخداماً حمض الكبريت أو أحد مشتقاته الحامضية .

قد تتراوح حرارة عملية التصنيع بين 250 و 280 درجة مئوية ، وبعد الدرجة 200 مئوية يجري الاقتراب من درجة الحرارة الأعظمية بطريقة الخطوة خطوة وذلك لتتماشى مع التفاعل . ويمكن استخدام التخلية أو الغاز الخامل لتجنب زوال لون الزيت بالأكسدة ، وكذلك للمساعدة في إزالة مواد التحلل الطيّارة .

إن لزيت الخروع لزوجة عالية غير عادية بالنسبة للزيوت الأخرى الجفوفة أو غير الجفوفة (8 – 9 بواز بدرجة 25 مئوية) . ويرجع ذلك بشكل رئيسي لمجموعاته الهيدروكسيلية ، ويؤدي نزع الماء إلى تخفيض واضح باللزوجة إذ يمكن إنتاج زيت خروع منزوع الماء بلزوجة منخفضة حتى 1.5 بواز (يشار إليه أحياناً بعبارة زيت "خام") ، غير أن البلمرة تحدث في درجة حرارة نزع الماء ، ويستمر التسخين عادة حتى يتم الحصول على زيت ذي قوام بأية لزوجة مطلوبة . مثل هذه الزيوت ذات القوام تظهر خواص فنية محسّنة ، وتستخدم بنفس الطرق التي تستخدم فيها الزيوت الغليظة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الخواص والاستخدامات : Properties and uses

وجد لزيت الخروع المنزوع الماء استخداماتٍ رئيسية في صناعة الطلاءات الواقية ، لكن يمكن استخدامه بدرجة أقل في تصنيع حبر الطباعة واللينوليوم ، ومع أنه لا يقدم بديلاً مباشراً لزيت التانغ ، إلا أن لديه خواص معينة تجعله يشكل إضافة مفيدة لتشكيلة الزيوت الجفوفة المتوفرة بسهولة . هذه الخواص التي من أهمها سرعة تشكل القوام ، وثبات الطبقة ، والمرونة والمحافظة عل اللون . كما أن انعدام التعتيم (كدارة اللون) والترسب عندما يستخدم سوية مع مجففات الرصاص هي أيضاً جديرة بالاهتمام ، وذلك لأن ميل بعض النماذج "للتخثر" عندما تتحد مع أصباغ أساسية (قاعدية) مثل أكسيد الزنك يمكن تجنبه بطبخ الليثارج بالزيت .

يعاني زيت الخروع المنزوع الماء عندما يستخدم في الدهانات الجفوفة بالهواء والورنيش ، من عيب وهو توجهه الكبير نحو تشكيل طبقات دبقة (لزجة) ، لكن يمكن التغلب على ذلك بتشكيل مركبات تستخدم فيها مواد يتم اختيارها بعناية . فلبعض الأغراض ، تقدم الخلائط مع زيت الأوتيسيكا ميزات كثيرة ، إذ تكمل خواص كل مكون خواص المكون الآخر ، لدرجة ما . كما تشمل التعديلات المفيدة النفخ بالهواء ، وتشكيل الراتنجات الألكيدية ، والزيوت الصناعية من الكحولات العليا المتعددة الهيدروكسيل ، والبلمرة المشتركة (المتبادلة) بالستيرين styrene أو الدي سيكلوبنتادين dicyclo pentadiene . وكان يعتقد في البداية أن الدباقة (اللزوجة) كان مردها وجود الأحماض الدسمة أو الشوائب الأخرى ، لكن أظهرت التجارب أنها خاصية ملازمة لزيت الخروع المنزوع الماء .

نزع ماء الزيوت المصنعة : Dehydration of processed oils

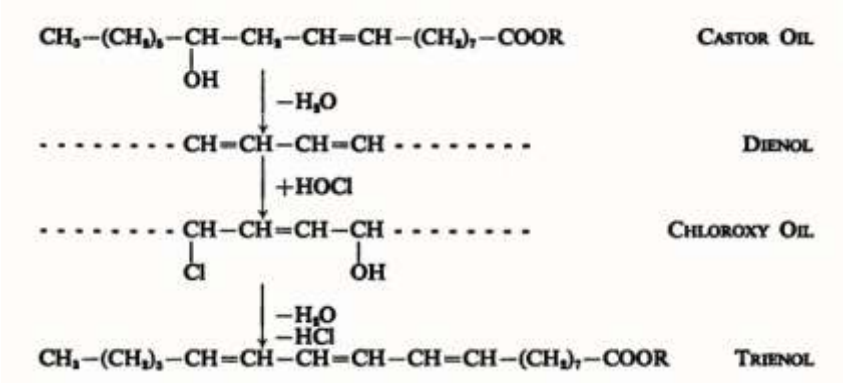
يمكن ان تتشكل المجموعات الهيدوكسيلية أثناء اكسدة الزيوت الجفوفة ، وقد لاقت إمكانية نزع الماء من الزيوت المنفوخة اهتماماً كوسيلة لتقديم تبادلي ذي روابط مزدوجة وقد أدت المحاولات المباشرة للقيام بذلك إلى منتجات ذات لون داكن

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

، غير ان الخواص المثيرة للاهتمام التي أظهرتها بعض الزيوت المنفوخة ذات الحرارة المرتفعة يعتقد أنها تعود لآلية مماثلة .

الكلورة : Chlorination

إن إدخال الروابط المزدوجة في سلاسل الأحماض الدسمة بنزع الهيدروجين المباشر لم يتم تنفيذه بسبب درجة الحرارة المرتفعة المطلوبة ، لكن جرت محاولات عديدة لتحقيق نتيجة مماثلة بالكلورة يليها فصل لحمض كلور الماء . حيث برز اهتمام لإنتاج زيت تانغ صناعي من زيت الخروع بواسطة عملية نزع الماء التي تلتها عملية نزع الهيدروجين . وتتم مجريات التفاعل على الشكل التالي :



حيث إن "تري إنيول" له خواص قريبة جداً من خواص زيت التانغ .

قُدّمت دراسة عن تفاعل هيبوكلوريد رباعي البيوتيل tertiary butyl hypochloride ، ولكن هذه الطريقة لم تثبت نجاحها على النطاق التجاري مع زيت فول الصويا . وقد وجد بأن هذا التفاعل طارد للحرارة ، وكان يؤدي لتشكل أنظمة تبادلية ، وكانت نسبة التبادل هذه متناسبة طرداً مع نسبة الكلور ، يمكن إزلة نصف الهالوجين تقريباً بالتسخين لدرجة 150 مئوية كما أن أكثر من 3/4 منه أمكن تحريره بالتسخين الطويل بدرجات حرارة أعلى معطياً مواد لزجة . لكن الزيت المعالج بهذه الطريقة كان يجف بسرعة حتى بغياب المجففات متحولاً لطبقات صلبة بعض الشيء ، وعديمة اللون كثير ما تتجمد أو تصبح خشنة السطح .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

والعيب فيها هو أنه يتحرر مزيد من حمض كلور الماء أثناء عملية تحضير الورنيش .

تشكل صعوبة إزالة الآثار الأخيرة للكلور من الزيوت المكلورة عائقاً خطيراً في وجه تطور مثل هذه العمليات على النطاق التجاري ، لأن وجود الكلور يؤدي إلى قتامة اللون أثناء التصنيع بالحرارة ، كما أن انطلاق حمض هيدروكلور له تأثير تآكلي حتى على الأجهزة المصنوعة من الستانلس ستيل التي تستخدم عادة .

عمليات التشابه : Isomerization process

التشابه القلوي Alkali isomerizatio :

لوحظ منذ أمد أن هناك تغيرات تحدث عندما تسخن الأحماض الدسمة غير المشبعة مع كمية زائدة من مادة قلوية كحولية ، وسبب هذه التغيرات يعود لتطور وظهور تراكيب متشابهة تبادلية . فمنذ عام 1840 وجد الباحثون أن حمض الأوليبك عندما ينصهر fused مع هيدروكسيد البوتاسيوم فإنه يعطي حمض النخيل وحمض الخل والهيدروجين . ثم تلى ذلك تجارب عديدة على الأحماض الدسمة الأخرى المتعددة غير المشبعة . فوجد أنه بتسخين حمض اللينوليك مع كمية زائدة قدرها 40 % من مادة هيدروكسيد الصوديوم المائي لمدة 3 ساعات بدرجة 270 – 280 مئوية داخل أوتوكلاف (محم موصد) نحصل على سائل لزج ذا رقم يودي قدره 83.8 .

وعند إجراء الدراسة على زيوت السمك ، تبين أنها كانت تتأثر بدرجة أكبر بكثير من الزيوت النباتية . كما أن المعالجة الطويلة لأحماض بذر الكتان الدسمة بمادة قلوية كحولية كانت تؤدي لظهور نفس النتائج في حين أنه في الأحماض الدسمة لزيت الذرة لم تعط نفس النتائج .

وقد نال التفاعل كثيراً من الاهتمام في الولايات المتحدة الأمريكية كوسيلة لإنتاج بدائل زيت التانغ . وذلك باستخدام وسط لا مائي وكحولي عالي الغليان مثل بوتانول وإيثلين الغليكول ، وإن كان الوسط المائي لا يزال يستخدم . فبمعالجة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المواد في وعاء من الستانلس ستيل بدرجة 225 مئوية ، لوحظ حدوث انخفاض في التبادل الكلي لزيت التانغ وذلك نتيجة لنمو تبادل ثنائي Diene وتشكل بوليمر . لكن في زيت بذر الكتان وفول الصويا فإن اكثر من 30% من التبادل الثنائي ومقدار صغير من التبادل الثالثي (Triene) كان ينمو خلال ساعتين وربع . وإن معدل التشابه يتوقف لدرجة معينة على تركيز المادة القلوية ، وقد أجريت العديد من التجارب للحصول على زيوت جفوفة محسنة من الأحماض الدسمة المتشابهة بإعادة الأسترة بالغليسرول أو أي كحول آخر متعدد الهيدروكسيل (polyhydric) حيث أجريت تجارب على إجراء عملية التشابهة بواسطة إيثلين غليكول وبوتانول لكل من الأحماض الدسمة لزيت بذر الكتان وزيت فول الصويا وزيت الخروع ، وبعد أن أعيدت أسترتها بالغليسيرول ، ثم قورنت معدلات جفافها وتشكل الهلام مع الزيوت الأم . لم يتبين وجود أي ترابط بين هذه المعدلات ، وكانت الخواص الفنية للزيوت المعالجة مخيبة للآمال ، إذ أن الميزة الوحيدة كانت الزيادة في معدل تشكل القوام .

ويحدد الجدول التالي النتائج التي يمكن الحصول عليها بالتشابه بالقلوي. وإن التطور الذي أظهره زيت فول الصويا المعالج سببه وجود التشابه التبادلي لحمض اللينوليك ، إذ يجعل خواصه التجفيفية والقوامية (تشكل القوام) تتماشى مع خواص زيت بذر الكتان . غير أن التجربة قد دلت على أن الطبقات المتشكلة من زيت فول الصويا المعالج تبدي ميلاً اكبر لأن تصبح طرية في الظروف الدافئة والرطبة مما هو الحال مع زيت بذر الكتان.

ولعل الفشل في الحصول على بديل أفضل لزيت التانغ من زيت بذر الكتان ، يمكن أن يعزى جزئياً إلى حقيقة أنه تتشكل نسبة ضئيلة فقط من الإيسوميرات التبادلية الثلاثية triply conjugated Isomers لحمض اللينولينك ، مع أنه يبدو أن هذه الإيسوميرات ليس لها خواص فنية جيدة كتلك التي توجد في الغليسيريدات الحاصلة طبيعياً .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

Fatty Acids	Soya Bean Oil		Linseed Oil		Tung Oil	Dehydrated Castor Oil
	Before	After	Before	After		
Saturated	15	—	11	—	2–7	3
Oleic	30	—	22	—	1–20	14
Dienoic						
Non-conjugated	50	10	16	3	1–10	27
Conjugated	—	40	—	13	—	43
Trienoic						
Non-conjugated	2–5	—	52	13	—	—
Conjugated. Diene	—	4	—	27	—	—
Triene	—	2	—	13	74–94	—

من المحتمل أن أول الزيوت المتشابهة (الايسوميرية) التي أنتجت تجارياً قد تم الحصول عليها باستخدام مادة قلوية ، لكن طورت مؤخراً طرق أخرى لا تتطلب تصبن الزيت وهذه الطرق تمتاز على الطرق التي تشتمل على التصبن وإعادة الأسترة شريطة أن يتم تحقيق نتائج مماثلة .

التشابه الوسائطي (باستخدام الوسائط) : Catalytic isomerization

وجد أن كثير من المواد المستخدمة كوسطاء في إنتاج الزيوت الجفوفة هي وسائط إيسوميرية ذات درجات متفاوتة من النشاط . لكن من المفيد أن نلاحظ أنه على الرغم من أن الزيوت الوسائطية تشكل قوامها بسرعة الزيوت المتشابهة المقابلة ، إلا أنها لا تظهر الدباقة غير المرغوبة التي غالباً ما تكون صفة ثابتة للزيوت الثانية (المتشابهة) .

وسائط النيكل : Nickel catalysts

لوحظ أن زيت فول الصويا ولينولات الأثيل كانت تظهر ارتفاعاً في معامل الانكسار وانخفاضاً في رقم اليود عندما تسخن مع وسائط النيكل في الفراغ لمدة 5 ساعات بدرجة 250 مئوية ، بينما لم تتأثر أوليات الإيتيل وحمض الستياريك ، وقد نسب هذا في وقت لاحق لعملية التشابه ، لكن لم يكن هناك دليل تجريبي مباشر .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

كما لوحظ أيضاً أنه يتطور تبادل طفيف عندما يسخن زيت فول الصويا مع وسيط النيكل بدرجة 205 مئوية . ثم استعمل فيما بعد وسيطاً تم فيه ترسب النيكل على الكربون الفعّال ، وقد تم تحقيق أفضل النتائج باستخدام 0.1 – 0.3 أجزاء من النيكل مع جزء من الكربون وتم تسخين الزيت مع 9 – 12 % من وزنه من الوسيط مع التحريك لمدة 6 ساعات بدرجة 168 – 172 مئوية ، ثم تم قياس التبادل بواسطة الطيف الماص للأشعة فوق البنفسجية . وتبين بأن التأثير كان أكثر وضوحاً مع المواد الأقل تعقيداً ، كما تبينه الأرقام التالية التي تم الحصول عليها مع مشتقات الأحماض الدسمة لزيت بذر الكتان :

المشتق		نسبة التبادل الكلي %
استر الميتيل	Methyl ester	46
غليسيريد	Glyceride	33
استر بنتاارثريتول	Penta erythritol ester	10
غليسيريد مبلمرة	Polymerized glyceride	0.9

إن كمية الوسيط المستخدم في هذه العملية كبيرة جداً للعملية التجارية لكن يمكن استخدامه من جديد شريطة عدم إضافة مادة مساعدة للترشيح قبل عملية الترشيح .

وعند تقييم الخواص الفنية لزيت بذر الكتان وزيت فول الصويا المتشابهين اللذين تم إنتاجهما بهذه الطريقة . لوحظت زيادة ملحوظة في معدل تشكل القوام، في الزيوت التي تبدي 30% من التبادل الكلي ، في حين أن زيادة لزوجة زيت بذر الكتان المشابه هي أسرع 3 – 5 أضعاف الزيت الأصلي ، وزيت فول الصويا المشابه لزوجته أسرع 2 – 3 أضعاف الزيت الأم (الأصلي) . أما معدلات تشكل القوام فكانت من نفس رتبة زيت الخروع المنزوع الماء ، ولم تكن بأي شكل قابلة للمقارنة مع زيت الأوتيسيكا أو زيت التانغ المتبادلة طبيعياً .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

كما تم أيضاً فحص خمسة مجموعات من ورنيش الزيوت الراتنجية التي أساسها الراتنجات الفينولية النقية والمعدلة وراتنجات القلفونية وذلك من أجل معدل تشكل القوام ، وزمن الجفاف ، وقساوة الطبقة ، والمقاومة للماء والمادة القلوية . وكانت النتيجة مخيبة للآمال ، إذ لم يعط أي زيت من الزيوت المشابهة ورنيشاً يساوي ما يعادله المصنوع بزيت الخروع المنزوع الماء .

والتطور الوحيد الذي أمكن اكتشافه في ورنيش مصنوع من زيت بذر الكتان المشابه الذي يتميز به عن ورنيش مصنوع من زيت مكرر بمادة قلوية هو في معدل تشكل القوام ، مع أنه يجب الإشارة إلى أن ورنيش التجربة كان ينقصه الزيت لإجراء المقارنة الصحيحة (1.75 – 2.5 : 1) ، ومع ذلك فقد كانت الملاحظات متوافقة مع الخبرة العامة للزيوت المتشابهة المنتجة تجارياً . وقد تم أيضاً الحصول على نتائج مماثلة مع الراتنجات الألكيدية المعدلة بـ55% من الأحماض الدسمة المشابهة ، التي تم تحضيرها بطريقة الغليسيريدات الأحادية . والتي كانت تشكل قوامها بمعدل مماثل لألكيدات زيت الخروع المنزوع الماء ، وأعطت طبقات خشنة عند الجفاف .

أكاسيد المعادن Oxides of Metales :

كذلك تم دراسة الأثر الوسيطي لمختلف الأكاسيد على عملية تشابه الأحماض الدسمة المتعددة غير المشبعة وغليسيريداتها . حيث تم تحرير الأحماض الدسمة لبذر الكتان من مكوناتها المشبعة وسخنت بدرجة 250 مئوية لمدة خمس ساعات مع مقدار 5% من كل من الأكاسيد التالية : الألومينا والألومينا المنشطة وأكسيد الكروم وأكسيد الموليبدينوم وأكسيد التانغستين وأكسيد الجرمانيوم وأكسيد الزركونيوم وأكسيد الثوريوم . وقد لوحظت درجة معينة من التبادل مع كل من هذه الوسائط ، حيث يتزايد التأثير بتزايد الوزن الجزيئي ، لكن التجارب مع زيت بذر الكتان لم تعط نتائج كالتي تمت بالأحماض الدسمة .

المواد السيليكونية : Silicious Materials

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وجد حصول نسبة من التبادل عندما تسخن الزيوت الجفوفة مع مواد سيليكونية مثل تراب القصّار ، والبنتونيت ، وكيسلكور ، والسيليكاجيل .. الخ يمكن ملاحظتها بعد تبييض زيت بذر الكتان بالطريقة المعتادة .

وعند دراسة عمل الوسيط لهذه المواد بتسخين زيوت مختلفة بنسبة من 1 – 5 % بدرجة 250 – 300 مئوية لمدة أربع ساعات . وجد أن نسبة ما نسبته 1/4 – 1/2 من إجمالي الأحماض الدسمة قد تأثر.

ثاني أكسيد الكبريت : Sulphur Dioxide

تمت كذلك دراسة إنتاج زيوت متشابهة بالتسخين مع ثاني أكسيد الكبريت بدرجة 180 – 220 مئوية في محم موصد (أوتوكلاف) بطيء الدوران تحت الضغط (470 – 2800 ليبرة/ إنش مربع) . في البداية تم تخليص الزيت من البيروكسيدات ثم أدخل إلى الأوتوكلاف مع ثاني أكسيد الكبريت – سخن لمدة ساعة في درجة حرارة التفاعل التي تم اختيارها .

في حالة زيت بذر الكتان أدى هذا لزيادة معامل الانكسار من 1.4811 إلى 1.4923 ، والوزن النوعي من 0.9282 إلى 0.9534 ، وانخفاض في قيمة الرقم اليودي من 188.5 إلى 117 . وكانت أعلى درجة لزوجة تم التوصل إليها هي 4.7 بواز . مع احتفاظ الزيت بمقدار يصل حتى 0.7% من الكبريت . وقد شكل الزيت المنشط قوامه بسرعة أكبر من زيت بذر كتان الورنيش عندما سخن لدرجة 290 مئوية ، وجف بسرعة أكبر ، غير أنه لم يعط الطبقات الخشنة المميزة لزيت التانغ .

المركبات العضوية : Organic compounds

وكذلك درست عملية التشابه على زيت فول الصويا بوجود عدد من المركبات العضوية ، وذلك بالتسخين مع 2% وسيط بدرجة 280 مئوية في امبولات مغلقة . ومن بين جميع المركبات التي تم اختبارها ، كانت المركبات الكينونية هي الوحيدة التي لها نشاط مميز ، وقد تم انتقاء الانثراكينون (anthra

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

quinone) لمزيد من الدراسة المستفيضة حيث أن 97% منه تتبلور بالتبريد ويمكن إعادة استخدامها . ويبين الجدول التالي النتائج التي تم التوصل إليها بزيت بذر الكتان وزيت فول الصويا باستخدام 5% من الوسيط . وتشبه النواتج الزيوت المتشابهة المنتجة بطرق اخرى ، لكنها تعطي طبقات ذات ميل أقل للبقاء دبقة بعد الجفاف . ثم اقترح استخدام مركبات اليود مثل دوديسيل امين هيدروإيوديد dodecylamine hydroiodide تري إيثانول أمين هيدروإيوديد triethanolamine hydroiodide ،ومواد إضافة إيودين التربنتين والإيودوفورم - turpentine iodine addition products and iodoform

Quality	Linseed Oil (285°C.—30 min.)		Soya Bean Oil (290°C.—70 min.)	
	% Conjugation	Viscosity (poises at 25°C.)	% Conjugation	Viscosity (poises at 25°C.)
Raw oil	16·9	2·25	19·9	2·75
Non-break oil	19·0	3·0	20·3	2·75
Alkali-refined oil	18·7	2·5	19·9	3·0

مستقبل الزيوت المتشابهة : The future of Isomerized oils

يبين العمل الموضح أعلاه أن إنتاج التراكيب المتشابهة التبادلية في الأحماض الدسمة المتعددة غير المشبعة هي مسألة سهلة نسبياً ، وفي الواقع يتم ذلك خلال المراحل الأولية للأكسدة عندما تشكل الهيدروبيروكسيدات hydro pyroxides بإضافة الأوكسجين للمجموعات الألفا ميتلين alpha methylene . وإن الدور الذي تلعبه هذه التراكيب في مختلف العمليات التي تتعرض لها الزيوت الجفوفة في الصناعة لا يزال مسألة تخمين ، لكن ليس هناك شك في أن هدف إنتاج بديل مشابهة لزيت التانغ من الزيوت الغنية بحمض اللينولينك ، لا يزال هذا الهدف بعيداً عن التحقيق.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

لقد أنتجت الزيوت المتشابهة على نطاق واسع ، لكن لم يثبت قبولها في صناعة الطلاءات الواقية ، لا تكمن صعوبة إنتاج بديل مباشر لزيت التانغ فقط في حقيقة أنه لا توجد حتى الآن طريقة تدفع تفاعل التشابه للنهاية ، وإنما في اعتبارات تتعلق بتركيب الغليسيريدات ، إذ أن المادة الخام النموذجية تحوي 80% تريلينولينين (trilinolenin) ، ولا يعرف زيت جفوف طبيعي يقترب من هذا التركيب . مع ذلك ، فإن العملية التي تعطي زيت يعادل في خواصه خليطاً مؤلفاً من 3 أجزاء من زيت بذر الكتان مع جزء من زيت التانغ سيكون ذا قيمة من الناحية التجارية ، لكن حتى هذا الهدف المحدود لم يتحقق بعد . فقد حد من عملية التقدم بشكل رئيسي الميل الواضح للمنتجات نحو إعطاء طبقات دبقة عند الجفاف . مع ذلك ، فقد كتب حول زيت بذر كتان متشابه "I.L.O" قيل بأنه عالي التبادل ، وغني بالمشابهة (النظير) ترانس transtisomers ، وهو خالٍ من العيوب . ومن الممكن أن هذا المنتج ، وغيره من المنتجات المماثلة ، سوف تثبت أنها ذات قيمة من الناحية التجارية ، مع أنها لا يمكن استخدامها مباشرة كبدائل عن زيت التانغ .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

سابعاً – إستيرات الأحماض الدسمة
Esters of Fatty acids

إن طرق تعديل الزيوت الجفوفة التي ورد ذكرها في الفصول السابقة تعالج بشكل رئيسي مكونات الأحماض الدسمة ، إذ يفترض عموماً أنها متحدة مع الغليسيرول على شكل غليسيريدات ثلاثية . خلال السنوات الأخيرة وجه قدر كبير من لاهتمام نحو احتمالات أخرى ، وهي إنتاج إستيرات جزئية ذات مجموعات هيدروكسيلية حرة قادرة على التفاعل مع مواد التعديل، وتشكيل ما يسمى بالزيوت الجفوفة "الاصطناعية" وذلك باستبدال الغليسيرول بكحول آخر متعدد الهيدروكسيل (Polyhydric alcohol) . وقد تم استثمار الإمكانية الأولى صناعياً لدرجة كبيرة ، وعلى الأخص كمرحلة في تصنيع الراتنجات الألكيدية المعدلة الزيوت ، ولدرجة أقل لإنتاج زيت الماليك maleic oil وزيت اليوريثان Urethae oil ولقد بحث على نطاق واسع كحولات متعددة الهيدروكسيل غير الغليسرول ، لكن التطورات التجارية كانت مهتمة بشكل رئيسي بالبنتا إرثريتول penta erythritol والذي حاز تصنيعه على اهتمام كبير خلال الحرب العالمية الثانية . ولم يستخدم فقط لصنع إستيرات الاحماض الدسمة المشتقة من عدد من الزيوت الجفوفة ، وإنما استخدم أيضاً لأسترة خليط من الأحماض الدسمة والأحماض الراتنجية التي تحدث في زيت الصنوبر tall oil ويمكن استعمال التفاعلات التالية لإنتاج المواد من هذا النوع :

1 – الأسترة المباشرة والتي وبواسطتها يمكن صنع إما إستيرات جزئية أو زيوت جفوفة اصطناعية وذلك بتفاعل الأحماض الدسمة مع الكحول المتعدد الهيدروكسيل بالنسب الصحيحة .

2 – تبادل الأسترة حيث يتم فيه تفاعل متبادل بين مختلف الإستيرات بدرجة حرارة مرتفعة . وهذا النوع من التفاعلات يؤدي عادة لتشكيل خليط متوازن ، وتلعب دوراً هاماً في كثير من الطرق الراسخة لتصنيع الزيت .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

3 – التبادل الكحولي وهو استبدال أحد الكحولات بكحول آخر بواسطة التسخين بوجود وسيط . وهذه الطريقة مناسبة خصيصاً لتحضير الإستيرات الميثلية أو الإيتلية للأحماض الدسمة دونما حاجة للمرحلة المتوسطة للتحلل المائي ، لكن الاستبدال الكامل لأحد الكحولات متعددة الهيدروكسيل بآخر يشكل صعوبات كبيرة . وإن الاستعمال التجاري الأكثر أهمية له هو في تصنيع الإستيرات الجزئية مثل الغليسيرات الأحادية والغليسيرات الثنائية أو المواد المساوية التي يتم فيها إدخال مجموعات هيدروكسيلية حرة في الزيت باستخدام البنتا أرثريتول .

4 – إزاحة الأحماض الدسمة بتسخين دسم متعادل مع أحماض دسمة حرة. ويتم ذلك بسهولة عندما تكون الأحماض الحرة ذات وزن جزيئي منخفض، وإن كانت هذه الطريقة ذات استخدامات قليلة في تعديل الزيوت الجفوفة .

الأسترة : Esterification

استخدم هذا التفاعل على نطاق واسع كوسيلة لإنتاج الزيوت الجفوفة المعدلة ، ويمكن تطبيقه بعدد من الطرق المختلفة ، تم تحديد بعضها في الفصول السابقة . ويمكن تقسيمها إلى ثلاثة مجموعات :

الأولى : إعادة الأسترة بغليسيرول الأحماض الدسمة التي تم تعديلها إما بالفصل , أو التشابه أو نزع الماء (زيت الخروع) .

والثانية : أسترة الأحماض الدسمة غير المعدلة بكحول متعدد الهيدروكسيل غير الغليسيرول .

والثالثة : إنتاج إستيرات جزئية للتفاعل مع مواد تعديل مناسبة .

لكن يجب أن نشير إلى أن العمليات من هذا النوع تكون مكلفة بعض الشيء لأنه يجب تحضير الأحماض الدسمة بطريقة انشطار الدسم كما أن التخزين يمثل بعض الصعوبات نظراً لطبيعتها التآكلية ، ويجب تجنب التلوث بآثار الحديد بسبب التأثير المميز على لون المنتج النهائي . لهذا السبب ، عندما تترسخ طريقة جديدة تستخدم فيها الأحماض الدسمة ، تتوجه الجهود نحو اكتشاف وسيلة للحصول على

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

منتجات مماثلة من الغليسيريدات المناسبة ، وإن تصنيع زيت خروع منزوع الماء ، وزيوت متشابهة ، وغليسيريدات أحادية هي أمثلة معروفة تم فيها تحقيق النجاح . ومع ذلك فإن الأسترة الخالصة ميزتها أنها أقل عرضة للتعقيدات التي تستتبعها التفاعلات الجانبية ، وتقدم منتجات أفضل في بعض الحالات .

إعادة الأسترة بالغليسرول : Re Esterfication with Glycerol

إن آلات المصنع المستخدم لأية عملية يتم فيها تسخين الأحماض الدسمة ، يجب أن تكون من الألمنيوم أو الموليبدينوم أو الستانلس ستيل المثبت أو خليطة معدنية أخرى مقاومة . يتم تفاعل الأسترة في غلاية مزودة بخلاط مع إمكانية تسخينها بالبخار ، ويفضل تشغيلها تحت التخلية (الفراغ) لتسهيل إزالة الماء الناتج من التفاعل . والحاجة للمكثف هي لتكثيف بخار الغليسيرول وإعادته للنظام (الغلاية) . وفي حالة غياب الوسيط ، من الضروري أن تكون درجة الحرارة تزيد عن 250 درجة مئوية لدفع التفاعل للأمام بمعدل اقتصادي ، مع أنه يفضل التشغيل بدرجات حرارة أقل في المراحل الأولى عندما يكون تحرير الماء أشد سرعة . وقد درست التأثيرات التي نتجت عن عدد كبير من الوسائط ، والتي كان أكثرها فاعلية كلور الزنك وكلوريدات القصدير ، وبعض الأحماض السلفونية العطرية .

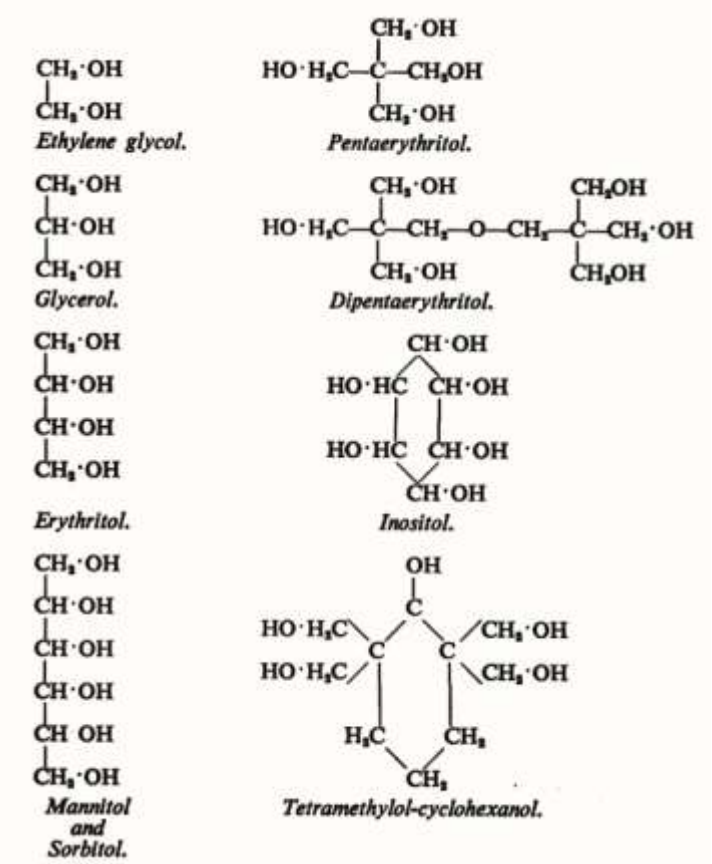
وإن كميات أقل من 0.5% من هذه الوسائط ، تمكن أن يتم التفاعل بسرعة معقولة بدرجات حرارة تقل عن 200 درجة مئوية . ومع ذلك فإن استخدام الوسائط غير مرغوب فيه لمعظم الأغراض . وللحصول على منتج مؤلف أساساً من الغليسيريدات الثلاثية ، وخالٍ من الغليسيريدات الثنائية او الأحادية ، فإنه يجب إضافة مقادير إضافية قليلة من الأحماض الدسمة . على أن لا تكون القيمة الحمضية النهائية أكبر من 4.0 .

الأسترة بكحولات أخرى متعددة الهيدروكسيل :

: Esterfication with other polyhydirc alcohols

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تتوقف مقدرة الزيوت الجفوفة على تشكيل طبقات غير منحلة بواسطة الأكسدة على عدد جذور الأحماض الدسمة المحتمل أن تكون فعالة الموجودة في كل من الغليسيريدات على حده . لذلك فإنه يتوقع أنه يمكن الحصول على نشاط (فاعلية) تتزايد بأسترة خليط الحمض الدسم المشتق من الزيوت الجفوفة الطبيعية بكحولات ذات أكثر من ثلاثة مجموعات هيدروكسيلية في كل جزيء . وقد تم دراسة عدد من المركبات كوسيلة لإنتاج زيوت جفوفة اصطناعية ، بما فيها الإريثرينول ، والمانيتول .... والسوربيتول ، والبنتا ارثريتول ، والإينوسيتول ، والديبنتا ارثيريتول ، والشكل التالي يبين صيغها .



Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ومع أن البنتا ارثريتول هو الوحيد الذي استخدم تجارياً على نطاق واسع . فإن من المفيد اعتبار المواد الأخرى كشرح عن مدى فاعلية هذا النوع من التعديل ، بالنظر للادعاءات الواسعة التي قدمت .

وسهولة تحضير الإستيرات من هذه المواد تتوقف لدرجة كبيرة على التركيب ، إذ أن المجموعات الهيدروكسيلية الاولية من السهل أسترتها وهكذا فإن استخدام الأرثويتول ليس اقتراحاً تجارياً نظراً لصعوبة أسترة المجموعات الهيدروكسيلية الأربعة جميعاً ، في حين يتفاعل البنتا ارثريتول بسرعة أكبر من الغليسيرول نظراً لأنه لا يحوي سوى مجموعات هيدروكسيلية أولية .

المانيتول والسوربيتول تميل لشطر الماء وتشكيل ايثير داخلي ، وفي المتوسط لا يمكن أن يتحد سوى 4 إلى 5 من جزيئات الأحماض الدسمة مع جزيء المانيتول أو السوربيتول . من جهة ثانية يمكن أن تتحد 6 جزيئات أحماض دسمة مع كل جزيء للاينوسيتولدون صعوبة تذكر .

نادراً ما يستخدم دي بنتا ارثريتول لوحده ، وإنما يخلط عادة بنسبة 15% من البنتا ارثريتول التجاري جاعلاً إياه أكثر مناسبة لتفاعلات من هذا النوع ، وعند دراسة خاصة لإستيرات الإينوسيتول للأحماض الدسمة لبذر الكتان ، مع مقارنتها مع مواد مساوية تنتج باستخدام الغليسيرول ، أو السوربيتول أو البنتا ارثريتول . وبإجراء الأسترة بدرجة 235 مئوية ، فقد تم الحصول على قيمة حامضية قدرها 1.0 خلال 12 إلى 24 ساعة ، وكان معدل التفاعل من نفس المرتبة التي تم ملاحظتها مع الغليسيرول والسوربيتول ، لكن أبطأ بكثير من البنتا ارثريتول . وقد أدت إضافة أسيتات الباريوم أو الكالسيوم إلى إنقاص المدة اللازمة للتصنيع من 4 – 5 ساعات . كما تم الحصول على لزوجات من 2.5 – 3.0 بواز ، بالمقارنة مع 0.5 – 1.5 بواز عندما استخدمت كحولات أخرى متعددة الهيدروكسيل .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يتشكل قوام الورنيش المحضر من زيوت الإينوسيتول ويجف بسرعة أكبر من الورنيش المساوي له لزيت بذر الكتان ، معطياً طبقات ذات مقاومة محسنة بعض الشيء للقلويات .

وعند دراسة كحول حلقي ذي خمس مجموعات هيدروكسيلية هو 2 ، 2 ، 6 ، 6 تترا ميتيلول سيكو هيكسانول tetra methylol cyclo hexanol ، وتحضير إستيراته من الأحماض الدسمة لبذر الكتان بدرجة 235 مئوية وباستخدام ستيارات الرصاص والزنك واليورانيوم كوسيط وجد أن لزوجة المنتج أعلى مما كانت عليه عندما استخدم البنتا ارثريتول ، لكن معدل الجفاف كان نفسه . لذا كان يبدو أنه ليست هناك ميزة ما باستخدام كحولات غير الغليسيرول والبنتا ارثريتول في تصنيع الزيوت الجفوفة المعدلة .

يمكن تلخيص استخدام البنتا ارثريتول بشرح موجز لعملية تحضير إستيرات زيت الصنوبر ، وهي تختلف بعض الشيء عن المواد المبينة أعلاه نظراً لأن الأحماض الدسمة والأحماض الراتنجية موجودة معاً . لذلك يجب اعتبار أنها ورنيش استر الروزين Rosine ester varnish وليست زيوت جفوفة اصطناعية ، وغالباً ما يفضل أن يتشكل قوامها لإعطاء لزوجة من 2 – 3 بواز عندما يتم تمديدها بـ30 – 40 % بالمذيبات البترولية الخفيفة Mineral sprits ونادراً ما يستخدم زيت الصنوبر الخام للأسترة ، وإن طول الزيت length–oil والمواصفات الأخرى للورنيش تعتمد على الطريقة التي تم بها تكريره . وإن التكرير بالحمض له تأثير قليل على الأجزاء النسبية من الأحماض الدسمة وأحماض راتنج الروزين الموجودة التي قد تصل إلى 50 و 40 % من الإجمالي على التوالي ، لكنها في بعض الحالات تؤدي إلى مقدار معين من تشابه الأحماض الدسمة وبلمرة الأحماض الراتنجية . وهذا يسهل عملية تحضير الورنيش بالقوام المطلوب ، مع أن طول الزيت قصير لكثير من الاستعمالات تهدف طرق التكرير الأخرى (بما في ذلك التقطير المضاعف) لزيادة نسبة الأحماض الدسمة لأكثر من 60% من

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الإجمالي ، وفي الوقت نفسه خفض نسبة حمض الروزين إلى 30 % أو أقل . ويفضل أيضاً خفض نسبة الستيرولات والمواد الأخرى غير القابلة للتصبن ، والتي قد تصل حتى 10 % من زيت الصنوبر الخام . ويتم التعرف على المواد التي تحوي مقادير كبيرة من الأحماض الدسمة من لزوجتها المنخفضة وقيمة الحمض العالية لها . ويمكن أسترتها بسرعة أكبر ولدرجة حموضة أقل من المادة المكررة بالحمض ، لكنها تمتاز بسرعة أقل في تشكل قوامها بحيث أن استخدام البنتا ارثريتول بدلاً من الغليسيرول هو أفضل بشكل واضح . إن خليط الزيت هو من نوع اللينوليك/أوليك ، وإن إضافة نسبة م زيت التانغ يقدم ميزة ، إذ أنه يزيد من تشكل القوام ومن معدلات الجفاف بحيث يمكن تحضير بدائل معقولة (محتملة) لورنيش إستيرات زيت الكتان والقلفونية . وهذا مجرد مثال على المنتجات الكثيرة التي تم اشتقاقها من زيت الصنوبر للاستخدام في صناعة الزيوت الجفوفة خلال السنوات الأخيرة .

يفضل القيام بأسترة زيت الصنوبر في غلايات كبيرة مغلقة ، مزودة بخلاطات ، في درجة حرارة ضمن مجال 280 مئوية . وليس من الضروري وجود مكثف ، كما أن التغليف بغاز خامل لا يقدم سوى فائدة قليلة . يتقدم التفاعل بسرعة كبيرة في المراحل الأولى ، وتنخفض القيمة الحامضية بشكل كبير في الوقت الذي يتم الوصول لدرجة حرارة التصنيع ، بحيث أن خطر اشتعال النار يصبح قليلاً على الرغم من نقطة الوميض المنخفضة نسبياً لزيت الصنوبر (205 درجة مئوية) . وتتوقف كمية البنتا ارثريتول المستخدمة على القيمة الحامضية الاولية ، فمثلاً الزيت المكرر بالحمض ذو قيمة حامضية 160 يحتاج إلى 11.2 جزء ، والزيت المكرر بالتقطير المضاعف ذو قيمة حامضية 180 يحتاج إلى 16.7 جزء من البنتا ارثريتول التجاري لكل 100 جزء من زيت الصنوبر . وعندما يلزم إستير ذي قوام ، يمكن تسخين الطبخة بدرجة 280 مئوية لمدة ساعة واحدة ثم يشكل قوامه بدرجة 290 – 300 مئوية إلى أن تعطي العينة المرققة ورنيش

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

باللزوجة المطلوبة . ويجري مزيد من التخفيض على القيمة الحامضية أثناء تشكل القوام ، إذ يمكن أن تنخفض إلى مادون 6.0 قبل إضافة المرققات .

استخدم البنتا ارثريتول أيضاً لأسترة خلائط الأحماض الدسمة المشتقة من الزيوت الجفوفة المتعددة للأصناف الفنية بالأحماض اللينولية linoleic واللينولينية Linolenic ، المعدلة وغير المعدلة . وتحظى مثل هذه المواد عادة بميزة على الزيوت الأصلية (الأم) ، أو على إستيرات الغليسيرول ، وذلك بالنسبة لمعدل تشكل القوام . ومدة الجفاف وقساوة الطينة ومقاومة الماء . لكن طلاءات السطوح المحضرة منها تبدي ميلاً نحو تخش السطح بالظروف الجوية غير المناسبة . ونقترح الخبرة العملية على أن الميزة تكون أكثر وضوحاً بخلائط الأحماض الدسمة من نوع اللينوليك ، وليست الطريقة فعالة جداً كوسيلة لتحسين الخواص الفنية للزيوت الجفوفة الجيدة مثل بذر الكتان .

التبادل الكحولي : Alcoholysis

نظراً لأن التبادل الكحولي لا يشتمل على انشطار الدسم ثم إعادة أسترة ، فإنه الطريقة المفضلة للتعديل كلما أمكن تطبيقها بنجاح . من جهة ثانية فإنه أقل احتمالاً لإعطاء منتجات تتألف بشكل أساسي من نوع واحد من المركبات، كما هي في الأسترة الخالصة . وكما سبق بيانه ، فإن استبدال غليسيرول الدسم يتم بسهولة كبيرة باستخدام كحول ذو وزن جزيئي منخفض مثل كحول الميتيل أو الإيتيل . ويمكن أن يتم التفاعل في أي خزان مناسب مكشوف مزود بخلاط ووشائع تسخين . يسخن الدسم حتى 80 درجة مئوية ويضاف الكحول الميتيلي التجاري اللامائي الذي يحوي 0.1 – 0.5 % صود كوستيك ببطئ وبكميات تعادل 1.6 مرة من المقدار النظري . يستمر التحريك عدة دقائق ، ثم يوقف للسماح بالغليسيرول المتحرر بالانفصال في الأسفل بعد حوالي الساعة تكون الطبقة السفلية تحوي ما لا يقل عن 90% من الغليسيرول الموجود أصلاً في الدسم . تسترجع الإستيرات

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الميتيلية من الطبقة العلوية بالغسل بالماء لإزالة الصابون والكحول غير المتفاعل والمادة القلوية والآثار المتبقية من الغليسيرول .

هذا التفاعل لا يستخدم على نطاق واسع في تعديل الزيوت الجفوفة ، لكنه استخدم على النطاق التجاري لإنتاج إستيرات الميتيل من أحماض فول الصويا كخطوة أولى لتصنيع راتنجات السلفون أميد وبدائل المطاط مع إمكانية إنتاج زيوت جفوفة اصطناعية بتفاعل المانيتول مع الإستيرات الميتيلة التي تم الحصول عليها بهذه الطريقة .

إن الاستبدال المباشر لأحد الكحولات متعددة الهيدروكسيل ، يتطلب معالجة بدرجة حرارة أعلى بكثير حوالي 280 درجة مئوية ، وإن استخدام وسيط قلوي غير مرغوب بشكل عام . ونظراً لأن التفاعل يمكن أن يتقدم في أي اتجاه ، فإنه يتم الحصول على مزيج متوازن ، إلا إذا كان من الممكن إزالة أحد المنتجات باستمرار من النظام . فعلى سبيل المثال ، يمكن استبدال الغليسيرول بالبنتا ارثريتول إذا أمكن إزالة الاول (الغليسيرول) بالتقطير .

في التطبيق العملي تستخدم التخلية العالية بالإضافة للحرارة المرتفعة ، ونادراً ما يكون المنتج مساوياً لآخر تم إنتاجه بواسطة الأسترة .

الإستيرات الجزئية : Partial Esters

إن إدخال المجموعات الهيدروكسيلية في الغليسيريدات الثلاثية الطبيعية لتشكيل ما يسمى غليسيريدات أحادية او غليسيريدات ثنائية يتم عادة عن طريق التبادل الكحولي بوجود وسيط مثل الكلس ، والصود الكاوي ، وكربونات الصوديوم التجارية ، وفوسفات ثلاثي الصوديوم وكحولات الصوديوم .. الخ . وفي التطبيق العملي هناك شك حول ما إذا كانت تنتج الإستيرات الجزئية النقية ، لكن لأغراض تعديل الزيوت فإنه يكفي إدخال العدد اللازم من المجموعات الهيدروكسيلية الحرة في جزيئات الغليسيريد للاتحاد مع الكواشف مثل بلا ماء الفثاليك ، والراتنجات

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الطبيعية ، والدي ايسوسيانات di-iso cyanates .. الخ لإعطاء منتجات ذات طول الزيت المرغوب .

ويمكن أن يتم ذلك بتسخين الزيت إما مع الغليسيرول أو البنتا ارثريتول

يتم التفاعل في غلاية من الألمنيوم او النيكل أو الستانلس ستيل مزودة بخلاط ونظام تكثيف ، مع تقديم إمكانية التشغيل تحت قميص من الغاز الخامل . ولإنتاج الغليسيريدات الأحادية ، يسخن جزء واحد من الغليسيرول وخمسة أجزاء من الزيت ، يسخنان معاً بدرجة 230 مئوية لمدة ساعة أو ساعتين بوجود 0.1% صود كاوي . التحريك ضروري في المراحل الاولية لمنع الغليسيرول من الترسب في القاع ، لكن سريعاً ما تصبح الكتلة متجانسة ، ويعتبر التفاعل قد استكمل عندما يتحقق الانحلال في الكحول . يمكن أيضاً صنع الغليسيريدات الأحادية بأسترة الأحماض الدسمة مع مقدار زائد من الغليسيرول ، لكن نادراً يستخدم هذا الإجراء الآن .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ثامناً – التعديل بالراتنجات
Modification with Resins

آ – ورنيش الراتنجات الزيتية : A . Oleo resinous varnishes

تستخدم عبارة "ورنيش" للدلالة على صنف من السوائل الصافية أو الشفوفة ، التي "تجف" بالتعرض للهواء على شكل طبقة رقيقة على السطوح النظيفة ، معطية طلاء واقياً أو تزيينياً . وتصنف هذه السوائل عادة إلى مجموعتين مميزتين . الورنيش الكحولي Spirit varnishes أو اللك (لكر) المؤلفة من محلول لراتنج في مادة مذيبة طيارة ، ولا يجف إلا بالتبخير ، وورنيش الراتنجات الزيتية الذي يحوي زيتاً جفوفاً ، ويجف قسم منه بالتبخير والقسم الآخر بالأكسدة . وليس للمجموعة الأولى أية أهمية في تكنولوجيا الزيوت الجفوفة ولن تؤخذ بالاعتبار هنا ، وكل إشارة عن الورنيش تعني حصراً مواد النوع الثاني .

إن صنع الورنيش فن قديم ، وإن ظهور التقنية المستخدمة اليوم كانت بداياتها في مصر القديمة في الأيام الأولى كانت أفضل أنواع الورنيش تصنع من عدد من الراتنجات القاسية ، المعروفة وقتها بالكهرمان amber باتحادها مع بعض الزيوت الجفوفة ، لكن بدون مادة مذيبة طيارة . وكانت تستخدم كمية كبيرة نسبياً من الزيت لإعطاء السيولة (التدفق) اللازمة ، إذا كان الورنيش يستخدم باستعمال الأصابع . ولم تحدث أية تطورات هامة خلال العصور الوسطى ، وظلت الطرق القديمة نفسها مستخدمة حتى القرن الثامن عشر . وكانت صناعة الورنيش في أيدي الفنانين وغيرهم من الصناع المهرة ، الذين كانوا ينتجون مقادير صغيرة لاستخداماتهم الخاصة حسب الوصفات (طريقة التحضير) التي انتقلت إليهم . ويعتقد أن أول معمل ورنيش أقيم في إنكلترا عام 1790 ، غير أن الإنتاج على نطاق واسع لم يتبع ذلك إلا بعد عدة سنوات .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

إن السرية التامة التي أحاطت بالفن في الأيام الأولى ظلت قائمة حتى بداية القرن العشرين ، وكانت هي المسؤولة عن عدم إحراز أي تقدم . لكن بدخول القرن العشرين دخلت الطرق العلمية التي كان لها أثر ثوري في الصناعة . إذ لم تدخل أعداد كبيرة من المواد الأولية الجديدة فقط – سواء الطبيعية أو الصناعية ، وإنما تم أيضاً استنباط طرق جديدة للتصنيع ، كما أدخلت استخدامات جديدة وعديدة للمنتجات . وكان أول إنجاز هو إدخال زيت التانغ كأحد المكونات في صناعة الورنيش ، ويرجع لهذا الفضل في تطور ما يسمى الكوبال الصناعي Synthet chicopal ، الذي توسع إنتاجه ليصبح صناعة كبيرة . وقد حصل الورنيش الصناعي الذي أساسه ريزينات ألكيدية لزيوت معدلة على درجة أكبر من الأهمية وهو يختلف عن أنواع الورنيش التقليدي من حيث أن المكون الراتنجي يتشكل بوجود الأحماض الدسمة أو الغليسيريدات الأحادية بحيث يتم الاتحاد الكيميائي بينها .

هذه المواد ، ومواد أخرى من نوع مماثل ، لها خواص واضحة مميزة تجعل من الضروري وضعها في قسم منفصل .

المواد الأولية للورنيش : Vernish raw materials

يحوي ورنيش الراتنجات الزيتية ثلاثة أنواع مختلفة من المكونات وهي : الراتنج الذي يضفي القساوة والبريق على الطلاء ، والزيت الجفوف الذي يسبب جفافه بالتعرض للهواء . والمواد المرققة الطيّارة ، وتستخدم لإرجاع مركب الراتنج /زيت لتماسك يكون مناسباً للاستعمال . ويحوي مكون الزيت الجفوف وسائط على شكل معادن مجففة بنسب تدفع لتشكيل طبقة خالية من الدباقة في الوقت المطلوب ، الذي هو عادة أقل من 24 ساعة .

الراتنجات : Resins

في الأيام الأولى كانت أفضل أنواع الورنيش تصنع من الكهرمان amber، رغم وجود بعض الالتباس إذ يبدو أن عدداً من الراتنجات الصلبة الأخرى كانت

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تعرف بنفس الاسم . وعندما أصبحت صناعة الورنيش مشروعاً من المشاريع ، وزاد معدل الإنتاج ، أصبحت الكوبالات Copals قيد الاستخدام . وقد منح الاسم أصلاً للراتنج المورد من زنجبار ، البلد الذي كان العرب يتاجرون معه منذ قرون ، لكن الاسم أصبح يعني أي راتنج قادر لأن يستخدم في تصنيع ورنيش الزيت .

والكوبالات الطبيعية المناسبة وذات الأهمية هي التي تكون في حالة متحجرة ، وهي تصنف عادة حسب قساوتها للأصناف التالية :

الكوبال القاسي : زنجبار ، وموزامبيق ، ومدغشقر (شرق أفريقية) الكوبال متوسط القساوة : سيراليون Sierraleone ، وأنغولا ، وبنغويلا ، والكونغو ... الخ (غرب أفريقيا)

الكوبال الطري : كاوري (نيوزيلنده) مانيلا (الفليبين وجزر الهند الغربية) وبورنيو Borneo .

الكوبالات القاسية لا تنحل في الزيت في الحالة الخام ، إذ يجب أولاً أن تسخن لدرجة حرارة مرتفعة . وخلال عملية التمييع كما تسمى ، يحدث فاقد من 12 – 32 % قبل تحقيق الانحلالية في الزيت ، وتتوقف الكمية على نوع الكوبال وقساوته . وإن الدرجة التي يصنع لها نوع من الأنواع ، تؤثر على خواص الورنيش المصنوع منه ، كما أن العاملين في تمييع الصمغ ينتجون عدداً من الدرجات تناسب أغراضاً معينة .

"الصهير الخامل "Slackmelts" ، ينحل في الزيت ويعطي ورنيشاً ذا قوام عالٍ ، "الصهير المتوسط" (Medium melts) ينحل بسهولة أكبر ، و"الصهير الجيد Fine ، للراتنج ذا لزوجة منخفضة يمكن استخدامه للأسترة مع الغليسيرول لتشكيل إستيرات الكوبال .

الكوبالات (الأصماغ) الراتنجية الطبيعية لها ثلاثة عيوب رئيسية مسيئة في تصنيع الورنيش . فعملية التمييع تسبب عتامة اللون ، وليس من السهل إنتاج ورنيش ذا لون شاحب جداً . في الوقت نفسه يصعب تمييع دفعة الكوبال جميعها

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

بشكل متماثل ، وتبقى دائماً قطع صغيرة من الراتنج غير مميّعة بشكل كافٍ . وهذا يعني أن من الضروري ترك الورنيش كي ينضج بالترقيد لفترة طويلة قبل استخدامه . والعيب الثالث هو درجة حموضة الراتنج ، والتي قد تسبب المشاكل إذا استخدم في تحضير وسط لتصنيع الدهانات . ورغم أوجه الضعف هذه ، فإن من الممكن إنتاج ورنيش بنوعية ممتازة لمختلف الأغراض ، وينظر إلى الكوبالات على أنها أفضل من جميع البدائل المعروفة عندما تستخدم سوية مع زيت بذر الكتان لوحده . لكنها على كل حال ذات قيمة أقل في ورنيش زيت التانغ ، وهذا هو المكان الذي تحظى فيه الكوبالات "الاصطناعية" بأفضل الميزات . يرجع الفضل في إدخال زيت التانغ كأحد مكونات الورنيش في بداية القرن العشرين بشكل رئيسي لتقدير العمّال الأمريكان لأهمية المنتجات التي صنِّعت به مع الراتنج العادي (القلفونية Colophony) . فقد أسفرت المحاولات السابقة جميعها تقريباً لصنع ورنيش الكوبال عن هلام ، وهذا ما جعل صانعي الورنيش يكرهونه . وقد كان هناك تحيز أيضاً ضد استخدام راتنج القلفونية ، وهذا ما حفّز على الاهتمام بإيجاد بدائل ممكنة ، أدت لتطور إنتاج راتنج صناعي هو ناتج تكثيف الفينول/ فورمالدهيد وذلك في عام 1910. ورغم مقاومة صناعة الورنيش للتجديد ، ورغم وجود الكثير من العيوب في الراتنجات الأولى ، فقد تم إنتاجها على نطاق تجاري ، وتبع ذلك الكثير من أصناف الكوبال الصناعي الأخرى ذات خواص محسنة . وفي الوقت الحاضر بلغت الراتنجات الاصطناعية المنحلة في الزيت حجماً كبيراً، غير أن استخدامها العام في الورنيش منحصر في أنواع رئيسية قليلة العدد.

هناك صنفان من راتنجات الفينول/فورمالدهيد ، وذلك حسب طبيعة ناتج التكثيف المستخدم في تحضيرها . ويمكن أن يتم تكثيف الفينول إما بوجود وسيط حمضي أو وسيط قلوي لإنتاج ("النوفولات Novolacs") أو (الريزولات Resoles) على التوالي . النوع الأول (Novolacs) هو راتنجات صلبة ذات درجة معينة من اللدانة الحرارية ، وهي قابلة للانحلال في الكحول ، وهي مكونة بنسبة جزيئية

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

للفورمالدهيد إلى الفينول قدرها أقل من واحد . من جهة ثانية ، فإن (Resoles) تصبح قاسية بالتسخين ، ويمكن أن تصبح على شكل شرابات أو مواد جامدة لدنة طرية يمكن أن تجول إلى راتنجات قاسية غير منحلة . وإن النسبة الجزيئية للفورمالدهيد إلى الفينول هي دائماً أكبر من واحد ، وقد تصل حتى اثنين .

يمكن جعل هذين النوعين من نواتج التكثيف قابلين للانحلال بالزيت بواسطة التعديل بالروزين (راتنج القلفونية) ، غير أن النوفولاكس (Novolacs) هي التي استخدمت أولاً في الكوبالات الاصطناعية . أما المساوئ الرئيسية فكانت اللون الرديء ، والطراوة والمقاومة الضعيفة للمواد القلوية ، وهذا ما جعلها لا تصلح إلا لتحضير الورنيش الداكن الحاوي على زيت التانغ . وقد حدثت تطورات كبيرة باستخدام الريزولز (resoles) . المحضرة من البارا كريسول (Para-cresol) ، والدفينول بروبان diphenyl propane .. الخ ، والذي جعل من الممكن إنتاج راتنجات ذات نقطة انصهار عالية تحوي مقادير صغيرة نسبياً من ناتج التكثيف . وقد تحقق مزيد من التقدم بأسترة الروزين بالغليسيرول ، وبهذه الطريقة تم إنتاج راتنجات شاحبة ذات قيمة حامضية منخفضة . غير أن شحوب مثل هذه المواد قد يكون مضللاً ، إذ قد تصبح أنواع الورنيش المصنوعة منها صفراء أثناء عملية التجفيف ، أو تميل للاصفرار بالتعرض للضوء . ويتوقف ذلك على نوع الفينول المستخدم ، وفي الأمثلة المذكورة تكون راتنجات الكريسول فقيرة ، وراتنجات الدفينول بروبان أفضل بكثير في هذا الخصوص .

وفي البحث عن راتنج (غير مصفر) ، تم دراسة استخدام أنواع من الفينولات البديلة الأخرى والمركبات المرتبطة بها ، وكانت النتيجة توفر عدد كبير من الكوبالات الاصطناعية للعاملين في صناعة الورنيش .

أعلن عن الراتنجات الفينولية النقية ، التي تنحل في الزيت بدون تعديل بالروزين ، أعلن عنها أول مرة عام 1928 . وقد أدى هذا لتطوير نوفولاك Novolac الذي يتشكل بالتكثيف الحامضي للبارافينيل ميثينول والفورمالدهيد ،

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

والذي استعاد أهميته التجارية منذ ذلك الوقت . والذي يمنح الانحلالية في الزيت هو حجم البديل الهيدروكربوني ، لكنه لا يكون بجودة الراتنجات المعدلة بالروزين ، ويجب اتخاذ الاحتياطات الخاصة أثناء التصنيع . لكن يمكن إنتاج ورنيش زيت التانغ الذي يجف بسرعة معطياً طبقات ذات مرونة ممتازة ، ومقاومة جيدة للماء والمواد الكيميائية . لكن من مساوئه الرئيسية الميل لأن يصبح أصفر اللون ، وتستخدم بشكل رئيسي كورنيش السبار (spar) ، وفي استعمالات أخرى حيث يكون للون أهمية ثانوية . ثم تم بعد ذلك إنتاج ريزولات resoles منحلة بالزيت ، لكن لم يتبع ذلك أية تطورات تجارية حتى عام 1935 عندما تم إنتاج راتنجات من النوع المتفاعل بالحرارة . ومن المعتقد بأن الانحلالية بالزيت تتوقف على تنفيذ الشروط التالية :

1 – يجب أن تكون النسبة الجزيئية للفورمالدهيد إلى الفينول أكبر من الاتحاد .

2 – يجب أن يبقى موضعي تفاعل فقط لنواة الفينول بدون استبدال .

3 – يجب أن تملأ مجموعة ألكيلية واحدة تحوي 3 ذرات كربون أو أكثر، أو مجموعة هيدروعطرية (hydroaromatic) الموضع بارا .

إن راتنجات من هذا النوع لها نقطة انصهار منخفضة نسبياً ، لكنها تصبح قاسية بالتسخين ، ويمكن الحكم على تفاعلها النسبي بتسخين نماذج مع تسعة أضعاف وزنها من إستير الروزين وملاحظة (مراقبة) الزيادة في نقطة الانصهار . وعندما تصنع مع الزيوت ، تحدث كمية كبيرة من الرغوة تليها زيادة ملحوظة في درجة اللزوجة ، ولكن هل هذا دليل على حدوث تفاعل كيميائي مع الزيت ، هذا السؤال لا يزال موضع جدال . مع ذلك ، يمكن استخدام هذه الراتنجات لتحضير ورنيش ذا قيمة بزيت التانغ ، ولدرجة أقل بزيت بذر الكتان ، إذ أن الاحتفاظ باللون أكبر بكثير مما يظهره نوفولاكس (Novolacs) البارافينيل فينول Para phenyl phenol Novolacs .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

استخدم كثير من الفينولات البديلة لإنتاج راتنجات فاعلة بالحرارة ، لكن أهمها من الناحية التجارية بارا رباعي البيوتيل Para-tertiary butyl . والفينولات الأميلية amyl phenols .

وتضم المواد المفيدة الأخرى كلاً من : أوكتيل الفينول octyl phenol ، وإيزوبيوتيل الفينول ، وسيكلوهكسيل الفينول ، ومواد أخرى كثيرة .

راتنجات الماليك Maleic Resins : يتم الحصول عليها بتفاعل الروزين وبلا ماء الماليك ، والغليسيرول سوية ، وهي ذات قيمة للمشتغلين في صناعة الورنيش من حيث لونها الأولي الممتاز وخواصها الجيدة بعدم الاصفرار ويتوقف ذلك بشكل رئيسي على نسبة بلا ماء الماليك المستخدم ، لكنه يستخدم عموماً بحدود لاتزيد عن 12% من الراتنج بسبب انخفاض درجة الانحلال في الزيت عندما تستخدم مقادير أكبر . وأهم مساوئ راتنجات الماليك تكمن في تأثيرها على جفاف الورنيش ، والذي قد تطول مدته بشكل كبير إذا ما استخدمت زيوت من نوع بذر الكتان فقط . وإن محاولات التغلب على ذلك باستخدام زيت التانغ أو بزيادة نسبة المجففات كان لها أثر في التقليل من ميزة اللون التي يمتاز بها على الراتنجات الفينولية لدرجة معينة .

كانت راتنجات الكومارون أندين Coumarone Indene أول راتنجات اصطناعية تدخل في صناعة الورنيش ، لكن لا ينظر إليها عموماً كبدائل للكوبالات الطبيعية ، إذ يقتصر استخدامها على استعمالات معينة تكون فيها مقاومة القلويات والغياب الكامل للحموضة . ذات قيمة ، ويتم الحصول عليها من مشتقات النفتا المذيبة المشتقة من نواتج تقطير قطران الفحم ، إذ أن القسم الذي يغلي بدرجة 165 و 185 مئوية يكون غنياً بمونومورات الكومارون والأندين Coumarone and Indene monomers .

يكرر هذا لإزالة الفينولات والبيريدينات Pyeidenes ، ويجفف ، ثم يبلمر بالمعالجة بـ5% من حمض الكبريت المركز بدرجة 35 مئوية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

إن النتائج متغيرة جداً ، وقد وجه اهتمام كبير نحو إنتاج راتنجات شاحبة ذات درجة انصهار عالية . ومثل هذه المواد مرغوبة في صناعة الورنيش ، لأن الراتنجات لدنة بالحرارة وتعطي طبقات طرية عندما تشكل مركبات مع الزيوت ، غير أن هناك معاناة تواجه الانحلالية بالزيت ، إذا رفعت نقطة الانصهار كثيراً . كما أن درجة الانحلالية في المرققات النفطية محدودة ، ومن الضروري عادة إضافة نسبة من النفتا Naphtha لمنع تطور اللمعان . ويتم الآن إنتاج راتنجات مماثلة ذات لون محسن وذلك من نفتات البترول بطريقة كاتارول Catarole process .

الزيوت الجفوفة : Drying oils

يمكن تحضير الورنيش إما بزيت جفوف واحد ، أو خليط من زيتين أو أكثر . والزيوت من نوع اللينوليك بطيئة في تشكل القوام ، وتميل نحو إعطاء طبقات ، لذلك بفضل استخدامها سوية مع زيت التانغ لصنع الورنيش ، ما لم تكن كمية كبيرة نسبياً من رزين (راتنج) صلب متحدة معها . لكنها لم تستخدم على نطاق واسع ، إذ أنها ذات قيمة كبيرة لتعديل الراتنجات الألكيدية . وإن زيت بذر الكتان ، والزيوت الأخرى الغنية بحمض اللينولينيك ، ذات أهمية أكبر بكثير ، وعندما تستخدم بمفردها ، يجب توخي الحذر في اختيار الراتنج المناسب الذي ليس له أثر في إطالة مدة الجفاف . وإن الكوبالات الطبيعية ، وبعض الراتنجات الاصطناعية الأكثر قساوة ، مرضية لغالبية الأغراض .

من بين الزيوت التبادلية ، يفضل زيت التانغ عموماً لتصنيع الورنيش السريع الجفاف ذا المقاومة العالية للماء ، وأفضل ما يكون استخدامه مع الراتنجات الاصطناعية سوية . لكنه يستخدم عادة مع زيت بذر الكتان بأية كميات تطلب لإعطاء ورنيش له مواصفات محددة وسط بين النوعين . أما استخدام زيت الخروع المنزوع الماء فهو محدود بسبب فقد الميل نحو إعطاء طبقات تبقى دبقة بعض

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الوقت بعد استخدامها . ومع ذلك فقد استخدمت كميات كبيرة بنجاح في تصنيع الورنيش ، خاصة عندما يكون القصد من المادة أن تكون وسطاً للدهانات .

المجففات : Driess

ينظر إلى المجففات في تصنيع الورنيش على أنها جزء من مكونات الزيت الجفوف ، ويعبر عنها على أنها نسبة المعدن الموجودة فيه . ويمكن أن تطبخ في مركب الراتنج والزيت على شكل أكسيدات أو أملاح بطريقة مشابهة لإنتاج الزيت المغلي ، أو تضاف في محلول بعد الترقيق . والاتجاه الحديث يميل نحو الطريقة الثانية ، مع أنه في بعض الحالات يكون من المفيد طبخها في الليثارج أو الكلس ، خاصة عندما تطلب كميات كبيرة نسبياً ، كما في تصنيع كميات من اللون الذهبي . من جهة ثانية ، فإن أفضل طريقة لإضافة الكوبالت والمنغنيز وهي على شكل منحل ، ويفضل أن تكون على شكل نفثينات . وتتوقف طبيعة المعادن المجففة ومقاديرها إلى درجة كبيرة على الغرض الذي من أجله يطلب الورنيش ، لكن اشتراك الرصاص والكوبالت معاً شائع الاستخدام . كما يمكن إضافةً لذلك استخدام المنغنيز أو الزنك أو الكالسيوم لأغراض معينة .

المرققات : Thinners

كانت أنواع الورنيش الأولى ترقق بالتربنتين ، ولا تزال الرائحة المميزة ينظر إليها على أنها دليل على النوعية . مع ذلك فإن غالبية المواد المنتجة اليوم تخفف بالقطفات البترولية ذات مجال الغليان المناسب . ويمكن إضافة مواد مذيبة أخرى مثل التربنتين ، أو الدايبنتين dipentene ، أو النفثا Naphtha ، أو الكسيلين xylene ، بمقادير قليلة إذا دعت الضرورة لزيادة الانحلالية (الذوبانية) أو لمنع تشكل القشور في الوعاء . وهذا ضروري بشكل خاص في الورنيش المحضر من راتنجات البارافينيل فينول التي لها درجة انحلال محدودة في الهيدروكربونات الأليفاتية Aliphatic . كما أن الورنيش قد يكون عرضة للتبريد بالتخزين حيث تضعف قوة الإذابة للمادة المذيبة كثيراً في درجات الحرارة المنخفضة . وقد يؤدي

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

هذا لأن ينفصل قسم من مركب الزيت والراتنج خارج المحلول في الحالات الشديدة .

بعيداً عن مسألة الذوبانية ، فإن أهم خاصية من خواص المادة المرققة هي معدل تبخرها ، إذ أن زمن تصلب الطبقة يتوقف على ذلك ويجب أن لا يكون التبخر سريعاً جداً ، وهذا ينطبق على المواد الأخرى المصممة للاستخدام بالفرشاة ، وإلا فإنه لن يكون بالإمكان جمع الأطراف (الحواف) على السطوح الكبيرة دون أن ينشأ عن ذلك عيوب في الطبقة .

مبادئ الصياغة (تشكيل الصيغة) Principles of Formulation :

حتى قبل أن يصل معدل المواد الخام الممكنة إلى النسب الحالية ، فقد أنتج العاملون في تصنيع الورنيش أعداداً كبيرة من مختلف المواد ، كل منها لغرض معين من الأغراض .

وقد تم ذلك إما باستخدام تقنيات تصنيع مختلفة ، أو بتغيير النسب التي استعملت بها المكونات الرئيسية الثلاثة . وقد زاد إدخال زيت التانغ والكوبالات الاصطناعية من التأثيرات التي يمكن تحقيقها ، لكن لا تزال المبادئ الأساسية تطبق لتشكيل الصيغ مع تعديلات طفيفة .

قبل مناقشة مختلف الطرق التي يمكن بها تغيير خواص الورنيش ، يجب التأكيد بأن المنتج النهائي يجب أن يفي دائماً ببعض المتطلبات ، أي يجب أن تكون اللزوجة مناسبة لسهولة الاستعمال بالطريقة المختارة ، والطبقة التي تتشكل بالجفاف يجب أن تكون خالية من العيوب السطحية . كما يطلب بشكل عام الصفاء التام ، باستثناء أنواع الورنيش التي تعطي طلية غير لامعة (مت Matt) أو طلية قليلة اللمعان .

طول الزيت : oil linght

تتأثر خواص الورنيش لدرجة كبيرة بالنسب التي يتحد بها الزيت الجفوف مع الراتنج . ويشيع في أوروبا استخدام عبارة "طول الزيت" للدلالة عن عدد الأجزاء من

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وزن الزيت لكل جزء من الراتنج ، لكن في الولايات المتحدة يعطى (طول الزيت) على أنه عدد الجالونات الأمريكية من الزيت المستخدم مع (100) رطل من الراتنج . ويبين الجدول الثاني عشر مقارنة بين هذين النظامين . وعند حساب طول الزيت ، من الضروري الأخذ بالاعتبار الفاقد الكبير الذي قد يحدث ، كما يحدث فعلاً عند تمييع الكوبال Copal الطبيعي .

European System. Ratio by Weight	*American Equivalent. *Gallons/100 pounds*	*American System. *Gallons/100 pounds*	*European Equivalent. Ratio by Weight*
1:1	12·9	10	0·78:1
1·5:1	19·3	20	1·55:1
2:1	25·8	25	1·94:1
2·5:1	32·2	30	2·33:1
3:1	38·7	35	2·72:1
3·5:1	45·1	40	3·10:1
4:1	51·5	50	3·88:1

* 1 U.S. gallon = 0·834 Imperial gallon.

يقدم مكون الراتنج خواص الجفاف السريع ، واللمعان ، وقساوة الطبقة ، لكنه عموماً هش (سريع الزوال) . لذلك فإن زيادة طول الزيت يتسبب في إطالة مدة الجفاف ، وتخفيف قساوة الطبقة ، وزيادة المرونة . فأنواع الورنيش التي يقصد بها الاستخدام الخارجي يجب أن تكون ذات مرونة كبيرة للتحمل (التعرض) للطقس ، وهي لذلك تصنع بحيث تكون بزيت طويل . وقد أدى هذا الظرف إلى رأي لا يزال يعبر عنه ، وهو أنه كلما طال زمن جفاف الورنيش ، كلما كان هذا الورنيش مناسباً أكثر للاستعمال الخارجي . ورغم أن هذا القول صحيح من غير شك في الأوقات السابقة ، إلا أن إدخال زيت التانغ والراتنجات الاصطناعية قد قلب العلاقة الدقيقة بين طول الزيت وزمن الجفاف ، وأصبح الآن من الممكن إنتاج ورنيش سريع الجفاف ذي مقاومة جيدة للطقس . من جهة ثانية ، فهناك أنواع معينة من الراتنجات الاصطناعية المستخدمة مع زيت بذر الكتان لوحده ، لها تأثير عكسي

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

على زمن الجفاف زيت قصير الطول نسبياً . لذلك فإن مستخدم الورنيش ليس دائماً في وضع يمكنه من تقرير نوعية الورنيش من معدل جفافه .

نسبة المواد الطيارة : Propartion of valatiles

إن مركب الراتنج والزيت له لزوجة عالية يجب تخفيضها لدرجة تماسك مناسبة للاستخدام وذلك بإضافة مذيبات طيارة . وإن النسبة المطلوبة ، واللزوجة النهائية المتحققة ، لهما أثر كبير على خواص الورنيش ، خاصة بالنسبة للاستعمال وقد وضعت الشركات الحديث الصانعة للورنيش لزوجة قياسية لمنتجاتها اكتشفت عن طرق خبرتها أنها تعطي أفضل النتائج . ويتم تحديدها عند درجة حرارة 25 مئوية ويعبر عنها إما بالبواز ، أو باستخدام الأحرف الأبجدية، وهو النظام المتبع في الولايات المتحدة الأمريكية (الجدول الثالث عشر) .

Gardner	*Poises*	*Gardner*	*Poises*	*Gardner*	*Poises*	*Gardner*	*Poises*
A	0·50	I	2·25	Q	4·35	Y	17·60
B	0·65	J	2·50	R	4·70	Z	22·70
C	0·85	K	2·75	S	5·00	Z_1	27·00
D	1·00	L	3·00	T	5·50	Z_2	36·20
E	1·25	M	3·20	U	6·27	Z_3	46·30
F	1·40	N	3·40	V	8·84	Z_4	63·40
G	1·65	O	3·70	W	10·70	Z_5	98·50
H	2·00	P	4·00	X	12·90	Z_6	148·00

وبشكل عام فإن اللزوجة تتراوح من 2.0 إلى 2.75 بواز (K – H) بالنسبة للمواد التي يقصد بها الاستعمال بالفرشاة .

بعد وضع اللزوجة القياسية لمادة من المواد ، من الضروري إيلاء الاهتمام بنسبة المرقق اللازمة لتخفيف مركب الراتنج والزيت . فإذا كانت قليلة جداً ، تتشكل طبقة سميكة تبدي ميلاً لتجعد السطح ، وإذا كانت كبيرة جداً فقد تفسد خواص الوقاية واللمعان ، وذلك بتخفيف سماكة الطبقة الجافة . كما أن النسبة العالية من المادة المرققة تعني أن المركب لزج جداً ، وقد يكون من الصعب استخدامها

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

بالفرشاة بدرجة التماسك القياسية . هذه الاعتبارات تحد عادة من نسبة المادة الطيارة إلى مجال 30 – 50% وزناً بالنسبة للمذيبات البترولية الخفيفة ، مع إجراء تعديل مناسب حيث تستخدم مواد مذيبة ذات وزن نوعي مختلف .

اعتبارات أخرى : Other consideration

إن طول الزيت ونسبة المواد الطيارة تحدد الخواص العامة للورنيش ، لكن بالنسبة لاستعمالات خاصة يمكن اختيار خواص معينة على أنها الأكثر أهمية ، وقد جرت محاولات لتأكيدها . في السابق ، كانت الطريقة الوحيدة المتوفرة للقيام بذلك هو الاختيار الدقيق لأنواع مختلفة من درجات الكوبال ، وبتغيير التقنية المستخدمة لتمييعها . لكن يمكن الآن الاستفادة من ميزة وجود عدد كبير من المواد الخام من جميع الأنواع ، معروفة خواص كل واحدة منها جيداً ويمكن بالانتقاء المناسب تعديل الخواص التالية بأي طول زيت يتم اختباره وهي : زمن الجفاف ، وخواص الاستعمال ، وقساوة الطبقة والمرونة ، والتماسك (الالتصاق) ، والمقاومة للماء والمواد الكيميائية ، والاحتفاظ باللون ، واللمعان ، ومقاومة الأحوال الجوية (المناخية) . مع ذلك، فإن أي منتج يمكن اعتباره على انه حل وسط إذ نادراً ما يكون ممكناً إدخال جميع الخواص المطلوبة دون تضحية في اتجاهات أخرى . كما أن الورنيش حساس بعض الشيء للظروف المناخية السائدة في وقت الاستخدام، وإن قيمة الطبقة النهائية تخضع لتغيرات كبيرة نتيجة لذلك .

تصنيع الورنيش : The Manufacture of varnish

الطرق التقليدية Classical Methods : إن فن صناعة الورنيش كما كان موجوداً عندما تم تأسيس أول مصنع ، هذا الفن يبدو أنه مبني على مبادئ سليمة يمكن أن نصفه على النحو التالي : قبل كل شيء كان الكوبال يحضر بتصنيف القطع حسب أحجامها ، ويغسل ، ثم يصنف من جديد حسب اللون ، وأخيراً يكسر لتسهيل الانصهار . يصفّى (ينقى زيت بذر الكتان بالتسخين في قدر نحاسي ويضاف مقدار قليل من المغنزيا Magnesia للمساعدة على فصل الصمغ النباتي

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

Mucilaye وبعد الغلي لثلاث ساعات يترك ليرقد طوال الليل ، ويسحب الزيت الرائق بعناية من الأعلى .

في صنع الورنيش المثالي ذي الزيت الطويل ، يتم وزن 8 أجزاء من زيت بذر الكتان وتوضع في قدر نحاسي وتسخن حتى الغليان تقريباً ، وعندما يقدر بأن الزيت أصبح ساخناً كفاية ، تسحب منه كمية تقدر بضعف كمية الكوبال التي ستضاف وتوضع في وعاء ويوضع الوعاء على صفحة الفرن لتبقى ساخنة. في الوقت نفسه يقسم الكوبال إلى ثلاثة أجزاء متساوية بحيث يوضع كل جزء في وعاء يدعى بوعاء الصمغ ويسخن بسرعة حتى درجة الانصهار ، مع الانتباه لمنع الطبخة من الفوران عندما تزول الرغوة ، ويأخذ الراتنج شكل سائل شفاف تضاف إليه ضعف وزنه من الزيت الموضوع في الوعاء الجانبي ثم تفرغ محتويات وعاء الصمغ في الزيت المتبقي في قدر الغلي . يعاد الإجراء مع دفعتين من الكوبال بحيث يحوي قدر الغلي في النهاية الراتنج المنتشر في الزيت بالنسب المطلوبة . يسخن المزيج بدرجة حرارة مرتفعة ، وتضاف المجففات على شكل أكسيدات أو أملاح الرصاص والمنغنيز . وعندما تعطي العينة المبردة على لوح زجاجي، كتلة صافية متجانسة يمكن أن تسحب على شكل خيط طويل بالضغط بين السبابة والإبهام ، يسحب القدر من النار ، ويترك ليبرد خارج المبنى ، ثم يرقق بإضافة التربنتين حتى درجة التماسك المطلوبة .

الذي تطلّب هذا الإجراء هو حقيقة أن نجاح العملية بكاملها يعتمد بشكل كبير على مهارة صانع الورنيش وحكمته ، وكذلك حقيقة أن كميات قليلة من الكوبال يمكن أن تميع بشكل آمن . ومع إدخال مقياس الحرارة ، أمكن توفير وسيلة مراقبة أقرب وهذا جعل من الممكن صهر كمية تصل حتى 330 رطل (150 كغ) في قدور مكشوفة . يتم وزن الراتنج في غلاّية نحاسية قابلة للحمل ويسخن فوق فتحة النار حتى يتم الحصول على درجة 170 مئوية خلال عشر دقائق . يرفع القدر قليلاً لتخفيف معدل التسخين حتى يصبح مغطى بطبقة من الراتنج

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المذاب وهذا يحمي بقية المادة الصلبة من التفحم . بعد ذلك يخفض القدر ثانية ويستمر التسخين حتى تذوب الطبخة بالكامل . ترفع درجة الحرارة 315 مئوية ، ويبعد القدر عن النار بضع دقائق للسماح للراتنج بالتعرق sweat ، ويعاد تسخينه لدرجة 335 مئوية . يمكن تكرار عملية التبريد والتسخين ثلاثة أو أربعة مرات ، حتى يتم أخيراً تحويل الكوبال إلى سائل رقيق متجانس يمكن "ترقيقه أو تلطيفه" بالطريقة المعتادة وتتوقف درجة الحرارة الأعظمية ، وعدد مرات إعادة تبريد وتسخين القدر بطبيعة الحال ، على قساوة الكوبال ، ونوع المنتج المطلوب . وطوال فترة التمييع . يتم التحريك يدوياً ، ويجب الانتباه جيداًلعدم تركه يفور وإذا ظهر احتمال ذلك ، يبعد القدر عن النار ، وتضرب الرغوة بقضيب . من المهم أيضاً التأكد من أن كامل الطبخة قد تم صهرها جيداً، خاصة عند السطح ، حيث يمكن أن تظهر "الأجزاء العائمة أو الطافية" .

في السنوات الأخيرة أصبح بالإمكان تمييع كمية تصل حتى خمسة أطنان من الكوبال في مجموعة قدور مغلقة مزودة بخلاّط ووسيلة تكسير (إزالة) الرغوة . وعندما تنتهي الطبخة ، فإنها تفرغ في صواني تبريد . وبهذه الطريقة يتم تخفيض الفاقد بعض الشيء ، لأن بعض الأبخرة تتكاثف من غطاء القدر ، ويكون بالتالي الراتنج طري بعض الشيء . ولزيادة التخفيض من الفاقد ، فقد اقترح الاستفادة من مكثف التدفق العكسي .

تتم العمليات الكبيرة عموماً من قبل الشركات الصانعة للراتنج ، التي تبيع منتجاتها للعاملين في صناعة الورنيش إما على شكل كوبال منصهر أو إستيرات الكوبال ذات قيمة حامضية منخفضة .

ورنيش الزيوت الغليظة : Stand oil varnishes

مهما تكن إجراءات الحيطة المتخذة ، فليس بالإمكان إنتاج ورنيش شاحب جداً بتشكيل قوام الزيت والراتنج معاً . كما إن الطريقة لا تناسب استخدام بعض

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الراتنجات الاصطناعية التي تتفكك بدرجات الحرارة اللازمة لبلمرة الزيت ، هذه العيوب دفعت إلى استخدام الزيوت الغليظة لتصنيع الورنيش .

قبل البدء بصنع الورنيش بهذه الطريقة ، من الضروري تحديد درجة الحرارة التي يصبح فيها الراتنج قابل للانحلال في الزيت الغليظ ، ولزوجة الزيت المطلوبة لإعطاء القوام المرغوب . وتحدد درجة الانحلال بتسخين الراتنج مع وزن مساوٍ من زيت غليظ لزوجته 100 بواز حتى يتم التوصل إلى حبة رائقة بعد تبريد عينة صغيرة فوق قطعة رجاج . بعد ذلك تضاف ثلاثة أجزاء من زيت غليظ مسخن مسبقاً ببطء ثم ترقق عينة أخرى مع ثلاثة أجزاء حجماً من المرقق النفطي (البترولي) . وإذا بقي المحلول صافياً تماماً بالتبريد ، فإن الراتنج يعتبر أنه قابل للانحلال بدرجة الحرارة المستخدمة . ويحتاج كوبال الكونغو المنصهر للتسخين لدرجة 300 مئوية مع الزيت الغليظ قبل تحقيق الانحلالية . وقد تحتاج إستيرات الكونغو لدرجة 260 مئوية ، والكوبالات الاصطناعية المختلفة تحتاج إلى 200 – 285 درجة مئوية . ويمكن تحديد لزوجة الزيت الغليظ المناسبة للاستخدام مع راتنج معين بإعداد دفعة تجريبية . لكن بشكل عام ، فإن الراتنجات التي تصبح منحلة في الزيت بدرجات حرارة منخفضة نسبياً لها قوام منخفض ، وتحتاج لزيت غليظ لزج أكثر من الأصناف الأقل انحلالاً ، وبالنسبة لراتنج من الراتنجات ، كلما كان زيت الورنيش أطول ، كلما كانت لزوجة الزيت الغليظ المطلوبة أعلى .

يمكن تصنيع الورنيش بهذه الطريقة إما في غلاّيات قابلة للحمل أو في مجموعة قدور كبيرة . في البداية يتم نشر (توزع) الراتنج في وزن معادل من الزيت الغليظ ذي لزوجة محددة مسبقاً ويسخن بدرجة الحرارة المعروف أنه يصبح قابلاً للانحلال عندها . وعندما تعطي نقطة من المادة مبردة فوق صفيحة زجاجية كرة صافية ، فإنه يرقق حتى طول الزيت المطلوب مع الزيت الغليظ الساخن دون السماح لدرجة الحرارة بالانخفاض . بعد ذلك يجرب المزيج فيما يتعلق بدرجة الانحلال وذلك بالتمديد مع ثلاثة أحجام من المادة المرققة ، وكذلك بالنسبة لتشكل

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

القوام مع النسبة المطلوبة من المادة الطيارة . وعندما يحكم على قبوله ، يترك ليبرد حتى 220 درجة مئوية ، ثم تضاف المجففات ، وترقق الدفعة حتى اللزوجة المطلوبة القياسية بدرجة حرارة تقل عن 200 مئوية .

يمكن عدم اللجوء لإجراء نشر (توزع) الراتنج في وزن مساوٍ من الزيت الغليظ في راتنجات معينة قابلة للانحلال بسهولة ، لكنه ضروري في كثير من الحالات ، خاصة في تصنيع ورنيش الزيت الطويل . وتصنع أنواع الورنيش القصيرة الزيت ذات النسبة العالية من المواد الطيارة ، تصنع أحياناً بتسخين الزيت أولاً بدرجة 300 مئوية حتى تعطي دلالات عن تشكل الخيوط ، ثم يضاف الليثارج لمنع تشكل الهلام ، ثم تطبخ في الراتنج . بهذه الطريقة يمكن إنتاج ورنيش ذي نسبة عالية من المواد الطيارة ، مناسب للاستخدام لتصنيع اللون الذهبي .

طريقة الغليسيريدات الأحادية : Mono Glyceride process

الورنيش المصنوع بالكوبالات الطبيعية له قيمة حامضية مرتفعة نسبياً ، وهو غير مرغوب عندما يكون القصد من الورنيش الاستخدام كوسط للطحن مع الأصباغ الأساسية . ويؤدي التفاعل الناتج إلى زيادة في التماسك ، وبالتالي لتشكل الهلام ، وهي الظاهرة المعروفة "بالتخثر" ، ويجب أيضاً تجنب الحموضة العالية في وسط البرنزة (التلون بلون البرونز) المستخدم في الدهانات المعدنية ، لأنها تسبب فقدان البريق بالتخزين . ويمكن التغلب جزئياً على هذه الصعوبة عن طريق الاستبدال بكوبالات مؤسترة ، لكن ليس من الممكن إنتاج راتنج حيادي (Neutral) بالكامل ، وتبقى حموضة الزيت هي الفعالة . في عملية الغليسيريدات الأحادية يسخن الكوبال المنصهر مع وزن مساوٍ من الزيت الغليظ ومقدار كافٍ من الغليسيريدات الأحادية لبذر الكتان لتعديل الحموضة ، كما يضاف مقدار ضئيل من الكلس كوسيط . يتم المحافظة على درجة الحرارة عند 270 – 280 درجة مئوية إلى أن تنخفض القيمة الحامضية دون السوية المطلوبة ، ويلطف الخليط ويستكمل الورنيش بالطريقة المعتادة . ومن المهم اختيار الدرجة المناسبة من

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الكوبال الذي سبق تمييعه ، وإلا فإنه يحدث تشكل للهلام أثناء الأسترة . ويمكن أسترة الصهير الخامل Slocre Melts بالتسخين مع الغليسيرول والأحماض الدسمة لبذر الكتان تحت التدفق المعاكس Rejiux ، لكن ليس من السهل الحصول على ورنيش شاحب اللون بهذه الطريقة . ويمكن أيضاً تحقيق تخفيف في حموضة الراتنجات بوجود الزيت الغليظ وذلك باستخدام البنتا أريثريتول . والورنيش الذي ينتج بهذه الطريقة يجف بسرعة أكبر من معادلاته الغليسيرولية . لكنه يبدي ميلاً أكبر نحو التكتل تحت الظروف المناخية غير المناسبة .

ورنيش زيت التانغ : Tung oil varvishes

أول أنواع ورنيش زيت التانغ صنعت براتنج القلفونية Rosin ، الذي هو عامل شغبره (تحويل لسائل شبه غروي) Peotixing agent قوي ، فيه الكفاية لمنع تشكل الهلام عند تسخين المزيج لمدة طويلة بدرجة 280 مئوية . ويمكن بهذه الطريقة الحصول على بعض المواد المثيرة للاهتمام ، لكن من الصعب جداً تجنب الظاهرة التي تعرف باسم "التصدع بالغاز Gas checking التي أمكن التغلب عليها باستخدام الراتنجات الفينولية المعدلة بالراتنجات القلفونية ، وللحصول على ورنيش "مانع للغاز" من الضروري عموماً تسخين الراتنج والزيت الغليظ معاً لدرجة تصل لحدود 285 درجة مئوية ، لكن مع ما يسمى بالفينولات النقية فإن درجة 230 مئوية قد تكون كافية . وإن إضافة نسبة من زيت التانغ الغليظ له تأثير تمديدي ، كما يساهم في "التبريد" ، وهو يدخل في كثير من الوصفات . إن تصنيع الورنيش الحاوي على زيت التانغ يجب أن يتم مراقبته بعناية فيما يتعلق بالحرارة والوقت . كما يجب تقديم وسيلة للتبريد السريع فور التوصل للمرحلة المطلوبة . فلو تركت للاستمرار ، فقد تتهلم (تتحول الطبخة لهلام) أثناء الترقيق ، اوب بدلاً من ذلك تبدي ميلاً نحو التقشر (تشكل القشور) على السطح ، حتى داخل وعاء مغلق . وحيث لا يسمح باستخدام زيت بذر الكتان الغليظ كمادة مبردة ، يمكن الاحتفاظ

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

بقسم من الراتنج لهذا الغرض ، وتختلف التقنية الفعلية المتبعة حسب نوع الراتنج ، الذي ينتمي لإحدى المجموعات التالية :

1 – راتنج القلفونية (الروزين ، والروزين المقسى بالكلس ، وإستيرات الروزين) .

2 – الكوبالات والإستيرات الطبيعية .

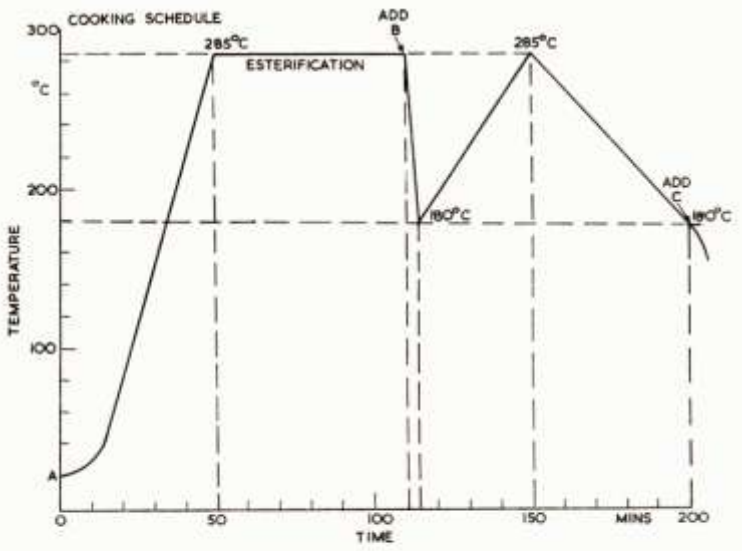
3 – الراتنجات الفينولية المعدلة براتنج القلفونية او الراتنجات الماليكية Maleic Resins .

4 – نوفالاكس Novalacs وراتنجات الكومارون/اندين .

5 – ريزولس Resoles .

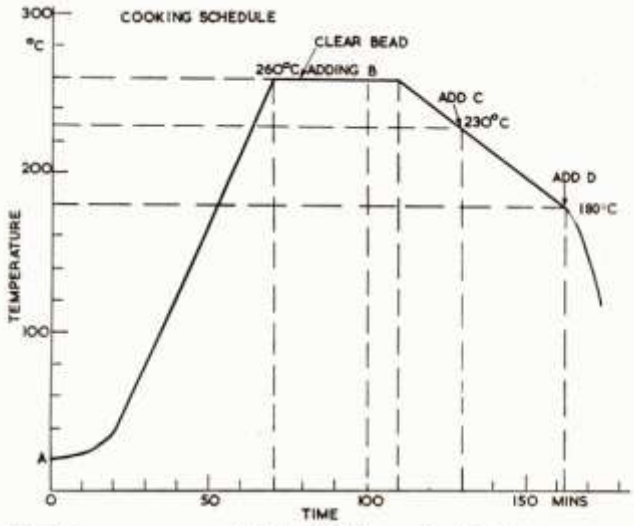
وتبين الأشكال التالية تصنيع الورنيش النموذجي من أحد عناصر كل مجموعة من المجموعات .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

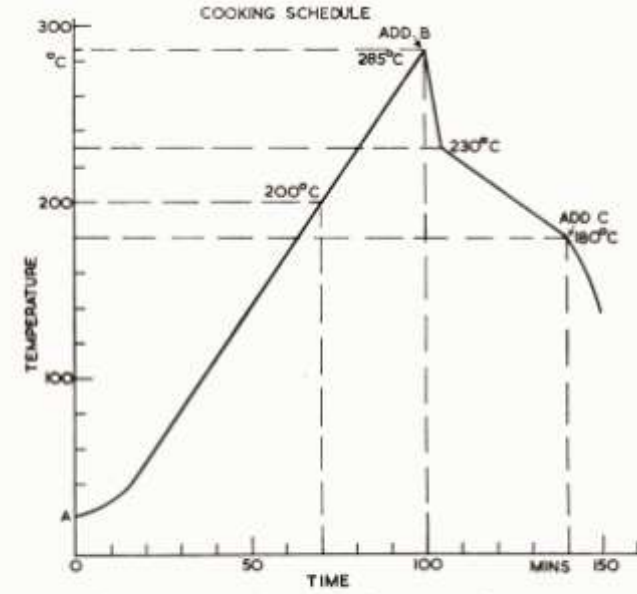


	Formula	*Parts by Weight*	*Specification*
A	WW Wood rosin	320	Oil length: 3:1.
	Pentaerythritol	30	Specific gravity (15·5°C): 0·90.
	Tung oil	40	Viscosity (25°C): 2·5 poises.
B	Tung oil	920	Volatiles: 38–40%.
C	Mineral spirit	800	Drying time (15·5°C): 16 hours.
	Cobalt naphthenate (6%)	30	Use: Cheap rosin ester varnish.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

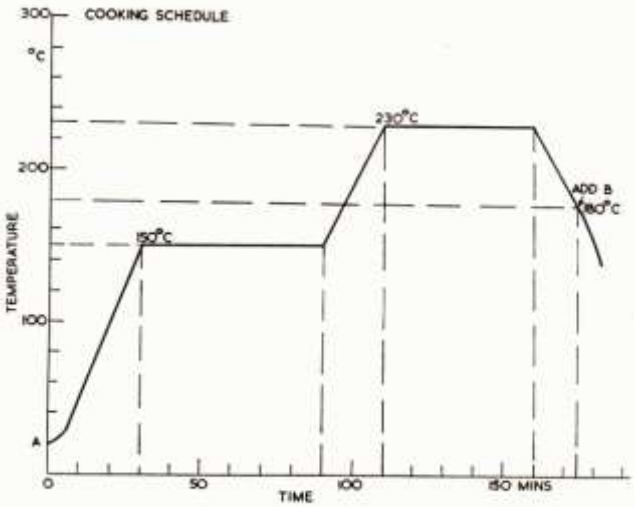


	Formula	*Parts by Weight*	*Specification*
A	Congo ester	250	Oil length: 4:1.
	Linseed stand oil (100 poises)	250	Specific gravity (15·5°C): 0·925.
B	Tung oil/Linseed stand oil (1:3)	750	Viscosity (25°C): 2·5 poises.
C	Litharge	10	Volatiles: 37–39%.
			Drying time (15·5°C): 16–18 hours.
D	Mineral spirit	800	Use: Gloss paint vehicle (general pur-
	Cobalt naphthenate (6%)	8	pose.)



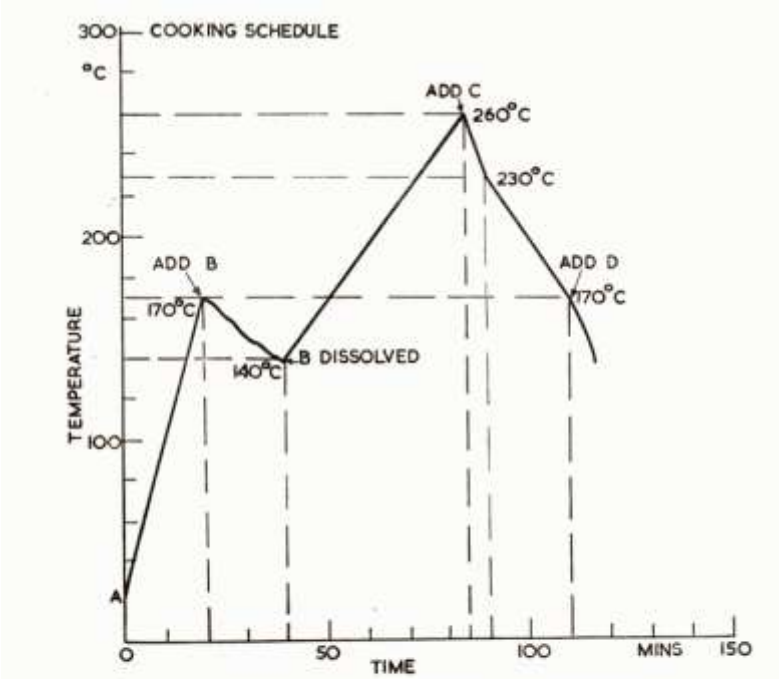
	Formula	*Parts by Weight*	*Specification*
A	Reduced phenolic resin	300	Oil length: 2·5:1.
	Tung oil	250	Specific gravity (15·5°C): 0·92.
	Linseed stand oil (30 poises)	250	Viscosity (25°C): 2·3 poises.
B	Linseed stand oil (100 poises)	250	Volatiles: 33–35%.
			Drying time (15·5°C): 4–6 hours.
C	Mineral spirit	600	Use: Gloss paint vehicle (interior).
	Cobalt naphthenate, 6%	12	

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org



	Formula	*Parts by Weight*	*Specification*
A	*p*-Phenyl phenol novolac	120	Oil length: 1:1.
	Tung oil	120	Specific gravity (15·5°C): 0·89.
			Viscosity (25°C): 1·5–2·0 poises.
B	Xylene	220	Volatiles: 48–50%.
	Butanol	20	Drying time (15·5°C): 30–60 min.
	Manganese naphthenate, 6%	1	Use: Special water-resistant varnish.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org



	Formula	Parts by Weight	Specification
A	Tung oil	540	Oil length: 4:1.
B	*p*-Tertiary butyl phenol resole	150	Specific gravity (15·5°C): 0·88.
C	Linseed stand oil—30 poises	60	Viscosity (25°C): 1·5–2·0 poises.
D	Mineral spirit	570	Volatiles: 50%.
	Xylene	190	Drying time (15·5°C): 16 hours.
	Cobalt naphthenate, 6%	4	Use: Water resistant primer medium.

ورنيش القطع على البارد : Cold cut varnishes

إن صمغ الاستير والدرجات الطرية من الكوبال الاصطناعي قابلة للانحلال في المذيبات البترولية الخفيفة وتمزج محاليلها أحياناً مع الزيت الغليظ لتشكل ما يعرف بورنيش القطع على البارد ، وتستخدم مثل هذه المواد كوسط صقيل لإنتاج الدهانات البراقة ، لكنها لا تعتبر معادلة لتركيبات مماثلة تصنع باتباع إجراء الطبخ .

تصفية أو ترويق (الورنيش) : Ctarification of varnish

أحد خواص الورنيش الجيدة هي أن يبقى رائقاً تماماً وخالياً من الرواسب بالتخزين ضمن الظروف الاعتيادية . وعندما يكون محضراً حديثاً فإنه يلون عادة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

بمادة غير قابلة للانحلال مشتقة من الراتنج ، كما قد تترسب صوابين معادن التجفيف بالركود بنفس طريقة الزيت المغلي . وهذا ينطبق على وجه الخصوص على الورنيش المصنوع من الكوبالات الطبيعية . لذا قد يكون من الضروري إجراء ترقيد طويل لتحقيق الصفاء الدائم . ومن أهم محاسن الراتنجات الاصطناعية الحديثة هو أنها لا تتطلب كل تلك الفترة من الترقيد ، حيث إنها قابلة للانحلال بالزيت بسهولة أكبر (عملية الترويق ضرورية) حتى يعطي الورنيش طبقة شفافة من البريق اللامع الخالي من النقط والعيوب الإبرية (Pin-holding) أو عيوب السطح الأخرى . وقد تستخدم الفارزات (النابذات) أحيانا في بعض الحالات . لكنها غير ذات جدوى في إزالة العكارة التي تسببها صوابين الرصاص .

يعتقد على نطاق واسع أن الورنيش يتحسن بالتخزين ، ويبدو أن الرأي من مبرراته ، شريطة أن يتم التخزين بدرجات الحرارة الاعتيادية . وكما بينا آنفاً ، فإن قوة المادة المذيبة للمرققات تضعف كثيراً بدرجات الحرارة القريبة من نقطة تجمد الماء ، ويمكن ان تسبب ترسب قسم من مركب الراتنج والزيت . وعندما يحدث ذلك ، فإن الورنيش يتلف ولا يمكن إعادته مما له بالتسخين .

أصناف ورنيش الزيت : Varieties of oil varnish

ينتج الورنيش للعاملين في دهان (طلاء) المنازل ، وشركات السيارات والزوارق ، وشركات أخرى صناعية ، وجميعها تتوقع قياس (ستاندر) معين من الأداء تحت ظروف معينة . كما تستخدم أيضاً الشركات الصانعة للدهانات كمادة صقل لإنتاج الطليات (الدهانات) الناشفة غير اللامعة (مات Mat) والدهانات اللمّاعة وقبل إدخال مواد أولية أكثر حداثة ، كان من الممكن ، ضمن حدود معينة تحديد تركيب الورنيش المعروف باسم من الأسماء ، لكن لم يعد الأمر كذلك . فكل شركة تصنيع تحاول إنتاج ماد تعتبرها أكثر مناسبة لغرض من الأغراض ، وبأقل الأسعار . لكن لا يزال بالإمكان تصنيف أنواع الورنيش الأكثر شيوعاً حسب طول الزيت ويستخدم ورنيش الزيت القصير عندما تكون قساوة الطبقة نحو الاعتبار

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الأهم ، ولا يكون القصد التعرض المباشر للشروط المناخية . والورنيش متوسط الطول مناسب للاستخدام حيث تكون القساوة مرتبطة بمرونة معينة ، كما في التزيين (الديكور) الداخلي والورنيش الطويل الزيت للاستخدامات الخارجية . وقد يكون قاسياً أو طرياً حسب الغرض المقصود منه . وبهدف الشرح والبيان ، فإن الجدول الرابع عشر يبين بعض أهم أنواع الورنيش ، مع تقديم بيانات حول الطرق الممكنة التي يمكن بها الحصول على النتائج المرغوبة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

Oil Length	Varnish	Main Uses	Properties Required														Remarks
			Rapid Drying	Recoating	Hardness	Elasticity	Colour Retention	Non-blooming	Neutral Reaction	Mar Resistance	Weather Resistance	Petrol Resistance	Water Resistance	Alkali Resistance	Oil Compatibility		
Short (<2:1)	Gold size	Gilding, priming, and undercoating paints	×	::	::	::	::	::	::	::	::	×	::	::	×		Generally high per cent volatiles. Oil heavily leaded. Not used alone to form film.
	Church oak	Seats, furniture	×	::	×	::	::	×	::	×	::	::	::	::	::		Should not become tacky at 40°C. Lime may be cooked in resin-oil complex.
	Floor	Stained wooden floors	×	::	×	::	::	×	::	×	::	::	::	×	::		Similar to Church oak, but slightly more flexible.
	Flatting	Undercoating varnish	×	×	×	::	::	::	::	::	::	×	::	::	::		Tough film that can be flatted overnight. Hard resin, and some tung oil.
	Mixing	Addition to oil paints	::	::	::	::	::	::	×	::	::	::	::	::	×		Low acidity and high drier content.
	Eggshell	Finishing woodwork	::	::	::	::	::	::	::	×	::	::	::	::	::		Contains matting agent (wax or certain metal soaps).
Medium (2—3:1)	Spar	Wooden craft	×	::	×	×	::	::	::	::	×	::	×	×	::		Tung oil and pure phenolic resins.
	Inside oak	Interior decoration	::	::	×	×	×	×	::	::	::	::	::	::	::		Should not rivel over oil graining colour. Soft copals may be used.
	Four hour	Household articles. Paint medium	×	::	×	×	×	×	×	::	::	::	×	::	::		Tung oil and modified phenolics.
Long (>3:1)	Body	Finishing coachwork	::	::	×	×	×	×	::	×	×	×	×	::	::		First class materials only. Some tung oil.
	Elastic carriage	Exterior woodwork	::	::	::	×	×	×	::	::	×	::	::	::	::		Hard Copal and Linseed oil.
	Outside oak Paint medium	Gloss paints	::	::	::	×	×	×	×	::	×	::	::	::	::		Oil-length varies according to pigmentation.

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

عيوب مألوفة : Common defects

يمكن أن يكون سبب تشكل التجاعيد wrinking لزيت الورنيش الطويل هو الأكسدة عند السطح التي لا تنتقل للجزء الأسفل من الطبقة ، وخاصة عندما تكون الطلية سميكة جداً بسبب ذلك الاستخدام الخاطئ ، أو النسبة المنخفضة من المرققات الطيارة وورنيش الزيت القصير أقل احتمالاً للتأثر ، لكنه قد يشكل تجاعيد إذا استخدم فوق طبقة طرية القاعدة (الأرضية) .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الإغبرار Blooming : هو أحد العيوب شيوعاً ويلاحظ عندما يستخدم الورنيش ضمن ظروف غير مناسبة . وهو يأخذ شكل طبقة باهتة مائلة للابيضاض فوق السطح قد تنمو (تتطور) إما أثناء الجفاف او بعد ذلك ببعض الوقت . ورغم أن الكثير قد كتب عن الموضوع فلم يتم التوصل إلى اتفاق عام حول مسبباته ، ويبدو أن هناك عدة مسببات له فالورنيش سريع الجفاف ، والورنيش المصنوع من كوبال غير المميع جيداً هي أكثر احتمالاً للتأثر ، ويزداد الميل لذلك عندما تتحد مع أصباغ معينة ، وبشكل ملاحظ أكسيد الزنك ، والأزرق البروسي ، والأحمر الداكن .

أكثر ما يلاحظ هذا الاغبرار في الظروف الرطبة والباردة ، وهو ينسب لتكثف الماء أثناء عملية التجفيف ، ومن الممكن أن يساهم هذا (التكثيف) ، لكنه لا يشرح سبب ظهور الاغبرار على الطبقة البراقة بعد عدة أيام من الاستخدام ، ويمكن إزالة بعض أنواع الاغبرار من على السطح ، فقد كان شائعاً بالنسبة للعاملين في دهان كريات الركاب أن يغسلوا السطح المدهون بالماء البارد حالما يصبح الورنيش قاسياً . وقد يكون لهذا الإجراء أثراً في بعض الحالات . لكن يوجد نوع من الاغبرار لا يمكن إزالته بالغسيل . وليس هناك شك في أن طبقات الورنيش المعرضة للظروف الجوية الملوثة تبدي ميلاً ملحوظاً نحو الاغبرار ، ومن المحتمل أن يكون ذلك عائد لأن السطح محفر (منقر) بالشوائب التي تتراكم عليه .

كان يعزى اغبرار ورنيش زيت بذر الكتان في السابق إلى المكون الراتنجي ، وكان يعتقد ان السبب هو وجود راتنج القلفونية أو الكوبال غير المجمع جيداً . ويزيد زيت التانغ من الميل نحو الاغبرار ، وقد تبين مؤخراً ان أستيرات البنتا ارثريتول اكثر حساسية من الأستيرات الغليسيرولية المقابلة.

التقطر (تشكل القطرات) Pin-holding and cissing هي بالعادة دلالة عن الورنيش غير الكامل النضوج ، وقد ينظر إلى cissing على انه شكل مبالغ من

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

التقطر . إذ لا تتشكل طبقة فعلية ، وإنما يتجمع السائل على شكل قطرات بطريقة مشابهة تماماً لن يحدث عندما يسكب الماء فوق سطح شحمي.

التصدع بالغاز Gas checking : هو عيب يرتبط عموماً بالزيوت الحاوية على نسبة عالية من الغليسيريدات التبادلية . وفي أبسط أشكاله فإنه يشبه تماماً الاغبرار العادي . الذي يزداد مع جفاف سطح الورنيش ، لكنه قد يبدو على شكل "سنقره" سطح مبرغل frosted أو "المشبك" webbing أما سبب المظهر المتشقق للطبقة فيعود للتجعدات ذات الشكل المنتظم ، والذي يشابه الأثر الذي يتم عن قصد في الطلية النهائية ذات التجاعيد .

رغم أن ورنيش زيت التانغ الذي تم تصنيعه بشكل صحيح ا يظهر هذا العيب ضمن الظروف الاعتيادية ، إلا أن وجود كمية زائدة من ثاني اكسيد الكربون في المحيط ، أو نقص في الأشعة فوق البنفسجية قد يطور العيب . وهو بشكل خاص عرضة لأن يحدث في محلات الدهانات التي تسخن بالمشعات الحرارية العاملة بالغاز .

يحدث تصدع Brakdown طبقة الورنيش المعرضة للظروف الخارجية سواء عاجلاً أم آجلاً . وبعيداً عن فعل أشعة الشمس والمطر ، فإنها تتعرض لضغوطات تسببها التمددات التي تحدث في الخشب او المعدن المدهون بها . وإن الاكسدة المستمرة لمكون الزيت الجفوف يؤدي لفقدان المرونة ، وأكثر أشكال التصدع شيوعاً هو ظهور شقوق دقيقة في السطح . ويمكن تتبع سبب تقشر طبقات الورنيش بحيث يُرجع إلى ضعف التماسك ، والذي يسببه عموماً عدم الحرص في تحضير الطبقة الأرضية . كما أن التبثر Blistering هو دليل على ضعف التماسك ، لكن قد يكون سببه أن الماء يجد طريقاً له خلف الطبقة . وعند تقصي تصدع غير متكامل من هذا النوع ، من الضروري تحديد في أي قسم من النظام قد حدث التقشر او التبثر . وعندما يستخدم الورنيش ، فإنه عادة يشكل

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الطبقة النهائية من النظام المتكامل ، وقد يحدث ضعف التماسك بين أي من الطبقات المشكلة كما قد يحدث في السطح السفلي .

ب – الراتنجات الألكيدية Alkyd kesins :

إن عبارة "راتنجات ألكيدية" هي عبارة شاملة ، تستخدم لوصف المواد البوليميرية Polymeric التي يتم الحصول عليها بأسترة كحول متعدد الهيدروكسيل Polyhydric alcohol بحمض متعدد القاعدة Polybasic acid. لقد عرفت البولي أستيرات هذه ، ذات الخواص الراتنجية ، وكان ينظر غليها الكيميائيون العضويون على أنها منتجات ثانوية مزعجة . وقد كان من أول ما حضر في هذا المجال راتنج ينتج عن حمض الطرطير والغليسيرول . ثم حضرت سكسينات succinates وسترات citrate الغليسيريل ، وأستير الغليسيرول لحمض الكافور . وكان أو من درس التفاعل بين الغليسيرول وأندريد الافثاليك (سميث)عام 1901 ، الذي حاز منذ ذلك الحين على أهمية تجارية كبيرة . فقد حضر عينة شفافة من فثالات الغليسيريك glyceryl phthalate غير منحلة في الماء ، لكنها قابلة للانحلال في الغليسيرول الساخن . وكانت قابلية انصهار المادة متغيرة بالتقطير في الفراغ ، وعندما تم غزالة جميع الغليسيرول الحر ، وجد ان نسبة الغليسيرول إلى اندريد الافثاليك كانت حوالي جزئين إلى ثلاثة جزيئات . ومع زيادة التسخين ، انتفخت المادة متحولة إلى كتلة هشة (سهلة التكسر) ليس لها قيمة تجارية .

أصبح غنتاج الراتنجات الألكيدية ممكناً على نطاق واسع من خلال عدد من التطورات في مجالات اخرى ، فخلال الحرب العالمية الاولى أدخلت جيبس – كونوفر Gibbs-conover لتصنيع أندريد الافثاليك بالأكسدة الوسيطية للنفثالين ، كما أن التطورات التالية للمركبات النيتروسيلولوزية ذات اللزوجة المنخفضة قد أدت لإنتاج مختلف المواد المذيبة والملدنة بكميات تجارية . كما كان لتصنيع الغليكول glycol أثر كبير على تطور الراتنجات الألكيدية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

أصبح استخدام الراتنجات الألكيدية في الطلاء ممكناً بإدخال تعديل الزيوت ، وقد تركز الاهتمام في بادئ الأمر على استخداماتها في المواد اللاصقة ، واللكرات lacquers ، والصناعات الكهربائية . ولم يقدم وصف للتعديلات بتجفيف الهواء المناسبة للطلاءات الواقية إلا عام 1929 حيث تم إنتاج راتنج متجانس بتفاعل الغليسيرول وأندريد الفثاليك بوجود الأحماض الدسمة لبذر الكتان ، يمكن أن ينحل في المواد المذيبة ، ولا ينحل بالتعرض للهواء ، أو الشي . وحالما تم إدراك ان المواد من هذه الطبيعة لها مقاومة كبيرة للعوامل الجوية صنعت بعيداً عن وسط الزيوت الراتنجية التقليدية المستخدمة في تصنيع الدهانات والورنيش . لكن الألكيدات الأولى كانت لها عيوب خيرة ، لم يتم التغلب عليها إلا بعد سنوات من العمل التطوري الدقيق . ففي البداية تم تصحيح العيوب التالية :

القيم الحامضية العالية ، وضعف الاحتفاظ باللون ، وضعف الثبات والميل نحو البقاء دبقة لمدة طويلة ، لكن المقاومة الضعيفة نسبياً للماء ، وبطئ الجفاف بدرجات الحرارة المنخفضة ، والانسجام المحدود ، والخواص الضعيفة للاستخدام بالفرشاة ، جميعها كانت تمثل مشكلة اكثر صعوبة . والألكيدات الحديثة لا تزال تبدي واحداً أو اكثر من هذه العيوب بدرجة أقل ، لكن من الممكن الآن إنتاج راتنج مناسب لأكثر المتطلبات، كما أن عدد الاستخدامات التي يمكن ان توضع فيها قد زاد بسرعة خلال السنوات الأخيرة .

إن الراتنجات الألكيدية المنتجة من الغليسيرول وأندريد الافثاليك هي الأكثر أهمية من بين العدد الكبير من المركبات التي يمكن ان توصف هكذا ، خاصة من وجهة نظر التعديل بالزيوت الجفوفة . لكن النقص الحالي بأندريد الافثاليك قد أدى لاستخدام أحماض أخرى متعددة القاعدة ، كما أن استبدال الغليسيرول بالبنتاارثريتول قد أثبتت أفضليته في أصناف الزيوت الأطول .

تسميات Nomenclature :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يمكن اعتبار الراتنج الالكيدي المعدل بالزيت على انه مركب راتنج زيتي oleoresionous مماثل لأي ورنيش عادي ، غير ان طريقة التحضير المختلفة والاختلاف الواضح في الخواص تجعل من الضروري استنتاج فارق ما . ففي صناعة الطلاءات الواقية ، تستخدم عبارة "اصطناعي" syntnetic على نطاق واسع لوصف المواد التي أساسها الألكيدات alkyds وقد أصبح المستهلكون يميزونها على اعتبار انها تعني صنفاً من المواد ذات الخواص اميزة . ولا تخلو هذه التسمية من مساوء ، إذ أن كثيراً من المواد يمكن وصفها بأنها "اصطناعية" مع الكثير ن المبررات ، كما يمكن ان يزيد عددها مع التطورات الفنية في المستقبل .

إن أفضل ما يعبر به عن طول زيت الألكيد هو أنه نسبة إجمالي المادة غير الطيارة ، إذ ليس هناك علاقة بسيطة بين نسبة كل من الغليسيرول وأندريد الافثاليك التي تشكل مكونات الراتنج . وإن الحدود العملية لتعديل الزيت هي 30 – 75% ، إذ ان المواد التي تحوي اكثر من 50 % منها زيتاً تكون قابلة للانحلال في المذيبات البترولية الألكيدية ، والمواد التي تحوي أقل من 50 % تتطلب مذيبات عطرية . وإن فترة الاحتمال والمواصفات الأخرى ليست مرتبطة حصراً بطول الزيت ، كما هي الحال مع ورنيش الراتنج الزيتي ، لكن المواد ذات التركيب المتشابه جداً والمصنعة بتقنيات مختلفة عادة ما تختلف كثيراً في ميزات معينة .

وليس فقط على اساس الزيت لوحده كما هو الحال في الورنيش . ولا يمكن أن يطبخ فيها ، كما هو الحال في أكاسيد وأملاح المعادن ، وإنما تضاف على شكل قابل للانحلال – ويفضل أن تكون على شكل نفثينات . وغالباً ما تفضل مجففات الكوبالت ، المستخدمة إما لوحدها أو سوية مع الرصاص أو الزنك أو الكالسيوم ، غالباً ما تفضل على المنغنيز . وفي بعض الحالات يكون الرصاص غير مرغوب نظراً لاتجاهه في تسبب عتامة أو ترسب فثالات الرصاص . غير أن هذا لا يؤدي للتخفيف من بريق الطبقة الجافة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

آلية تشكل الألكيد Mechanism of Alkyd Formatio :

أعطي قدر كبير من الاهتمام للنواحي النظرية لتشكل الألكيد ، لكن من الاعتبارات ذات الطبيعة العملية البحتة فإنها لا تلقى أي اهتمام إلا من حيث أنها تحدد الطرق التي يمكن بها إنتاج أنواع مختلفة من التراكيب . وفي حالة الغليسيرول ، فإن الموضوع معقد من حيث أم المجموعات الهيدروكسيلية الثلاثة ليست لها نفس الدرجة من الفعالية ، حيث أنها في الوضع الثانوي أقل فعالية من مجموعتي الهيدروكسيل الأوليتين . وهكذا ففي راتنج فثالات الغليسيريل المعدل بالزيت ، يمكن حدوث تركيبين مميزين ، يمكن لهما ان يظهرا خواص مختلفة . من جهة ثانية ، فإن المجموعات الهيدروكسيلية الأربعة للبنتاارثريتول لها نفس القيمة ، كما يبين ذلك الأشكال المثالية المعروضة في الشكل 27 . وهي تمثل على شكل بوليستيرات ذات سلسلة مستقيمة وذلك وفقاً لحقيقة أنها منحلة في المذيبات العضوية وتتوافق مع النتروسيليلوز . لكن في الإجراء العملي ، لا يمكن الحصول على راتنجات حيادية بالكامل ، ويُعقد التفاعل عدد الطرق المختلفة التي يمكن أن تتحد بها المواد المتفاعلة . وإن التراكيب النظرية لها قيمة عملية قليلة في تشكيل الألكيدات ، ولا يمكن النظر إليها إلا على أنها تمثيل مبسط للأنواع الرئيسية للتركيب التي قد تكون موجودة .

[يوجد رسم ص134]

في تصنيع الألكيدات ، يمكن ان تحدث أربعة أنواع رئيسية م التفاعلات في نفس الوقت :

1 – إضافة بلا ماء الفثاليك إلى المجموعات الكحولية متعددة الهيدروكسيل لتشكيل نصف أستيرات : يُعرف هذا التفاعل أنه سريع ، ويحدث في درجات حرارة منخفضة نسبياً (130 – 150 درجة مئوية) ، وربما يكتمل قبل الوصول لدرجة حرارة التصنيع العادية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

2 – أسترة المجموعات الهيدروكسيلية الموجودة في نصف الأستيرات أو الغليسيرول ، مع المجموعات الكاربوكسيلية للأحماض الدسمة ، أو بلا ماء الفثاليك ، أو نصف الاستيرات : تتوقف سرعة هذا التفاعل على المقادير النسبية لكل من الأحماض الدسمة وبلا ماء الفثاليك ، ونسبة الهيدروكسيل إلى الكاربوكسيل ، وكذلك تتوقف على التسلسل الذي تضاف فيه المتفاعلات ، وهي تتوقف على درجة الحرارة ، كما تتأثر بالتحريك ، ومعدل غزالة الماء، وعلى وجود الوسائط .

3 – بلمرة الأحماض الدسمة أو مشتقاتها الأستيرية : ويتوقف ذلك على طبيعة الأحماض الدسمة ومشتقاتها الاستيرية ، وعلى تركيز المواد القابلة للتبلمر الثنائي الموجودة .

4 – تفاعلات أستيرية تبادلية مختلف الأستيرات ، أو بين الاستيرات والمركبات ذات المجموعات الهيدروكسيلية أو الكربوكسيلية : يعرف ان تفاعلات من هذا النوع تتأثر بدرجة الحرارة ، والوسائط ، وفائض المجموعات الكربوكسيلية والهيدروكسيلية ، لكن لا يمكن إثباتها (شرحها) بسهولة .

يمكن اعتبار التفاعلين الأوليين من هذه الاحتمالات الأربعة على انهما التفاعلان الأساسيان لتشكيل الألكيد ، وهما المسؤولان عن معظم الفروقات التي تقدمها تقنيات التصنيع فمثلاً ، في عملية الأحماض الدسمة ، التي يصنع فيها الغليسرول ، وبلا ماء الفثاليك ، والأحماض الدسمة جميعها معاً ،يمكن الافتراض بان الخطوة الأولى هي نحو تشكيل نصف الأستيرات ، وقد تشارك المجموعات الهيدروكسيلية الأولية والثانوية للغليسيرول في هذا التفاعل غير أن المجموعات الأولية تفاعل بسرعة تعادل ضعف سرعة المجموعات الثانوية . وعندما يتم التوصل لدرجة حرارة التفاعل الاعتيادية ، يبدأ التفاعل الثاني ، وتتم أسترة الأحماض الدسمة . كما أنها تتفاعل أيضاً مع المجوعات الهيدروكسيلية الاولية بسرعة أكبر ، غير أنه تبين بأن التفاعل مع المجموعات الهيدروكسيلية الثانوية

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

أسرع مما هو الحال مع نصف أستيرات الافثاليك . لذلك يبدو من المحتمل أن هذه الطريقة سوف تنتج ألكيد فيه غالبية من التركيب (آ) (الشكل 27) . من جهة ثانية في عملية الغليسيريدات الأحادية يتفاعل الغليسيرول والزيت الدسم معاً ليشكلا مركباً ذا مجموعات هيدروكسيلية حرة ، يتم أسترته بعد ذلك ببلا ماء الفثاليك . وهنا يمكن اعتبار مجموعات الأحماض الدسمة على أن لها الاختبار الأول للمجوعات الهيدروكسيلية ، ويمكن إنتاج نسبة كبيرة من المركب (ب) . وفي الإجراء العملي هناك شك حول ما إذا كان يتشكل غليسيريد أحادي بالتبادل الكحولي Alcoholysis .

أثر التركيب (البنية على خواص الألكيدات)

Effext of compositions upon the characteristics of Al kyds

طول الزيت oil length : سبق أن بينا بأنه يلزم طول زيت اكثر من 50% للانحلال في الهيدروكربونات الألفاتية ، وبشكل عام تزداد الانحلالية في مذيب من المذيبات مع زيادة طول الزيت . وعند الاستخدام من أجل الدهانات الواقية ، فإن هذا يعني أن أصناف الزيت الأقصر تحتاج لمقدار أكبر من المادة الالمذيبة لتحويلها إلى تماسك مناسب للاستخدام ، وبهذا تقل سماكة الطبقة الجافة . ويمكن التغلب على هذا الميل بإضافة مقدار ضئيل من مذيب أقوى ، كالبوتانول Butanol .

عند بحث ثبات محاليل الراتنجات الألكيدية ، فإن القصود من ذلك هو المحافظة على لزوجة المواد الصافية أو الملونة عندما تخزن في أوعية محكمة الإغلاق . وبعض النماذج تميل للثخانة أو حتى لتشكل الهلام ، وهذا مألوف في الزيوت الأقصر ، مع أن ذلك قد يحدث لأي راتنج ثم طبخه زيادة.

إن خواص الطبقة التي تزداد بازدياد طول الزيت فهي زمن الجفاف ، والسهولة في استخدام الفرشاة ، وخواص التسوية ، والميل نحو الضعف (الارتخاء) . وكذلك فغن السهولة التي يمكن بها أن تنتشر الأصباغ في الوسط تتناسب طردجاً مع

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تعديل الزيت . من جهة ثانية ، فإن القساوة والبريق يزدادان بنقصان طول الزيت ، كما أن الثبات ومقاومة الماء تصل للدرجة العظمى عند نسبة 50% زيت مع ألكيدات الغليسرول ، وعند رقم اعلى قليلاً مع البنتا ارثريتول . لكن يجب مراعاة أن هذه الملاحظات لا تشير إلا للألكيدات التي لها طول زيت حقيقي . ومن الواضح أنه يمكن إجراء تغييرات بإضافة زيت خام أو مغلي بعد استكمال التفاعل المشكل للألكيد . وبشكل عام فإن تأثير الإضافة هو تقليل اللزوجة ، وزيادة سهولة استخدام الفرشاة وتخفيف مقاومة العوامل الجوية .

وإن اسنجام الراتنجات الالكيدية مع مواد التعديل الاخرى لا يتوقف فقط على طول الزيت ، وإنما على درجة البلمرة ايضاً وقطبية (Polarity) الجزيئات . ورنيش الراتنجات الزيتية لها انسجام محدود مع الالكيدات ذات 50% طول زيت ، والذي يزداد بازدياد تعديل الزيت . والمطاط المكلور ، المستخدم سوية مع المذيبات العطرية ، يمكن أن ينسجم مع أطوال زيت أكبر من 45% . كما أن النيتر وسيليلوز له انسجام واسع النطاق مع الألكيدات الحاوية على 60% زيت ، والذي يتحسن بوجود جزيئات قطبية . الإسفلت asphalt أكثر انسجاماً مع أصناف الزيت الأقصر . على كل حال يجب عدم اعتبار هذه المؤشرات على أنها نهائية ، إذ أن درجة الانسجام تهبط مع ازدياد البلمرة ، ويجب تحديدها لكل راتنج على حده .

طبيعة الزيت Nature of the oil : استخدمت معظم الزيوت الجفوفة ونصف الجفوفة لتحضير الألكيدات ، وأكثرها شيوعاً زيت بذر الكتان . وزيت التانغ الخروع المنزوع الماء ، وزيت فول الصويا . وإن مكون الزيت هو المسؤول عن المحافظة على حالة عدم الانحلال عندما يعرض الراتنج للهواء على شكل طبقة رقيقة . وإن معدل الجفاف في أي طول لزيت معين ، تحدده طبيعته بنفس الطريقة كما هو الحال في الورنيش . غير ان سرعة الجفاف والمقاومة العالية للماء التي يتصف بها زيت التانع ليست بهذا الوضوح عندما يندمج (زيت التانغ) في تكوين الألكيدات . وتبدي راتنجات زيت الخروع المنزوع الماء خاصية الدباقة اللاحقة بدرجة أقل من

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ورنيش الراتنج الزيتي ، لكنها تميل نحو إعطاء طبقات مسنفرة frosted (ذات سطح مبرغل) . ويستخدم زيت فول الصويا بشكل رئيسي للطليات الإماء النهائية stoving finishes ، حيث هناك اهمية للمحافظة على اللون بشكل ممتاز .

ربما يكون استخدام زيت بذر الكتان بدرجة اكبر من أي زيت آخر لإنتاج ألكيدات الزيت الطويل المقصود منه الاستخدام بالفرشاة ، مع ان بعض الراتنجات تحوي أيضاً نسبة من زيت الخروع المنزوع الماء أو زيت التانغ . بالنسبة لألكيدات الزيوت غير الجفوفة ، التي تنتج للاستخدام كمواد ملدنة ، فسوف لن نبحثها هنا .

طبيعة الكحول Nature of the alcohol : من بين الكحولات العديدة التي استخدمت في إنتاج الراتنجات الألكيدية ، هناك اثنان فقط لهما اهمية في الانواع المعدلة بالزيوت الجفوفة ، وهما الغليسيرول والبنتا ارثريتول . والغليسيرول هو الاكثر شيوعاً ، لانه مناسب للكثير من الراتنجات ذات نسب الزيت العالية او المنخفضة . وإن الاستبدال بابنتا ارثريتول محدود بشكل رئيسي لألكيدات الزيون الطويلة ذات تعديل 65 – 70% ، حيث تنقل خواص تجفيفية محسنة ، وانسجامات وقساوة طبقة . لكن ميل الطبقة نحو الاغبرار bloom أكثر جلاء ، كما أن الدهانات والورنيش التي أساسها هذه الراتنجات قد تكون عرضة للتقشر (تشكل القشور) في الوعاء . وإن تحضير ألكيدات الزيوت الأقصر هو أصعب بالبنتا ارثريتول مما هو بالغليسيرول وذلك يعود للفاعلية الأكبر ، لكنها تصنع أحياناً عند نقص الغليسيرول . ويمكن ضبط الفاعلية باستخدام مقدار من الغليسيرول .

طبيعة الحمض متعدد القاعدية Nature of the polybasic : يوجد عدد كبير من الأحماض متعددة القاعدة للاستخدام في تصنيع الألكيدات ، لكن ليس منا بينها من يضاهي بلا ماء الفثاليك من حيث الاهمية . غير ان استبداله الجزئي بحمض الأدبيك adipic ، او حمض السكسنيك succinic أو حمض الماليك Maleic أو حمض السيباسيك sebacic هو إجراء مألوف ، مما يسبب تعديلات

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ملفتة للاهتمام في مواصفات المنتج . وقد قوبل استخدام الأحماض متعددة القاعدة الاصطناعية مؤخراً لإنتاج الألكيدات باهتمام بالغ . وأغلب هذه الأحماض الاصطناعية مشتقة من بلا ماء المامي ، الذي يشكل بسهولة مركبات بالإضافة مع الكثير من أصناف المواد غير المشبعة ، وإن الانواع الراتنجية وغير الراتنجية معروفة . وإن أهم عنصر في صنف المواد الراتنجية يتم الحصول عليه بالتفاعل بين بلا ماء الماليك والديبنتين Dipentene . فهو ينقل الكثير من الخواص المرتبطة بالتربينات terpenes إلى الألكيدات المصنوعة منه ، وهذه الخواص هي . التدفق (السيولة) المحسن ، والاحتمال الجيد للمذيبات الهيدروكربونية ، والتماسك والالتصاق الجيد . وهذه الخواص مهمة بشكل خاص فيما يتعلق بإنتاج مينا الطلاء للاسطوانات Roller coating euamels ، وطليات الطاعة على العلب tin printing fisnish .

يمكن اعتبار الحمض متعدد القاعدة الاصطناعي المشتق من بلا ماء الماليك والسيكلو بنتادين cyclopentadiene على انه ينتمي للمجموعة غير الراتنجية . والواقع أن عدد الأحماض متعدد القاعدة الاصطناعية التي يمكن اشتقاقها من بلا ماء الماليك كبير جداً ، وإن استخدامها في تصنيع الألكيدات قد جعل من الممكن إدخال خواص معينة متعلقة بالمركب الأصلي غير المشبع . ويبدو أن هذا التطور سوف يقدم أحد أكثر المجالات فائدة في بحوث المستقبل .

طبيعة مواد التعديل Nature of Modifying Ageut : هناك نوعان من مواد التعديل : *النوع الأول* من المواد هي تلك التي تندمج مع الراتنج أثناء التصنيع ، *والنوع الثاني* هي تلك المواد التي تمزج معه بعد ذلك لإنتاج صنف خاص من الطلاء الوافي . وكان اول ما استخدم من مواد الصنف الاول هو الروزين (راتنج القفونية) ، وقد تبين انه قادر على جعل ناتج تكثيف غليسيرول الفثالات . قابلة للانحلال في الزيوت الجفوفة بنفس الطريقة كما هو الحال في فورمالدهيد الفينول phenol formaldehyde .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

لكن ويمكن جعل هذه الراتنجات ورنيشاً بالطريقة المعتادة ، لكنها نادراً ما تستخدم الآن . إذ حل مكانها لحد ما المواد الروزينية الماليكية المؤكسدة Esterified rosin - malic.

لكن بشكل عام يعتبر الروزين (راتنج القلفونية) على انه مكون غير مرغوب فيه في الالكيدات ، بسبب مقاومته الضعيفة للماء ، رغم انه قد يستخدم أحياناً كمادة محلولة لتشبه غراء Peptizing agent لمنع الدفعة من التهلم (التحول لهلام) .

تنسجم راتنجات الفينول/فورمالدهيد من نوع النوفولاك Novolac والفينولات المعدلة براتنج القلفونية (الروزين) ، جيداً مع الألكيدات ، لكنها تؤدي بشكل عام لتقليل الاحتمال Durability (الثبات) . وإن الريزولات resoles الفعالة بالزيت التي أساسها فينولات مستبدلة النظائر Para substituted phenols أفضل بعض الشيء . إذ تؤدي لتحسين في مقاومة الطبقة للماء ، والأحماض ، والقلويات والهيدروكربونات دون التقليل من الثبات (الاحتمال) بشكل كبير . ويستخدم التعديل لدرجة 15 – 20% أحياناً ،ل كن من الأفضل لحد (5%) لأنه يسبب زيادة كبيرة في اللزوجة .

لفت استخدام مركبات الفينيل Vinyl لتعديل الألكيدات قدراً كبيراً من الاهتمام ، إذ أن الستيرين Styrene هو الأكثر أهمية سوية مع الزيوت الجفوفة . نظراً لخواصها من سرعة في الجفاف ومقاومة جيدة للماء والمواد الكيميائية السائلة . لكن الجفاف المبدئي الذي قد يحدث في 15 – 20 دقيقة يرجع بشكل رئيسي لتبخر المادة المذيبة ، ويؤخر الستيرين جفاف الأكسدة ، والنتيجة هي ان الطبقات التي تجف بالهواء تبقى حساسة للمذيبات لمدة طويلة . وفي كل سنة تدخل أعداداً كبيرة من المواد الجديدة التي ستستخدم لتعديل الألكيدات ، وأصبح الآن ممكناً إدخال أية خواص مرغوبة لغرض من الأغراض . وعلى كل حال فإن المواد المذكورة آنفاً هي الأكثر رسوخاً على النطاق التجاري في الوقت الحاضر .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يتم تعديل الألكيدات بمزجها مع مواد أخرى مشكلة للطبقة بهدف تحسين بعض الخواص مثل إمكانية الاستخدام بالفرشاة ، ومقاومة الماء ، وقساوة الطبقة ، ومعدل الجفاف ، ومقاومة النار حسبما يطلب لغرض من الاغراض . وفي بعض الحالات تكون هذه الإضافات بمقادير قليلة ، بينما في حالات أخرى تقلل نسبة الألكيد لدرجة يمكن اعتبار أنه (الألكيد) هو مادة التعديل . وأهم مساوئ الألكيدات في تصنيع الدهانات التزينية العادية يكمن في خاصية صعوبة استخدامها بالفرشاة ، وسرعة التوضع ، وحقيقة أن النسبة العالية من المواد الطيارة تقلل من كمية الصبغ الذي يمكن استخدمها ، وينتج عن ذلك سماكة قليلة للطبقة الجافة . وللتغلب على هذه الصعوبات يضاف الزيت الخام أو المغلي ، أو ورنيش الراتنج الزيتي أو محلول راتنجي ، رغم بعض التقليل من الاحتمال نتيجة لذلك . لكن المواد الناتجة ، عندما تلون بشكل صحيح . يمكن ان تقدم خدمة أفضل من الدهانات القاسية البراقة العادية ، وإن استخدامها يزداد بسرعة .

وإن المقاومة الضروري التي تتطلبها الطليات الاخيرة لعدد كبير من المواد المعدنية المصنعة ، يمكن أن لا تتحقق باستخدام الألكيدات لوحدها . وفي الطليات الإحمائية الأخيرة Stoving ، يستخدم عادة مزيج مع فورمالدهيد اليوريا Urea formaldehyde أو راتنج الميلامين Melamine كما يمكن إدخال النيترو سيليلوز في الطيات التي تجف بالهواء ، كما هو الحال في المواد الاصطناعية المسماة "نصف ساعة" (halfhour) . وإن الإضافات القليلة نسبياً من راتنجات السيليكوز لألكيدات الإحماء Stoving alkyds تسبب تحسناً ملحوظاً في مقاومة النار والماء والمواد الكيميائية .

طرق التصنيع Manufacturing Methods :

في حين أن عملية تصنيع الالكيدات تبدو عملية بسيطة نسبياً ، إلا أنها تحضع للكثير من التغييرات في التقنية ، وينتج عن ذلك أن ألكيداً من الألكيدات ذو تركيب معين تنتجه شركات مختلفة قد يبدي 6فروقات كبيرة في الكثير من خواصه .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

والمنتج المقبول يجب ان يحتوي على مقدار اساسي من القوام ، وقيمة حامضية منخفضة ، وخواص جفاف جيدة ولون جيد ، وان يكون بالإمكان إنتاجه من جديد ضمن حدود ضيقة على دفعات متتالية . ويتوقف التركيب (البنية) الفعلي على الغرض الذي يصنع من اجله ، كما يبين ذلك الجدول الخامس عشر . وكثير من الشركات المصنعة للطلاء الواقية تصنع ألكيداتها لاستخداماتها الخاصة بها ، والميزة في ذلك انها قادرة على تشيكل صيغ الراتنجات لكل غرض من الأغراض ، غير أن الكلفة المرتفعة للتجهيزات الضرورية اللازمة ، إضافة لحقيقة انه من الأفضل تشغيل الوحدة باستمرار ، يجعل من الضروري على الشركات الأصغر حجماً ان تشتري المواد ذات النطاق الأضيق التي تعرضها الشركات الصانعة للراتنجات .

بشكل عام تعاني الألكيدات المصنوعة بواسطة التجهيزات العادية لصنع الورنيش من مساوئ هي ، ضعف اللون وضعف الخواص التجفيفية ، وعدم التشابه ، وإن من الأفضل استخدام غلايات كبيرة محكمة الإغلاق مزودة بأجهزة مناسبة للخلط (خلاطات) والتكثيف ، والتخلص من الأبخرة . ويستخدم التزويد بالغاز الخامل عادة لطرد الهواء من الوعاء ، وفي بعض الحالات لإزالة الزائد من بلا ماء الفثاليك وذلك بنفخ الطبقة (بالهواء) لتخفيض القيمة الحامضية عندما يتم تحقيق اللزوجة المطلوبة . كما يمكن بدل ذلك باستخدام التخلية لتحقيق آثار مماثلة . وإن طرق التسخين المتبعة عموماً هي بواسطة حراقات الغاز أو زيت الوقود ، أو زيت التدوير ، أو الكهرباء عموماً هي بواسطة حراقات الغاز أو زيت الوقود ، أو زيت التدوير أو الكهرباء أو بواسطة البخار ، كما هو مبين في الفصل الثالث . ويعتبر بشكل عام أن الطرق غير المباشرة للتسخين تعطي مواد شاحبة نظراً للتجانس (التماثل) الاكبر ، وعدم وجود تسخين موضعي زائد . ومن الضروري تبريد الطبخة بسرعة ، خاصة مع منتجات الزيوت القصيرة او عندما يكون زيت الخروع المنزوع الماء هو المادة المعدلة (عامل التعديل) ، وعندها يفضل ان يتم التفاعل على

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

مرحلتين ، وبدرجتي حرارة مختلفتين . وقد يكون تبريد الغلاية من الخارج بالهواء او الماء كافياً احياناً ، لكن عندما يستخدم التسخين غير المباشر ، فإن السائل الناقل للحرارة المبرد يكون اكثر فاعلية . ويختلف حجم الغلايت من طن واحد إلى خمسة اطنان ، وتفضل الغلايات الأصغر حجماً لألكيدات الزيوت القصيرة ، أو لتلك التي تكون عرضة لسرعة تشكل القوام . كما تتفاوت مدة التصنيع من عدة ساعات إلى يومين .

طريقة الأحماض الدسمة Fatty acid process :

كانت هذه الطريقة هي الطريقة الأصلية المستخدمة لإنتاج الراتنجات الألكيدية ، ولا تزال تستخدم اليوم ، خاصة لتصنيع مواد الزيت القصير : وهي تعاني من عيب هو أن من الصعب المحافظة على لون جيد ، حتى عندما تستخدم الأحماض الدسمة المقطرة وذلك لوجود ولو آثار (مقادير ضئيلة) من الحديد . وإن أية عملية تطلب شطر الدسم هي اكثر تكلفة من العملية التي يمكن فيها استخدام الزيت الأم (الأصلي) مباشرة .

في أحد الإجراءات ، يتفاعل الغليسيرول وبلا ماء الفثاليك معاً أولاً بدرجة مرارة 160 مئوية ، ثم تضاف الأحماض الدسمة بعد ذلك ، ويحافظ على الدفعة بدرجة حرارة 220 مئوية حتى يتم الحصول على القوام المطلوب . وبدلاً من ذلك ، يمكن وصنع جميع المكونات في الغلاية قبل البدء بالتسخين.

وفي تعديل لطريقة الأحماض الدسمة ، يسخن بلا ماء الفثاليك والغليسيرول معاً بدرجة 210 مئوية ، مع إضافة مقدار من الأحماض الدسمة . بعد ذلك يرقق oiled down (يلطف) المنتج ، وذلك بإضافة كمية قليلة من الزيت ، مع الانتباه لمنع الدكانه Clouding (تعقيم) ، ويتشكل قوام الدفعة بدرجة 230 مئوية لعدة ساعات . هذه الطريقة مرنة جداً ، ويمكن استخدامها مع عدد كبير من الزيوت الجفوفة ومع أحماضها الدسمة بكافة أطوال الزيت العملية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

[يوجد رسم ص141]

كما حددنا في الفصل السابع ، يمكن إنتاج الغليسيريدات الأحادية بتفاعل الغليسيرول مع الأحماض الدسمة ، أو بطريقة التفاعل الكحولي alcoholysis ، والغمكانية الثانية أكثر أهمية لإنتاج الألكيدات . وفي الطريقة النموذجية ، يسخن الزيت لمدة ساعة مع كمية كافية من الغليسيرول لتكوين غليسيريدات أحادية بدرجة 270 – 280 مئوية بوجود وسيط مثل الكلس او الصودا ، أو الليثارج . عندما يصبح الخليط قابل للانحلال في الكحول ، يترك ليبرد حتى 170 درجة مئوية ويضاف عندها بلا ماء الفثاليك . ثم يستكمل التفاعل بدرجة 220 – 250 مئوية وتستمر لتحقيق اللزوجة المطلوبة . إلا أن الألكيدات المصنوعة بطريقة الغليسيريدات الاحادية تختلف عن مثيلاتها المنتجة بالأحماض الدسمة في النواحي التالية :

1 – بتباطأ معدل الاسترة عند القيمة الحامضية الأعلى بعض الشيء رغم انها تكون أضعف في البداية .

2 – يحدث تشكل القوام والتهلم (تشكل الهلام) عند القيم الحامضية الأعلى.

3 – يبقى الراتنج اكثر طراوة ودباقة .

4 – تكون الطبقات المستوية (المعرضة للحرارة أكثر طراوة .

5 – يتحمل الراتنج نسبة اكبر من الهيدروكربوني .

6 – اللزوجة تكون أقل عند تخفيفها بالمذيبات ، مع أن النوعين يبدوان وقد تشكل قوامهما لنفس الدرجة .

يعتقد عموماً ان الألكيدات المصنوعة بطريقة الأحماض الدسمة تبدي ميلاً أكبر نحو جفاف السطح مما هي عليه عندما تنتج بالغليسيريدات الأحادية .

طرق المذيبات : Solvent processe

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

إن استخدام مقدار من مادة مذيبة لتعزيز تجانس المكونات ، وضبط الحرارة ، وتقليل فاقد بلا ماء الفثاليك أثناء تفاعل الألكيدات ، هذه الطريقة أصبحت شائعة بشكل متزايد خلال السنوات الاخيرة .

يتم إدخال مواد التفاعل مثل : الأحماض الدسمة ، والغليسيرول ، وبلا ماء الفثاليك إلى قدر مزود بمكثف وفاصل Separator مناسبين (الشكل رقم 28) ، ومعها ما يكفي من الزيلين Xylene بحيث يمتلئ الفاصل ويبقى 7% منه في الطبخة نفسها . بعد ذلك ترفع درجة الحرارة حتى 180 مئوية وفي هذه النقطة تصبح الأسترة سريعة وقد تستكمل في غضون ساعتين أو ثلاثة . وإذا دعت الضرورة لدرجة حرارة أعلى ، فإنه يمكن تحقيق ذلك بإزالة بعض الزيلين من النظام .

اقترح استخدام مختلف المواد المذيبة في هذه العملية ، بما في ذلك بنزوات البنزيل benzyl benzoate ، وكذلك خليط من سيكلو هيكسونال Cyclojexona وتيترالين tetralin ، يكن يبدو بان الزيلين أكثرها مناسبة .

يمكن بهذه الطريقة تحضير راتنجات ذات نقاوة عالية ، ولون ممتاز ، وقيم حامضية منخفضة ، وبلزوجات منخفضة نسبياً ، كما يقلل من مقدار الأبخرة الناتجة أثناء التفاعل . لكن الطريقة تعاني من عيب هو أنه من الضروري غالباً تقطير المذيب عند استكمال التفاعل ، وذلك لإنتاج محلول في مادة مذيبة مختلفة ، او في راتنج صلب . كما أن معدل الجفاف وقساوة الطبقة يكونان أقل بعض الشيء مما تظهره راتنجات معادلة مصنوعة بدون مذيبات .

[يوجد رسم ص143]

الطرق التخصصية : Specialized processes

يمكن تحضير ألكيدات زيت الخروع المنزوع الماء بالطرق المبينة سلفاً ، لكن من الممكن صنعها من زيت الخروع مباشرة ، باستخدام بال ماء الفثاليك كوسيط لنزع

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الماء . وتتم الطريقة بتسخين زيت الخروع ، وبلا ماء الفثاليك والغليسيرول بدرجة 180 – 220 مئوية لمدة من ساعة ونصف إلى ساعتين ونصف وخلال التسخين الأولي ، يصبح المزيج أقل لزوجة ويفقد انحلاليته في الكحول ، لكن المعدل النهائي لتشكل القوام ليصبح أعلى مما لو كان بالألكيدات المعدلة بزيت بذر الكتان .

في تعديل للطريق ، يمكن تسخين زيت الخروع مع جزء من بلا ماء الفثاليك حتى يتم الوصول للمرحلة المطلوبة من نزع الماء . تضاف بعد ذلك الكمية الباقية من بلا ماء الفثاليك والغليسيرول ، ويستمر التفاعل حتى اكتماله.

إن الألكيدات المحضرة من زيت الخروع المنزوع الماء تبدي محافظة جيدة للون بالشي baking (التعريض للحرارة) لذلك فهي تستخدم غالباً في راتنجات الزيوت المتوسطة والقصيرة .

أما ألكيدات الزيوت الطويلة فهي تجف ببطء ، وتكون عرضة للتصدع بالغاز Gas cheering وإن إضافة مقدار من زيت بذر الكتان يحسن من صنعها .

يمكن غنتاج الألكيدات المعالجة بالستيرين Styrenatedulkyds بعدد من الطرق المختلفة ، إذ يمكن تعديلها بالستيرين Styrene في أية مرحلة من تفاعل الألكيد ، كما تبين ذلك الأمثلة التالية :

1 – يمكن تاحويل الزيت المعالج بالستيرين Styrenated oil إلى ألكي بطريقة الغليسيريدات الأحادية .

2 – يمكن معالجة الغليسيريدات الأحادية بالستيرين قبل التفاعل مع بلا ماء الفثاليك .

3 – يمكن استخدام الأحماض الدسمة المعالجة بالستيرين لإنتاج ألكيدات بإحدى الطرق المألوفة .

4 – يمكن تفاعل الألكيد الجاهز (المُصنّع) مع الستيرين .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

من بين هذه الطرق ، يفضل الأخير منها ، لأن معالجة الألكيد بالستيرين يكون أسرع وأسهل للتحكم من معالجة الزيت بالستيرين . وبشكل عام ، فإن الحد الاقصى للتعديل يقع بين 40 و 60 % من المواد الصلبة للراتنج ، وتعتمد خواص الألكيد بدرجة كبيرة على كمية الستيرين الموجودة .

إن غدخال الستيرين في راتنج الالكيد يؤدي لزيادة ملحوظة في معدل توضع الطبقة ، وتحسن في مقاومة الماء والمواد الكيميائية السائلة . لكن مقاومة المذيبات العطرية تضعف ، ويجب الاهتمام اللازم عندما يكون من الضروري إجراء عدة طبقات من نفس المادة دونما الرجوع لعملية الشي Stoving . والظاهرة الغريبة لمواد طلاء السطوح التي أساسها ألكيدات معالجة بالستيريد هي ان هناك فترة تنقضي تكون فيها الطبقة جافة ظاهرياً ، لكن عندما تستخدم طبقة جديدة فإنها تسبب الاقتلاع . لكن هذا لا يحدث خلال فترة ثلاث او اربع ساعات بعد استعمال الطبقة الاولى ، ولا بعد 30 ساعة ، وإنما يحدث بين هذه الحدود . ولهذا السبب ، من الضروري استخدام المادة بتقنية (الرطب فوق الرطب) Wet on wet ، مع غعطاء فترات قصيرة تفصل بين كل طبقتين للسماح بتبخر المادة المذيبة .

إن الالكيدات المعالجة بالستيرين ليست جيدة من وجهة نظر السهولة التي تنتشر فيها الأصباغ داخلها ، خاصة في حال وجود آثار للرطوبة . كما ان اللمعان عند الجفاف بالهواء يكون أدنى من ذلك الذي يبديه ألكيد عادي لزيت قصير . إن معظم الألكيدات المعالجة بالستيرين التي تنتج اليوم تستخدم في صناعة طليات الإحماء (الشي) Stoving النهائية للأغراض الصناعية ، لذلك فإن المحافظة على اللون امر هام . وكما هو الحال في المواد الأخرى ، فإن طبيعة كمية الزيت الجفوف الموجودة هو عامل حاسم في هذا الخصوص . وإن مقاومة المذيبات المطرية ليست جيدة تماماً ، حتى بعد الشي (الإحماء) . لكنها أفضل بكثير مما هي في الطبقات التي تجف بالهواء . في بعض الحالات من الضروري

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

زيادة مقاومة التشوهات mars وذلك باستخدام مقدار من فورمالدهيد اليوريا أو راتنج الميلانين Melanine resin .

لا يوجد سوى انسجام (توافق) محدود للألكيدات المعالجة بالستيرين مع المذيبات النفطية والزيوت الجفوفة وورنيش الراتنجات الزيتية . وألكيدات الزيت الطويل ، ولا يمكن تعديلها بسهولة . لكن هذه المواد هي نتيجة تطورات حديثة نسبياً ، ومن الممكن أن يتم التغلب على كثير من عيوبها في المستقبل .

استخدام الألكيدات المعدلة بالزيوت : The use of oil modified alkyds

تستخدم الراتنجات الألكيدية بشكل رئيسي لإنتاج طلاءات السطوح الصافية منها الرائقة أو المصبوغة ، حيث أنها تمتاز بخواص سرعة الجفاف ، وتعطي طبقات ذات درجة عالية من اللمعان (البريق ، ولوناً جيداً وثباتاً خفيفاً (اللون) ، واحتمالاً ممتازاً ومقاومة ممتازة للعوامل المناخية ، ولها تماسك (التصاق) ورمونة جيدتان . إن لمعان (بريق) وبنية هذه الطلاءات أفضل بكثير مما يمكن غنتاجه بلكرات النترو سيليلوزية nitrocellulok lacquers ، والتي هي المنافس الرئيسي لها في المجال الصناعي . وحقيقة انه يمكن صناعتها للاستخدام بالفرشاة هي ميزة إضافية في بعض الحالات .

تستهلك كميات كبيرة منها سنوياً للطليات النهائية لجميع انواع القطع المعدنية التي تنتج على شكل كتل ، وكذلك المركبات ، وعربات السكك الحديدية .. الخ . وتستخدم لهذه الأغراض الألكيدات ذات طول الزيت المتوسط او القصير ، كما يمكن شيء Stove الطليات النهائية غما في فرن الحمل الحراري Convection oven أو في نفق الأشعة تحت الحمراء .

إن الاستخدام الواسع النطاق لراتنجات ألكيد الزيت الطويل في الدهانات التزينية والورنيش العادي هو تطور جاء لاحقاً بسبب الخواص الضعيفة للاستخدام بالفرشاة للمنتجات الأولى . كما ان عامل السعر كان ضدها قبل الحرب العالمية الثانية . لكن لا يعمل اليوم أي من هذين الشرطين ، ولولا نقص بلا ماء الفثاليك ، فإن من

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المعقول الافتراض بأن الألكيدات ستحل مكان الراتنجات الاصطناعية والطبيعية الأخرى في الطلاءات التزينية لأغلب الاستخدامات حيث لا يلزم مقاومة عالية للماء .

ج) راتنجات ايبيلكورهيدرين Epichlorhydrin :

إن إنتاج نوع جديد من الراتنج الاصطناعي بتفاعل ايبيكلورهيدرين والديفنيلول بروبان diphenylolpropane هو تطور حديث للصناعة البتروكيميائية يَعِدُ بالحصول على اهتمام كبير في المستقبل . وهذه المواد هي منتجات تكثيف خالية من الكلور ذات مجموعات هيدروكسيلية رة ، لها الصيغة (البنية) التالية :

[يوجد رسم ص146]

إن حقيقة تشكل بوليميرات خطية ذات روابط من الكربون إلى كربون وأثير Carbon to carbon and linkings ينتج عنه تركيب ذو درجة عالية من الثبات ، والمجموعات الفاعلة (التفاعلية) الهيدروكسيلية والإيبوكسية Epoxy متباعدة بشكل كافٍ للحفاظ على المرونة بعد ان يتم تحضير الترابط التبادلي بالتسخين بوجود عامل معالجة . ويمكن استخدام هذه المواد مع راتنجات فومالدهيد اليوريا أو الفينول فورمالدهيد لإعطاء طلاءات مشوية ذات مرونة جيدة ترافقها قساوة كبيرة ومقاومة عالية للمواد الكيميائية . ويقدم وجود مجموعات هيدروكسيلية حرة ، إمكانية تعديل الزيت ، وقد تبين بأن الأسترة بالأحماض الدسمة يعطي منتجات تلقى اهتماماً كبيراً . وراتنجات الزيوت المعدلة ، القابلة للانحلال في الخلاط الهيدروكربونية العطري والأليفاتية ، تشبه كثيراً ألكيدات الزيوت المتوسطة والقصيرة في خواصها الفنية العامة . وإن الطبقات التي يتم الحصول عليها بالجفاف في الهواء لها التصاق جيد ومرونة ملحوظة ، ويمكن صبغها لتعطي مينا enamels براقة ذات مقاومة جيدة للعوامل المناخية ، وكذلك طليات أولية Primer (دهانات الطبقة الأولية) ودهانات الحت Matt ، غير أن أهم ملامح هذه المواد ظهوراً فهي مقاومتها للماء

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

والكيماويات السائلة ، كما تظهر ذلك حقيقة أن الطبقة الجافة لا تتأثر بالتغطيس في محلول مشبع بالصود الكاوي .

تعطي الراتنجات المعدلة بزيت الخروع المنزوع الماء ، طليات شيّ stoving نهائية ممتازة ، خاصة عندما تستخدم سوية مع راتنج الميلامين melamine .

د) الزيوت المعالجة بالستيرين Styrenated oils :

يمكن اعتبار نظائر البوليميرات لزيت ستيرين Styren oil – co.polymers التي انتجت على نطاق تجاري خلال النصف الثاني من هذا القرن ، على انها زيوت جفوفة معدلة بالراتنجات بنفس طريقة ورنيش وألكيدات الراتنجات الزيتية . وهي تختلف عن الورنيش التقليدي من حيث أن راتنجات البولي ستيرين مونوميري monomeric styrene بوجود الزيت نفسه ضمن ظروف تجعل البوليميرات ذات الوزن الجزيئي غير المتماثل تتوزع والجزيئات ذات طول سلسلة محدودة نسبياً ، تجعلها تتشكل وأهم اختلاف عن الراتنجات الألكيدية يكمن في حقيقة أن راتنج التعديل هو لدن بالحرارة وقابل للانحلال بالمذيبات العطرية ، في حين ان فثالات الغليسيرول تتحول بالحرارة ولا تتحمل في الهيدروكربونات . وإن مقاومة الطبقات الجافة المتشكلة بالزيوت المعالجة بالستيرين للمذيبات والحرارة المعتدلة هي لذلك من أداء مكون الزيت الجفوف . ومن هنا يمكن توقع انها تمتلك خواص تختلف بشكل ملحوظ عن الأنواع التي سبق بحثها ، ومع ان القصد منها استخدامات مماثلة هي أساساً في صناعة الطلاءات الواقية .

إن الراتنجات التي يتم الحصول عليها من بلمرة الستيرين هي راتنجات عديمة اللون ، وهي مواد متعادلة neutral بالكامل ، ذات خواص كهربائية جيدة ، وذات مقاومة عالية للماء ، والقلويات والكيماويات السائلة بشكل عام . وكمواد مشكلة للطبقة فإن مما يعيقها منفردة اللزوجة العالية لمحاليلها . التي قد تحوي أقل من 10% من المواد الصلبة بتماسك (قوام) مناسب للاستخدام بالطرق التقليدية . لذلك فإن الطبقات رقيقة جداً ، بل وتميل للهشاشية ، هذه المساوء مألوفة في معظم

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

أنواع البوليميرات غير القابلة للتحويل ، ولم يكن بالإمكان حتى الآن تحضير طلاءات السطوح المرضية إلى في حالة النيتروسيلولوز . غير أن البيعة الملفتة للاهتمام للستيرين البوليميري قد أدت إلى قدر كبير من البحث في الطرق الممكنة للتغلب على الصعوبات ، وقد ازداد ذلك منذ ان توفر المونومر monomer تجارياً بكميات كبيرة .

تضمنت المحاولة الأولى لتحضير راتنجات مفيدة (نافعة) فنياً بلمرة الستيرين بوجود الفينول وباستخدام وسائط حمضية . وقد أنتج راتنج طري قابل للانسجام مع الزيوت الخام أو المعالجة ، ومع التربنتين والكحولات النفطية . وقد صنعت مادة مماثلة بتفاعل الستيرين مع خلائط المركبات الهيدروكسيلية العطرية وأثيراتها مع تفضيل أن تكون بنسب جزيئية . إن راتنجات من هذا النوع هي ذات احتفاظ جيد باللون ، لكن يلزم أن يتم تصنيعها مع زيت التانغ في تصنيع الورنيش نظراً لخواصها الجفوفة الضعيفة ، وكان يعتقد أساساً أن أثر التعديل هو تقليل طول البوليميرات المتشكلة ، وقد تم بحث عدد من العوامل agents الممكنة الأخرى ، وكذلك استخدام عوامل تعديل منحلة بالزيت ، وهكذا باتباع الخطوط التي تم وضعها للبوليميرات من النوع القابل للتحول . غير أن المواد لم تلقَ اهتماماً كافياً لان يتم تبنيها على المستوى التجاري لأي حد من الحدود ، وإن أهم التطورات قد حدثت في تعديل الزيت .

إن الانسجام الضعيف للزيوت الجفوفة والبولي ستيرين polysterene معروف جداً ، ولا يمكن الحصول على منتجات متجانسة إلا ضمن ظروف خاصة . وضمن هذه الظروف لا يمكن اندماج أكثر من 25% من زيت بذر الكتان او زيت التانغ بدرجات حرارة تعطي سرعة تفاعل معقولة . وإن مقداراً اكبر من زيت بذر الكتان يؤدي لنقص في التجانس ، كما ان المواد الحاوية على مقدار أكبر من زيت التانغ تميل لعدم الاستقرار (الثبات) .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تبع هذا الكشف عدد من المحاولات التي أخفقت في الحصول على زيوت مناسبة معالجة بالستيرين إلا أنه يمكن بلمرة الستيرين بدرجات معين مع زيت الخروع المنزوع الماء لتكوين مواد متجانسة ذات خواص ملفتة للاهتمام . وخاصة مع الزيت المنفوخ أو المتشكل القوام بالحرارة أو المتشابه isomerizes . لذلك يبدو بأن الزيت الجفوف المبلمر جزئياً والموصفات المتوسطة ين زيت بذر الكتان وزيت التانغ يمكن إجراء بلمرة مشتركة co-polymerized له مع الستيرين ، وهذه النتيجة أدت إلى ما أصبح يعرف بالطريقة البريطانية .

في نفس الوقت استمرتر المحاولات لإعداد بوليميرات مشتركة Co-polymers باستخدام الزيوت الجفوفة غير ذات القوام ، وقد تبين بان هذا ممكن باستخدام مواد أو عوامل التحكم Controlling agents . واكثر هذه المواد نجاحاً ، وهو ألفا ميتيل الستيرين alpha methyl sterene يكون أساس ما يسمى "بالطريقة الأمريكية: ، ورغم ان الاختلاف الأساسي بين الطريقتين هو ان الطريقة الأولى مقتصرة على تفاعلات مع السستيرين في محلول ، بينما يمكن القيام بالطريقة الثانية بغياب المذيب . إلا أن الأمر ليس كذلك ، إذ أن الطريقتين يمكن إجراءهما بأي تقنية من التقنيتين .

في إنتاج الزيوت المعالجة بالستيرين ، يجب أن يستمر التفاعل حتى يتحول جميع الستيرين (الذي هو سائل عديم اللون يغلي بدرجة 143 مئوية) ، إلى بوليمر راتنجي ، ويتوقف الزمن اللازم لذلك بشكل كبير على درجة الحرارة ، رغم أنه من الممكن استخدام وسيط من البيروكسيد Peroxids العضوية ، أو ان ينفخ بالهواء . كما أن هناك اهمية لدرجة تكرير الزيت . إذ أن وجود ، مضادات الأكسدة antioxygens أو درجة من الزناخة raneidity قد تساهم في إعقا ة التفاعل . وإن استخدام درجات حرارة عالية ينطوي على التشغيل تحت الضغط في عمليات المذيبات ، لكن إذا كانت حرارة التشغيل عالية جداً فإن المنتجات تميل لأن تصبح بطيئة الجفاف وتبقى الطبقات لدنة بالحرارة thermo-plastic لمدة طويلة بعد

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الاستخدام . لذلك يجب مراقبة الظروف بدقة وذلك من أجل إنتاج مواد متجانسة تتمتع بالخصائص الفنية المطلوبة . وحتى ضمن هذه الحدود ، يمكن إجراء تغييرات كبيرة ، وإن تطور الزيوت المعالجة بالستيرين لا تزال في طور الحضانة . وإن التقدم سريع جداً ، الزيوت المعالجة بالستيرين لا تزال في طور الحضانة . وإن التقدم سريع جداً ، إذ تجرى تعديلات جديدة باستمرار ، وليس هناك شك في أن هذه المواد سوف تلقى أهمية كبيرة في المستقبل .

الطريقة البريطانية The British process :

عمل اولاً بالطريقة البريطانية باستخدام الستيرين المستورد في أغلب الأحيان ، لكن تم الآن تكوين شركة للاستفادة من قطفه أورثو الزيلين / الستيرين Prtho xylene-styrene fraction الذي يتم الحصول عليه من تكسير نفتا البترول كتارول Catarole process يحوي هذا القسم حوالي 25 – 30 % ستيرين ، وحيث انه ليس من السهل فصله عن أورثو الزيلين ortho xylene ، فإن من الواضح أن طريقة المذيب هي الخيار المتوفر . ومع ذلك فهناك ميزات حتى عند استخدام الستيرين المونوميري monomeric النقي ، لأن ذلك يجعل من الممكن تخفيف المراقبة الجيدة ، كما أن المنتج يعطي طبقات قابلة للتحويل بالكامل .

كما بينا سابقاً ، فإن العملية تتوقف على استخدام اليزوت ذات القوام التي لها درجة معينة من عدم الإشباع ، ويكون قسم منها قابل للتبادل ، وغن زيت الخروع المنزوع الماء يلبي هذه المتطلبات ، كما ان مزيجاً من زيت التانغ وزيت بذر الكتان مناسب أيضاً . وفي مواد من هذا النوع لا يلزم إلا درجة منخفضة من البلمرة (مثل لزوجة 1 – 10 بواز) ، لكن بشكل عام يزداد معدل التفاعل بازدياد اللزوجة . ومن جهة ثانية كلما كانت لزوجة الزيت الغليظ مرتفعة ، كلما كان من الصعب الحصول على منتج متجانس ورائق (صافي) . كما أن الزيوت عالية البلمرة تميل لإعطاء مواد ذات ثبات ضعيف في التخزين قد يؤدي للتهلم (تشكل

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الهلام) في الحالات الشديدة . لذلك فإن اختيار الزيت ذي القوام والذي له افضل درجة من البلمرة ، يعتبر ذلك الأكثر أهمية .

للزيوت المنفوخة عموماً انسجام اكبر من الزيوت الغليظة ، وتفضل منها تلك الزيوت المنتجة بدرجة حرارة 100 – 120 مئوية . ويساعد استعمال الكبريت كعامل تحكم يساعد في إنتاج مواد رائقة (صافية) حتى في الزيوت ذات الدرجة المنخفضة من عدم الإشباع أو التبادل ، لكن بشكل عام يتبين بان المواد لها خواص تجفيفية أبطأ .

ولا تقتصر طبيعة الزيت المبلمر في أن لها أثراً ملحوظاً على مدة التفاعل وخواص المنتج النهائي ، وإنما هناك أهمية للنسب التي يتفاعل فيها الزيت والستيرين معاً . وإن معظم الزيوت المعالجة بالستيرين المنتجة حتى الآن بالطريقة البريطانية كان القصد منها الطلاءات التزينية العادية المناسبة للاستخدام بالفرشاة . وبشكل عام ، كلما كانت نسبة استيرين أعلى ، كلما انخفض تحمل المذيبات النفطية ، وزادت سرعة توضع الطبقة بعد الاستخدام . هذه العوامل لها أثر كبير في طليات الفرشاة النهائية ، وقد تبين بان زيت بطول 65% يعطي أفضل النتائج . وقد أدت المحاولات لزيادة احتمال (تحمل) المذيبات النفطية بإجراء تعديلات في التقنية إلى جفاف أبطأ بعض الشيء ، والميل نحو تخلف الدباقة اللاحقة في الطبقات الجافة .

لم يكشف النقاب حتى الآن عن معلومات تفصيلية حول تشغيل الطريقة البريطانية، لكن يبدو بأن نجاحها يتوقف بدرجة كبيرة على اختيار الزيت المصنوع ، والمقادير النسبية للمفاعلات reactants ، أكثر مما يتوقف على تقنية التصنيع الخاصة . وباستخدام طريقة المذيب بدرجة حرارة التدفق العكسي المعتادة للمادة المذيبة (مثل الزيلين sylene أو المذيب النفطي) يلزم زمن من التفاعل قدره من عشر إلى عشرين ساعة في المتوسط . لكن يمكن طبعاً تقصير هذه المدة باستخدام الوسائط ، وكذلك بتطبيق الضغط ، إما سوية أو كل على حدة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الطريقة الأمريكية :

كما بينا سابقاً ، فإن نجاح الطريقة الأمريكية يتوقف على استخدام ألفا ميتيل الستيرين Alpha metyl sterene كعامل ينهي السلسلة عندما تتم بلمرة الزيت والستيرين معاً ، ويتم التفاعل عادة بوجود وسائط بيروكسيدية organic proxide catalyrts ، وإن استخدام المذيبات لا يفضل . مع ان براءة الاختراع تشحن . وتستخدم بشكل عام زيوت مكررة أو منفوخة ، كما يفضل وجود نسبة من عدم الإشباع التبادلي عندما تكون قيمة اليود أقل من قيمة يود زيت بذر الكتان .

عند تحضير زيت معالج بالستيرين بهذه الطريقة ، من الضروري إضافة خليط الستيرين والميتيل ستيرين والوسيط بشكل تدريجي للزيت المسخن ، واستكمال التفاعل بدرجة حرارة أعلى بعض الشيء ، كما في المثال التالي :

يسخن (100) جزء من وزن زيت بذر الكتان المكرر بالقلوي لدرجة 210 مئوية ، ويضاف خليط مؤلف من 45 جزء من الستيرين و 15 جزء من ألفا ميتيل ستيرين و 3 أجزاء من بيروكسيد البنزويل benzoyl peroxide تضاف ببطء على فتر تطول من 6 – 7 ساعات ، بعد ذلك ترفع درجة الحرارة ببطء لدرجة 280 مئوية خلال فترة أخرى من 6 – 7 ساعات ، وتبقى كذلك لمدة ساعتين . بهذه الطريقة يتم الحصول عل منتج صافي (رائق) لا يحتوي على ستيرين غير متفاعل ، ويبدي احتمالاً غير محدود تجاه المذيبات النفطية .

استخدم زيت بذر الكتان ، وزيت فول الصويا ، وزيت الخروع المنزوع الماء ، استخدمت جميعها لإنتاج الزيوت التجارية المعالجة بالستيرين بطول زيت 55 – 65 % . ويمكن تصنيع الزيوت المنفوخة بدون وسائط ، وقد وجد بأن المساوء المرتبطة عادة بمثل هذه المواد (الاصفرار اللاحق ، والمقاومة الضعيفة للحرارة والزمن والثبات الضعيف) لا يتم ملاحظتها في المنتجات المعالجة بالستيرين . وكما في الطريقة البريطانية، فإن بالإمكان إجراء كثير من التعديلات في التقنية ، ويمكن اعتبار ان المنتجات لا تزال في المرحلة الأولى من التطور .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وحيث أنها تنتج بدرجة حرارة عالية نسبياً ، فإنه من المتوقع أن تكون هذه المواد أبطأ جفافاً ، وتبقى لدنة بالحرارة لفترة أطول من الزيوت المحضرة في محلول ، لكن لا تتوفر حتى الآن معطيات أكيدة للمقارنة .

الخواص والاستخدامات Proparties and uses :

عندما استخدمت الزيوت المعالجة بالستيرين لتصنيع الدهانات والورنيش ، كان هناك اتجاه نحو مقارنة الزيوت المعالجة بالستيرين مع الراتنجات الألكيدية للزيوت المعدلة الأكثر شهرة ، لكنها في الحقيقة تختلف عنها في عدة نواحٍ هامة . ففي مقارنة بين زيت من االزيوت منتج بالطريقة البريطانية. واستخدامه في إنتاج المينا البراقة gloss cnamels ، وورنيش الطلية النهائية ، ودهانات السطوح المستوية النهائية ، والدهانات المستحلبة يمكن وضع الملاحظات التالية .

الانسجام Compatibility :

بشكل عام إن احتمال التمديد بالمذيبات النفطية مثل الواليت سبيرت white spirit أقل من احتمال الراتنج الألكيدي ذا طول الزيت المقارن معه . وقد يكون من المستحسن أحياناً ، لكن ليس ضروريا دائماً ، استخدام مرفق يحيي مقدار ضئيل من مادة هيدروكربونية عطرية ، كما يفضل استخدام خليط مذيب مماثل لتنيف الفرشاة بنفس الطريقة التي يستخدم فيها الوسط الألكيدي . وإن الزيوت المعالجة بالستيرين المعروفة اليوم هي ذات انسجام ضعيف مع معظم اوساط الدهانات التقليدية الأخرى . غير أنها تتحمل مقداراً من الزيت الجفوف غير ذي القوام ، أو الزيت الليظ الرقيق ، أو زيت بذر الكتان المنفوخ . ويعتبر المشتغلون في تصنيع الدهانات أن إضافات بحدود 10% تعطي امتيازاً عندما تلزم بشكل خاص الاوقات الطويلة الرطبة الاطراف edge–wet .

المجففات Drying :

إن استخدام مجففات الزنك أو الرصاص غالباً ما يؤدي إلى تعتيم اللون Clouding ، أو ترسيب مما يجعل الطبقة الجافة تبدو ضبابية hazy . ويفضل

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

استخدام الكوبالت إما لوحده أو سوية مع المنغنيز بنسب لا تتجاوز 0.05% من إجمالي المواد الصلبة ، وهذا يعطي من جفاف من 6 – 8 ساعات في المينا البراقة .

التلون pigmentation :

للزيوت انسجام جيد مع الألوان (الأصباغ) ، شريطة ان لا تحوي مقادير كبيرة من الرطوبة ، وفي الحالات الشديدة قد يكون من الضروري تجفيف اللون (الصبغ) قبل الاستخدام . وإن القيمة الحامضية المنخفضة (1.0) تعطي الحد الأدنى من الإشباع feeding مع الأصباغ الأساسية (القاعدية) مثل أكسيد الزنك . وإن تخفيض اللمعان (البريق) بالتلون أكبر مما هو مع الراتنجات الألكيدية ، ويمكن الاستفادة من هذه الميزة في إنتاج طليات المت matt وشبه المت . ومن جل الدهانات البراقة جداً تستخدم نسب أقل للون/ المادة اللاصقة binder–pigent مما هو الحال مع وسط راتنج زيتي أو ألكيدي .

الحفظ (الثبات) Durability :

الطلاءات الخارجية لها ثبات متوسط بين ما تبديه الدهانات ذات النوعية الجيدة التي أساسها ورنيش زيت طويل وراتنجات ألكيدية .

الدهانات المستحلبة Emulsion paints :

لقد تبين أن بالإمكان إنتاج دهانات مائية ذات ثبات جيد يمكن طلاؤها من جديد بحد بضع ساعات وتحافظ على درجة مقاومة للغسيل بالماء من نفس الفئة التي تبديها البوليميرات المشتركة للستيرين والبوتادئين Styrene – butadiene copolymers نتيجة لتطور الزيوت المعالجة بالستيرين ، فقد تم فحص عدد من المواد الاخرى المناسبة للبلمرة المشتركة مع الزيوت الجفوفة ، وقد وصل استخدام الديسيكلو بنتاديئين لمستوى تجاري في الولايات المتحدة الأمريكية . والتي يبدو أن لها خواص مهمة لأنها على العكس من الزيوت المعالجة بالستيرين ، فهي تنسجم

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

مع الأوساط التقليدية المستخدمة في تصنيع الدهان (الزيوت المغلية أو المبلمرة والورنيش ... الخ) ويمكن ان تتحد الراتنجات ورنيشا أو وسفا لحبر الطباعة .

إن اتحادات الزيوت القصيرة التي تصنع بدرجة 270 مئوية تعطي منتجات شبه صلبة يمكن تخفيفها بالمرققات لتشكل ورنيش ذا مقاومة ممتازة للماء والقليات . لكن تميل الطبقة نحو الهشاشية . ويمكن صنع ورنيش الزيت الطويل جداً يجف خلال الليل وهو مرن لمعظم الأغراض .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تاسعاً – التعديل الكيميائي
CHEMICAL MODFICATION

آ – الزيوت المكبرتة Suloharized oils :

عرف منذ زمن طويل التفاعل بين الكبريت والزيوت النباتية الحاوية على روابط غير مشبعة . وأول ما استخدم في إنتاج المستحضرات الطبية . فعندما يسخن زيت جفوف أو شبه جفوف مع الكبريت بدرجات حرارة تزيد عن 100 درجة مئوية ، تحدث تغيرات تشبه كثيراً الظاهرة التي تلاحظ أثناء إنتاج اللينوكسين linoxyn بالطريقة الميكانيكية . فبعد أن ينحل الكبريت ، تزداد لزوجة الزي ببطء . وتبدأ في التطور مرحلة من عدم الانحلال . وعندما تصل تلك المرحلة لدرجة معينة ، يحدث التهلم (تشكل الهالم) ، وذلك بتشكل كتلة مطاطية تقسو (تصبح قاسية) بالنضج . لذلك فإن من الممكن الحصول على مواد سائلة تشبه الزيوت المنفوخة ، وكذلك هلام له بعض خواص اللينوكسين . غير انه لا يمكن استمرار التشابه أكثر من ذلك ، إذ تختلف خواص المواد المكبرتة في كثير من النواحي عن نظيراتها المؤكسدة . إن الزيوت السائلة ضعيفة الثبات بالتخزين ، حتى عندما ترقق بالمذيبات ، ويحدث أحياناً تصلب كامل . ومن الصعب جداً التغلب على هذا المعوق ، وربما يكون هذا هو سبب عدم استخدام هذه الزيوت بكثرة رغم ما حظيت به من اهتمام كبير ، وقد تكون المنتجات الصلبة أكثر أهمية ، إذ تستخدم كعوامل تشكيل مركبات compounding agents في صناعة المطاط معطية نتائج نافعة . وفي البداية كنت تسمى "بدائل المطاط" rubber substitutes ، لكن هذا الوصف كان مضللاً ، لذلك أصبح تعبير فاكتيس factice مستعملاً على نطاق عالمي . وقد جرت كثير من المحاولات لاستخدام الفاكتيس كبديل عن اللينوكسين Linoxyn في تصنيع اللينوليوم Linoleum غير ان النتائج كانت غير مشجعة بشكل عام .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المواد التي يتم الحصول عليها بمعالجة الزيوت بالكبريت تكون ذات لون داكن نسبياً ، لكن يمكن صنع مواد أكثر شحوباً بواسطة التفاعل بين أحادي مكور الكبريت السائل Liquid suphur monochloride والزيوت غير المشبعة ، والذي يتم بدرجات الحرارة العادية وتنبعث عنه الحرارة . ومن مساوء هذه المواد أن حمض كلور الماء قد يتحرر بالتسخين ، لذلك فإن هذه المواد لها استخدامات محدودة . ويدعى الفاكتيس Factice المصنوع بكلور الكبريت (الأبيض) ، لتمييزه عن (البني) المصنوع بتسخين الكبريت . والصنفين يحيوان نسبة عالية من الكبريت ، لكن تصنع احياناً زيوت مكبرته تحوي 2 – 3% فقط من الكبريت . ثم تبين أن بالغمكان غنتاج مواد صلبة ذات نسبة منخفضة من الكبريت يمكن استخدامها فعلاً كبديل عن المطاط في الكثير من استعمالاته .

هذه الطريقة التي استخدمت على نطاق واسع في الولايات المتحدة الأمريكية ، تعتمد على إنتاج البوليسترات Polysters من الأحماض المضاعفة dimerized وغليكول الإيتلين ethyheneglycol الذي يمكن تصليده (معالجته بالكبريت (بالكبريت بدرجة 132 – 150 مئوية .

الزيوت المكبرتة في طلاءات السطوح :

لا يتم لإنتاج زيوت القوام المعدلة بالكبريت للاستخدام في طلاءات السطوح على أي نطاق كبير نظراً للصعوبات التخزيني ، كما بينا آنفاً ، ويمكن أن تصنع من الزيوت الجفوفة المكررة ، او من الزيوت المنفوخة ، وتتوقف نسبة الكبريت ، أو كلور الكبريت الأحادي على نوع المنتج المطلوب . وعندما يستخدم كلور الكبريت ، يجب تخليص المنتج من حمض كلور الماء بغسيله بالماء ، أو بالمعالجة بالكلس قبل أن يمكن دمجه في الدهانات أو الورنيش . وفي كل حالة يجب ترقيق المادة بمذيب بالسرعة الممكنة بعد التصنيع للتقليل من خط التهلم (تشكل الهلام) .

إن أهم ملامح الزيوت المكبرتة هي قدرتها على تشكيل طبقات سريعة التوضع لا تتطلب سوى القليل من الأكسجين كي تتصلب . لذلك فهي مناسبة لإنتاج

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الطلاءات التي يمكن استخدامها بطريقة process (الرطب على رطب) inveton-wet ، والتي لا يسمح خلالها إلا بفترة قصيرة بين كل طبقتين وذلك للسماح بتبخر المذيبات . وهناك ادعاء بأن الطبقات لها خواص المقاومة الجيدة للصدأ ، وامتصاص قليل للماء (الرطوبة) ، وفترة ثبات جيدة good durability . كما أن الطلبات النهائية من هذا النوع مناسبة للشي stoving ، كما أنها تستخدم أحياناً لطلاء المواد المطاطية .

الفاكتيس البني Brown Factice :

يمكن صنع الفاكتيس البني من الزيوت النباتية الخام ، او من زيوت السمك المشتاة Winterizel ، او الزيوت المنفوخة . ولا تطلب سوية عالية من عدم الإشباع عند استخدام الزيوت الخام ، ويفضل بشكل عام زيت بذر اللفت rapeseed oil إذ يكفي 10 % كبريت لإنتاج الهلام . لكن يلزم كميات أكبر مع الزيت الأقل إشباعاً ، وتتراوح نسبة الكبريت المطلوبة عموماً بين 14 و 20% .

في تصنيع الفاكتيس البني ، يسخن زيت بذر اللفت الخام عدة ساعات بدرجة 100 – 130 مئوية في قدر ذي قميص ، مزود بخلاط لطرد بقايا الماء (الرطوبة) بعد ذلك يضاف المقدار اللازم من الكبريت ، وترفع الحرارة لدرجة 140 مئوية حالما يستكمل التشتت dispersion . وحالما يأخذ محلول الكبريت في الزيت لون بني محمر ويبدأ بتشكيل الرغوة .

تثبت درجة الحرارة إلى الوقت الذي لا يتبلور فيه الكبريت في عينة يتم تبريدها ، ثم ترفع درجة الحرارة إلى 157 – 160 درجة مئوية . يستمر التسخين لمدة 6 – 8 ساعات تصبح الدفعة خلالها أشد قساوة ، وتتصلب بسرعة بالتبريد . وعندما يظهر كبريتيد الهيدروجين بوضوح ، تبرد الطبخة، ويتم إنضاجها بدرجة 120 – 130 مئوية لمدة 24 ساعة .

يمكن تقصير هذه العملية الطويلة بعض الشيء بعدد من الطرق ، فمثلاً بتقليل كمية الكبريت والتسخين بدرجة 170 مئوية في المرحلة الأخيرة . وقد نودي أيضاً

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

باستخدام الوسائط . ويمكن بمعالجة الزيت بالكبريت وكبريتيد بوجود الوسائط القاعدية (الأساسية) التي تضم الأمونيا ، والهيدرازين hydrazine ، والامينات الأليفاتية aliphatic aminel والعطرية .. الخ . يمكن إنتاج فاكتيس فاتح اللون خال من الكلور ، مناسب للاستخدام في عمليات التصليد الساخنة hot rulcanization plocesse كما يمكن بدلاً من ذلك معالجة زيت جفوف بالنفخ بالهواء بدرجة 120 مئوية حتى يبدأ تشكل القوام ، ثم يسخن مع 5 – 30 % من وزنه من مسحوق الكبريت لمدة ساعتين تقريباً بدرجة 120 – 170 درجة مئوية .

الفاكتيس الأبيض White factice :

عرف استخدام كلور الكبريت الأحادي كوسيلة لتحضير الفاكتيس منذ عام 1850 ، أي حصل قبل قليل من اكتشاف ما يسمى بالطريقة الباردة لتصليد المطاط Cold vulcanazation process . وغم أنه يسمى (الأبيض) ، فإن له لوناً أصفر أو اصفر بني ، يصبح اكثر شحوباً بالطحن ليصبح مسحوقاً ناعماً . لكن القوة الصباغية ليست كبيرة لتجعله غير مناسب للاستخدام في خلائط المطاط الأبيض . ولا يمكن استخدامه بطرق التصليد الساخن hot vulcanization processes إلأا إذا وجد مقدار زائد من المادة الاساسية (القاعدية) المعدنية لتعديل حمض كلور الماء المنطلق .

بشكل عام تستخدم الزيوت المكررة في تصنيع الفاكتيس الأبيض ، والطريقة بسيطة نسبياً . إذ يعالج الزيت مسبقاً مع مقدار من الكبريت الأحادي للكلور اللازم للتفاعل ، ويضاف الباقي عندما يخمد التفاعل . ينبعث قدر كبير من الحرارة ، ويجب إبعاد الفاكتيس عن الغلاية حالما يصبح إطلاق كبريتيد الهيدروجين سريعاً ، وإلا يصبح اللون داكناً . يضاف مقدار ضئيل من الطباشير أو المغنيزيا لتعديل حمض كلور الماء الناتج عن التفاعل . ويفضل استخدام زيت بذر اللفت وزيت الخروع في هذه الطريقة ، وإن مقدار كلور الكبريت الأحادي المستخدم يتراوح بين 20 و 25% .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

استخدام الفاكتيس في خلائط المطاط The use of factice in Rubber Mixex :

يمكن اتحاد الفاكتيس مع خلائط المطاط بنسب كبيرة نسبياً دون إتلاف الخواص "المطاطية" رغم أنه يؤدي لإضعاف مقاومة الشد ، وهو يعمل كملدن plasticizer ، إذ يقلل من الزمن والقوة اللازمة للعجن (العلك) mastication ، ويجعل التركيب اكثر سهولة للتقويم أو الاستخلاص . دون ان يسبب الدباقة tachiness بدرجات الحرارة العالية كما تفعل معظم المطريات softeness وبشكل عام تنخفض التكلفة باستخدام الفاكتيس ، خاصة وأنه يجعل من الممكن إدخال نسبة كبيرة من مواد الحشو .

في تصنيع البلاط المطاطي rubber tiles ، يزيد الفاكتيس من اللدانة ويساعد على منع التشوه أثناء التصليد Valcanization . كما تتحسن النوعية فيما يتعلق بعامل الزمن (العمر) كما أن هناك ميلاً اقل نحو الاغبرار أو شحوب اللون . وهو مناسب بشكل خاص للاستخدام في صنع أنابيب المطاط ، إذ يجعل بالإمكان إنتاج الأنابيب التي تظهر الحد الأدنى من الاختلاف في مقطعها العرضاني . ويعطى للسطح الأملس الثبات المطلوب ، كما تزداد كثافة المواد ذات الجدران الرقيقة . لكن لا يمكن استخدامه في صنع أنابيب يقصد منها الاستخدام للبخار او الماء الساخن . في تحضير محاليل المطاط ، يساعد الفاكتيس على الانحلال في المادة المذيبة ، ويقلل من لزوجة العجينة عند تركيز معين . وعندما يستخدم للعزل prooofing ، فإنه يعطي ملمساً ناعماً مرغوباً به . وبالاستحلاب مع محلول الكازين (الجبنين) يمكن استخدامه مع لاتكس المطاط rubber iatex .

الفاكتيس البني Brown Factex : غير مناسب للاستخدام في البضائع ذات اللون الفاتح ، وإن كان قد أنتجت بعض الأصناف الأفتح (الأكثر شحوباً) . واستخدامه الرئيسي في خلائط المعالجة الحارة ، حيث يكون الفاكتيس الأبيض غير ثابت ما فيه الكفاية . وله أثر في تسريع التصليد الأولي للمطاط ، ويجعل

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

بعض السرعات لاذعة scorchy . لكن يلزم مقدار أكثر من الكبريت مما لو لم يكن الفاكتيس موجوداً .

يستخدم الفاكتيس البني في العزل المزدوج للأقمشة ، وفي اسطوانات الطباعات ، (حيث يمنع تشوه التصاميم أو الطبعات أثناء التصليد) . والخراطيم ، وأنابيب الغاز ومواد التقويم الداكنة . وعلى العكس من الفاكتيس الأبيض ، يمكن استخدام الفاكتيس البني سوية مع النيوبرين neoprene (مطاط صناعي) ، مع انه يسبب انتفاخاً اكبر في الزيوت .

الفاكتيس الأبيض white factice مناسب للمركبات ذات اللون الأبيض ، خاصة عوازل المعالجة الباردة . وتستخدم كميات أكبر نسبياً في مطاط المحي (المحايات) ، والتي تناسبها خصيصاً ، لكن فيما عدا ذلك فإنه لا ينصح به للمركبات المتسارعة . فهو يميل لإعاقة تصليد خلائط المطاط ، ومن الضروري إما زيادة ما يضاف من مادة التسارع ، أو غدخال نسبة من كربونات المغنزيوم .

بدائل المطاط Rubber substitiutes :

خلال العقد الخامس من القرن العشرين تم تطوير نوع آخر من بوليميرات الزيوت الجفوفة على نطاق واسع ، هذا النوع له خواص المطاط الطبيعي إلى حد كبير . وكان أول منتج يتم تطويره من هذا النوع يحمل اسم (نوريبول Norepol) ، وبعد ذلك تم تصنيعه بشكله الأصلي أو المعدل تحت اسم تجاري هو (أتريبول Atripol) و (فولبرين Vulprene) .

تتألف طريقة تصنيع الفوريبول أساساً من تحضير بولي أستير Polyesters لديمرات الأحماض الدسمة tatty acid dimer وغليكول الإيتلين ethylene glyrol لتكوين مادة شبيهة بالمطاط يمكن ان تتحد وتفكك بنفس الطريقة كما لو كانت مادة طبيعية . ويقال بان التصنيع يتم بالمراحل التالية :

1 – التحلل الميتانولي Methanolysis :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يحول الزيت النباتي (زيت فول الصويا عادة) إلى أستيرات ميثيلية Methyl esters للأحماض الدسمة وذلك بالتسخين مع وزن مساوي من ميتيل الكحول بدرجة 70 – 75 مئوية لحوالي 20 دقيقة بوجود 0.25 % ميتوكسيد methoxide أو هيدروكسيد الصوديوم ، أو هيدروكسيد البوتاسيوم، مع وجود مقدار زائد من الاحماض الدسمة الحرة والفوسفاتيدات .

2 – بلمرة الاستيرات Polymerization of esters :

تفصل أستيرات الميتيل من الغليكول والزائد من ميتيل الكحول ، وتبلمر بالتسخين لمدة 16 ساعة على الأقل بدرجة 300 مئوية بوجود 0.03 % أنثراكينون anthraquinone ., ويتم تجنب الاكسدة بواسطة بطانة ، من ثاني أكسيد الكربون . بعد ذلك يتم إزالة المادة غير المبلمرة بالتقطير تحت ضغط مخفض .

3 – الأسترة المتعددة Poly-esterification :

تسخن أستيرات الميتيل البوليميرية Polymeric مع 10% زيادة تقريباً من غليكول الإيثلين بدرجة 180 – 220 مئوية بوجود ميتوكسيد الصوديوم أو صوابين الزنك للأحماض الدسمة البوليمرية .

4 – تحويل الحرارة Heat Conversion :

يسخن البوليستر بالهواء بدرجة 200 – 210 مئوية حتى تصبح لزوجته بين 50 و 60 بواز عند الدرجة 200 مئوية (90 – 180 دقيقة عادة) . أو يدل ذلك يمكن معالجة البوليستر في خلاط عجن (عجانة) ذات قميص بدرجة 200 مئوية تحت ضغط مخفض أو قميص من الغاز الخامل حتى يتم الحصول على بوليستر صلب millable .

5 – المعالجة الأولية والفلكنة Precure and valcanization /

يخلط القسم الأكبر من الكاشف مع البوليستر اللزج – ويسخن بدرجة 120 – 150 مئوية لمدة 4ساعات ، قبل تصنيعه وفلكنته (تصليده) في قوالب بدرجة 132 – 150 مئوية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الطريقة البديلة التي تم تجربتها على نطاق واسع لدرجة معينة تتضمن بلمرة الزيت الأصلي ، وفصل الأحماض الدسمة المبلمرة بالتصبن والتقطير . والأسترة بغليكول الإيثلين لإنتاج البوليستر . وهناك صعوبة في عملية (التبلر أو التحبب graining out) المستخدمة في تحضير صوابين الأحماض الدسمة البلمرة قبل التحميض والتقطير acidification .

إن البوليستر المفلكن المشتق من زيت غول الصويا وغليكول الإيثلين كان أفضل من حيث مقاومة الشد والاستطالة clongation من أية مادة مماثلة ثم اشتقاقها في السابق من الزيوت النباتية . وقد تم بحق استخدام زيت بذر الكتان ويزت الصنوبر ، لكن تبين أنهما ليسا عرضاً اقتصادياً . وقد بين العمل الذي تلى ذلك أن وجود ترايمرات trimers الأحماض الدسمة كانت تميل نحو إضعاف خاصية الشبه بالمطاط للمادة المفلكنة Vulcanizate ، وقد خصص قدر كبير من البحث لدراسة الآثار التي تحدثها مختلف وسائط البلمرة . ويعطي ثاني أكسيد الكبريت وثالث فلوريد اليوريا boron trifluoride أعلى مردود من البوليمرات (60% تقريباً) ، لكن تميل نحو زيادة نسبة الترايمرات . ويسهل الأنثراكينون anthraquinone تشكيل الدايمرات dimers في المراحل الأولى ، غير أن نسبة الترايمرات إلى الدايمرات كانت نفس نسبة التفاعل غير المتضمن الوسيط . لذلك يبدو أن هذه الطريقة الملفتة للاهتمام ليست عرضاً اقتصادياً إلا في الظروف غير الاعتيادية . وليست الطريقة طويلة فحسب ، وإنما يتم أيضاً غنتاج مقادير كبيرة من الأستيرات الدسمة المونوميرية Monomeric fat esters كمنتج ثانوي . وإذا كان هناك رغبة في إزالة الترايمرات ، فإنه يلزم إجراء التقطير fractionation في مقطرة جزيئية molcular still إضافة للإجراءات المبينة آنفاً .

استخدام النوريبول Use of Norepol :

في الاستخدام العملي وجد أن يدل المطاط له خواص تعميرية aging جيدة . وقد استخدم أولاً في تجديد السطح الخارجي للإطارات ، وكان يجري لمسافة 2810

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ميل قبل أن يتلف . ويمكن صنع مواد بسيطة منه ، غير أن التدفق (السيولة) والتماسك لم يكونا كبيران ما يكفي لمناسبة النماذج الأكثر تعقيداً . وقد تم الحصول على نتائج مرضية في الخراطيم الخالية من النسج ، ونعل الحذار المتضمن الأنسجة ، والرنديلات ، والأنسجة العازلة .. الخ . وتحتاج البوليسترات المفلكنة إلى الكثير من أسود الكربون Carbon blach لإعطاء مقاومة الشد العالية ، أي بحدود 40 جزء أسود الكربون لكل 100 جزء بوليستر .

ب – زيوت الماليك المعالجة Malic Treates oils :

تم في عام 1928 اكتشاف التفاعل الذي أصبح الآن معروفاً ، بين بلا ماء الماليك والمركبات العضوية التبادلية Conjugated وهذا التفاعل دفع العديد من الباحثين لدراسة الاستخدامات التجارية المحتملة التي يمكن أن تنطبق عليه ، بما في ذلك التعديل بالزيوت الجفوفة حيث أن المعروف أن زيت التانغ وزيت الأويتسيكا Oiticica وزيت الخروع المنزوع الماء تظهر عدم إشباع تبادلي Conjugated ، ولهذا فإن حمض الماليك يتحد مع زيت التانغ بدرجات حرارة تزيد ع 125 درجة مئوية ، ليعطي مادة لا تتهلم gel بالتسخين بدرجة 282 مئوية لمدة ساعة ونصف وتظهر ميلاً أقل بكثير نحو تشكيل طبقات مستقرة frosted (ذات سطح مبرغل) بالجفاف . يحتوي الزيت على مجموعات حمضية ، عندما يتم أسترتها بالكحولات متعددة الهيدروكسيل ، فإنها تعطي مركبات شبيهة بالمطاط ، وعندما تعادل بمادة صود قلوية او امونيا فإنها تصبح منحلة بالماء . وكذلك ينتج الهلام عندما تسخن 10 أجزاء من بلا ماء الماليك مع 90 جزء من زيت الخروع المنزوع الناء ، وهذا (الهلام) يمكن تجنبه بإجراء التفاعل بوجود زيت بذر الكتان .

وفي العقد الرابع من القرن العشرين استرعى قدراً كبيراً من الاهتمام نوع مختلف من التفاعل يشتمل على معالجة الزيوت غير التبادلية ببلا ماء الماليك بدرجات حرارة مرتفعة بعض الشيء ، ونتج عنه تطورات تجارية . فقد تم في عام 1936 تحضير الزيوت الغليظة التي يقال أنها تشبه زيت التانغ في معدل تشكل القوام ، تم

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تحضير الزيوت الغليظة بتسخين زيت بذر الكتان ، وزيت بذر القنب ، أو بذر الخشخاش مع 10% من وزنها من حمض ديكربوكسلي غير المشبع الفاربيتا alpha-beta dicarboxylic acid أو بلا ماءه بدرجة تزيد عن 200 مئوية . وبعدها يمكن تخفيض هذه القيمة الحمضية بالأسترة مع الغليسيرول أو كحول آخر متعدد الهيدروكسيل . بعد ذلك بوقت قصير استخدمت مركزات بلا ماء الماليك المنتجة مع الزيوت الجفوفة غير التبادلية بدرجة حرارة تتراوح بين 180 و 150 مئوية كمواد خام للورنيش والملدنات Plasticizers للنتروسيليلوز .

يستمر التفاعل بين بلا ماء الماليك واليزوت الدسمة غير التبادلية بسهولة تامة بدرجة 220 مئوية ، لكن يمكن إضافة الوسائط على شكل بيروكسيدات عضوية او أحماض مختلفة . وبالنفخ بالهواء أثناء التفاعل أو بإضافة مقدار من الزيت المنفوخ للمتفاعلات يقال بأنه يمكن الحصول على نتجات اكثر شحوباً بدرجة 90 – 1500 مئوية .

ثم اقترح إجراء تعديل عل الطريقة التي يتم بها تحضير مركزات الماليك من ديغليسيريدات diglycerids الزيوت الجفوفة والتي يتم عليها بتفاعل جزيء واحد من الغليسيرول مع جزيئين من الزيت . هذه التقنية ، التي هي وسيلة راسخة لإنتاج الراتنجات الألكيدية بطريقة الغليسيريدات الأحادية ، تبناها عمال آخرون وقد لاقت محاولات أخرى بعض النجاح في استخدام أحماض ديكربوكسيلية أخرى مثل حمض الفوماريك fumaric وحمض الأكونيتك aconitic وحمض الإيتاكوينك itaconic لكنها كانت أقل اهتماماً من وجهة النظر التجارية . وقد وجد أن السيكلوبنتادين Cyclopentadiene ومركزات السيلكوبنتادين لبلا ماء الماليك المستبدلة تتفاعل مع زيت بذر الكتان بدرجة حرارة مرتفعة ، بينما المركبات الناتجة عن فعل بلا ماء الماليك على كل من البوتادين butaciene ، والإيسوبرين isoprene والببرلين piperylene و c ميتيل البنتادين 2-methyl pentadine لا تفعل ذلك (لا تتفاعل مع زيت بذر الكتان) .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

والشرح (التفسير) المقدم هو ان المجموعة الأولى تنتمي لسلسلة التربين terpene والثانية تنتمي للسلسلة العطرية .

آلية التفاعل Mechanism of the reaction :

لا تزال الطبيعة الدقيقة للمركبات التي تتشكل أثناء التفاعل بين بلا ماء الماليك والزيوت الجفوفة غير التبادلية مسألة افتراضي رغم أنه يبدو من المحتمل انه تحدث إضافته بنفس الطريقة كما هو الحال مع الأوليفينات olefines . فمثلاً يتفاعل البروبيلين propylen على الشكل التالي :

[يوجد رسم ص162]

وعند دراسة التفاعل مع الاستيرات الميتيلية methyl esters للأحماض الدسمة المستقلة ، أمكن التوصل للنتائج التالية من التغيرات الملحوظة في قيمة اليود :

1 – تتفاعل أستيرات الأحماض الدسمة غير المشبعة وغير التبادلية مع بلا ماء الماليك بدرجة 200 مئوية أو فوق ذلك .

2 – عند الهدرجة 200 مئوية تتفاعل أوليات olente الميتل مع حوالي جزيء واحد ولينولييات linoleate الميتيل مع جزيئين اثنين ، ولينولينات Linolenate الميتل مع 2.5 جزيء من بلا ماء الماليك ، إذا كان يوجد مقدار زائد . ولاتتفاعل ستيرات stearate الميتيل .

3 – تتفاعل أوليات الميتيل دون نقص في عدم الإشباع .

4 – الجزيء الأول لبلا ماء الماليك الذي يتفاعل مع لينولييات الميتيل يعمل على إشباع رابطة مزدوجة واحدة ، في حين أن الثاني ينضم دون أن يؤثر في عدم الإشباع .

5 – الجزيئين الأولين التفاعلين مع لينوليات الميتيل يشبع كل منهما رابطة مزدوجة واحدة ، بينما ينضم الثالث دون ان يؤثر في عدم الإشباع .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

قادت هذه الملاحظات المؤلفين للاعتقاد بأن إضافة الجزيء الأول لبلا ماء الماليك لأستيرات حمض اللينوليك linoleic وحمض اللينولينك linolenic acid لا تتبع نفس الماسر كما هو الحال في أوليات الميتيل . كما أشير إلى الإضافة مجموعة ألفا الميتلينية alpha methlene group تسبب انتقالاً للروابط المزدوجة إلى الحالة التبادلية وهكذا تؤدي لنقصان في قيمة اليود . كما لاحظوا التغيرات التالية في ثوابت زيت بذر الكتان عندما يعالج مع 10 % و 20% من بلا ماء الماليك .

[يوجد رسم ص162]

في الإجراء التجاري نادراً ما تكون كمية بلا ماء الماليك المستخدمة كافية للسماح لأكثر من جزيء واحد بالتفاعل مع كل جزيء من الغليسيريد في المتوسط ، إذ أن النسبة الأعلى سوف تؤدي لتهلم (تشكل هلام) قبل الأوان . وفي الحقيقة ينظر لهذا الميل (الاتجاه) على أنه أحد نقاط الصنف في الزيوت الماليكية بشكل عام . وقد بيّن بعض الباحثين بأنه بالنسبة لزيت بذر الكتان ذي الوزن الجزيئي المتوسط البالغ 884 ، تحدث العلاقة التالية بين كمية بلا ماء الماليك المستخدمة وكمية المركزات المتشكلة adducts ، على افتراض أن جزيء واحد فقط يضاف لكل جزيء من الغليسيريدات الثلاثية .

[يوجد رسم ص163]

إن الزيت الذي يحوي نسبة عالية من جزيئات المركات adducts molecules يعطي مركبات ذات درجة عالية من التعقيد الجزيئي عند استرتها بالكحول متعدد الهيدروكسيل ، معطية مواد تتراوح بين زيوت عالية اللزوجة وهلامات ، وذلك حسب اختيار الكحول . كذلك فإن زيون الماليك تشكل قوامها بدرجات حرارة تزيد عن 200 مئوية بغياب الكحولات متعددة الهيدروكسيل ، وقد يكون سبب ذلك

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

التفاعل بين المجموعات الأندريدية للمركزات والمجموعات الاستيرية لجزيئات الزيت غير المتفاعلة .

تصنيع زيوت الماليك Manufacture of malic oils :

إن معظم المعلومات الفنية حول تصنيع واستخدام زيوت الماليك هي ذات منشأ أمريكي ، نظراً لان التطور في أوروبا قد حد منه النقص في بلا ماء الماليك وتتم العملية في مجموعات قدور مغلقة مزودة بخلاطات ولها فتحات تهوية مناسبة ، ومعادن التركيب المناسبة هي الستانلس ستيل أو الألمنيوم أو الزجاج . (لا يمكن استخدام أوعية من النحاس أو الحديد أو الفولاذ الطري ولتحضير المركز ، يسخن 90 جزء من زيت بذر الكتان المكرر مع 10 أجزاء من بلا ماء الماليك لدرجة 200 مئوية خلال ساعة واحدة ، وتبقى عند الدرجة 200 مئوية لمدة ساعة ، ثم ترفع الحرارة إلى 230 درجة مئوية خلال 30 دقيقة ، وتبقى الحرارة كذلك لمدة ساعتين . وبالنسبة لزيت فول الصويا والزيوت اللينولية الأخرى تكون الحرارة ومدة التسخين أعلى بعض الشيء .

الخطوة التالية هي تعديل المركز حسبما إذا كان إذا كان سيستخدم في وسط سائل أم كزيت دهان . ويتم تحقيق الانحلال بالماء بتعديل المركز بصود قلوي ، أو بالأمونيا بالأمينات amines ، لكن يفضل استخدام الأمونيا. وتصبح الزيوت ذات النسبة العالية من الماليك قابلة بالكامل للانحلال بالماء ، ويمكن استخدامها في الدهانات المائية أو مواد الطلاء الأخرى الحاوية للماء . وبدلاً من ذلك ، يمكن تحضير الزيوت "القابلة للانحلال" solubilized بالمعالجة الجزئية بالميتلين Partial methyluti والتعديل الجزئي partial neutralization ، لإعطاء مادة تستحلب بسهولة مع الماء . ويتم صنع الحامل القاعدي base re hicle بتحضير 10% مركز ماليك ومعالجته بالكحول الميتلي لإعطاء أستير ميتيلي وحمض يعدل بعد ذلك بالأمونيا .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ويقال بأن قابلية الدهانات المائية المحضرة من الزيوت المنحلة ، للغسل بالماء أفضل مما يُتوقع .

لتحضير زيت الدهان : يمزج مقدار الـ 10% من مركز الماليك مع وزن معادل من زيت بذر الكتان المكرر ، ويسخن لدرجة 190 مئوية ، ويضاف مقدار معين stoichiametris من البنتا ارثريتول على مدى أربع ساعات ونصف . يستمر التسخين تحت التخلية لمدة ساعتين ، ويرشح المنتج ويتشكل قوامه حتى لزوجة 30 – 40 بواز في جو من ثاني أكسيد الكربون . ينتج زيت فاتح اللون ، ذا قيمة حامضية قدرها 10 تقريباً ، يظهر عندما يستخدم في الدهان والورنيش سرعة في تشكل القوام ومقاومة جيدة للماء .

تبين هذه الأمثلة كيف يمكن تصنيع زيوت الماليك ، مع أنه من غير شك قد وضعت كثير من التغييرات الممكنة قيد التنفيذ العملي .

الخواص والاستخدامات Properties and uses :

إن خبرة استخدام زيوت الماليك ضمن الظروف الأوروبية قليلة بعض الشيء ، وذلك بسبب القيود التي فرضت على توريد بلا ماء الماليك بعد اكتشافه بوقت قصير . وإن الكميات التي توفرت لصناعة الطلاءات الواقية منذ الحرب قد استخدمت في تصنيع مركزات راتنج القلفونية (الروزين) ، ويبدو بأن زيوت الماليك لا ينظر إليها على أن لها خواص ملفتة للاهتمام بشكل يكفي لتبرير غنتاجها ضمن الظروف السائدة . في الولايت المتحدة الأمريكية تم تصنيع زيوت الماليك على النطاق التجاري بعض الوقت قبل ان تفرض القيود ، وأثبتت صلاحيتها في عدد من الاستخدامات ، بما في ذلك إنتاج الدهان والورنيش . وكانت تتصف بسرعة تشكل القوام ، وسرعة الجفاف ، والمقاومة الجيدة للماء ، وفتاحة اللون ، وخاصية جيدة بعدم الاصفرار . وقد تركز معظم الاهتمام على المنتجات التي يمكن الحصول عليها من زيت غول الصويا ، الذي يمكن أن يستخدم بدلاً من زيت بذر الكتان في الدهانات الخارجية ، وكبديل عام لزيت بذر الكتان في كثير من الصيغ

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

. غير أن المطالب الأصلية كانت تهدف لاستبدال زيت التانغ ، وإن من المهم دراسة المدى الذي يمكن تحقيق ذلك في المرحلة المالية من التطور وفي سلسلة من التجارب ، تم فيها مقارنة عينات تجارية من زيوت الماليك التي تم الحصول عليها من زيت فول الصويا . وزيت بذر الكتان وزيت السمك ، ثم مقارنتها مع زيت بذر الكتان وزيت الخروع المنزوع الماء ، وزيت التانغ كمواد خام لتصنيع الورنيش ، ويمكن تلخيص النتائج على الشكل التالي :

1 – تشكل زيوت الماليك قوامها بمعدل مساوٍ . أو أفضل بقليل من زيت الخروع المنزوع الماء . وزيت ماليك فول الصويا بمعدل وسط بين زيت بذر الكتان وزيت الخروع المنزوع الماء . وماليك زيت السمك بمعدل مماثل لزيت بذر الكتان .

2 – ليس من بين ورنيش زيت الماليك من يجف بسرعة أكبر من مساوياتها من زيت التانغ زيت الخروع المنزوع الماء ، غير أن القساو للطبقة التي يتم الحصول عليها من ماليك زيت السمك تقترب من زيت التانغ. وإن طبقات الورنيش الحاوي على ماليك زيت بذر الكتان وزيت فول الصويا كانت أقصى من تلك الطبقات التي يتم الحصول عليها من زيت الخروع المنزوع الماء .

3 – إن لورنيش ماليك زيت بذر الكتان مقاومة جيدة للماء ، لكن ماليك زيت فول الصويا وزيت السمك أقل قليلاً .

4 – بينت تجارب (اختبارات) الليونة أن نسبة الماليك من الزيوت المعدلة يجب اعتبارها على أنها المكون الراتنجي وذلك عند تقييم (تقدير) طول الزيت . وكان ماليك زيت الصويا هو المنتج الوحيد الذي دل على مرونة مساوية للزيوت غير المتفاعلة عندما استخدم بنفس النسبة .

5 – إن مقاومة القلوية لورنيش زيت الماليك كانت تعتمد على المكون الراتنجي اكثر مما هي في زيت التانغ ، لكن تم الحصول على نتائج جيدة مع راتنجات الفينول فومالدهيد والمادة المشتقة من زيت بذر الكتان . ويمكن استخدام خليط من

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

زيت الماليك مع بعض زيت التانغ بنتائج جيدة في إنتاج ورنيش مقاوم للمادة القلوية .

6 – اظهر ماليك زيت غول الصويا أنه أفضل من زيت الخروع المنزوع الماء فيما يتعلق بخاصية الاصفرار .

تقدم هذه الملاحظات صورة عن زيوت الماليك فيما يتعلق بالمواد الخام التقليدية المستخدمة في تصنيع الورنيش . ويبدو أنه رغم إمكانية تحسين أداء ، زيت فول الصويا بحيث يماثل زيت بذر الكتان في كثير من النواحي ، فإن تعديل زيت بذر الكتان نفسه يعطي نتائج أقل إثارة . ولا تتوفر أية تفاصيل حول تركيب (بنية) الزيوت المستخدمة في هذه الدراسة أو طريقة تصنيعها ، لكن من المعروف أن زيوت الماليك يمكن جعلها تشكل قوامها بسرعة أكبر مما تم تحديده هنا . غير أن المواد الأكثر فاعلية هي الأقل ثباتاً بالتخزين ، وتظهر ميلاً نحو زيادة لزوجتها ، أو حتى نحو التهلم . لكن هناك دلالات على ان تطورات المستقبل قد ينتج عنها مواد أكثر مشبهاً بزيت التانغ من حيث خواصها الفنية .

ج – زيوت اليوريثان Urethane oils :

رغم الطبيعة السمية للسيانات المتشابهة isocyanates العضوية المرافقة لتصنيعها ، فقد لاقت قدراً كبيراً من الاهتمام خلال السنوات الاخيرة كوسيلة لإنتاج المواد البوليميرية polymeric substances وإنتاج مواد مشكلة للطبقة أفضل وكثير من النواحي من الراتنجات الألكيدية للزيوت المعدلة .

إن تفاعل اليوريثان شائع الاستعمال في تعديل الزيوت ، التي يتفاعل فيها سيانات مشابه مع المركبات الحاوية على مجموعات هيدروكسيلية . وفي عام 1848 وتتم آلية التفاعل بأن الهيدروجين ينتقل من الهيدروكسيل إلى نيتروجين السيانات المشابه على النحو التالي :

[يوجد رسم ص166]

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يمكن تطبيق ذلك في تعديل الزيوت الجفوفة أولاً بتشكيل أستيرات أحادية أو ثنائية Dinestes عن طريق التفكك الكحولي alcoholyis بالطريقة المعتادة ، ثم يلي ذلك التفاعل مع إما الايسوسيانات isocyanate الأحادية او الثنائية ، ويمكن تقدير أن مواد كثيرة تصبح ممكنة حسب الأداء الكلي للنظام . وفي الإجراء العملي تفضل الايسوسيانات الثنائية dinisocyanotic ، لكن إذا تفاعلت مع الأستيرات الأحادية monoesters (مجموعتين هيدروكسيلية) ، فإنه تتكون بوليميرات ذات سلسلة طويلة تتحول بسرعة لهلا قاسي . من جهة ثانية ، فإن الأستيرات الثنائية diesters (مجموعة هيدروكسيلية واحدة) تسبب مركباً بسيطاً يحوي أربعة جذور حامضية للزيت الجفوف مع المحافظة على تمام عدم الإشباع . ويبين الشكل 29 المركبين اللذين يمكن أن يتشكلا من الغليسيريدات الأحادية أو الثنائية لبذر الكتان .

1 – كلوروفنيلين 2 : 4 ايسوسيانات ثنائية 1- chlorophenylene-2:4 di-ispcyanate ويمكن النظر إلى الأنواع الممثلة هنا على أنها تمثل طرفي النقيض ، إذ تقع بينهما المواد ذات الاهتمام التجاري .

[يوجد رسم ص166]

إذا كان عدد المجموعات الهيدروكسيلية أقل من واحد في كل جزيء غليسيريدي ، يمكن إنتاج مواد تحوي الزيت الحر ، وإذا تم تجنب التهلم باستخدام مقدار من اليسوسيانات في مقاومة الماء ، ومع ذلك ، فإن الحدود واسعة جداً بحيث يمكن إنتاج عدد كبر من المواد ذات اللزوجة المتفاوتة ، وقد تم بحث الخواص الفنية التي يمكن الحصول عليها باستخدام عدد من مختلف المواد الأولية الخام .

إن الإيسوسيانات الاحادية mnauliso cyannatcs أقل أهمية في تفاعل اليوريتان ، لكن يمكن استخدامها لتخفيف حموضة الزيوت الغليظة بالتفاعل مع

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المجموعات الكربوكسيلية . ولهذا تأثير في تسريع معدل الجفاف ، وتحسين التجانس مع الأصباغ الأساسية (القاعدية) مثل أكسيد الزنك .

تحضير زيوت اليوريتان The preparation of urethane oils :

إن عمليةتحضير زيوت اليوريتان عملية بسيطة نسبياً . ففي المرحلة الأولى ، يعالج الزيت الجفوف مع الكمية المطلوبة من الكحول المتعدد هيدروكسيلي المناسب بدرجة 200 مئوية بغياب الهواء حتى تصبح المادة قابلة للانحلال في الكحول الإيتيلي بسهولة . وتقدم الأحماض الدسمة ابذر الكتان وسيطاً ممتازاً للتفاعل . لكن غليسيرات glycerate أو فورمات formate يتم التفاعل مع الايسوسيانات الثنائية di-isocynatcs بدرجة 100 مئوية ، ويستمر التفاعل نحو الكمال خلال عدة دقائق ، لكن من الضروري اتخاذ غجراءات احتياطية مناسبة في معالجة الإيسوسيانات نظراً لأدائها التخريشي (الخرش) القوي .

وفي رأي لباحثين آخرين قاموا بدراسة تفاعل اليوريثان ، وتوصلوا لنتيجة مفادها أن هذا التفاعل ليس بالسرعة التي ذكرت أعلاه . وتميل جميع المواد التي يحصل عليها بالطريقة الموضحة آنفاً نحو الزيادة في اللزوجة بالتخزين كما كان من الضروري إعطاء زمن تفاعل من ساعتين لست ساعات بدرجة 100 مئوية لتخفيض كمية الايسوسيانات الحرة التي تم الحصول عليها بالتحليل ، لتخفيضها إلى أقل من 0.75 % . وعندا تم ذلك ، تحسن الثبات بشكل كبير . كما بينوا بأن التفاعل ليس مقصوراً على المجموعات الهيدروكسيلية وحدها ، إذ تم ملاحظة زيادات في اللزوجة مع زيادة استخدام الايسوسيانات الثنائية حتى 125% من القيمة النظرية .

اختيار (انتقاء) المواد الخام selection of row materials :

تتأثر الخواص الفنية لزيت اليوريثان كثيراً بطبيعة المواد الخام ، وكذلك بالنسب التي تستخدم بها . وتتوفر المعلومات التالية حول المواد الأكثر استخداماً ، في البحوث المنشورة (المطبوعة) .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الكحولات متعددة الهيدروكسيل Polyhydric Alcohols :

في الأعمال الألمانية الأولى كان تري ميتيلول بروبان trimethlolpropane ، يستخدم حصراً ، لكن وجد بأن الغليسيرول ، وتري ميتيلول إيتان trimethylolethane ، والهيكسانتريول hexanetriol و 1 ، 2 ، 4 بوتان تريول 1 , 2, 4 butanetriol والبنتا ارثريتول ، تعطي أيضاً نتائج جيدة . وقد ذكر بأن الهيكسانتريول يعطي ميزة فيما يتعلق باللدانة ، لكن اختيار الكحول متعدد الهيدروكسيل لم ينظر إليه على أنه عامل حاسم . وكانت النسبة التي يتحد بها مع الزيت ذات أهمية أكبر إذا تم الحصول على أفضل النتائج عندما يتم إنتاج خليط يحوي أقل من 50 % استير أحادي .

الايسوسيانات الثنائية Dinisoe syanats لها أثر أكبر على خواص المنتج النهائي ، وقد تم بحث عدد كبير منها . وبشكل عام ، فإن المركبات العطرية ذات المجموعة السالبة في الوضع 1 position-1 تعطي أفضل النتائج ، مع ان المركبات الأليفاتية alephatic كانت تستخدم عندما يكون للدانة أهمية اكبر من معدل الجفاف . وكانت أفضل المركبات العطرية المفضلة 1 – كلوروفنيلين ، 2 ، 4 ايسوسيانات الثنائية .

1- Chlorophenylene re 2.4 – di – iso cyanate

والإيسوسيانات الثنائية للتولينين tolyene di-iso cyanat

كما كانت الإيسوسيانات الثنائية للهيكسا ميتيلين الأكثر استخداماً في السلسلة الأليفاتية .

الزيوت الجفوفة : Drying oils

تمت التجارب باستخدام زيت بذر الكتان ، لكن تم أيضاً الحصول على منتجات مقبولة باستخدام زيت اللينوليك وزيت السمك . وقد ذكر بأن زيت الخروع المنزوع الماء يعطي نتائج جيدة ، رغم انه تم الإعراب عن بعض الشكوك حول ثبات المواد . ويعطي زيت الخروع الخام هلام سهل التفتت ، لذلك فربما تكون فاعلية نزع الماء

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

، هي العامل الحاسم . ولم تقدم أية معلومات حول الزيوت المتشابهة التي لا تحوي مجموعات هيدروكسيلية تحدث بشكل طبيعي . لكن وجد أن من الممكن استخدام زيت بذر الكتان الغليظ مكان الزيت الخام ، وتم الحصول على مواد ذات لزوجة متزايدة .

خواص عامة : General characteristies

يمكن تحضير زيوت اليوريثان بلزوجات تتراوح بين لزوجة الزيت الغليظ المتوسط وحتى القيم المماثلة لتلك القيم التي يتم الحصول عليها مع الراتنجات الألكيدية . وهي قابلة للامتزاج بالكامل مع المذيبات البترولية ، حتى بدرجة التمديد العالية ، وإن مواد اللزوجة المنخفضة لها خواص جيدة في بناء الطبقة نظراً للكمية القليلة اللازمة من المرفق لإرجاعها للثبات بالفرشاة . وبهذا الخصوص فهي تشبه الزيوت الجفوفة أكثر من الراتنجات الألكيدية . وتضم المذيبات الأخرى التي يمكن استخدامها المواد التالية :

الهيدروكربونات العطرية ، والتربنتين ، والأستيرات ، والكيتونات ، وكلوريد الميتيلين . لكن لا تضم الكحولات الدنيا . وإن انسجامها مع المواد الاخرى المشكلة للطبقة عموماً أكبر مما تظهره الألكيدات ، وتعطي القيم الحامضية المنخفضة (أقل من 1.0) انسجاماً جيداً مع الأصباغ الأساسية (القاعدية) مثل أكسيد الزنك .

عندما يتعرض زيت اليوريثان للهواء على شكل طبقة رقيقة ، فإنه يجف بسرعة معطياً طلاء خال من الدباقة ذا مقاومة عالية للماء والقلويات الممددة. ويمكن مقارنة معدل الجفاف هذا مع راتنج ألكيدات من النوعية الجيدة ، لكنه أقل تأثراً بالظروف الباردة والرطبة . هذه الخواص تصبح أكثر وضوحاً عندما تزداد نسبة الايسوسيانات الثنائية المستخدمة في التفاعل ، وفي الوقت نفسه تتضح مساوئ معينة ، مثل اللون الضعيف (السيء) والميل للاصفرار ، والتدفق (السيولة) الرديئة . ومن هنا تأتي الحاجة للتوصل لحل وسط من أجل الحصول على مواد ذات

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

خواص مقبولة . ويبين الجدول السادس عشر خواص الطبقة التي تقدمها المادة المحضرة من زيت بذر الكتان ، كما يضم الجدول أيضاً عدداً من المواد الأخرى بغرض المقارنة .

[يوجد رسم ص169]

التقييم الفني Techical Evaluation :

عند دراسة استخدام زيوت اليوريثان في تصنيع الدهانات والورنيش . وجدت بعض الصعوبة في تحضير مواد من زيت الخروع المنزوع الماء وزيت فول الصويا ، تتمتع بالثبات المطلوب بالتخزين ، كما وجدت صعوبات أيضاً في استخدام الايسوسيانات الثنائية للهيكساميتيلين hexamethelene di-iso cyanate . لذلك فقد توجه الاهتمام بشكل رئيسي نحو التفاعل باستخدام الغليسيرات المزيجة من زيت بذر الكتان واليسوسيانات الثنائية للهيكسا ميتيلين ، بنسب تعادل 50 و 75 و 100 و 125 بالمائة من الكميات النظرية محسوبة من نسبة الهيدروكسيل الحر عندما تستخدم هذه المواد في الدهانات والورنيش فإن زمن جفافها يتناسب طرداً مع استخدام الايسوسيانات الثنائية ، فالعينة المصنوعة بنسبة 50% من المقدار النظري تجف ببطء أكثر ، وتلك العينة المصنوعة بنسبة 100% تجف بسرعة اكبر من ألكيد الزيت الطويل . لكن خواص الاستخدام بالفرشاة هي أدنى من الألكيد في كل الاحوال ، وكان هناك اتجاه نحو المحافظة على علامة للفرشاة bruxh marks . وقد تمت اختبارات بالتعرض الطويل مع طبقات الدهان الصافية (الرائقة) والبيضاء ، والخضراء والسوداء . وقد فقدت الطبقات الصافية بريقها بسرعة وبدأت تتشقق بعد حوالي 18 شهراً . دالة على احتفاظ رديء باللون . بينما كانت الطليات النهائية الملونة أفضل في مقاومتها للتشقق ، لكن الاحتفاظ بالبريق كان أدنى بشكل ملحوظ من الدهانات المماثلة المصنوعة بوسط ألكيدي . وكانت

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

النتائج غير مشجعة بشكل عام في ضوء الادعاءات الألمانية المنشورة عن الثبات الظاهر .

تجدر الإشارة هنا إلى أن هذه النتائج ، ونتائج أخرى ، قد تم الحصول عليها من عتبات تمت مخبرياً فقط . ولا يمكن حتى الآن التوصل لأية نتيجة فيما يتعلق بقيمة زيوت اليوريثان في صناعة طلاءات السطوح . غير أنها تبين بوضوح بان تحضير مواد مقبولة ليست هي مسألة بسيطة كما اقترحتها التقارير الأصلية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

القسم الثانـي

صناعات الزيوت الجفوفة
THE BRYING OIL INDUSRIES

أولاً – تصنيع الدهانات Paint Manufacture

يمكن وصف الدهان على أنه انتشار ثابت للمسحوق في وسط سائل ، ذي لزوجة مناسبة لطلاء السطوح بشكل متماثل ، ويجف ليشكل طبقة مستمرة تقوم بدور أو أكثر من الأدوار التالية : الطمس (المحي) والوقاية والتزيين (الديكور) . ومع أن هذه المواد قد استخدمتها الأقوام المتحضرة منذ أقدم الأزمان ، فإن صناعة الدهانات كما نعرفها اليوم هي حديثة المنشأ نسبياً . ولم تظهر الدهانات الجاهزة المزج في الأسواق حتى منتصف القرن التاسع عشر . وكان ينظر إليها بريبة من قبل الحرفيين الذين اعتادوا على تحضير واستعمال موادهم بأنفسهم . ولم يكن بالإمكان تلبية الطلب المتزايد بسرعة على الدهانات الذي بدأ في ذلك الوقت إلا بالإنتاج على نطاق واسع ، كما أن نمو الصناعة بشكل عام جعل من الضروري تطور تشكيلة واسعة من المواد التخصصية لطلاء المواد المصنعة من مختلف الأنواع التي لا تصل إليها مهارة معلم الدهان . ولا يزال بعض الحرفيين يخلطون موادهم لأعمال التزيين الاعتيادية ، لكن الغالبية العظمى من الدهانات التي تباع اليوم هي في المزيج الجاهزة . ولا يخلو هذا الإجراء من مساوئه ، لأن الدهان يستخدم ضمن شروط مناخية متنوعة في عدد من مختلف السطوح ، وقد يكون من دواعي الضرورة إجراء تعديلات بارعة في مكان الاستخدام للحصول على أفضل النتائج . ويصبح العمل أكثر صعوبة لعامل الدهان باستخدام الدهانات الجاهزة الخلط ذات التركيب غير المعروف لهم ، كما يميل صانعوا الدهانات لعدم تشجيع إجراء تغييرات قد تؤدي لإفساد (لقلب) توازن موادهم التي تم تحضرها بعناية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الدهان ليس مادة كاملة الإنجاز ، إذ تتوقف قيمة الطبقة التي يعطيها على معرفة عامل الدهان ومهارته في مقاومة الصعوبات التي تمثلها كل مجموعة من الظروف . ومثل غيره من الصناعات الأخرى ، فقد انتقل التحكم بصناعة الدهانات إلى أيدي العلماء ، مع أنه لا يزال فناً من الفنون . وحتى الآن لم يتم إنتاج الدهان البالغ حد الكمال الصالح لأي غرض معين من الأغراض ، وإن كل منتج هو حل وسط يتم فيه التأكيد على خاصية معينة ، تحدد على الأغلب الخواص الأخرى التي تعتبر أقل أهمية . ومع ذلك فإن هناك متطلبات معينة يجب أن تحققها جميع المواد ، مثل الثبات بالتخزين ، وسهولة الاستخدام بالطريقة المتعة (الفرشاة أو بالمرشاش (بالرذاذ) أو التغطيس أو الطلاء بالأسطوانة) ، والقدرة على تشكيل طبقة متماسكة مستمرة ضمن ظروف معينة . وقد وقف الفشل في تحقيق أحد هذه المتطلبات او جميعها عائقاً في طريق إدخال مواد جديدة مشكلة للطبقة ، ومع أن استخدام ما يسمى بالمواد الاصطناعية يزداد باستمرار ، إلا أن الزيوت الجفوفة لا تزال تشكل المجموعة الأهم . ويعتبر الدور الذي تلعبه في صناعة طلاءات السطوح هو الفكرة الأساسية للبحث التالي .

المواد المستخدمة في تصنيع الدهان

: Materials uses in paint manufacture

تحتوي كافة أنواع الدهانات ثلاثة مكونات رئيسية وهي الأصباغ pigments ، ومواد الربط binders (التماسك) ، والمرققات thinners . ويشكل المكونان الأخيران معاً الوسط الذي ينتشر فيه الصبغ ، وقد يأخذان شكل محلول ربط في مذيبات عضوية طيارة ، أو شكل مستحلب مائي ، والأول هو الأكثر أهمية . ولا تتوقف طبيعة وخواص دهان ما على طبيعة المكونات الرئيسية الثلاثة فقط ، وإنما تتوقف أيضاً على العلاقة الفيزيائية التي يحملها كل منها نحو الآخر . فمثلاً يتحكم بدرجة البريق وسماكة الطبقة الجافة النسب الحجمية للمكونات الثلاثة ، كما أن لدرجة انتشار أو تلبد ذرات الأصباغ في الوسط تأثير واضح على خواص التخزين

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

والاستخدام . لذلك فإن للتحليل الكيميائي قيمة في اختيار المواد الخام أقل من التجارب الفيزيائية، التي قد تكون كثير منها ذات طبيعة تجريبية .

الأصباغ Pigments :

يلزم أن تكون الأصباغ عموماً جيدة الانتشار في الوسط الزيتي ، وخاملة كيميائياً نسبياً ، لتساهم في قوام body وعدم شفافية opacity وبنية buitd ولون الدهان . ومن أجل أغراض خاصة ، قد تكون هناك حاجة لأن تكون مقاومة للحرارة أو التعرض للمواد الكيميائية ، أو أن تعمل كمانع تآكل للسطوح المعدنية . وإن لون الدهان هو أحد أهم خواصه ، وقد يضع حدوداً قاسية على اختيار الصبغ . وبغض النظر عن ذلك ، فإنه يجب إيلاء الاهتمام للخواص التالية :

الشكل (البنية) Texture :

من المسلم به عموماً أن توزيع الحجم الجزيئي هو الأكثر أهمية ، ولذا يجب طحن الأصباغ إلى نعومة فائقة حتى يحدث انتشار جيد لها . وإن وجود الجزيئات الخشنة غير مرغوب فيه ، خاصة في الأصباغ التي ستستخدم في الأنواع الجيدة من دهان الطليات النهائية اللماعة ، وإن من المألوف رفض العينات التي تحوي أكثر من مقدار ضئيل من الادة المتبقية فوق غربال (منخل) رقم 325 (أي جزيئات ذات حجم أكبر من 44 ميكرون). ويتكون الصبغ الجيد من جزيئات ضمن مجال 0.2 – 2 ميكرون، وعادة يكون مسحوق الأصباغ على شكل تجمعات ، وإن سهولة انتشارها في الوسط هي أيضاً ناحية هامة لما يعرف بالبنية texture . وقد اقترحت طرق مختلفة لتقييم هذه الخاصية ، لن يبقى من الصعب قياسها ، الطريقة الأفضل للحكم عليها هي على أساس المقارنة وذلك بأن يقوم عامل التشغيل الجيد بفرك (مسح) عينات من الصبغ والزيت معاً فوق بلاطة من الرخام بواسطة سكين لوحة الرسم أو المسحنة muller .

امتصاص الزيت Oil Absorption :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

إن لمقدار الزيت القليل اللازم لتشكيل عجينة (معجون) متماسكة مع وزن (أو حجم) معين من الصبغ أهمية كبيرة ، إذ أن له صلة مباشرة ببريق الدهانات المصنوعة منه وقوامها وخواص استخدامها وأدائها . لكن للأسف ليس من السهل قياسها ، رغم أن معظم المواصفات القياسية تتضمن طرقاً لتحديد امتصاص الزيت كوسيلة للتحقق من تماثل الثوريدات المتتالية من نفس النوع من الصبغ . وقد دلت الدراسات التفصيلية بان النتائج التي يتم الحصول عليها من قبل عمال تشغيل مختلفين باستخدام نفس الإجراء ، أو نفس عامل التشغيل باستخدام إجراءات مختلفة ، تدل (هذه النتائج) على تحقيق أداء ضعيف في إمكانية الاستعادة بنتائج متطابقة ، في جميع الحالات وحتى يتم إعداد طريقة مرضية ، يمكن ان تكون ذات صلة مباشرة بالدور الفعلي للصبغ في الدهان ، فإن قيمة معطيات امتصاص الزيت تبقى محدودة جداً .

التعتيم أو عدم الشفافية Poacity :

إن كمية الصبغ اللازمة لتعتيم مساحة معينة عندما تستخدم على شكل طبقة دهان ذي سماكة محددة هي عامل متفاوت جداً ، إذ تتوقف على متوسط الحجم الجزئي ، وعلى فرق معامل الانكسار بينه وبين مادة الربط . ولبعض الأصباغ البيضاء معاملات انكسار قريبة جداً من معاملات انكسار الزيوت المؤكسدة بحيث تعطي طبقات شفافة بكافة التركيزات العملية .

ولذا فإنها تستخدم كمواد باسطة Extender سوية مع الأصباغ (العاتمة) العديمة الشفافية لتعطي القوام للدهان ، أو لتعمل كمواد تعليق . كما أن كثيراً من الأصباغ الملوثة تكون شفافة بتركيزات مناسبة للاستخدام في الدهانات البراقة جداً .

قوة التلوين : Tining Strengt :

قد تختلف الأصباغ الملونة من نفس النوع كثيراً في قوة اللون التي يتم الحصول عليها بالتمديد باللون الأبيض ، وإن الأصباغ البيضاء المختلفة تحتاج لمقادير

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

مختلفة من الصبغ الملون لإنتاج ألوان بنفس القوة . لذلك فإن المقارنة التقديرية لقوة التلون ضرورية في تقييم نوعية الصبغ . ويجري عدة اختبار الأصباغ الملونة بصنع عجينة (معجونة) مع عشرة أو عشرين أو مائة جزء من أكسيد الزنك أو الليثوبون lithopone حسب قوتها ، كما تلون الأصباغ البيضاء بطريقة مماثلة مع الأزرق اللازوردي (النيلة الزرقاء) ultramarine blue .

الثبات بالتعرض للضوء Light Fastness :

يجب اختيار الأصباغ للدهانات التي يقصد بها الاستخدام الخارجي ، بحيث لا تبهت (تخبو) كثيراً بالتعرض لضوء الشمس . ويجب إجراء تجارب على عينات بكامل قوتها ، وكذلك بعد التمديد باللون الأبيض ، لأن كثيراً من الأصباغ سريعة فقدان اللون . ومن جهة أخرى فإن أصباغ كرومات الرصاص تميل نحو داكنة اللون بالتعرض للضوء .

يجب الإشارة إلى أن تغيرات اللون غير المرغوبة في الدهانات ليس سببها دائماً من عمل ضوء الشمس وحده . وإن فقدان البريق ، أو تحطم الطبقة بالتطبشر chalking يؤدي لنقصان القوة الظاهرية للون ، وفي بعض الحالات للتغير الكامل . وإن ازرقاق الدهانات التي أساسها أصباغ Chrome green هي مثال واضح على ذلك . كما أن الأبخرة الموجودة عموماً في جو المناطق الصناعية تؤدي لفقدان لون دهانات الرصاص (بالتحول إلى كبريتيد) ، وقد يكون لها دور تبيضي على كثير من الأصباغ التي تعتبر ثابتة للتعرض للضوء . وفي الحقيقة فإنه شيء استثنائي بالنسبة لأي دهان أن يحافظ على لونه الأصلي طوال فترة الخدمة الاعتيادية ، لكن هذا ليس مهماً شريطة أن لا يكون التغيير كثيراً ، وأن يحدث بشكل متماثل .

الوزن النوعي Specifi Gravity :

تسهل صياغة الدهان إذا أمكن التعبير عن جميع المكونات بعبارة الحجم ، لذلك فغن من المهم معرفة الأوزان النوعية لمختلف الأصباغ . ويجب ان تحدد

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

(هذه الأوزان) بغياب الهواء المحتبس ، كما أن الأرقام مستقلة عن الكثافة الكتلية bulkdensity ، التي تعتمد على الحجم الجزيئي partecal Size ودرجة التراص degree of packing ، وهما عاملان لا يكون لهما دور فاعل عندما ينتشر الصبغ في الوسط السائل .

المفاعلية الكيميائية Chemical Reactivity :

بشكل عام يجب أن تكون الأصباغ خاملة نسبياً تجاه بعضها البعض ، وتجاه الوسط الذي تستخدم فيه . ولأغلبية مواد الربط تفاعل حمضي ، وقد تجعلها الأصباغ الأساسية (القاعدية) تزيد من لزوجتها ، أو حتى قد تجعلها تتهلم (تتحول هلام) . وهي الظاهرة التي تعرف بالإشباع Feeding أو التخثر Livering ، ومع ذلك ، فإن هناك أصباغاً معينة مألوفة مثل أكسيد الزنك ، أو الكربونات القاعدية للرصاص الأبيض أو كرومات الرصاص .. الخ لها تفاعل قاعدي واضح (ملحوظ) ، وينتج عن ذلك أنها لا تنسجم مع جميع الأوساط . ومع ان هذه الأصباغ تتفاعل مع الأحماض الموجودة في مادة الربط ، فليس بالضرورة أن يلي ذلك التخثر ، إذ أن طبيعة الأحماض وحالة البلمرة هي عوامل حاسمة ، وفي كل مرة تستخدم فيها فإنه يجب تحديد انسجامها مع الوسط الذي يتم اختياره . ويمكن لأصباغ أخرى (التي لا ينظر إليها عموماً على أنها قاعدية قوية) أيضاً أن تسبب الإشباع مع مواد الربط المبلمرة جيداً وأفضل الأمثلة على ذلك الأزرق البروسي ، وأكسيد التيتانيوم rutile tetanium oxid ، وأكاسيد الحديد المائية hydrated oxides of iron . ويمكن في بعض الحالات منع الإشباع ، أو حتى قلبه (عكسه) وذلك بالطحن مع مقدار ضئيل من حمض البنزويك ، لكن هذا ليس فعالاً دائماً .

ويجب أيضاً تجنب التفاعلات الممكنة الحدوث بين أصباغ في خليط ، فمثلاً لا يعتبر إجراء صحيحاً تلوين دهانات الرصاص بأصباغ تحوي الكبريت (مثل الأزرق اللازوردي) وذلك بسبب احتمال تشكل كبريتيد الرصاص . وعندما تصنع خلائط

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

كهذه ، فإن التأثير ليس واضحاً جداً كما يمكن أن يتوقع ، رغم أنه يحدث دائماً فقدان في البريق .

الانحلالية Solubility :

الخاصية الضرورية المشتركة لجميع الأصباغ هي أنها يجب أن تكون غير قابلة للانحلال في الوسط المعين الذي سوف تستخدم فيه ، وكذلك في المذيبات التي قد تكون موجودة في الدهانات التي تستخدم في الطلاءات اللاحقة . والأكثر احتمالاً هو أن تكون الأصباغ قاصرة في هذه الناحية ، وقد تؤدي للظاهرة التي تعرف باسم التداخل bleeding (اختلاط لون الطلية المبطنة بالطلية النهائية .. . ولتجنب هذه الصعوبة ، يقدم صانعوا الأصباغ عادة معلومات حول انحلالية منتجاتهم في الزيوت ، والسليلوز والكحول ، والقطفات البترولية الخفيفة .. الخ .

اعتبارات أخرى Other consideration :

عند اختيار الأصباغ المناسبة لأي غرض من الأغراض ، يجب أيضاً الأخذ بعين الاعتبار خواص أخرى ذات درجات متفاوتة من الأهمية حسب نوع الأداء المطلوب منها . وتشمل هذه الخواص مقاومة الأحماض والمواد القلوية ، ولخلوها من مركبات الرصاص المنحلة ، ومقاومة الأبخرة الكيميائية وخواص تتعلق بمقاومة العوامل المناخية . وفي معظم الحالات تتعلق هذه الخواص بالتركيب الكيميائي ، ويمكن ان يتم الاختيار وفق ذلك ، غير أن الخواص المتعلقة بالعوامل الجوية (المناخية) لا يمكن تأكيدها إلا بالخبرة العملية (الفعلية) . وقد تم القيام بقدر كبير من العمل من قبل العاملين في تصنيع الدهان من جل تحديد نوع الفشل الناتج عن استعمال خلائط أصباغ مختلفة ، خاصة بالنسبة للدهانات البيضاء الخارجية ، التي تمثل أكثر المشاكل صعوبة . وتتوقف درجة تحمل الدهان على الصبغ ومادة الربط معاً ، غير أن نوع التحكم (التطبشر) chalking ، والتشقق craking ، والتقشر flaking يبدو أنه يتأثر بالأصباغ بدرجة أكبر . فمثلاً ، إن ميل الدهانات المصنوعة بأكسيد anatase titanium oxide التيتانيوم لأن يبهت بسرعة عبر

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

التطبشر بالتعرض الخارجي هو شيء معروف جداً ، وقد أدى حل المشكلة بإدخال أكال معينة من التعديل بالروتيل rutile التي أظهرت تحسناً كبيراً بهذا الخصوص . وإن الأصباغ البيضاء الشائعة الأخرى ، وهي كربونات وسلفات الرصاص القاعدية ، وأكسيد الزنك ، والليثوبون ، وأكسيد الانتموان ، جميعها تظهر أشكالاً نموذجية من أنواع الفشل ، وقد تبين بأن الدهانات الحاوية على خلائط تكون أفضل من تلك الدهانات المبنية على صبغ وحيد ، وهكذا فإن التطبشر لأكسيد التيتانيوم أناثاس يمكن منعه بالمزج مع ضعفين إلى أربعة أضعاف وزنه من اكسيد الانتموان ، حسب الوسط المستخدم ، كما يمكن تحسين دهانات الرصاص الأبيض في بعض النواحي باتحاده 25% من أكسيد الزنك .

تمثل هذه الأمثلة التغيرات الكثيرة التي يتبعها العاملون في تصنيع الدهانات ، التي وجد أنها تقدم متانة محسنة للدهانات المعرضة لمختلف الظروف المناخية . لكن للأسف ، لم يتم تشكيل صيغة خليط واحد يعطي نتائج جيدة ضمن جميع الظروف ، ونظراً لان المناخ هو عامل متغير في كافة أنحاء العالم ، فإنه لا يتوقع لأي دهان أن يعطي أداء جيداً بشكل متماثل، حتى في نفس الموقع . ويجعل هذا الظروف من الصعب جداً تقدير قيمة الدهان بواسطة تجارب الاحتمال ، والتي تتم عادة بتعريض ألواح من الخشب أو المعدن المدهونة لفترات طويلة على منصات باتجاه الجنوب ، مع إمالتها بزاوية 45 درجة . وغالباً ما تكون نتائج هذه التجارب متضاربة ، ولم يتم تحقيق أي نجاح أكبر من ذلك باستخدام تجارب التجوية (عوامل المناخ) الاصطناعية المتسارعة ، ورغم أنه قد تم بحث هذه التجارب لما يزيد عن خمس وعشرين عاماً ، فإنه لم ينتج عن ذلك دورة تعطي نتائج ذات علاقة مباشرة بالإجراء العملي .

لقد بحثت المشاكل المرافقة لاختيار الأصباغ البيضاء للدهان الخارجية بشكل مطول ، لأنها تشكل إحدى الصعوبات الرئيسية في صياغة الدهانات . وإن الدهانات البيضاء أو الدهانات ذات اللون الخفيف أوسع انتشاراً واستخداماً

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

للأغراض التزينية من جميع الألوان الأخرى مجتمعة . ومع ذلك ، فإن هناك عدداً كبيراً من الأصباغ وجد أنها تناسب الاستخدام في تصنيع الدهانات الحديثة ، وتشمل ألوان التربة الطبيعية ، والأصباغ العضوية وغير العضوية المحضرة كيميائياً . وتبين الجداول السابع عشر والثامن عشر والتاسع عشر طبيعة أهم هذه الأنواع وخواصها الرئيسية ، *كما يمكن الحصول على معلومات تفصيلية بالرجوع للأعمال الواردة في نهاية هذا الفصل* .

[يوجد جداول ص177]

[يوجد رسم ص178]

مواد الربط (التماسك) Binders :

إن معظم الزيوت الجفوفة المعدلة قد وجدت استخداماً معيناً في صناعة طلاءات السطوح ومن أجل التصنيف يمكن تقسيمها لثلاثة مجموعات رئيسية تعطي أنواعاً مختلفة من الدهان .

1 – الزيوت غير ذات القوام Unbodied oil :

تشمل الدهانات المصنوعة من زيوت غير ذات القوام الدهانات الزيتية الجاهزة المزج (أو الدهانات المنزلية) المستخدمة في تزيين الأبنية الخشبية . وتقدم القوام اللازم الدرجة العالية نسبياً من التصبغ ، لكن يمكن إضافة مقدار ضئيل من زيت ذي قوام ليعطي خواص تسوية محسنة . وتكاد جميع الدهانات الأولى تكون من هذا النوع ، وكانت تعتمد أساساً على الكربونات القاعدية للرصاص الأبيض ، التي لا يزال ينظر إليها على أنها أكثر الأصباغ مناسبة لهذا الغرض ، وإن كانت أصباغ أخرى تستخدم أيضاً . والاستخدام الآخر المهم للزيوت غير ذات القوام هو في تصنيع دهانات الرصاص الأحمر المستخدمة كدهان أساس في الهياكل

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

المعدنية . وتضم مواد الربط المناسبة زيت بذر الكتان الخام أو المغلي ، والزيوت المفصولة segregated شبه الجفوفة .. الخ .

2 – الزيوت ذات القوام Bodied oil :

أكثر الأمثلة أهمية عن الدهانات المصنوعة من الزيت ذي القوام هي المادة ذات الدرجة العالية من البريق التي أساسها أكسيد الزنك والزيت الغليظ والتي كانت تطلق عليها عبارة "المينا" enamal لأول مرة . ومنذ ظهور الزيت الغليظ فقد استخدم في صياغة الدهان على نطاق واسع ، كما تم استخدامه في المواصفات البريطانية والأمريكية للدهانات الزيتية الجاهزة المزج خلال الحرب العالمية الثانية من أجل الاقتصاد في استهلاك زيت بذر الكتان . وهنا يتم تأمين القوام المطلوب من مصدرين ، الأول الصبغ والثاني لزوجة مادة الربط ، ويلزم المزيد من المرقق لتحقيق التماسك اللازم لاستخدام الفرشاة . وهذه الدهانات يكون استخدامها بالفرشاة أقل سهولة من تلك الدهانات التي أساسها الزيوت غير ذات القوام ، لكنها تبدي خواص تسوية محسنة وبريقاً .

3 – الورنيش Varnishes :

من أجل هذا الغرض ، تُوسع عبارة "ورنيش" لتشمل جميع الزيوت الجفوفة المعدلة مع مكون راتنجي مثل ، ورنيش الراتنجات الزيتية ، والراتنجات الألكيدية للزيوت المعدلة ، والزيوت المعالجة بالستيرين ، وزيوت اليوريثان .. الخ .

جميع هذه هي مواد ذات لزوجة عالية تعطي طبقات أشد قساوة من الزيت الغليظ العادي . ويمكن استخدامها لعدد كبير من الطليات النهائية لكافة الأغراض ، كما أن الدهانات البراقة تصاغ عموماً مع نسبة منخفضة نسبياً من التصبغ ، إ يتم تقديم القوام من قبل الوسط . وضمن هذه الظروف فإن أداء الدهان يعتمد بشكل كبير على طبيعة مادة الربط ، مع أن للصبغ أثراً في نوع الفشل الذي يحدث في النهاية بالتعرض للعوامل الجوية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

في الإجراء العملي ، تصنع الدهانات عادة بخلائط من أنواع مواد الربط الثلاثة الرئيسية الواردة آنفاً . وهكذا فإن دهانات الزيت الجاهزة المزج قد تحوي مقادير متفاوتة من الزيت الغليظ ، أو حتى مقداراً ضئيلاً من ورنيش المزج ، كما يضاف أحياناً القليل من الزيت غير ذي قوام للدهانات التي أساسها مواد التحام ذات لزوجة عالية وذلك لتحسين خواص الاستخدام بالفرشاة .

في هذه الحالات فإن الخواص العامة للدهان الناتج تساعد في تحديد الصنف الذي تنتمي إليه مادة الالتحام .

مواد الترقيق Thinners :

في إنتاج الدهان الفعال ، من الضروري بشكل عام إضافة مقدار من مادة مذيبة طيارة لإحالته إلى تماسك مناسب للاستعمال ، وكذلك لضبط سماكة الطبقة النهائية . وعند استخدام أوساط لطحن الورنيش ، فإنه يجب ان تكون بعض المرققات موجودة قبل ان يمكن اندماج (اتحاد) الصبغ (ما يكفي لتحويل اللزوجة بدرجة 25 مئوية إلى حوالي 2 – 3 بواز) ، كما قد يحتاج الدهان النهائي لمزيد من الترقيق .

تتحدد طبيعة المذيبات المستخدمة بدرجة انحلالية مادة الربط ، وطريقة الاستخدام المطلوبة . وتكاد جميع أنواع دهانات الفرشاة القديمة ترقق بمادة التربنتين ، لكن حل الآن مكانها المذيبات النفطية الخفيفة ذات مجال الغليان المناسب ، وقد تمزج أحياناً بمقادير قليلة من التربنتين ، أو الدابنتين dipentene أو نفتا قطران الفحم Coal tar naphtha وعندما تصنع دهانات الفرشاة ، فإن من المهم تجنب إضافة المذيبات ذات الطبيعة البغيضة أو السامة ، ويولي العاملون في تصنيع الدهانات اهتماماً خاصة لضمان عدم احتواء منتجاتهم على رائحة غير مرضية عند الجفاف . ومع ذلك ، فإن معدل التبخر هو أهم خواص مرققات الدهانات ، خاصة عندما تكون مواد الربط ذات اللزوجة العالية موجودة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يؤدي التبخر السريع جداً إلى توضع الطبقة بسرعة ، ويزيد من صعوبة التقاء الأطراف ، كما يعيق خواص التسوية أيضاً . من جهة ثانية ، فإن التبخر البطيء جداً قد يجعل الدهان يسيل (يتدلى) من على السطح العمودي ، كما يزيد من زمن الجفاف .

توضح هذه الاعتبارات حقيقة أن المذيبات النقية غير مناسبة لترقيق الدهانات التي يقصد بها الاستخدام بالفرشاة ، وإنه لإجراء عملي أن يستخدم خليط من المذيبات ذات مجال الغليان الواسع ، وليكن 140 – 200 درجة مئوية . وعندما لا تكون مادة الربط قابلة للانحلال إلا في مذيبات مثل الكحول أو الزيلين ، فإن من الضروري اتباع طريقة أخرى للاستخدام .

حاز استخدام الدهانات بمسدس الرش على الاهتمام بسرعة وذلك بسبب إدخال لكرات السيليلوز Cellulose lacqu ، كما أنه يمكن استخدامه لكثير من أنواع الطليات النهائية التقليدية التي أساسها الزيوت الجفوفة . ويلزم استخدام كميات من المذيبات أكبر مما يلزم بالنسبة لاستخدام الفرشاة ، وذلك لتحويل المادة إلى تماسك يمكن ان يحدث معه الترذذ (الرذاذ) . كما أن توازن المذيب مختلف أيضاً ، وذلك للتغلب على عيبي طبقات الرش الرئيسيين وهما "التدني" و "قشرة البرتقال" Orange peel . أما سبب العيب الأول فهو التبخر البطيء جداً ، ويمكن تقويم هذا العيب باستخدام كمية أكبر من الزيلين أو مادة مذيبة مناسبة أخرى ذات درجة غليان منخفضة . تتشكل طبقة الرش من عدد لا حصر له من النقاط الصغيرة ، وإذا لم تتدفق هذه النقاط معاً بشكل صحيح ، فإن الطبقة ستأخذ شكلاً يشبه كثيراً قشرة البرتقالة ، ومن هنا جاءت عبارة "قشرة البرتقال" . ويمكن تجنب ذلك بإضافة مقدار من مادة مذيبة للمرققات ذات درجة غليان عالية ، لكن يجب أن لا يكون هذا المقدار كافياً ليسبب ما يعرف " بالتدلي" .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يجب توخي الحذر الشديد م مواد الربط ذات الانحلالية المحدودة ، مثل ألكيدات الزيت القصير ، إن إن التركيز المتزايد يحدث في الطبقة عندما يستمر التبخر ، وقد يؤدي ذلك للتكثف .

يؤثر اختيار المذيبات على المشاكل المرافقة لطلاء الأشياء بالتغطيس . وهنا يكون الدهان عادة أرق مما يكون في الاستخدام بالرش ، ويجب تعديل درجة كثافته في خزان التغطيس بشكل دوري . وتتفاوت الشروط بشكل كبير ، حسب مجال التشغيل وحجم الجسم الذي يتم طلاؤه ، لكن لا تصعب المحافظة على التماثل حالما يكون قد تم جعلها (الشروط) قياسية . إن استخدام الماء كمادة ترقيق للدهان هو حالة خاصة تماماً ، إذ أنه لا يناسب سوى مواد الربط المستحلبة ، أو تلك المواد التي تم معالجتها لتصبح قابلة للانحلال بالماء وتستخدم الدهانات المستحلبة بشكل واسع للتزيين الداخلي ، ويمكن التحامها مع الزيوت والورنيش ، والراتنجات الألكيدية .. الخ وقد وجد مؤخراً ان بالإمكان إنتاج طليات نهائية تجف مع المحافظة على لمعان خفيف ، لكن ميزة الدهانات المائية بشكل عام هي أن طبقاتها مطفأة تماماً matt . كما يضاف الماء احياناً بمقادير صغيرة لدهانات الزيت الجاهزة المزج ذات النوعية المتدنية ، وذلك لإعطاء زيادة في القوام .

المجففات Driers :

يمكن اعتبار المجففات على أنها مكونات ضرورية لمادة الربط ، يتم اتحادها معها قبل أن يتم صنع الدهان . رغم ذلك ، فإن هناك ميزات حسنة يمكن استخلاصها من الإجراء الخاص بتأخير إضافة مجففات الكوبالت والمنغنيز إلى ما بعد عملية الطحن (السحن) . إذ أنها فعالة (نشطة) في المساعدة على تكوين القشور ، وقد تتسبب بنشر قطع القشور الدقيقة في الدهان ، معطية طلية نهائية ضئيلة صغيرة bitty ، وإذا ما حدث هذا فإن من الصعب جداً تصحيح ذلك .

إن تشكيل مجففات الرصاص للقشور أقل احتمالاً ، ويجب أن تضاف قبل الطحن كلما أمكن ذلك ، وذلك للاستفادة من خواص الترطيب الجيدة . غير أن

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ميل صوابين الرصاص للترسب من الزيت أو الورنيش ، كما سبق بيانه، قد يسبب أيضاً التضاؤل bittiness في الحالات الشديدة . لذلك كلما دعت الضرورة لاستخدام مقادير كبيرة من مجففات الرصاص ، فإن من الضروري إنضاج الوسط للسماح للرواسب بالانفصال .

لقد تم بحث استخدام المجففات في الدهان في الفصل الرابع ، وقد تمت الإشارة إلى فقدان قوة التجفيف الذي قد يحدث بالتخزين في حالات معينة . ويمثل أسود الكربون أكبر الصعوبات عموماً ، لكن يمكن التغلب عليها وذلك بتغطيس (غمر) الصبغ في محلول نفثينات الرصاص لبعض الوقت قبل نشره في الوسط . وعندما يتم هذا ، فإن مجففات الرصاص تحذف من مادة الالتحام نفسها .

الأنواع الرئيسية للدهان The principal Types of paint :

إن منتجات صناعة الدهانات الحديثة كثيرة ومتنوعة . وليست مسألة سهلة استنباط نظام بسيط للتصنيف يشمل الجميع ، وقد وضع تصنيف تقريبي ضمن ثلاثة مجموعات ، استناداً لنوع الوسيط المستخدم ، لكن يجب إجراء تصنيف ثانوي حسب الغرض المخصص لكل مادة . إن وسطي سماكة طبقة الدهان الجافة هي من فئة 30 ميكرون ، ونادراً ما يكون هذا كافياً للقيام بجميع الأعمال المطلوبة منه ، فلذلك فإن الإجراء العادي هو بناء نظام واقي مؤلف من عدد من الطليات ، تختلف كل منها عن الأخرى في التصبغ ، حتى إذا كان الوسط نفسه . وقد يشمل هذا النظام الطلية الأولية (الأساس) ، والتعبئة (الحشو) ، والطلية التحتية والطليات النهائية ، وقد يكون القصد منها حماية وتزيين الهياكل الخشبية أو المعدنية ، أو المركبات الآلية ، أو القطارات ، والسفن ، أو الآلات ، أو تشكيلة واسعة من المواد المصنعة من كافة الأنواع . ويجب تشكيل صيغة مختلف دهانات النظام خصيصاً لكل غرض من هذه الأغراض وذلك لتلبية شروط الاستخدام ، ونوع الأداء المطلوب . لكن من المناسب للأغراض البيانية ، اعتبار الدهانات المختلفة حسب أدوار كل منها على حده في نظام الوقاية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

دهانات الطلية الأولية (التحضيرية) Priming paints :

جميع دهانات الطلية الأولية يجب أن تلتصق جيداً بالسطح الذي يتم دهنه، وتعطي طبقة تناسب استقبال الطلية التالية . وحيث أن السطوح تختلف كثيراً من حيث درجة المسامية ، فإن ما تحويه مادة الربط من دهان الطلية الأولية يتوقف على ما إذا كان سيستخدم في طلاء الخشب أو المعدن أو الإسمنت (التلييس) .. الخ . فالخشب يتطلب طلية مرنة ذات مادة ربط كافية لإشباع المسامية دون أن تترك طبقة السطح في حالة سهلة التفتت أو عدم الالتحام . وبشكل عام تحوي الطليات الأولية للمعادن على مادة ربط أقل وهي مصممة لمنع التآكل وذلك بإدخال أصباغ مانعة مثل الرصاص الأحمر ، وكرومات الزنك . ورصاصات الأتربة القلوية ، ... الخ . وجميعها مناسبة للاستخدام مع الحديد والفولاذ ، غير أن كرومات الزنك تفضل عموماً للمعادن غير الحديدية .

يجب ان تفي الطليات الأولية للتلييس والإسمنت بنفاذية السطح ، وأن تكون ذات درجة عالية من مقاومة هجوم المواد القلوية .

لا يجب على جميع الطليات الأولية أن تطمس السطح إلا في أنظمة الطليتين التي تستخدم أحياناً لأعمال التزيين الداخلي . ومن الشائع أن تسمى باسم الصبغ الرئيسي الموجود ، كما يمكن تحضيرها من جميع انواع الأوساط ، ويتوقف ذلك على معدل الجفاف المطلوب وقساوة الطبقة . وفيما يلي بعض الأمثلة المألوفة :

الطليات الأولية للخشب wood primers :

- أحمر الرصاص : كربونات قاعدية للرصاص الأبيض والرصاص الأحمر .
- الأحمر الوردي : الليثوبون وأكسيد الحديد .
- الرصاص الرمادي : كربونات قاعدية للرصاص الأبيض والأسود الكربوني .

الطليات الأولية للمعادن Metal primers :

الرصاص الأحمر ، والأكسيد الأحمر ، وكرومات الزنك ، والغرافيت .. الخ .

الحشوات Fillers :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

حشوات الخشب مصممة لتعبئة العروق وإنقاص المسامية ، وذلك قبل استخدام الدهان أو الورنيش . أما حشوات المعادن فتستخدم بشكل مبدئي لأعمال المركبات ، حيث الرغبة في طلية نهائية ناعمة الملمس . وبشكل عام فغنها يجب ان تكون مواد سريعة الجفاف بحيث يمكن إجراء عدد من الطليات في فترات قصيرة ، كما يجب ان تعطي خلية يمكن أن تمسك (تفرك) بورق الكشط الرطب ، لتصبح ناعمة الملمس ، دون إعاقة . وهذه الحشوات هي مواد ذات نسبة عالية من الأصباغ قادرة على الالتصاق بشكل جيد بالمعدن المدهون بطلية أولية ، وإن ما يسمى (الطلية الأولية المعالجة للسطوح) primer - surfacer مصممة لتقوم بدورين معاً ، دور الطلية الأولية ودور الحشوة .

دهانات الطلية التحتية under coating paints :

إن اهم خواص الطلية التحتية هي ان تكون لها قوة طمس جيدة ، لكن يجب أن لا يتحقق ذلك على حساب مادة الربط ، إذ أن الطلية غير المرتبطة جيداً سوف تمتص الكثير من الوسط من دهان الطلية النهائية ، مما يؤدي لقصور في قياس "ستاندر" الأداء . لهذا السبب فإن الطليات التحتية التي ستستخدم تحت الطليات النهائية المطفأة عند استخدام طبقة نهائية براقة . ويمكن استخدام جميع أنواع الأوساط لتحضير دهانات الطلية التحتية ، ويتم الاختيار وفقاً لطبيعة النظام ككل . إذ يمكن أن تتجعد دهانات الطلية النهائية الصعبة الجفاف إذا طبقت فوق طلية تحتية طرية ، ويجب أن نضمن أن لا تطري المذيبات الموجودة في الطلية النهائية ، الطليات الأساسية لدرجة يمكن معها أن يحدث انقلاع Lifting الدهان ولتجنب مشاكل من هذا النوع ، تقدم الشركات العاملة في صناعة الدهانات طليات تحتية محضرة خصيصاً للاستخدام تحت كل نوع من أنواع دهانات الطلية النهائية .

دهانات الطلية النهائية Finishing paints :

باستثناء عندما يستخدم الورنيش ، إن دهان الطلية النهائية هو الطبقة الأخيرة التي تنفذ في نظام الدهن – ويعتمد الكثير عليها من وجهة النظر التزينية وفترة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

البقاء – يجب أن تقدم سطحاً ذا بريق متجانس ولون متماثل ، وتحافظ على المظهر الجيد طوال مدة الخدمة النافعة للنظام ككل . وتظهر دهانات الطلية النهائية تحت أسماء مختلفة وهي مصممة للعديد من الأغراض، وفيما أهمها :

تجف الطليات النهائية الفاترة Flat معطية بريقاً (لمعاناً) خفيفاً ، وبشكل عام فهي لا تقدم سوى حماية قليلة للسطوح المعرضة للعوامل المناخية . وهي تستخدم على نطاق واسع لتزيين الجدرام الداخلية ، إذ لها مقاومة للغسيل اكثر مما تقدمه دهانات مستحلب الزيوت . ويوجد نوعان شائعا الاستعمال وهما : الدهانات الزيتية ذات الدرجة العالية من الأصباغ ، وما يسمى مينا الحت matt enamets التي تنتج باتحاد "عوامل الحت" matting agents مع الوسط ذي الصبغ القليل ، ونظراً لأن الطليات النهائية الفاترة تستخدم عادة فوق السطوح الكبيرة ، فإنها يجب أن لا تكون سريعة التوضع، وإنما يجب أن تسمح ببعض الوقت لجميع الأطراف .

الطليات النهائية الزيتية البراقة أو نصف البراقة Oil gloss and semi gloss finishes : تعكس الضوء عن السطح إذا سقط بزاوية قائمة ، لكنها لاتعطي صورة واضحة المعالم . وهي تشمل مجموعة الدهان الجاهزة المزج الهامة ، أو الدهانات المنزلية ، التي تعتمد أساساً على زيوت جفوفة غير ذات قوام ، وتستخدم على نطاق واسع في البلدان التي تشيع فيها المباني الخشبية. ويمكن تحضير الطليات النهائية نصف البراقة بجميع أنواع الوسط، وتفضل أحياناً الأصناف الأصعب جفافاً في الطليات النهائية المطفأة للتزيين الداخلي .

تستخدم **الدهانات البراقة جداً High gloss paints** : على نطاق واسع سواء للتزيين العادي وللأغراض الصناعية . وهي تصنع بمواد ربط ذات درجة عالية من اللزوجة ، وتوصف بانها دهانات الورنيش ، والدهانات البراقة جداً ، ودهانات الزينة ، والمينا . اما عبارة "المينا" فقد استخدمت أول مرة لوصف دهانات أكسيد الزنك للزيت الغليظ التي كان يفترض فيها أن تعطي طلية نهائية تشبه المينا الزجاجي ،

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

لكن هذه العبارة تستعمل الآن لكل انواع الدهان ذات النوعية الجيدة والبريق الشديد .

الدهانات البراقة جداً فيها مسحة من الأصباغ وهي ذات درجات متفاوتة من انعدام الشفافية ، بحيث أن من الضروري أحياناً استخدام طبقة طلاء تحتية من نفس اللون ، أو من لون مشابه . وقد تختلف خواصها كثيراً حسبما إذا ستستخدم للتزيينات الخارجية ، أم للتزيينات المنزلية الداخلية ، أو الأرضيات أو المركبات ، أو السفن ، أو القطارات .. الخ ، أم أنها ستكون عرضة لفعل الحرارة ، أو المذيبات ، أو المياه ، أو الأبخرة والمواد الكيميائية المختلفة . ومنذ بداية القرن العشرين فإن الطليات النهائية الحاوية على الزيوت الجفوفة المعدلة مكانها جزئياً للأغراض الصناعية مواد أخرى مشكلة للطبقة ، وتشمل تلك المواد النيترو سيليلوز ، واللدائن الاصطناعية المختلفة والراتنجات ، لكن لا تزال تنتج كميات كبيرة من ألكيدات الزيوت الجفوفة المعدلة .

تمتاز الطبقات التي تتم بالتبخر فقط بسرعة الجفاف والمحافظة السريعة على القساوة الأعظمية ، لكن ليس من السهل تطبيق هذه الطبقات باستخدام الفرشاة ، ولم يتم إيجاد بديل مقبول عن الزيوت الجفوفة للأغراض التي تكون فيها هذه هي انسب طريقة للاستخدام .

دهانات مختلفة Miscellaneous paints :

تستخدم طليات التحمية (الشي) النهائية stoving finishes على نطاق واسع في تصنيع المواد التي يجب أن تكون مزودة بطلاء واقي قاسٍ . والصعوبة الرئيسية المرافقة لاستخدام الزيوت الجفوفة المعدلة لمثل هذه الأغراض هي في إنتاج الألوان البيضاء أو الشامية ، بسبب الاصفرار الذي يحدث في الشي . غير أن من الممكن إنتاج طليات نهائية مقبولة أساسها الألكيدات المعدلة بزيوت اللينوليك الحاوية على مقادير ضئيلة من الغليسيريدات اللينولينية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

..... الدهانات المعدنية Metallic paints بمظهرها لخواص التصفح leafing للمسحوق المعدني الذي تحتويه . ويمكن صنع دهانات مقبولة بجميع أنواع الأوساط ، لكن يجب تجنب مجففات الرصاص بسبب تدخله بعملية التصفح . كما أن الحموضة العالية ليس مرغوبة ، إذ بالإضافة للتسبب بدكانة اللون ، فقد تؤدي لانحلال المعدن مع ظهور الهيدروجين ، بالتخزين . والألمنيوم هو الأكثر شيوعاً في الاستخدام ، كما تحضر دهانات اللون الذهبي باستخدام مساحيق برونز النحاس .

للطليات التجعدية wtinkle النهائية اثر تجعدي متماثل ، وهي بشكل عام تنتج بالشيء . وتستخدم لطلاء المواد المصنعة لإخفاء العيوب السطحية . وفي الأصل تم الحصول على هذه الميزة من خواص السنقرة (السطح المبرغل) لزيت التانغ ، غير أن المنتجات المحسنة تصنع الآن بأوساط ألكيدية .

تستخدم أحياناً الدهانا المقاومة للتكثيف Anti – condensation paints فوق الجدران في الغرف السيئة التهوية ، خاصة على ظهر البواخر ، وهي عادة تأخذ شكل دهانات الزيت المطفأة العادية التي أضيف إليها مقدار من غبار الفلين cork dust .

الدهانات المقاومة Anti – fouling paints مصممة لحماية بدن السفينة الواقع تحت سطح الماء من تشكل قشور الأحياء الدقيقة البحرية ، وهي تحوي مواد سامة مثل الزئبق ومركبات النحاس . وقبل استخدام هذه الدهانات فوق المعدن ، من الضروري معالجة المعدن بطلاء أولي جيد مانع للتآكل .

تصنع الدهانات المائية water paints عادة بمستحلبات الزيت أو الورنيش المثبتة بمادة غروانية واقية مثل الفراء أو الكازين . وإن ضرورة استخدام عامل استحلاب يجعل من الصعب إنتاج دهانات قابلة للغسل خلال وقت معقول بعد استخدامها . كما أن من غير العملي إدخال نسبة عالية من مادة الربط ، وهذه المواد تجف لتشكل طبقة مات (مطفأة) ذات مسامية بعض الشيء . وقد تم مؤخراً

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

إدخال مواد أخرى ، مثل مستحلبات راتنج الألكيد والفينيل ، يمكن الحصول منها على طليات نهائية شبه براقة (نصف براقة) . ومع أنها أغلى بكثير من الأنواع القديمة ، فإنها حتماً أفضل منها فيما يتعلق بمقاومة العوامل الجوية الخارجية وقابلية الغسل .

العوامل التي تؤثر على خواص الدهان Factors Affecting paint properties :

العلاقة بين الصبغ ومادة التماسك (الربط) Pigment – blnder Relationships : إن وصف العمليات التي تحدث أثناء تصنيع الدهان يصبح أكثر صعوبة بسبب الفوضى الموجودة بالنسبة للمعنى الدقيق لعبارات شائعة الاستخدام مثل "الترطيب" wetting و "الانتشار" dispersion و "الطحن" grinding . ويمكن اعتبار أن الصبغ يتكون من تجمعات ذات أعداد متفاوتة من الجزيئات المتباعدة ذات أقطار وسطية من 0.2 – 2 ميكرون . وتختلف جزيئات الأصباغ المختلفة كثيراً في الشكل ومساحة السطح ، لذلك يمكن توقع أن تتصرف بشكل مختلف عندما تشكل مركباً مع نفس الوسط . من جهة ثانية فإن الأوساط المختلفة تظهر عدداً من التأثيرات مع أي من الأصباغ . فمثلاً ، إذا تم ببساطة مزج الصبغ والوسط معاً ، شريطة استخدام ما يكفي من السائل ، فإن الصبغ سيتم ترطيبه بالمعنى المقبول عموماً . لكن في الإجراء العملي قد يأخذ المزيج شكل كتلة سهلة التفتت وغير متماسكة "زبدية" القوام ، أو شكل عجينة تظهر قدراً معيناً من السيولة ، حسب خواص الوسط المعين . إضافة لذلك ، فإن إضافة "عامل ترطيب" (مثل نفثينات الرصاص) قد يحول كلاً من الشكلين الأولين إلى الشكل الثالث دون أن يكون هناك ضرورة لزيادة كمية السوائل الموجودة . لذلك يستخدم تكنولوجيوا الدهان عبارة "الترطيب" لوصف ما هو بالتحديد الدقيق تحويل السائل لشبه غرواني peptization أو إلإزالة تلبد deflocculation مزيج المسحوق والسائل الذي يحدث

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

في المرحلة الأولى للتصنيع . فبالإضافة للترطيب العادي ، لأنها تشمل الادمصاص النوعي للجزيئات القطبية على سطح الصبغ .

الخطوة التالية هي تفكيك التجمعات وتشكيل انتشار للجزيئات الصبغية في الوسط . وللقيام بذلك ، فإن من الضروري إخضاع العجينة لفعل القص shearing أو الطحن grinding . وتكره بعض السلطات عبارة "طحن على أساس أنه لا يحدث إنقاص لجزيئات الصبغ ، غير أنها عبارة مناسبة ، وهي رشيقة أكثر من معظم المحاولات التي تمت لتجنبها . قد يكون من الضروري للانتشار الكامل أن يحدث أثناء الطحن ، غير أن الدهان لن يكون له الثبات التخزيني المطلوب إذا لم يتبع ذلك قدر معين من إعادة التلبد . والانتشار الصحيح يترسب تدريجياً ، مشكلاً راسباً صلباً في قاع الوعاء ، لا يمكن أن تنتشر بسهولة بالتحريك . بشكل عام انتشار الصبغ في الوسط باتساق على شكل عجينة قاسية نوعاً ما ، تحتاج لاختزالها بمزيد من الوسط لوحده أو مع المرققات لحالة الدهان الجاهز المزج .

وقد يحدث التلبد في هذه المرحلة ، وفي الحالات الشديدة قد يسبب ظهور تلبدات كبيرة ما يكفي لأن تظهر على شكل كتل خشنة في طبقة الدهان . هذه الظاهرة اكثر شيوعاً في الأصباغ ذات نسبة الرطوبة لعالية ، كتلك التي قد تكون موجود في الكهرمان وهو يعني أن قوة الوسط للانتشار غير كافية . وليس من السهل دائماً تقرير ما إذا سبب "التسنن" Nibbiness في طبقة الدهان هو الانتشار غير الكامل ، أم التكتل أو ترسب صوابين الرصاص .

في إنتاج الدهان المقبول من الضروري تحقيق الموازنة بين الانتشار الكامل ، الذي يسبب ترسب صلب بالركود ، وبين حالة التكتل التي قد ينتج عنها انسياب سيء أو ربما التسنن . وبشكل عام يتم ذلك بطرق التجربة والخطأ . لكن تم مؤخراً إجراء قدر كبير من العمل في ما يمكن وصفه بأنه ولوج المسألة من مبحث الانسياب . ومن غير شك فإنه يمكن تعلم الكثير من دراسة الحالة الانسيابية لانتشار الجزيئات الدقيقة في الوسط السائل الذي يتراوح بين المحلول الغرواني

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الممدد ، الذي هو سائل نيوتوني newtonian حقيقي ، والعجينة القاسية ذات الدرجة العالية من اللدانة . لكن لم يتم حتى الآن استنباط طريقة لقياس درجة الانتشار بالاصطلاحات الكمية ، وإن كان بعض الباحثين قد ادعى أنه قادر على تحديد النقطة التي يصبح فيها الانتشار كاملاً . وقد قدم مثالاً ملفتاً للانتباه عن الطريقة التي يمكن بها تطبيق دراسات من هذه الطبيعة على صياغة الدهان عملياً .

تم تحضير عجائن تحوي جزأين من أكسيد التيتانيوم وجزء واحد من الزيت ، باستخدام عدد من خلائط زيت بذر الكتان المكرر والزيت الغليظ بنسب مختلفة . وتم تحديد اللزوجة النسبية عند ثلاثة درجات مختلفة من القص shear ، وذلك بواسطة مقياس لزوجة التوائي ، وقد تبين بأن الأرقام تتطابق عندما يكون الوسط يحوي أكثر من 27 % زيت غليظ . وفي هذه النقطة كان الانتشار كاملاً ، وقد انفصل الصبغ على شكل راسب صلب بالركود . لكن بنسبة أقل من 27% زيت غليظ ظهر نوع من التركيب strusture ، وبنسبة 22.5 % تم الحصول على نظام سيلان القوام الهلامي بالرج thixotropic ظل في حالة تعلق دائم معطياً دهاناً ذا سيولة جيدة .

تكون أوساط الورنيش عادة ذات قوة انتشار أكبر من الأنواع الأخرى ، وحيث أن الدهانات المصنوعة منها تحوي تركيزاً منخفضاً نسبياً من الصبغ، فقد يكون من الضروري اللجوء لوسائل خاصة لمنع الترسب الصلب . ويمكن فعل ذلك بإدخال مقدار ضئيل من مادة تعديل مناسبة ، أو باستخدام صوابين المعادن ، أو الأصباغ القاعدية ، وجميعها توجد قدراً معيناً من "القوام الزائف" false body . وإن خواص التسوية أو السيولة لمثل هذه الدهانات هي من أهم ميزاتها ، ويجب الانتباه جيداً لعدم تخفيفها بهذه الوسائل.

إن العلاقة الكمية بين الصبغ ومادة الربط هي أيضاً ذات أهمية كبيرة في تحديد خواص الدهان ، وأفضل دراسة لها هي بنسب الحجم . وكان أول ما وجه الاهتمام

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

نحو هذه الناحية عام 1932 حيث تم تطور مبدأ (مفهوم) النسبة الحرجة للزيت concept of crical oil content حيث اقترح أن قابلية استخدام الفرشاة في الدهانات الزيتية لم يكن من عمل اللزوجة فقط ، وإنما أيضاً من عمل التركيز الكلي للصبغ الموجود . وقد دلت المنحنيات الخاصة بهذه المتغيرات على تغير سريع في الانحدار في المنطقة الحرجة لقابلية الاستخدام بالفرشاة ، كما وجد أيضاً بان الزيادة في الوزن بالجفاف قد وصلت لأدنى حد في نفس المنقطة . ويمكن حساب النسبة الحرجة للزيت بواسطة عدد من المعادلات التجريبية ، يتم تحديدها تجريبياً ، وتستخدم للتنبؤ بخواص الاستخدام بالفرشاة وانسياب الدهانات ذات تركيزات الصبغ المعروفة .

لم تقبل هذه النظرية على نطاق عالمي ، لكنها ساهمت في لفت الانتباه لأهمية تركيز الصبغ حجمياً . وقد أظهر عدد من الباحثين أن فترة حفظ الدهانات الزيتية تعتمد كثيراً على ذلك ، وينظر لتركيز 28% عموماً على أنه التركيز الأمثل ذات البريق وتركيز الدهانات المطفأة 52.3 – 71.5% ، والمينا 33 – 52.5% ، كل هذا يعبر عنه بالنسبة حجماً لإجمالي المواد غير الطيارة . ويعتمد البريق أيضاً على سماكة الطبقة وامتصاص الزيت وانتشار الصبغ ، غير أن معرفة التركيز الحجمي هو دليل نافع للعامل في صياغة الدهان في إنتاج مواد ذات نوع مرغوبة من الطلية النهائية .

بشكل عام يعبر عن كمية المرققات الطيارة في الدهان بنسبة الوزن ، غير أن النسب الحجمية أكثر معلوماتية ، لأنها تحدد انكماش طبقة الدهان بعد التطبيق . فمثلاً يفقد الدهان الزيتي للرصاص الأبيض الذي يحوي 5% مرققات طيارة بالوزن ، يفقد حوالي 17.58 % من حجمه بالجفاف ، ودهان ورنيش التيتانيوم الأبيض (23.6 % مرققات) يفقد حوالي 36% ، ومينا الألكيد الخضراء (36 % مرققات) تفقد حوالي 46% . ولا تحوي الأوساط العالية اللزوجة نسبة منخفضة من مادة الربط فقط ، وإنما تعطي أيضاً طبقات من المرقق ، ولا يمكن الحصول على

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الطليات النهائية ذات البرق الشديد إلا باستخدام التركيزات المنخفضة للأصباغ القوية . لذل فإن إمكانية تعديل خواص الاستخدام بالفرشاة بواسطة التصبغ هي محدودة ، وبشكل عام فإن كثافة الدهان تكون أقل مما هي عندما تحضر من مواد تماسك ذات لزوجة منخفضة . وهذا يشكل أحد الصعوبات الرئيسية في تصنيع دهانات الفرشاة المقبولة بأوساط اصطناعية .

أثر تعديل الزيت The effect of oil modification :

كما سبق ان بينا ، فقد تم استنباط العديد من طرق التعديل بهدف جعل من الممكن استبدال أحد أنواع الزيوت الجفوفة بآخر في استعمال من الاستعمالات الخاصة دون التسبب بتغير ملحوظ في خواص الدهان الناتج . وتشمل هذه الطرق الفصل التجزيئي بالمذيبات ، والتشابه ، وإنتاج الزيوت الاصطناعية بالكحولات متعددة الهيدروكسيل غير الغليسيرول وفي حالات معينة ، التفاعل مع بلا ماء الماليك . من جهة ثانية ، تجرى بعض التعديلات على عدد من الزيوت لإنتاج وسط ذا خواص مميزة عندما تصنع منها الزيوت . وبهذه الطريقة فإن من الممكن للعاملين في الصياغة أن يختاروا مادة الربط ، التي تعطي ، عندما تستخدم سوية مع خليط أصباغ مناسبة ، منتجاً يحمل الخواص المطلوبة لغرض معين . وبعد إقرار طريقة التعديل التي سوف تستخدم ، يمكن الاستفادة من الخواص المعينة لكل زيت من الزيوت والمواد الخام الأخرى من أجل الوصول لأنسب تركيبة .

البلمرة Polymerization : إن النتيجة الأولية لحلول الزيوت ذات القوام محل الزيت الخام أو الزيت المكرر كمادة ربط في تصنيع الدهان هي إنتاج (إحداث) قوام معين مستقل عن التصبغ . بمعنى آخر ، يمكن إنتاج دهانات بقوام مناسب لاستخدام الفرشاة تحوي نسبة أعلى من مادة الربط إلى الصبغ ، أو إذا استخدمت نفس النسبة ، يجب إضافة مرققات اكثر . وأثر ذلك هو التقليل من سهولة استخدام الفرشاة قليلاً ، وجعل الطبقة تتوضع بسرعة أكثر مع أن زمن الجفاف الفعلي يكاد

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يكون نفسه . وقد سبقت الإشارة إلى أن الزيوت الغليظة ذات قوة انتشار اكبر من الزيوت غير ذات القوام ، مما ينتج عنه خواص تسوية وبريق محسنين .

يعتمد المدى الذي يمكن أن يبلغه تحسين هذه الخواص بشكل كبير على لزوجة الزيت الغليظ . إذ كلما كانت اللزوجة أعلى ، كلما ازداد كمية المذيبات الطيارة اللازمة لإحالته لكثافة الاستخدام بالفرشاة ، وقلت كمية الصبغ لكل غالون من الدهان النهائي اللازمة لإنتاج طلية نهائية مطفأة . ولهذا السبب فإن الزيوت الغليظة ذات اللزوجة الأكبر من 30 بواز بدرجة 25 مئوية نادراً ما تستخدم لإنتاج الطليات النهائية البراقة .

التعديل بالراتنج Resin Modification : يؤدي استخدام ورنيش الراتنجات الزيتية كوسط للدهان أيضاً إلى انخفاض في التصبغ ، وتقدم إضافة لذلك جفافاً أسرع وقساوة للطبقة أكبر . وبشكل عام فإن الانتشار جيد، والطليات النهائية ذات الصبغ القليل تكون ذات درجة بريق أكبر مما يمكن تحقيقه بالزيت الغليظ وحده . وتعتمد خواص الدهانات من هذا النوع على نسبة الصبغ إلى مادة الربط حجماً ، وعلى طول زيت الوسط . وقد سبق أن ناقشنا مسألة طول الزيت في الفصل الثامن ، وإن مما يقدر هو أن الكثير من مبادئ تشكيل (صياغة) الورنيش تطبق أيضاً على الدهانات المصنوعة منه ، شريطة إعطاء الاهتمام المناسب للمكون الصبغي . وبشكل عام يمكن القول بأن ورنيش الزيت الطويل يعطي دهانات سهلة الاستعمال ، وتجف ببطء أكثر ، وتنتج طبقات أخرى (أكثر طراوة) وأكثر مرونة ومقاومة للعوامل المناخية من الدهانات التي أساسها ورنيش الزيت القصير الذي يحوي نفس المكونات .

المواد الاصطناعية Synthetics : رغم أن إنتاج راتنجات ألكيدية معدلة بالزيوت قد ينظر إليه على أنه نفس الشيء كالتعديل الراتنجي للزيت ، فإن لمثل هذه المواد خواص فريد تجعل من الضروري وضعها ضمن فئة منفصلة . وقد أصبحت الدهانات المصنوعة من مثل هذه المواد تعرف في التجارة باسم الطليات

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

النهائية أو الاصطناعية" ، كوسيلة لتمييزها عن المنتجات التي أساسها ورنيش الراتنجات الزيتية ، بما فيها تلك الحاوية على راتنجات اصطناعية منحلة في الزيت . وهذه التمييزات اعتباطية تماماً . لكن يمكن تبريرها بسبب الاختلافات الملحوظة التي توجد في الخواص العاملة والأداء لكل من النوعين .

سبق أن بينا بان الراتنجات الألكيدية هي مواد ذات لزوجة عالية عموماً وتتطلب نسبة كبيرة من المذيبات لإحالتها إلى كثافة مناسبة للاستخدام في الدهانات والورنيش .

والأنواع ذات الزيت الطويل منها تنحل في التربين والمذيبات النفطية ويمكن استخدامها بالفرشاة ، بينما تتطلب ألكيدات الزيت القصير مذيبات عطرية ، وهي تناسب أكثر الطليات النهائية بالرش . وقد كان من الصعب العمل بالمنتجات الأولى المصممة للاستخدام بالفرشاة ، كما أن الطبقة كانت تتوضع بسرعة ، وكان النتيجة أنها لم تلق القبول العام لدى العاملين في تزيين البيوت . لكن حالما أمكن التعرف على ما تبديه الألكيدات من احتفاظ جيد بالبريق وثبات ممتاز ، وأمكن التغلب جزئياً على صعوبات الاستخدام عن طريق المزج بعناية مع الزيوت ، او ورنيش الراتنجات الزيتية ، دون أن تؤثر عليها بشكل جدي . ويمكن أيضاً استخدام تعديلات من هذا النوع لتصحيح اثنين من العيوب الصغرى للألكيدات ، وهما : الجفاف البطيء بدرجات الحرارة المنخفضة ، والمقاومة الضعيفة نسبياً للماء . لكن ، كان من الضروري الأخذ بعين الاعتبار الانسجام الضعيف الذي تبديه الكثير من الألكيدات مع الزيوت ذات القوام والورنيش .

بسبب هذه الصعوبات ، أدخلت الألكيدات في البداية في الطليات النهائية الصناعية ، التي يمكن أن تطبق عموماً ضمن شروط التحكم فيها . وكانت اكثر طرق الاستخدام شيوعاً هي الرش ، رغم أن طلاء المينا بالفرشاة كانت تتم بنجاح من قبل دهانين مهرة للطلاءات النهائية للمركبات من كافة الأنواع. وفي السنوات الأخيرة تم التغلب على الكثير من الصعوبات ويزداد بسرعة استخدام الوسط

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الاصطناعي في الدهان الشديد البريق الخاص بالعاملين في التزيين (الديكور) . وهنا تجدر الإشارة أن الألكيدات المعدلة بالزيوت التي أساسها البنتا ارثريتول وبلا ماء الفثاليك ناجحة بشكل خاص بسبب انسجامها الجيد وخواصها للاستخدام بالفرشاة .

في كثير من الأغراض الصناعية ، لا تحقق الألكيدات قساوتها الأعظمية بسرعة كافية ، أو أنها ليست مقاومة للتشوهات بشكل كافٍ بعد الجفاف القسري . وقد استخدم التعديل بالستيرين ، أو خلائط من النيترو سيليلوز ، أو الميلامين أو راتنجات الفومالدهيد للتغلب على هذه الصعوبات .

التعديلات الأخرى other modification : لم تحظ الزيوت المكبرتة وزيوت اليوريثان ، والبوليميرات المشتركة للستيرين أو زيت السيكلوبنتادين باهتمام التعديلات التي تم بحثها أعلاه ، لأنها نتيجة تطورات حديثة نسبياً . وقد قدمنا بعض الإشارات حول أثرها على خواص الدهانات في فصول مناسبة .

مبادئ صياغة الدهانات (تشكيل صيغ الدهانات) Principles of paint Formulation :

قد يكون الهدف من تشكيل صيغ الدهان هو إنتاج مواد جديدة لإرضاء حاجة قديمة ، كتعديل المواد الموجودة لتحسين النوعية ، إو تخفيض النفقات أو استبدال المكونات التي لم تعد متوفرة ، أو لتطوير الدهانات لأغراض خاصة ، أو إنتاج مواد وفقاً لمواصفات رسمية . ومهما يكن الهدف ، فإن أول النقاط الأساسية هي تحديد الخواص الرئيسية للطبقة الجافة التي هي أساسية لكي تعطي أداءً مقبولاً ضمن الظروف التي ستتعرض لها . وقد تم توجيه قدر كبير من العمل نحو اكتشاف وسيلة لقياس هذه الخواص في المختبر ، لكن لا يمكن أن يقال بأن المشكلة قد حلت بشكل كافٍ إلا في حالات قليلة جداً . وإلى أن تتوفر تجارب يمكن الوثوق بها ، فإن تعريف الدهانات بالمواصفة لا يمكن تبنيه على نطاق عالمي ، رغم أن المستهلكين الكبار ، مثل الخدمات القتالية والدوائر الحكومية

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

والجهات الرسمية الأخرى في كافة أنحاء العالم قد لجأت للطريقة . ويمكن بشكل تقريبي تصنيف العدد الكبير من مواصفات الدهانات التي تم إصدارها إلى ثلاثة مجموعات ، حسب ما يتم تحديد التركيب (البيئة) والأداء ، أو تلاهما معاً . ولا تزال القيمة النسبية لهذه المواصفات موضع جدل ، رغم أنه تفضل غالباً مواصفات الأداء على أساس أنها تترك مجالاً لتطورات فنية جديدة . لكن صعوبة تحديد الأداء تشكل عائقاً خطيراً ، ويعتمد العاملون في تصنيع الدهانات كثيراً على الخبرة المكتسبة على مدى السنوات العديدة اكثر من اعتمادهم على التجارب النوعية لتحديد نوعية منتجاتهم ذات الشهرة .

خواص عامة General Charzcteristics :

سبق أن تم تحديد وجود متطلبات معينة يجب أن تتحقق في كافة الدهانات مهما كانت الأهداف النهائية من استخدامها . وفي سهولة الاستخدام بالطريقة المختارة ، والنبات بالتخزين ، والمقدرة على الجفاف لإعطاء طبقة متماسكة مستمرة ضمن ظروف معينة .

خواص الاستخدام (التطبيق) Application characteristics : أهمها : درجة الكثافة ، ونوع مادة الربط ، وكذلك طبيعة وكمية المذيبات الطيارة الموجودة . وهي تعتمد على الظروف الحاصلة في وقت الاستخدام لان التماسك يتغير بالحرارة ، كما أن معدل تبخر المذيبات يتأثر بالحرارة السائدة، وتيارات الهواء . لذل يجب تعديل وقام الدهانات المعدة في حالة جاهزة للاستخدام بحيث تقدم سهولة في الاستخدام في أعلى درجات الحرارة الممكن التعرض لها ، مع ترك هامش صغير لإضافة المرققات من قبل الدهان إذا دعت الضرورة .

الثبات بالتخزين storag stability : ضروري لكافة الدهانات التي يمكن أن تحفظ لمدة غير محدودة قبل الاستخدام . وإن من أهم العيوب ازدياد الكثافة ، وفقدان قوة الجفاف ، وتصلب الصبغ على شكل كتل متراصة مع أن تشكل القشور ، هو عيب غير مرغوب أيضاً ، كما قد تحدث تغيرات باللون في حالات معينة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وقد أعطيت بعض المؤشرات كوسيلة يمكن بواسطتها منع اكثر هذه العيوب أهمية . وإن التقشر في الوعاء هو الأصعب تجنباً في الدهانات الحاوية على قدر كبيرة من زيت التانع أو الألكيدات . وهو يتوقف على المرحلة التي تمت إليها المعالجة الحرارية . وفي بعض الحالات قد يكون من الضروري إضافة "مادة مانعة للتقشر" بمقادير كافية لمنع التقشر دون أن يؤثر ذلك على خواص الجفاف بشكل خطير . ويشيع لهذا الغرض استخدام بعض المركبات العضوية الفينولية مثل الفوباكول Guaiacol وإن تغيرات اللون في الدهانات السائلة هي ظاهرة نادرة نسبياً ، يحتمل التعرض لها اكثر مع اللون الأزرق البروسي ، مع أن خليط الأصباغ غير الدقيق قد يؤدي لنتائج مماثلة .

خواص الجفاف Druing proparties : تختلف كثيراً في الدهانات ذات الأنواع المختلفة ، وإن تحديد نقطة الجفاف ليست مسألة سهلة . فبعد التوضع الأولي الذي يسببه تبخر المذيبات ، تبقى طبقة الدهان في حالة رطبة بعض الوقت قبل أن يحدث تهلم مادة التماسك . في هذه المرحلة لا يعود السطح يتأثر بالضغط الخفيف بإصبع الإبهام ، مع أن الطبقة ذاتها تكون لا تزال طرية وقابلة للذوبان في مرققات الدهان . وتعرف عموماً بحالة "الجفاف السطحيsurace dry" أو "جفاف الغبار dust dry: . وتبقى الطبقة دبقة لفترة أخرى ، ثم تصبح "جافة تماماً hard dry" ، لكن هذا لا يعني بأن عملية الجفاف قد اكتملت ، لأن القساوة تستمر لفترة طويلة بعد ذلك . ولا تتوقف السرعة التي تتحقق بها مختلف المراحل على طبيعة الدهان فقط ، وإنما تتوقف أيضاً على الظروف المناخية السائدة . وبشكل عام ، يجب تجنب التوضع السريع جداً ، لكن من المفيد تحقيق حالة الجفاف السطحي بعد ذلك بسرعة معقولة بحيث تصبح الطبقة أقل حساسية للرطوبة ، وتجميع الغبار . وهناك ناحيتين هامتين لحالة الجفاف التام ، وذلك حسب الغرض الذي يقصد من استخدام الدهان . ففي بعضها ، يكون الأكثر أهمية الوقت الذي يمكن بعده استخدام الطلية الثانية ، وفي البعض الآخر يكون الأكثر أهمية السرعة التي يمكن

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

بها تحقيق الدرجة اللازمة من القساوة . والمطلوب من دهانات الجفاف بالهواء هو أن تجف خلال أي وقت بدء من 30 دقيقة وحتى 24ساعة، وكذلك دهانات الشيء من بضعة دقائق تحت حرارة الإشعاع (التوهج) وحتى حوالي الساعتين في فرن الحمل الحراري Convection oven .

وفي كل الحالات من المهم أن لا تحدث عيوب سطحية أثناء التجفيف ، مثل الاغبرار ، والتصدع الغازي ، والتجعد ... الخ . لذلك فإن اختيار الوسط المناسب الذي يتمتع بخواص الجفاف المطلوبة هو العنصر الأساسي الأول في صياغة الدهان .

خواص محددة Specific Characteristics :

قبل أن يمكن صياغة دهان مقبول ، من المهم أن تتوفر أكثر المعلومات تفصيلاً حول الغرض الذي يقصد منه . والظروف التي يجب ان يخدم ضمنها . وهذه التفاصيل تكون في المتناول عموماً بالنسبة للطليات النهائية المقصودة للأغراض الصناعية ، غير أن الدهانات التزينية الاعتيادية غالباً ما يطلب استخدامها ضمن عدد من الظروف ، سواء الخارجية أم الداخلية ، بحيث أن من الضروري الأخذ بالحل الوسط في درجة الأهمية المنسجمة مع كل من الخواص المحددة .

بشكل عام يتم تحديد اللون Colour ، وهو يصنع حدوداً لعدد الأصباغ التي يمكن استخدامها . ويجب ان يتم الاختيار النهائي بشأن خواص الدهان المطلوبة الاخرى ، ونوع الوسط . وقد وضعت مؤشرات عن أهم خواص الأصباغ ،وتبين الجداول من 17 – 19 الميزات التفصيلية لأكثر الأمثلة شيوعاً ، وأهم خواص دهانات الطلية التحتية ، والطلية النهائية المطفأة ، هي خاصية الطمس (المحي) والتي تتوقف على تركيز الصيغ ، وسماكة الطبقة ، ونسبة مادة الربط للصيغ . وبشكل عام : فإن الزيادة في نسبة مادة الربط تؤدي لإنقاص خاصية الطمس ، وهكذا فإن الدهانات البراقة لها قوة إخفاء أقل من الدهانات المطفأة التي تعطي

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

طبقات جافة ذات نفس النسبة من الصيغ . وعلى كل حال ، فإن من المعروف جداً انه ، في كل أنواع الدهان ، هناك تركيز حرج للصيغ يصل فيه الطمس للدرجة الأعظمية ، ولا يمكن تجاوزها باستخدام المزيد من الصيغ ، وإنما بزيادة سماكة الطبقة الجافة . كثير من الأصباغ الملونة ، بما في ذلك الأزرق اللازوردي والأزرق الحديدي ، وأصفر هانسا hansa yellow والألوان العضوية الأخرى ، تكون شفافة عملياً في الوسط الزيتي ، وتكون لها قوة إخفاء ضعيفة عندما تستخدم لوحدها. وفي مثل هذه الحالات يمكن تحقيق زيادة ملحوظة في خاصية الطمس بإضافة مقادير قليلة نسبياً من الأصباغ الأكثر عتامة .

قساوة الطبقة Film hardness : نحظى باهتمام خاص في صياغة الطليات النهائية التي يمكن أن تتعرض للتآكل أو الحت من أي نوع كان ، فمثلاً على الأرضيات ، والأثاث ، والألعاب ، والمركبات الآلية ، والقطارات .. الخ . كما أن المعدل الذي يمكن فيه تحقيق القساوة المناسبة بعد الاستخدام قد يكون له أهمية أيضاً ، والتقسية (القساوة) البطيئة نسبياً لطبقات الزيت عن طريق الأكسدة قد تكون معوقاً في هذا السباق .

إن الدهانات الجفوفة بالهواء التي أساسها ورنيش زيوت قصيرة تقسو بسرعة ، لكنها تصبح هشة جداً مع مرور الزمن لكثر من الأغراض . والراتنجات الألكيدية أفضل بعض الشيء ، رغم أن مقاومة التشوهات لطبقاتها ليست جيدة جداً في المراحل الأولى . ويتم التغلب على هذه الصعوبات كلما مكن ذلك بواسطة التحمية (الشي) .

ينظر للمرونة الالتصاق Flexibillty and Athesion : سوية بشكل عام، لأن كثيراً من الأشياء المدهونة تكون عرضة لتبدلات بعدية بسبب الاختلاف في درجة الحرارة أو التغير في نسبة الرطوبة ، وتؤدي المرونة الضعيفة في طبقة الدهان عادة لفقدان الالتصاق . لذلك فإن من المهم أن يتم المحافظة على مرونة كافية طوال عمر الطلية ، وإن سبب نجاح الزيوت الجفوفة في وسط الدهان يرجع

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

بشكل جزئي للطبيعة المرنة للهلام الذي يتشكل بالجفا . والطلاءات الرااتنجة لها التصاق أولي أفضل ، لكنها تصبح هشة مع مرور الزمن ، كما أن مرونة ورنيش الراتنجات الزيتية تزداد مع الزيت الطويل . وتحافظ الراتنجات الألكيدية للزيوت المعدلة بمرونتها مه مرور الزمن ، لكن التصاقها ليس بجودة ورنيش الراتنجات الزيتية ، كما أنها عرضة أكثر للتقشر عندما تستخدم كطلية نهائية صافية فوق نظام الدهان.

نوع الطلية النهائية Type of finish : يعتبر مظهر سطح طبقة الدهان بشكل عام على أنه أحد أهم خواصها ، لفرشاة ، أو قشرة البرتقال ، أو السيلان ، أو التعويم غير السوي للصيغ (غمر) Flooding ، أو دوراً كبيراً في الحصول على الطبقة النهائية الجيدة ، وقد تكون سبب العيوب التي لاعلاقة لها بنوعية الدهان الحقيقية . غير أن الهدف من الصياغة الدقيقة هو إنتاج مواد يمكن بها تحقيق ستاندر عالي من التزيين (الديكور) بسهولة كبيرة. وإن خواص التسوية الرديئة ، التي ينتج عنها العلامات الثابتة للفرشاة، يشبع التعرض لها في المواد ذات الدرجة العالية من الصبغ في الطليات النهائية المطفأة وحتى شبه البراقة . وإن الدهانات البراقة جداً بجي أن تسيل لتشكل سطحاً أملس بالكامل ، لكن قد تظهر علامات الفرشاة إذا استهل التركيب باستخدام غير مدروس لطبقة مصبغة بصوابين معدنية للمساعدة في "الترطيب" ، أو لمنع التعويم غير السوي للأصباغ . وغالباً ما تواجه هذه الظاهرة في المينا التي تحوي أصباغ خليطة ، وبشكل ملاحظ مع الأزرق البروسي وأصفر الكروم ، وأكاسيد الحديد البنية المترسبة ، والأبيض الملون بالأسود الكربوني أو الأزرق البروسي . وعندما تستخدم هذه المواد بالفرشاة ، تظهر خطوط متعددة الألوان تتبع اتجاه العلامات الأولية للفراشة ، تظهر عندما تحدث التسوية ، كما تأخذ الطليات المطبقة بالرش مظهراً مبقعاً (منقطاً) .

وقد اقترحت كثير من الطرق للتغلب على هذه الصعوبة ، وكان أكثرها فاعلية استخدم الأصباغ المغطاة بالصوابين المعدنية ، أو إضافة مقدار ضئيل من ميتيل

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

السيليكون . غير أن ما يحد من تعديلات من هذا النوع هو حقيقة أنها تقلل التسوية ، وقد تؤدي أحياناً لعلامات الفرشاة عندما تستخدم بكميات كافية لمنع التعويم .

فترة الحفظ (الثبات) Durability : إن طول الفترة التي يمكن ان يتوقع من الدهان أن يخدمها مهمة نظراً للتكلفة العالية لتطبيق الدهان ، خاصة عندما تلزم لحماية خارج الأبنية والهياكل الأخرى . ويجب إيلاء الاهتمام أيضاً لنوع العطل (الضرر) الذي يحدث أخيراً ، نظراً لأن لذلك أثر مباشر على مقدار الاستعداد (التحضير) الذي يصبح ضرورياً قبل إعادة الدهان . والطلاءات التي تسقط نتيجة التشقق أو التقشر لا تقدم أرضية مناسبة لطلاء دهان جديد ، ويجب تجريدها بالكامل . بينما لا يكون هذا الإجراء ضرورياً في حالة الدرجة المتوسطة من التطبشر . وإن نجاح الدهانات الزيتية للرصاص الأبيض كوسيلة لحماية الأبنية الخشبية يرجع بشكل رئيسي لحقيقة أنها تقدم طبقات طرية نهار بالتطبشر Fail by chalking ، وتعطي سطحاً جيداً لعملية الدهان اللاحقة . من جهة ثانية ، فإن دهانات أكسيد الزنك تعطي طبقة قاسية قد تكون عرضة للتشقق ، كما أنه قد يحدث التطبشر أحياناً في المناخات المشمسة .

وتقدم الدهانات البراقة جداً التي أساسها الأوساط الراتنجية الزيتية مظهراً أولياً أفضل من الدهانات الزيتية ، غير أن خواصها المتعلقة بمقاومة العوامل الجوية غالباً ما تكون مخيبة للآمال . وبشكل عام تزداد فترة الحفظ بطول الزيت ، كما تتوقف أيضاً على طبيعة الصيغ ، وعلى نسبة الصبغ لمادة الربط . ونظراً لأنه يتوقع من هذه المواد أن تخدم في أعمال الزينة الداخلية والخارجية ، يجب أن تكون كمية الصبغ عالية ما فيه الكفاية لتعطي ستاندر معقول من الطمس ، وغالباً ما يكون ذلك على حساب المقاومة للعوامل المناخية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وإن الطليات النهائية المصاغة بشكل صحيح والتي أساسها وسط ألكيدي لزيت معدل لها فترة حفظ تزيد عن تلك التي لمادة معادلة ذات مادة تماسك راتنجية زيتية .

مقاومة الظروف الخاصة Resistance to special conditions : إن الدهانات التي يقصد بها الاستخدام في طلاء القوارب أو الهياكل المعرضة للغمر بالماء جيب أن تكون ذات درجة عالية من مقاومة الماء أكثر مما تبديه عموماً مواد الدهانات الاعتيادية ، وفي نفس الوقت تكون ذات فترة حفظ جيدة. وإن وسط الزيت الطويل الذي أساسه زيت التانغ وراتنج فينولي صافي ، ووسط ألكيدي معين يعطي أفضل النتائج ضمن هذه الظروف .

تتصبن الزيوت الجفوفة والراتنجات بسهولة ، وإن أية مادة تحتوي عليها لا يمكن أن يكون لديها سوى مقاومة قليلة لمقاومة المواد القلوية . ومع ذلك، فإن هناك عدداً من الحالات يطلب من الدهان فيها أن يقاوم المواد القلوية ، خاصة تلك التي توجد في التلبيس الجديد ، أو الإسمنت ، أو صفائح الاسبستوس (الاميانت) وإن ورنيش زيت التانغ المصنوع من راتنج غير قابل للتصبن مثل الكومارون Comarone يعطي مانع تسرب شريطة عدم وجود أية رطوبة ، في حين أن وجود الرطوبة الزائدة في الجدار تسبب انهيار أي نظام للدهان يستخدم على سطحه .

بشكل عام طبقات الجافة اكثر مقاومة لهجوم الحمض المحدد من مقاومتها لمادة قلوية ذات قوة مساوية ، شريطة أن تكون خالية من الأصباغ المنحلة في الحمض . لكن إذا كان الحمض عامل اكسدة ايضاً ، فإن هذه القاعدة لا تنطبق ، ومن الصعب تحقيق مقاومة مقبولة لحمض النتريك بمواد الدهان التقليدية التي أساسها الزيوت الجفوفة .

تلزم الدهانات المقاومة للحرارة من أجل الاستخدام لأنابيب الماء الساخن أو البخار ، والمشعات ، ومحيط النار الكهربائية أو الغازية ، وأنابيب المداخن ... الخ .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وفي صياغة مثل هذه الطليات النهائية ، يكون العامل الحاسم هو درجة الحرارة الأعظمية التي سنتعرض لها . والأوساط الحاوية على الزيوت الجفوفة تحترق بدرجة 300 مئوية وهي لا تناسب سوى للاستخدام بدرجات أقل . وإن ورنيش الزيت القصير والمتوسط أو الراتنجات الألكيدية هي مواد تماسك مناسبة للاستخدام في طلاء أنابيب الماء الساخن أو البخار ، وينحصر اختيار الأصباغ بتلك التي تبقى ثابتة بدرجات حرارة التشغيل الأعظمية . وللحرارة الأعلى يجب اختيار أوساط خاصة ، ويمكن الحصول على نتائج جيدة بالسيليكونات التي تم تطويرها مؤخراً .

يجب أن تكون الطليات النهائية التي يقصد منها الاستخدام للمركبات الآلية مقاومة لهجوم المذيبات البترولية والزيت (النفط) ، وبشكل عام فإن طبقات الزيت الجفوف الكاملة الأكسدة ليست عديمة الفعالية بهذا الخصوص ، لكنها لا تصمد كثير للمذيبات العطرية ، مثل البنزين . وإن دهان الصهاريج (الناقلات) التي يقصد بها احتواء هذه المادة المذيبة تمثل مسألة صعبة ، إذ يلزم أيضاً أن تكون ذات مقاومة للظروف المناخية الاعتيادية .

إن طبقات الزيت ليست كتيمة تماماً للطروبة ، وإن حماية المعادن من التآكل تتأثر باستخدام الطليات الأولية الحاوية على أصباغ مقاومة للتآكل كما أن سماكة طبقة الدهان هي أيضاً عامل مهم ، بحيث أن من المفيد استخدام مادة ربط ذات لزوجة منخفضة لا تحتاج لمقدار كبير من المذيبات الطيارة لإحالة الدهان لكثافة تناسب الاستعمال . وقد تم مخراً دراسة العلاقة بين الصيغ ومادة الربط في الدهانات المقاومة للتآكل ، فتبين انه يمكن تقسيم الأصباغ إلى ثلاثة أصناف حسبما إذا كانت خاملة تجاه الوسط ، ذي التفاعل القاعدي ، أم قابلة للانحلال في الماء . والأصباغ الخاملة ، مثل أكسيد الحديد الأحمر ، والغرافيت ، والليثوبون Lithopone .. الخ فعالة لحد ما تخفيف امتصاص الطبقة للماء ، كما تساهم أيضاً في مساكتها . والطليات الأولية من هذا النوع تعتمد بالكامل على الحفاظ

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

على المقاومة الإلكترولية electrolytic العالية في الطبقة ، لذلك فغن من الضروري تجنب استخدام أصباغ تحوي إليكتروليتات منحلة .

ويتم الحصول على أفضل النتائج بوسط ذي امتصا ضعيف للماء ، يستخدم بمقدار يعطي أعلى مقاومة كهربائية مع كل خليط من الأصباغ . وتتفاعل **الأصباغ القاعدية** مع الحموضة الموجودة في مادة الربط لإنتاج صوابين معدنية مانعة للتآكل . وإن الرصاص الأحمر ، والليثارج ، وكربونات الرصاص القاعدية ، وسلفات الرصاص القاعدية وأكسيد الزنك هي أمثلة نموذجية عن ذلك . ولظروف التعرض الاعتيادية فإن من المتفق عليه أن الطليات الأولية التي أساسها الرصاص والمصنوعة من زيت بذر الكتان تعطي أفضل النتائج ، لكن يلزم وسط أكثر مقاومة للماء عندما يعرض الدهان لماء البحر . وتشكل أصباغ **الكرومات Chromate** أهم مجموعة من المواد ذات الفعل المقاوم للتآكل بسبب وجود **الأملاح القابلة للانحلال بالماء،** وأفضل استخدام لها هي في أوساط ليست كتيمة للأبونات (الشوارد) ion . وإن القيمة النسبة للطليات الاولية لكرومات الزنك وتيتراوكسي رومات الزنك sinc tetr oxy chromate للاستخدام في طلاء الحديد والفولاذ لم يتم الاتفاق عليها عالمياً ، لكن لا يوجد شك في أنها الأكثر مناسبة للألمنيوم وخلائطه .

تطور الصيغ Development of formulde : بعد تحديد ما هي خواص الطبقة الأكثر أهمية في تقرير مناسبة الدهان لأي غرض من الأغراض ، فإن الخطوة التالية هي تطوير الصيغة لاستخدامها في الإنتاج الفعلي الذي سيعطي النتائج المرغوبة . وفي تطوير المواد الجديدة ، لا يمكن القيام بذلك إلا بسلسلة طويلة من التجارب يتم فيها فحص جميع المواد الأولية الممكنة بطريقة انتقادية critically ، ويجرى للصيغة النهائية فحص شامل ضمن الشروط العملية . وإن مثل هذا العمل التطويري هو جزء هام من نشاطات أي مختبر حديث للدهان ، وتكون باعثاً للتقدم الفني في الصناعة . غير ان صياغة الدهانات غالباً ما تكون

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

معنية بإجراء تعديلات في المواد الراسخة بهدف استبدال المواد الأولية ، أو تحسين النوعية ، أو تكييفها لاستخدامات جديدة وفي مثل تلك الحالات يكون نوع الوسط قد تم تثبيته ، وتحول المشكلة نفسها لمشكلة تتعلق بالتصبغ . فقيل كل شيء ، يجب ان يتماشى اللون مع الأصباغ المناسبة ، ويتم تحديد المقادير اللازمة لإعطاء الطبقة ذات الستاندر المطلوب من الطمس . بعد ذلك يتم تعديل نسب الصبغ إلى مادة الربط ، إما بزيادة كمية الصبغ ، أو بإضافة مواد التعديل ، بحيث تعطي دهاناً ذا تماسك مناسب ينتج عنه طبقة جافة بدرجة البريق المطلوبة . في هذه المرحلة يجب الأخذ بعين الاعتبار تكلفة التصنيع ، سواء فيما يتعلق بالمواد الأولية أو بنوع التصنيع المطلوب . إن النوعية ، أو ستاندر الأداء ، لا يرتبط مباشرة بتكلفة المادة الخام ، لكن قد يحدث أحياناً أن يكون من غير الاقتصادي إنتاج انسب المواد . وفي مثل تلك الحالات يجب اتخاذ الحل الوسط من أجل وضع تكلفة الصيغة ضمن مجال السعر المسموح .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تكون الصيغة النموذجية بسيطة قدر الإمكان ، وذلك من اجل التقليل من خطر الوقوع في الخطأ في المصنع . وينطبق هذا خصيصاً على التصبغ ، ويجب أن يتماشى كل لون مع أقل عدد ممكن من الأصباغ . ويمكن أيضاً تجنب استخدام مواد التعديل لمنع التقشر والتوضع والتعويم .. الخ في معظم الحالات بأعداد الصيغة بعناية . وإن الطريقة التي يعبر بها عن الصيغة هي مسألة ملاءمة ، وقد تكون بعبارات وحدات الوزن . أو النسب الحجمية ، كما يمكن أن تعطى المواد الصلبة على شكل وحدات وزن والسوائل بالحجم . وعلى كل حال فإن من المفيد للعامل في تشكيل الصيغة أن يعبر عن جميع المواد بعبارات الحجم والوزن ، وذلك حتى يمكن حساب حجم الطبخة . ومردودها ووزن الصيغة بوحدة الحجم وتكلفة المواد الأولية .

إن ترجمة الصيغة لإنتاج عمل يعتمد على نوع آلة الطحن التي تستخدم ، إذ ان أفضل النتائج لا يتم الحصول عليها إلا إذا تم تلقيم كل آلة بعجينة ذات تماسك مناسب . ويجب ترسيخ هذا كنتيجة لخبرة المعمل قيد البحث . وفي اختيار نوع الطاحونة ، يجب الأخذ بعين الاعتبار الآثار الممكنة على صحة العاملين . فأصباغ الرصاص الجافة يجب معالجتها ضمن نظام جيد لسحب الغبار ، ويصنع منه عجينة في وحدة مغلقة لخلطه بالماء ، كما انه يجب عدم طحن الدهانات الحاوية على مذيبات سامة أو غير مقبولة في أي نوع من أنواع الطواحين المكشوفة .

طرق التصنيع Manufacturing Methods : انبثقت الطرق المتبعة في تصنيع الدهانات تدريجياً من التقنية البسيطة التي اتبعها العمال المهرة الأوائل الذين كانوا يخلطون موادهم بأنفسهم . في أول الأمر ، كان يتم إنتاج عجينة الألوان المسحوقة في الزيت ، أو التربنتين ، وعندما ظهرت الدهانات الجاهزة المزج في السوق ، فقد كانت تصنع بطريقة مشابهة لما يقوم به الدهان على النطاق الضيق . وقد كانت الأصباغ المختلفة تخزن على شكل عجينة (معجون) يصنع

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

منها الدهان حسب الطلب بواسطة الترقيق بالزيت أو الورنيش ، أو التربنتين والمجففات . رغم أنه يمكن الحصول على آثار مختلفة بهذا الإجراء ، ومن ثم فقد تم تفضيل فكرة نشر الصيغ في وسط جاهز مؤلف من محلول مادة الربط في المذيبات .

لم تؤد التطورات الحديثة لزيادة كبيرة في عدد المواد المعالجة وتعقيداتها فحسب ، وإنما ازداد التشديد أكثر فاكثر على سرعة الإنتاج . وقد تم تحقيق ذلك بتعديل الأنواع القديمة للطواحين الأسطوانية ، وبإدخال الطواحين الكبيرة ذات الكرات ball mills أو الحجارة Pebble mills . ومع ذلك ، فيبدو انه لا يزال هناك مجال لإجراء تحسينات في آلات الدهان الموجودة ، كما أن الشركات الصانعة عموماً لم تقدر النتائج التي يمكن تحقيقها بالتخطيط الكفوء للمصنع ، إن الطريقة الفعلية لتصنيع الدهان هي طريق بسيطة نسبياً، رغم أنها تتطلب قدر كبير من المهارة بسبب الفروقات الكبيرة في سلوك مختلف المواد الأولية . ويشكل عام يمكن تقسيمها للخطوات التالية :

1 -خلط الأصباغ والأوساط بنسب تعطي عجينة ذات تماسك (قوام) مناسب لعملية الطحن .
2 -طحن العجينة لانتشار تجمعات الأصباغ في الوسط .
3 -ترقيق العجينة لقوام الدهان .
4 -التصفية .
5 -التلوين لتحقيق مسحة اللون إذا دعت الضرورة .
6 -التصفية وتعبئة الأوعية .

غير أن هذه الخطوات لا تتم دائماً بشكل منفصل ، كما يمكن أيضاً حذف (إلغاء) التصفية والتلوين . كلما استخدمت الطواحين ذات الكرات او الحجارة ، فليس من الضروري إجراء الخلط المسبق للمكونات ، وإنما يمكن القيام بالخلط والطحن في عملية واحدة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الخلط (المزج) Mixing :

كما سبق ان بينا فإن عملية الخلط تتألف أساساً من ترطيب جزيئات الأصباغ أو تجمعاتها بالوسط السائل ، مع استبعاد الهواء ، وتحويل الكتلة الناتجة لشبه غرواتيه لتشكيل عجينة ذات قدر معين من السيولة . وتختلف الأصباغ كثيراً في تآلفها مع الأوساط الزيتية ، بحيث أن مقدار العمل المطلوب لتشكيل العجينة ليس عاملاً ثابتاً . وقد تم توجيه كثير من الاهتمام نحو مسألة "ترطيب" الصيغ ، وإمكانية استخدام ما يسمى "عوامل الترطيب" لاقتران أكثر الأصباغ صعوبة . وليس المطلوب من هذه العوامل هو فقط ان تسبب "تحلل الخليط بسرعة أكبر ، وإنما أيضاً زيادة معدل الانتشار في عملية الطحن .

حصل تقدم كبير خلال السنوات الأخيرة في استخدام عوامل الترطيب للأوساط السائلة ، لكن لا يمكن رسم خط موازٍ فيما يتعلق بالعمليات المتبعة في تصنيع الدهانات . ومن المعروف أن الزيت المنفوخ ، والراتنج والأحماض الدسمة وصوابين المعادن جميعها ذات فائدة ، وقد يكون واحد أو اكثر من هذه المواد موجوداً في الوسط نفسه . وإن الفوائد التي يمكن استخلاصها من استعمال الإضافات هي أقل رسوخاً ، مع أنها قد تكون فعالة في بعض الحالات . وتشمل عوامل الترطيب الواعدة اللستين وبعض المركبات الآمينية . وقد عني العاملون في تصنيع الأصباغ أيضاً بموضوع الترطيب ، بهدف إنتاج أصباغ سهلة الانتشار ، وقد طرأت تحسينات في بعض المواد المعينة .

تتوقف المنشأة اللازمة لعملية الخلط على حجم التشغيل ، وعلى متطلبات نظام الطحن . فمن أجل المعامل الصغيرة التي لا تنتج سوى القليل من الفالونات ، يمكن أن تتم عملية الخلط يدوياً في القمع ، لكن الطواحين ذات الاسطوانات يمكن أن تستهلك كميات كبيرة من العجينة خلال عمل اليوم ، ولا يمكن إنتاج هذه الكميات إلا بالوسائل الميكانيكية . ويوجد عدد كبير من مختلف أنواع الخلاطات في الاستخدام لهذا الغرض ، تعمل على مبدأين متميزين . ففي معظم الخلاطات ،

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يتم الخلط بواسطة عمل التخليط الذي يسببه دوران عناصر قوية التركيب ، لكن بعض الشركات الصانعة تستخدم مجاري جانبية يتم فيها تكسير الدفعة تحت اسطوانة ثقيلة تدور حل قناة دائرية . ويبين الشكلان 30 و 31 أمثلة على ذلك .

[يوجد رسمين ص200]

الطحن : Grinding

يحتاج انتشار تجمعات الصبغ في الوسط لعملية قص تشبه تلك المستخدمة في عمليات الطحن . ويمكن أن يتم ذلك بعدد من مختلف أنواع الطواحين ، لكل منها حدود معينة فيما يتعلق بكفاءة الانتشار ومعدل الإنتاج ، ويجب أن يتم الاختيار حسب التساندر المطلوب لهذين العاملين . وبشكل عام ، فإن الطواحين ذات الإنتاج العالي تعطي درجة انتشار سيئة نسبياً ، لكن يمكن تحقيق نتائج جيدة بالأصباغ الطرية المستخدمة سوية مع وسط ذي قوة انتشار عالية . وقد تحتاج المواد الأصعب لأن تمرر في الطاحونة عدة مرات، وبذلك ينخفض معدل الإنتاج كثيراً . وعلى كل حال ، فإن هذه الاعتبارات لا تنطبق على الطواحين ذات الكرات أو الحجارة والتي لا يمكن أن تعمل إلا بنظام الدفعة ، وتتحكم بطاقتها ، طاقة الطاحونة نفسها . وهنا درجة الانتشار يحددها طول الوقت الذي تعمل فيه الطاحونة ، وحجم وتماسك (قوام) الدفعة ، وهذين الأخيرين لهما أهمية كبيرة في تحديد معدل الطاقة .

ينظر عموماً للطواحين **ذات الحجر المسطح والمخروطية Flat stone and cone mills** : على أنها قديمة الطراز ، رغم أنها يمكن أن يكون لا تزال تستخدم لإنتاج كميات قليلة من المواد التي ليس من السهل تشتيتها ، مثل الألوان التي تطحن مع التربنتينات turps . وتعمل حانات الطاحونتان بنفس المبدأ ، غذ يتم الطحن بين سطحين ، أحدهما يدور والبخر يبقى ثابتاً، وتتم غزالة العجينة المارة بينهما بواسطة كاشطة . في طواحين الحجر المسطح يكون الحجز العلوي ثابتاً ،

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ويوجد في مركزه ثقب دائري يمكن أن يتم فيه تلقيم الدفعة من القمع المخروطي . ويدور الحجر السفلي بسرعة تسمح بمرور العجينة بأسرع ما يمكن بما يتناسب مع الانتشار الجيد ، وهو قابل للتعديل بحيث يمكن تغيير المسافة بين الحجرين . وتحفر الأخاديد على سطح الحجرين ، بحيث تشكل شعاعاً منطلقاً من المركز ، ويختفي عند الأطراف ، حيث يحدث الفعل الحقيقي للطحن . ويجب إعادة حفر الأخاديد كلما تآكل الحجر . ويتحقق انتشار ممتاز في هذا النوع من الطواحين ، شريطة أتن تكون الحجارة بحالة جيدة ، غير أن معدل الإنتاج يكون منخفضاً جداً لتلبية معظم الاحتياجات الحديثة . وإن الصعوبات في إنتاج الحجارة الكبيرة تحد من حجمها لحدود /36/ إنش في القطر ، وقد يكون من الضروري وجود اكثر من ممر واحد في الطاحونة . وفي هذه الحالة تركب أحياناً طاحونتين واحدة فوق الأخرى ، بحيث يستخدم ناتج الأولى لتغذية الطاحونة الثانية .

تشبه الطواحين ذات المخروط الحديدي الطواحين ذات الحجر المسطح كثيراً من حيث التركيب ، غير أن سطوح الطحن تكون مائلة نحو الاتجاه الأفقي مثل الجزء الأسفل للمخروط . ولانها مصنوعة من المعدن ، فإنها غير مناسبة لطحن العجائن البيضاء التي قد تفقد ألوانها ، لكنها تعطي مردوداً أعلى من طواحين الحجارة المسطحة . ولكن النوعين مفيدان لإنتاج المواد التي لا تلزم إلا بكميات قليلة ، وكذلك للدفعات التجريبية .

منذ أكثر من قرن تستخدم الطواحين الأسطوانية (ذات الاسطوانات) في صناعة الدهانات ، والشكل الأول لها يحوي ثلاثة أسطوانات ، كل منها يقوده (بدورها) قشاط ناقل للحركة . وقد ظهرت الآلة المشهرة المعروفة باسم طاحونة كلارك عام 1852 التي استخدمت اسطوانات تعمل بمسننات . وقد أمكن لاحقاً تحقيق كفاءة اكبر بجعل الاسطوانات تدور بسرعات مختلفة ، وبإضفاء حركة جانبية على الاسطوانة المركزية . وقد تم تصميم أشكال كثيرة من الطواحين الأسطوانية ، غير أن الطواحين (الثلاثية الأسطوانات) حافظت على شعبيتها كوسيلة طحن العجائن

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

(الشكل 32) . وبشكل عام تركب الاسطوانات والمصنوعة من الفولاذ المقسى ، مع وجود أقنية في الوسط للتبريد بالماء ، أو من الزاينت . ويتم التحكم بالضغط بينها (المسافة الفاصلة بينها) بواسطة مسننات حلزونية تشغل بعجلة يدوية . ويتم تلقيم العجينة في الفرصة (الفتحة) بين الاسطوانتين الخلفيتين اللتين تدوران باتجاهين مختلفين لإجبارها للدخول بينهما ، ويتم توليد فعل الطحن بسرعة الاسطوانة المركزية الأكبر وحركتها الجانبية . وتدور الاسطوانة الثالثة بسرعة أكبر من الاثنتين ، وبنفس اتجاه الاسطوانة الأولى ، بحيث يتكرر فعل الطحن في الفتحة الثانية . وتمنع العجينة من تجاوز طرف الاسطوانات بواسطة موجهات مركبة في الفتحة الأولى ، ويتم إزالتها من الأسطوانة الأخيرة بواسطة فصل (صفيحة) ميكانيكية تجري بزاوية في عرض الطاحونة . بعد ذلك تجري نحو أسفل الواقية إلى الوعاء .

يلزم عموماً عدة تمريرات في الطاحونة لتحقيق الدرجة الضرورية من الانتشار ، ولتجنب ذلك يزاد أحياناً عدد الأسطوانات لأربعة او خمسة . وقد تكون مثل هذه الطواحين مائلة نحو الاتجاه الأفقي ، غير ان المبدأ العام يكون نفسه . إذ تدور كل أسطوانة باتجاه مخالف للأسطوانة التي تسبقها وبسرعة أكبر من سرعتها . والطاحونة ذات الخمسة أسطوانات ، تكون ذات أربعة فرض (فتحات) تعطي أثراً يماثل الأثر الذي يتم الحصول عليه بإمرار العجينة مرتين في طاحونة ذات ثلاثة أسطوانات غير أنه لم يتفق على المنافع الحصول عليها من استخدام مثل هذه الآلات عموماً .

للتشغيل الفعال من الضروري أن تعمل الأسطوانات بشكل صحيح ، كما يجب أن تشحذ من وقت لآخر كلما حدث التآكل . ويجب تجنب المواد الآكلة، لأن إعادة الطحن يصبح ضرورياً إذا أصبحت الأسطوانات مثلمة ، لكن يمكن للطاحونة أن تعمل بكفاءة لمدة ثلاث أو أربع سنوات دون إصلاح إذا ما قدمت العناية الصحيحة . يشيع أيضاً استخدام الطواحين ذات أقل من ثلاثة أسطوانات لطحن العجائن

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وتكرير الدهانات السائلة . والطواحين ذات الأسطوانتين أقل شيوعاً من طواحين الأسطوانة الواحدة ذات القضيب الواحد أو الأكثر الذي يلامس السطح ، مع أن النوعين يمكن اعتبارهما على انهما من نفس النوع ، إذ يمثل القضيب اسطوانة ثانية ذات قطر كبير وسرعتها صفر .

[يوجد رسم ص202]

ظهرت الطواحين الوحيدة الأسطوانة منذ سنوات طويلة ، ويتكون النموذج الأول لها من أسطوانية غرانيتية ذات قطر كبير مع كتلة من نفس المعدن مستندرة عليها . وكانت تعرف باسم "الطاحونة الصدرية" Breast mill ، وكانت تستخدم أساساً لطحن الألوان للفنانين ، ولم تظهر آلة مماثلة مصنوعة من الحديد إلا عام 1920 قدمت كوسيلة لتكرير الدهانات بقوام (تماسك) جاهز للاستخدام . ولم تكن الطواحين الوحيدة الأسطوانة الأولى قادرة على انتشار (نشر) العجائن الناتجة عن عملية الخلط ، إذ كان القضيب يحتجز الأصباغ بدلاً من تركها تدخل في الفتحة ، لكنها أثبتت فائدتها الكبيرة في تحسين الطليات النهائية للدهانات التي تم طحنها في طاحونة ثلاثية الأسطوانات ، وقد تم تزويد النماذج الأحدث بخانق تغذية بالضغط مصمم خصيصاً (الشكل 33) . . كما ساهم استخدام عدد من القضبان مع وجود تجاويف بينها تعمل بالضغط الهيدروليكي ، كثيراً في تحسين أداء هذا النوع من الطواحين . والأسطوانة مصنوعة من الفولاذ المقسى ، مع تبريد داخلي بالماء ، وتعطى لها حركة جانبية من أجل الإبقاء على سطح مستوٍ مع قضيب الطحن ، إذ أن الحركة عموماً أقل من ان تسبب فعل الطحن على العجينة نفسها . وهذه الطواحين قادرة على طحن العجائن الطرية والدهانات السائلة بمعدلات إنتاج عالية نسبياً ، لكن الصيانة الدقيقة أساسية للتشغيل الفعال . كما يجب أيضاً إجراء تجديد دوري للقضبان وشحذ للأسطوانة ، كما يجب تجنب المواد الآكلة القادرة على تثليم الاسطوانة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

[يوجد رسم ص203]

حصلت الطواحين ذات الكرات او الحجارة على شعبيتها بسرعة منذ ظهورها في صناعة الدهانات كوسيلة لإنتاج اللكرات السيلولوزية ، وهي في الوقت الحاضر مسؤولة عن حوالي نصف الإنتاج الكلي من طلاءات السطوح من جميع الأنواع . وتتألف الطاحونة من حلة أفقية مبطنة بالفولاذ أو البورسلان وتحوي كمية من كرات الفولاذ أو البورسلان ، أو حجر الصوان ، ، تشغل حوالي نصف الحجم . وعندما تدور الطاحونة ، تنزل الحجارة على الجوانب ، وبذا تولد فعل الطحن . والبطانة والكرات الفولاذية أكثر فاعلية من البورسلان ، لكنها تسبب فقدان اللون للعجائن ذات الألوان الخفية ، وتحفظ عادة للألوان الداكنة ، خاصة اللون الأسود . وتستخدم أحياناً قمصان للتسخين بالبخار أو التبريد بالماء .

تعتمد العملية الفاعلة للطواحين ذات الكرات على نوع الكرات وحجمها وكميتها ، وعلى تركيب وتماسك وكمية الدفعة من المادة ، وعلى سرعة الدوران . كما يتوقف اختيار مادة الكرات على قساوة الصبغ ولونه . ومن المتفق عليه عموماً أن أفضل النتائج يتم الحصول عليها بالدفعة المتدرجة ذات الأقطار ما بين نصف بوصة و 1 بوصة ، تشغل 45 – 50 % من الحجم الكلي في حالة كرات البورسلان أو حجر الصوان ، و 33 – 45 % في حالة الفولاذ . وإن لطبيعة وتماسك العجينة أهمية كبيرة ، وقد تبين عموماً أن العجائن الكثيرة الأصباغ التي تحوي نسبة متوسطة من مادة الإذابة وتكون بتماسك الكريما السميكة هي التي تناسب أكثر . فإذا كانت العجينة سميكة جداً ، فإنها تعيق تدحرج الكرات ، وإذا كانت رقيقة جداً ، فإن معدل الانتشار ينخفض . ويجب أن تكون كمية العجينة بحيث تغطي الكرات لعمق بضعة بوصات ، أي اكثر من ثلث الحجم الكلي للطاحونة . وقد تستخدم أحياناً أحجام أكبر ، لكن عند ذلك يميل الزمن اللازم للطحن نحو الزيادة ، كما قد ينخفض معدل الإنتاج . ويجب تعديل سرعة الطاحونة بحيث ترفع الكرات إلى

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

أعلى جوانب الطاحونة قبل الهبوط ، وتكون عموماً 50 – 70 % من السرعة النابذة الحرجة . تمتاز الطواحين ذات الكرات أو الحجارة كثيراً عن غيرها من أنواع الطواحين المكشوفة للعديد من الأغراض. فكلفة اليد العاملة أقل من أي نوع من تجهيزات صناعة الدهان ، كما أن الصيانة تكاد لا تذكر ، ولا يوجد فاقد للمذيبات ، كما أن إنتاج مواد متماثلة تكون أسهل . غير أن الطاقة اللازمة لتشغيل الطواحين الكبيرة من حالة السكون تكون عالية نوعاً ما ، لكن حالما تصبح قيد الحركة ، ينخفض الاستهلاك كثيراً . وتدوم بطانة الطاحونة ذات الكرات لسنوات عديدة ، ويحدث معظم التآكل في الشحنة الطاحنة ، وهذه يجب استبدالها بشكل دوري بكرات أو حجارة حديدية . وأهم المساوئ بالمقارنة مع الطواحين ذات الأسطوانات هي صعوبة التنظيف ، وهذا يجعل من الأفضل استخدام طاحونة خاصة لكل لون من الألوان ، وحقيقة أن الجزيئات الخشنة الموجودة في العجينة تبقى فيها . بينما في الطواحين الوحيدة الأسطوانة يمكن حجز هذه (الأجزاء الخشنة) خلف القضيب ، أو في ريشة التغذية للطاحونة . يمكن أن تكون سعة الطواحين ذات الكرات بين 20 – 1000 غالون (90 – 4500 ليتر) ، وينظم الحجم معدل الإنتاج . وتختلف مدة الطحن من بضع ساعات لعدة أيام ، حسب نوع المادة ، ودرجة الانتشار المطلوبة . فللانتشار الدقيق غالباً ما يلزم التشغيل الطويل ، وإنه لإجراء عملي أن يتم تكرير المادة بواسطة النابذة بعد مرحلة معينة من اجل زيادة الإنتاج .

[يوجد رسوم بعد الصفحة 204]

الترقيق : Thinning

الخطوة التالية في تصنيع الدهان هي إحالة العجينة الناتجة عن آلة الطحن الدهان الجاهز بإضافة باقي مكونات الوسط . والمرققات والمجففات وبما تدعو الضرورة . وتعتمد التجهيزات اللازمة لذلك بشكل كبير على حجم الدفعة قيد

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

التصنيع . فالكميات التي تصل حتى 150 غالون (680 ليتر) تمدد عادة في خلاطات قابلة للحركة يمكن أن توضع تحت مسنن خلط ميكانيكي ، كما هو الحال في خلاط "قدر التبديل" Stirring qear المألوف الموضح في الشكل 35 . والدفعات الأكبر تصنع في خزانات خلط ثابتة مزودة بوسائل خلط مناسبة .

في هذه المرحلة ، يتم إنتاج المادة المطابقة لصيغة الدهان النهائي ، ويجب الآن فحصها لإقرار فيما إذا كان هناك ضرورة لإجراء تعديلات طفيفة . وتجرى اختبارات لتحديد ستاندر الطحن ، وزمن الجفاف ، واللون والمظهر العام وجميعها بالنسبة للطبقة . وإذا كان يجب أن تتطابق المادة مع مواصفات الأداء . يمكن أيضاً إجراء تجارب أولية . وبنتيجة الاختبارات ، يمكن أن تكرر الدفعة ، أو تلون أو ترقق ، كما يمكن أن تجرى لها مختلف الإضافات لتقصير زمن الجفاف أو منع التعويم ، أو التقشر ... الخ .

التصفية : Refining

عندما ترقق العجينة ، فإن أية عيوب في الانتشار تصبح واضحة ، وبشكل عام ، كلما انخفض التصبغ ، كلما ارتفعت درجة الانتشار اللازمة لإعطاء نتائج جيدة . وفي تحديد نعومة الطحن ، يجب ان ينشر الدهان على شكل طبقة ذات سماكة اعتيادية وتترك المذيبات الطيارة للتبخر . فإذا كانت الطلية النهائية تبدو متبذرة (على شكل بذور) ، فإنه من الضروري إجراء شكل من أشكال التصفية . ويمكن أن يتم ذلك بواسطة طاحونة وحيدة الأسطوانة ، أو بإمرار الدهان عبر جهاز تصفية نابذي متغير السرعة .

عن مثل هذه الوسائل لا تكون فعالة إذا كان التبذر عائداً لأي شيء غير تجمعات الصبغ . فجزيئات القشرة أو صوابين الرصاص غير المنحلة يكون من الصعب إزالتها ، وأفضل طريقة لتجنبها هي التأكد من ان الوسط قد تم تصفيته جيداً من قبل الاستخدام . وتزال القشور المتشكلة بعد ان تكون العجينة قد طحنت ، بتصفية الدهان straining قبل تعبئته في الاوعية ، غير أنه يمكن أحياناً إزالة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الجزيئات الصغيرة بترك الدفعة تشكل قشرة فوق كامل السطح ، ثم بنزع تلك القشرة على شكل قطعة واحدة .

11ً – حبر الطباعة : Printing ink

رغم أن الحبر قد عرف في الصين ومصر قبل ميلاد المسيح بقرون عديدة ، إلا أن استخدامه في الطباعة بقي دون تطوير حتى بعد أن اخترع الصينيون الورق عام 105 ميلادية . وقد ظل تصنيع حبر الهند الصلب من المواد الصمغية القابلة للانحلال في الماء وهباب المصابيح عملياً محصوراً بمقاطعة كيانغ – سي عد قرون ، تم خلالها تطوير الفن لدرجة عالية من الكمال . وعندما تم تطوير طريقة الطباعة من الألواح الخشبية ، استخدم نفس هذا الحبر لكن بشكله السائل ، وأوضح دليل على ثباته تقدمها الأمثلة الكثيرة للصناع المهرة الأوائل التي ظلت محفوظة . وإن اختراع الطباعة في شكلها المتحرك يرجع أيضاً للصين ، حيث أنتج بي شانع عدداً من الأعمال بهذه الطريق5ة بين عامي 1041 و 1049 . لكن الطريقة لم يتم تبنيها بشكل عام ، ويرجع السبب في ذلك للألوف العديدة من الرموز المستخدمة في الكتابة الصينية . ويعتقد أيضاً أن الحبر الذي أساسه الزيت قد استخدم أيضاً في الصين بدرجة معينة ، مع أن الفترة التي استخدم فيها لأول مرة ليست معروفة على وجه الدقة .

يبدو أن الطباعة بالألواح الخشبية قد دخلت لأوروبا في القسم الأول من القرن الخامس عشر ، غير أن أسس الصناعة كما هي معروفة اليوم تعود لعام 1440 عندما ركب غوتنبيرغ Gutenbery مطبعة من النوع المتحرك في مدينة منيز Mainz في ألمانيا . في ذلك الوقت كانت المطابع تصنع الحبر بنفسها ، ومن المعتقد بأنه كان أول من استخدم المادة المصنوعة من هباب المصابيح وزيت بذر الكتان المغلظ الذي لا يزال يعتبر أفضل أنواع الحبر لعمليات تصنيع معينة . وفي السنوات التي تلت ذلك ، أصبحت الصناعة تجارية ، وأصبح تصنيع الحبر عملاً

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

مستقلاً . وفي البداية كان هناك تدني ملحوظ في نوعية العمل المنتج ، غير أن اختراع طرق جديدة للطباعة ، والازدياد الكبير في عدد المواد المتنوعة التي كان يتم عليها استنساخ التصاميم ، كل ذلك أدى لنمو صناعة ذات تعقيدات غير مألوفة وتتطلب ستاندر عالي من المعرفة والخبرة الفنية .

طبعاً ترتبط تكنولوجيا حبر الطباعة بشكل وثيق بفن الطباعة ، وهذا الموضوع خارج عن نطاق هذا المجلد . غير ان من الممكن إعداد تصنيف تقريبي لأنواع الحبر حسب طرق الاستخدام الأربعة الرئيسية ، كما يلي :

1 – حبر الطباعة أو حبر أحرف الطباعة typographic or letterpress inks ، ويستخدم للطباعة من السطوح البارزة مثل النوع العادي ، ألواح من سطور ونصف الدخلة halfton blocks (بين الفاتح والغامق) .

2 – حبر الطباعة المستوية planografic inks ، ويستخدم للطباعة من سطوح ملساء نسبياً ، يتم عليها تشكيل تصميم بواسطة مساحات تستقبل الحبر وأخرى ترفض الحبر ، كما في عمليات الطباعة الحجرية Lithographic والأفست offset . ففي الطباعة الحجرية العادية ، يتم قطع ألواح من الحجر الكلسي البافاري الخاص إلى سماكة متساوية من 2 – 4 بوصة ، ويتم تنعيم وتسوية السطح جيداً وبعناية . بعد ذلك يستنسخ التصميم عليه إما بالرسم بواسطة قلم خاص دهني أو بواسطة ناقل (مادة نقل) مناسبة، ويعالج بكامله بمحلول الصمغ العربي المحدد . وبعد نزع الطلية الرقيقة الصمغية من فوق ، يتم حمايتها بحبر غليظ القوام وتحضر الآثار المتبقية بالمعالجة بحمض التتريك بحيث يترك التصميم على شكل نقش خفيف . بعد ذلك يعالج الحجر مرة ثانية بمحلول الصمغ العربي ، حيث يصبح بعد ذلك جاهزاً للإدخال في المطبعة . وبعملية ترطيب وتحبب السطح في كل طبعة ، تصبح المناطق غير المطلوبة رافضة للحبر .

إن طريقة الأوفست هي تكييف لمبادئ الطباعة الحجرية للطباعة من صفائح معدنية محنية (ذات منحنيات) . فقد تبين بانه ، إذا تم رسم سطح صفيحة من

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الألمنيوم أو الزنك بشكل صحيح ثم ترطيبها ، فإن الرطوبة تبقى فترة طويلة بحيث يمكن أن تستخدم (الصفيحة) بدلاً من حجر الطباعة . وتشتق الطريقة اسمها من حقيقة أن الصورة تنتقل من الصفيحة إلى غطاء مطاطي ومنه إلى صفحة الورق ليتم طباعتها . وبشكل عام تأخذ العناصر الثلاثة المعنية شكل اسطوانات أقطار متساوية يمكن ان تدار على اتصال كل واحدة مع الأخرى .

3 – الأتاغليو Ataglio ، أو حبر الصفيحة النحاسية Copperplate inks، ويستخدم للطباعة من سطوح محفورة أو غائرة . وفي هذه العملية يجب تنظيف الصفيحة جيداً بالمسح بعد التحبير ، مع ترك الخطوط المحفورة مشبعة بالحبر . وتجبر الورقة على الدخول في النقش (الكليشة) بفعل ضغط قوي ومتساوٍ ، مما يسبب لها رفع الحبر .

4 – حبر شاش الحرير Slilk screen inks / ويستخدم للطباعة خلال الفتحات الناعمة لورق الستنسل (الحرير) . وفي أبسط شكل من أشكال هذه العملية ، يشد النسيج الحريري جيداً ويثبت على عرض قعر إطار خشبي مستطيل الشكل . ويتم استنساخ النموذج عليه بالوسيلة التصويرية أو الوسائل الأخرى ، ويزال الباقي بواسطة لكر مناسب .

يوضع ورق الستنسل الذي تم تشكيله بهذه الطريقة في حالة تماس مع السطح الذي ستتم الطباعة عليه ، ويجبر الحبر على الدخول عبر الفتحات الدقيقة بواسطة كاشطة مطاطية .

كل نوع من هذه العمليات المختلفة يتطلب حبراً ذا مواصفات خاصة ، وذلك من أجل الحصول على تناسخ واضح . وبعد تلبية هذه الشروط ، يجب أن يعطي عامل الصياغة الاهتمام لطبيعة المادة التي سيتم طبعها ، والسرعة التي ستتم بها العملية ، وأية متطلبات إضافية مثل معدل الجفاف ، والبريق ، ومقاومة بهائة اللون ، ومقاومة الماء والمواد القلوية .. الخ . وبشكل عام لا ينطبق هنا موضوع الثبات بالمعنى الذي استخدم في صناعة الدهان .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

اعتبارات عامة General Considerations :

حتى وقت قريب نسبياً ، كانت جميع أنواع حبر الطباعة تصنع بانتشار الأصباغ في مادة حاملة لا تحوي مذيبات طيارة . وكانت الدرجات المختلفة لورنيش حجر الطباعة المصنوعة من زيت بذر الكتان تستخدم على أنها المادة الحاملة الوحيدة ، مع إضافة تركيبة مجفف مناسب . وكان الاستثناء الوحيد لهذه القاعدة هو استخدام الزيوت المعدنية لإنتاج حبر الصحف الذي يجف بالنفاذ في المادة المطبوعة . ولا يزال ورنيش حجر الطباعة هو الحامل الأكثر شيوعاً للأغراض العامة ، لكنه يستعمل الآن سوية مع مواد أخرى مشكلة للطبقة ، مثل الراتنجات الطبيعية والاصطناعية ، والألكيدات ... الخ ، كما أدخلت أيضاً الزيوت الجفوفة الأخرى . بما في ذلك زيت التانع وزيت البيريلا Perilla وزيت الأويتسيكا وزيت الخروع المنزوع الماء وزيت فول الصويا ، وزيت السمك ، بالإضافة للعديد من المنتجات التي يتم الحصول عليها بالتعديل الكيميائي والبلمرة المشتركة التي تم بيانها في الفصول السابقة . وقد دلت الإحصاءات على أن الزيادة في استهلاك الزيوت الجفوفة خلال السنوات الأخيرة لم تجار (تساير) التوسع في صناعة الطباعة، وهذا يعني بأنه تم استبدالها بمواد حاملة أخرى . ويعزو (ينسب) ذلك لحقيقة انه يطلب من الحبر الحديث ان يجف بسرعة أكبر وأن يكون ذا رائحة أقل قدر الإمكان من المواد الجفوفة بالأكسدة . ومع ذلك ، فللزيوت ذات القوام ميزات خاصة في عمليات تصنيع معنية لم يتم استنساخها بالمواد الحديثة ، وبشكل ملحوظ في الطباعة الحجرية للأوفست .

إن إدخال المذيبات الطيارة في حبر الطباعة هو تطور حديث نسبياً ، لكنه تطور يجب معالجته بحذر بالغ . ففي الكثير من عمليات الطباعة ، يتم انتشار (توزيع) الحبر فوق عدد من الأسطوانات قبل أن يصل للوح الطباعة، وإن الفاقد الناتج في المذيب سوف يؤدي لزيادة كبيرة في اللزوجة مسبباً الرش ، وانعدام التوزيع تسبب التصلب قبل الأوان ، أو التمزق الشديد في الورق المطبوع . لهذا

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

السبب لا يمكن استخدام سوى المذيبات ذات الدرجة المنخفضة من التبخر ، مثل الكيروسين (زيت الكاز) أو ناتج تقطير خاص بحبر الطباعة (260 – 290 درجة مئوية ، تدرج الغليان) . وفي الطباعة الحجرية هناك مساوئ إضافية يتسبب بها الاستخدام غير المدروس للمذيبات. ويجب توخي الحذر لتجنب تخفيف طبيعة الحبر الرافضة للماء ، وكثير من المذيبات تساعد على تشكيل نوع مستحلب الزيت في الماء الذي هو غير مرغوب فيه . وفي عملية الأوفست من الضروري عدم استخدام المذيبات التي لها أثر نافخ على طبقة المطاط . من جهة أخرى ، هناك عدد من العمليات مثل الأنيلين ، وأختام النقش ، وشاش الحرير ، والطباعة بالحفر الزنكوغرافي يستخدم منها حصراً حامل (مادة حاملة) تتألف من محلول للراتنج في مذيب طيار . وبشكل رئيسي تتحكم طبيعة الراتنج ، او مادة التماسك الأخرى ، باختبار المذيب .

بشكل عام ، عن الأصباغ المستخدمة في حبر الطباعة هي من نفس الأنواع المستخدمة في تصنيع الدهان ، رغم اختلاف الأهمية التي تتعلق بخواصها المختلفة بعض الشيء . ونظراً لطبقة الاستخدام الرقيقة جداً ، فإن القوة التلوينية لها الأهمية الأولى ، يلي ذلك مقاومة التلاشي .

لكن شروط التعرض ليست عموماً بشدة الشروط الخاصة بالدهان ، ويسمح بدرجة أقل الثبات بالتعرض للضوء ، ما عدا بالنسبة لمواد مثل حبر حجر الإعلانات ، أو الدرجات الأكثر شحوباً التي يقصد بها الإعلانات في واجهات المحلات .. الخ . ويتوفر عدد كبير من الأصباغ البراقة للاستخدام في حبر الطباعة الذي يعتبر سريع الزوال في صنع الدهان .

بالإضافة للمواد الأولية الأساسية الواردة آنفاً ، يضاف عدد من المواد الأخرى بنسب أقل لتحقيق نتيجة خاصة . وهذه المواد تشمل الشمع ، والصابون ، وإيثل السيليلوز والمطاط المؤكسد أو المطاط الحلقي .. الخ ، وتستخدم بشكل خاص

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

سوية مع الورنيش الراتنجي . ودورها هو تعديل معدل ودرجة امتصاص الحبر في الورق ، وللتحكم باللزوجة عند مواجهة "تمزق" الورق الناعم (الرقيق) .

المواد الحاملة لحبر الطباعة Printing ink Vehicles :

ورنيش حجر الطباعة : Lithographic varnishes

يتم إنتاج ورنيش حجر الطباعة بعدد من الدرجات التي تم تطويرها لتلبية طلبات العاملين في صناعة الحبر ، بلزوجات تتراوح بين 2 – 200 بواز . ويبيتن الجدول رقم عشرين (× ×) الدرجات المستخدمة في الصناعة البريطانية والصناعة الأمريكية . وباستثناء أكثر المواد لزوجة ، تبقى القيمة الحمضية عادة بين 5 و 10 ، وإن كان يمكن أحياناً التعرض لقيم تبلغ حتى 15 . وقد تكون الزيادة في الحمض مفيدة في المساعدة على انتشار الأصباغ مثل أسود الفحم ، لكنها غالباً ما تؤدي لصعوبات في عملية حجر الطباعة . وتميل الأحماض الدسمة لتخفيف طبيعة الحبر الرافضة للماء ، وتسبب الظاهرة التي تعرف باسم "التزيين" greasing أو "التزبد" seumming . وغن القيم الحامضية العالية بالتعاون مع الأصباغ الهيدروميلية تؤدي إلى التحلل السريع لحبر حجر الطباعة تحت تأثير نظام الترطيب ، ويتضح ذلك "بالتلوين الخفيف" عندما تغطي المراحل الأولى لمستحلب الزيت في الماء المتشكل كامل مساحة اللوحة وتنتقل للورق . ويكون الحبر المثالي لحجر الطباعة طارد تماماً للماء ، لكن عملياً يتم امتصاص بعض الرطوبة من معظم أنواع الحبر بالفعل الميكانيكي الشديد على الطبقات الرقيقة جداً . ولا تتأثر العملية بشكل عكسي شريطة أن لا يتشكل سوى مستحلب الماء في الزيت ، الذي لا يغير الخواص الفيزيائية بحيث لا يحدث التوزيع والانتقال . وتقوم كثير من أنواع الحبر بطباعة جيدة مع وجود نسبة ماء تصل حتى 30 % في مرحلة انتقالها إلى الورق .

الزيت المحروق Burnt oil :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

كانت معظم أنواع ورنيش الطباعة الحجرية القديمة تصنع بطريقة الوضع فوق النار ، غير أن استخدامها الآن محصور بشكل رئيسي بتصنيع حبر الألواح النحاسية . ويفضل أحياناً استخدام أنواع المرققات كوسط لانتشار الأزرق البروسي ، نظراً لخواص ترطيب الصبغ الجيدة . والزيوت المحروقة ، عندما تستخدم سوية مع أصباغ مناسبة ، فإنها تعطي حبر لادهني يمكن إزالتها بالمسح بسهولة من سطح اللوحات المحفورة .

وهناك مجال للتفكير لماذا ينظر للزيت المحروق على انه أقل تشحيماً من ورنيش حجر الطباعة العادي مع أن القيمة الحامضية أعلى عموماً .

في الطباعة الحجرية ، يعتقد بان الظاهرة المسماة "التشحيم " تتسبب بها زيادة الأحماض الدسمة ، كما أن هناك سبب لافتراض أن توزيع البوليمر وطبيعة الأحماض الحرة مختلفة بعض الشيء في الزيت المصنع فوق النار . ومن الملاحظ أن الزيوت المحروقة تجف بلمعان أقل من ورنيش حجر الطباعة أو الزيت الغليظ العاديين .

ورنيش الراتنجات الزيتية oleo – Resinous varnishes :

أدى الطلب على زيادة تنوع أنواع الحبر لتلبية التطورات الحاصلة في تقنيات الطباعة في أول الأمر لإدخال الراتنجات في الورنيش . وقد جرى استخدام محدود للكوبالات الطبيعية وأتسيرات راتنج القلفونية (الروزين) والروزين المعالج بالكلس لبعض الوقت ، خاصة من أجل حبر ورق البرشمان parxhment والفلاسين (الزجاجين) glossine وأغلفة الكتب لإعطاء المزيد من المتانة والبريق . ومن المحتمل أن لا يتوقع هذا النوع من الورنيش أي استثمار في حبر الطباعة . وقليل من العاملين في صناعة الحبر لديهم الخبرة في صناعة الورنيش ، كما أن القليل من العاملين في صناعة الورهنيش لديهم التقدير الكافي للمتطلبات الفنية لأوساط الحبر . وكان الإجراء المتبع هو إضافة زيت الكوبال أو المعجون الذهبي لمزيج ورنيش حجر الطباعة والأصباغ ، وطرد المذيبات الطيارة بالطحن في الطاحونة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

إن الاستخدام المتزامن Simultaneous لزيت التانغ وراتنجات الفينول – فورمالدهيد المعدلة بالروزين في ورنيش حبر الطباعة قد أدى لتطورات ذات قيمة أكبر في حبر الطباعة الحجرية والأحرف المنضدة . وقد تبع ذلك استخدام انواع من مواد اخرى مثل راتنج الماليك ، وراتنج الكومارون وراتنج الفينول الصافي ، وكذلك زيت الأويتسيكا ، وزيت الخروع المنزوع الماء ، ومختلف الزيوت الجفوفة المعدلة . وكانت النتيجة الرئيسية هي جعل بالإمكان إنتاج أنواع من الحبر ذات معدل جفاف محسن ، وقاسوة اكبر ، ومقاومة الحك أو الخدش ، وكذلك ذات بريق أكثر ومقاومة اكبر للماء والصابون والمواد القلوية ، وتحسين المقاومة للدهن والشحم ، وذات خواص أفضل فيما يتعلق بانتشار الأصباغ ، وأخيراً نوعية طبع محسنة .

ورنيش الصقل : Gloss varnishes

تختلف تقنية صنع الورنيش لتصنيع الحبر بعض الشيء عن الطرق التي بيناها في الفصل الثامن ، خاصة حيث لا يسمح باستخدام المذيبات . وغن الخواص الفيزيائية لمركبا الراتنج والزيت هي أكثر أهمية بكثير من أية اعتبارات للتبادل الداخلي للاستيرات أو أية تفاعلات كيميائية أخرى تحدث . وترغب (تطلب) البيئة الغروية للتركيب لتقليل النفاذ في المادة (الورق ... الخ) ، ويتم اختيار الراتنجات مع أخذ هذا الهدف بالاعتبار . وهي (الراتنجات) تنحل في زيت بذر الكتان المكرر (المصفى) أو ورنيش حجر الطباعة في درجات الحرارة المنخفضة اللازمة لإعطاء النعومة او النقاوة . وينتج عن ذلك انتشار غرواني ، وفي بعض الحالات يفضل الورنيش الذي تكون فيه جزيئات الراتنج كبيرة بشكل كافٍ للتسبب في البريق . لكن هناك خطر أن يطرد الراتنج إذا ما تمت إضافات للحبر ذات انسجام غير كاف .

في صنع الورنيش ، من المعتاد أن يتم حل الراتنج في وزن معادل من الزيت و "تلطيفه بالزيت" بإضافة كميات أخرى حسب الحاجة . والتركيز الأعظمي للراتنج هو عموماً 40% وزناً ، لكن هذا لا يسمح بالتصبغ ، وهو يدخل في الحبر بخلطه

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

مع عجينة الصبغ في ورنيش حجر الطباعة . وإذا كان بالإمكان إدخال تركيب في الزيت بالطبخ في مواد مثل ستيرات الألمنيوم أو إيثل السيليلوز ، يمكن عندها صنع ورنيش جيد غير نفاذ براتنج أقل ، ويمكن الإبقاء على عملية الطبخ عند الحد الأدنى المطلوب وذلك بالحد من طول الزيت ، وإدخال زيت معدني ، ومذيبات .. الخ

إن مثل هذا التركيب ، ويكون عادة مع بعض الشمع وخافض قوة الشد السطحي ، بجد له استعمالاً كبيراً كورنيش براق للطباعة .

لا ينحصر استخدلام الراتنجات والشموع والصوابين .. الخ للحد من النفاذ في حبر البريق وحده . وتحدث حالات كثيرة من الجفاف الرديء أو غير النظامي في الطباعة يمكن تتبع سببها الذي هو وضع القيود الرديئة للصيغ (الحد من الصيغ) ، خاصة عندما تلعب طبقة طلاء ثقيلة من الآجر الصيني دور المنافس لمادة الالتحام . عند تخفيف نفاذية الورنيش ، يحتفظ الصبغ بمقدار كافٍ من مادة الالتحام لتشكيل طبقة صلبة مستمرة . تصبح عديمة الدباقة وتسمح بالمعالجة الحرة للطباعة . كما تخفف حقيقة ان الجزء الراتنجي من الحامل (المادة الحاملة) تبقى عند السطح ، تخفف من الاعتماد على معادن الجفاف (المجففات المعدنية) ، التي غالباً ما يزيلها عن النظام الادمصاص التفضيلي للألياف الورقية .

أوساط الطحن Grinding Media :

إن أهم خواص الورنيش المصمم للتصبغ المباشر هو قدرته على غعطاء الترطيب والانتشار الكافيين . وبغض النظر عن ذلك فإنه يجب أن يجف بسرعة أكبر من ورنيش حجر الطباعة العادي ، وأن يكون أكثر تكيفاً في صيغة حبر الأفست . ويمكن تحقيق هذه المستلزمات باستخدام ريسولات resoles مناسبة منحلة في الزيت سوية مع الزيوت التفاعلية الحاوية على مجموعات هيدروكسيلية أو كيتونية (الزيوت المنفوخة ، أو زيت الخروع المنزوع الماء ، أو زيت الأويتسيكا) . وتكون نسبة الراتنج بين 10 و 20% عموماً ، ومن الضروري درجات حرارة

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تصنيع عالية لتنمية خواص المقاومة للماء ، وسرعة الجفاف ، والسيولة وانعدام "التخثر" . ويمكن تحقيق المجال المطلوب من اللزوجات بعملية طبخ من مرحلتين .

يسخن أولاً الراتنج والزيت الفعال معاً لدرجة الحرارة التي تحدث عندها الرغوة (200 درجة مئوية عموماً) ، وتبقى كذلك حتى تبدأ الرغوة بالزوال ، ثم ترفع حتى 260 مئوية . بعد ذلك يضاف للمركب المتشكل الزيت أو ورنيش حجر الطباعة حتى التوصل للزوجة المطلوبة . وباستخدام درجات مختلفة من ورنيش حجر الطباعة للإضافة ، يمكن إنتاج عدد من اللزوجات دون تغيير نسبة مركب الزيت والراتنج الموجودة .

أنواع الورنيش الألكيدية Alkyd varnishes :

ازداد بشكل كبير استخدام الألكيدات المعدلة بالزيت في المواد الحاملة للحبر منذ العقد الرابع للقرن العشرين ، خاصة بالنسبة للطباعة بالصفائح المتصدرة ، حيث تكون خواص تجفيفها الجيدة والتصاقها الممتاز ذات قيمة . والقليل من الألكيدات يمكن استخدامها كوسط كامل في حبر الأحرف المنضدة الطباعة الحجرية ، إلا إذا تم صياغتها خصيصاً . وفي الولايات المتحدة الأمريكية تسوق عدد من الشركات الصانعة "ليثو ألكيدية" Alkyd lithos) مصممة خصيصاً لصناعة الحبر . وحيث لا تتوفر هذه المواد ، يتم اختيار درجة ذات انسجام جيد مع الزيوت المكررة أو ورنيش الطباعة الحجرية ، وتعل لزوجتها بإضافات مناسبة . وينقل التركيب البوليميري للألكيدات خواص طباعية جيدة للحبر المصنوع منها ، وقد أقر بأنه في الطباعة الحجرية للأفست تقوم بالنقل بشكل جيد من الصفيحة للوحة ومن اللوحة للورق . وعندما تتم رصياغة الورنيش بشكل صحيح ، فإنها تكون ذات التصاق جيد مع السطوح الصعبة مثل الرقائق المعدنية ، والسيلوفان ، .. الخ ، وتبقى الطبقات مرنة رغم سرعة حدوث التقسية الاولية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

في غنتاج حبر الطباعة الحجرية والأحرف المنضدة حيث لا يمكن استخدام المذيبات ، وإن استخدمت فبكميات قليلة ، يجب تخفيف لزوجة الألكيد إلى المجال العادي لورنيش الطباعة الحجرية ، ويجب الانتباه إلى انه سوف ينسجم مع الحبر العادي . وإن إجراء خلط الحبر في محل الطباعة هو إجراء راسخ لا يمكن إيقافه بسهولة . ويعتقد بأن نسبة بلا ماء الفثاليك في الألكيد هي مقياس لادائه ، وينظر العاملون في صناعة الحبر على أن 10% هو الحد الأدنى . ولتلبية هذه المتطلبات ، يسخن ألكيد زيت طويل أو متوسط لم يتم معالجته بالمذيبات لدرجة 200 – 210 مئوية ، ويضاف ببطء زيت مصفى أو ورنيش رقيق للطباعة الحجرية ، مع المحافظة على درجة الحرارة والنقاوة حتى يتم تحقيق اللزوجة المطلوبة . يستمر التسخين إلى أن لا تعطي العينة الباردة ، عندما نمزج مع حجم معادل من ورنيش الطباعة الحجرية المتوسط أكثر من بريق ضعيف . أحياناً تضاف نسبة من الراتنج القاسي في ورنيش من هذا النوع ، وأفضل ما تكون الإضافة خلال عملية إضافة الزيت oiling down .

منتشرات الراتنج Resin Dispersion :

أدت الاعتبارات المتعلقة بندرة الزيوت الجفوفة وارتفاع أسعارها إلى توجيه اهتمام متزايد لاستخدام منتشرات الراتنج في حبر الحروف المنضدة . وتنتج هذه عادة من راتنجات فينولية معدلة ذات درجة ذوبان منخفضة وزيت المحاور spindle oil (أو خليط من مختلف الزيوت المعدنية) مع إضافة زيت البارافين أو ناتج تقطيره . والمواد الأخرى المستخدمة بهذه الطريقة هي ريزينات الزنك Zinc resinate ، أو اللانولين المقسى ، او الدرجات الأقسى من الراتنجات الفينولية أو الماليكية . ويمكن صنع حبر مقبول لتشكيلة واسعة من الورق بالتجفيف الكافي والتلميع الجيد ، باستخدام القليل من الزيوت الجفوفة أو بدون استخدامها ، ويستخدم للمجلات ، والروايات ، والكاتالوغات والأعمال المشابعة . في هذه المنتشرات يكون الهدف

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

تحقيق التباين contrast الأعظمي بين الوجهين (المرحلتين) ، وتكون اللزوجة على القالب مماثلة للزوجة ورنيش الطباعة الحجرية المتوسط .

صنع الحبر ink Making :

التركيبة (تشكيل الصيغة4) Formulation :

في تصنيع حبر الطباعة يعتبر استخدام مادة حاملة وحيدة بمفردها شيء استثنائي ، إذ أن الإجراء المتبع هو طحن الصبغ في وسط مناسب ، وتعديل خواص السيولة ، والدباقة ... الخ بإضافة عوامل أخرى . ومن هنا فمن الضروري إنتاج العجينة الأصلية بأعلى نسبة تحميل ممكنة من الصبغ للحصول على قوة اللون الضرورية في الحبر النهائي . ويمكن أن يتم ذلك باختيار وسط الطحن فيما يتعلق بالوزن النوعي وامتصاص الزيت للصبغ الذي سوف ينتشر فيه . وتطحن عادة الأصباغ ذات الوزن المنخفض في الورنيش الرقيق للطباعة الحجرية بكميات ينتج عنها عجينة صلبة (متماسكة) . بعد ذلك تجرى التعديلات المناسبة بإضافة حوامل ذات قوام أشد . في نفس الطريقة ليشكل ورنيش الطباعة الحجرية نقطة بداية مفيدة لانتشار الأصباغ الأثقل .

إن تركيز الصبغ بالنسبة للحجم هو ناحية هامة في تركيبة حبر الطباعة ، ويؤثر على خواص مثل السيولة ، والدباقة ، وانعدام الالتصاق بالورق ، الإظهار بالمغايرة off–set ، والنفوذ (التقلقل) strike-through .. الخ . وفي حبر طباعة الأفست للطباعة الحجرية ذي التماسك المناسب لظروف الطباعة الوسطية يكون التركيز الحجمي للصيغ عادة بين 20 و 30 % . وقد يبدي حبر الأحرف المنضدة تغيرات أوسع بعض الشيء وتكون القيم الادنى ضرورية للمطابع السريعة جداً .

بعد إقرار التركيز الحجمي للصبغ لأي نوع من الحبر ، يجب إيلاء الاعتبارات بعد ذلك لخليط الورنيش اللازم لإنتاج التماسك المرغوب والخواص الأخرى لعملية الطباعة المعنية . وبشكل عام ، فإن الورنيش الأرق يكون "قصيراً" ، وفيه بعض الدباقة ، ويظهر نفوذاً (تغلغلاً) كبيراً في كتلة الورق . والورنيش المتوسط له طول

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

جيب ، وسيولة جيدة ، ويظهر قدراً من الدباقة ، ويسمح بالتوزيع الجيد على أسطوانة الطبع ، وعلى الألواح، والطابعة والورق . وهو يظهر نفوذاً أقل من الورنيش الرقيق .

وينظر للورنيش الثقيل على أنه عالي الدباقة ، وأنه يتماسك جيداً مع الأصباغ ، وأن لديه درجة تغلغل منخفضة . ولا يمكن استخدام مقادير كبيرة بسبب حقيقة أن الدباقة الزائة تسبب "الاقتلاع" Plucking وعيوباً أخرى . ويمكن تتبع مصدر هذه الخواص للطبيعة الغروانية لورنيش الطباعة الحجرية الذي يتشكل من انتشار عدد من الدرجات ذات اللزوجات المتفاوتة التي تتراوح بين القيم المنخفضة وحتى التركي الهلامي . وتزداد الدرجة الهلامية بازدياد لزوجة الورنيش ، وتسود في الدرجات الثقيلة جداً منه . وإن الطبيعة المتغايرة الخواص لحوامل الحبر تتسبب في حصول اثرين مختلفين ذا أهمية كبيرة . ويسبب تلبد الهلام على سطح الصبغ الظاهرة غير المرغوبة المسماة "التخثر" livering التي تشبه تلك التي يتم التعرض لها في صناعة الدهان . ويمكن أحياناً تخفيف الزيادة الناتجة في التماسك ، والتي قد تؤدي للتصلب بإضافة أحماض دسمة أو صوابين معينة ، خاصة بوجود مذيب شديد التأين . والأثر الثاني يتعلق بنفاذ المادة الحاملة في كتلة الورق ، التي تكون في حالة فيزيائية قادرة على ممارسة ادمصاص تفضيلي في مراحل مختلفة بالتنافس مع الصبغ . ويتم ادمصاص المادة السائل بقوة ، تاركاً المواد الأكثر لزوجة على السطح لتمسك بالصبغ . وكما سبق أن بينا ، تصنع الأنواع الجديدة من مواد الحمل الحاوية على الراتنجات والمواد الأخرى لتقليد التركيب الغرواني لورنيش الطباعة الحجرية وكذلك لزوجته .

يتم اختيار الأوساط المستخدمة لترقيق عجائن الصبغ لتشكيل الحبر النهائي على أساس الخواص المطلوبة لعملية الطباعة الخاصة . ففي طباعة الأحرف المنضدة يمكن استخدام الزيت المغلي أو ورنيش الأحرف المنضدة الملون ، خاصة إذا تم إضافة ورنيش شديد القوام لزيادة السيولة . ويختلف التماسك النهائي

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

باختلاف الاستخدام ، إذ يكون منخفضاً بالنسبة لحبر الصحف ، وعجائني بالنسبة لحبر تجليد الكتب . ويصنع عبر الانتاغليو (النقش الفاتر) Intaglio بتماسك منخفض بحيث يزيل نصل القاشطة على المطبعة الدوارة جميع الحبر الفائض من على السطح ، وبحيث تبقى الكمية الصحيحة من الحبر لنقل الانطباع في النقش . ولا يمكن استخدام سوى الأصباغ الطرية ، لمنع خدش الصفيحة . حبر الطباعة الحجرية يحتوي نسبة أعلى من المادة الحاملة لإعطاء مقاومة الماء المطلوبة ، ويفضل التماسك الذي يعرف باسم "زبداني" buttery . لهذا السبب يتم تخفيف عجينة الصبغ بوسط من ورنيش الطباعة الحجرية أو حامل آخر ذي لزوجة مماثلة . ويمكن على الأغلب الحصول على انتشار محسن للصبغ وجفاف أفضل باستخدام المواد ذات القوام الناتجة عن تسخين الزيوت المنفوخة ، خاصة عندما تكون الراتنجات موجودة أيضاً .

التجهيزات Equipment :

بشكل عام تتكون الآلات المستخدمة لطحن عجائن الأصباغ بغياب المذيب من طواحين ثلاثية الاسطوانات مماثلة لتلك التي تستخدم في صنع الدهانات . وبالنظر للتشكيلة الواسعة من أنواع الحبر المطلوبة ، فإن الإنتاج الرئيسي يتم الحصول عليه من طواحين كبيرة ، كما يوجد عدد من الوحدات الأصغر للمنتجات الأكثر تخصصاً . وإن الدرجة العالية من الانتشار ضرورية .

[يوجد رسم خلف الصفحة 216]

إذ من المهم الخلط المسبق الفعال في الحصول على أكبر حجم من الإنتاج في أقصر مدة طحن ممكنة . وقد صممت الآلات الحديثة ذات ثلاثة أسطوانات لتقليل عدد التمريرات اللازمة ، ويبين الشكل 36 أحد هذه الطواحين .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

إن المواد الحاملة الحاوية على كمية كبيرة من المذيبات الطيارة ، مثل محاليل الراتنجات ، واللكرات .. الخ المستخدمة في حبر ورق الستنسل والحفر الزنكوغرافي والعمليات الأخرى قابلة للتكييف لآلات صنع الدهان العادية ، وتصنع عادة في الطواحين ذات الحجارة . وفي بعض الحالات ، يتم بهذه الوسيلة اتحاد الراتنجات ، والملدنات ، والأصباغ والمذيبات في وقت واحد .

ملخص لاستخدامات حوامل الحبر :

: Summarized Application of ink vehictes

***حبر الأحرف المنضدة Letterpress inks* :**

1 – أغراض عامة :

آ – منتشرات الزيت المعدني والراتنج للألوان أو اللون الأسود . رواسب الجيلسونيت Gilsonite والبترولية العطرية للألوان السوداء والألوان الداكنة فقط .

ب – الورنيش الرخيص مثل (آ) معزز بورنيش الطباعة الحجرية ، أو ورنيش الراتنج ذو النوعية الأفضل .

2 – حبر الكتل غير الماصة أو قليلة الامتصاص :

آ – ورنيش الطباعة الحجرية والراتنج لورق البرشمان أو ورق لف الأغذية .

ب – ورنيش زيت التانغ والراتنج الفينولي مع ورنيش الطباعة الحجرية أو الورنيش الرخيص ، أو بدونهما لعلب الصابون .. الخ .

ج – منتشرات راتنج الماليك أو الراتنج الفينولي والزيت الجفوف (عادة) مع الراتنجات الألكيدية للرقائق المعدنية ، وورق السيلوفان .. الخ .

3 – الحبر اللازم لجعل الشيء كاملاً ، وسريع الطي ، أو القطع أو التوريد :

آ – منتشرات الراتنجات المعدلة في الزيت المعدني والزيت الجفوف .

ب – منتشرات الراتنجات المعدلة والمطاط الحلقي في ناتج تقطير الزيت المعدني وحبر الطباعة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

4 – حبر الورق الرقيق والورق ذي المسامات ، والورق الشفاف ، منتشرات مركب الزيت والراتنج أو الزيت المبلمر لدرجة عالية ومشتقات اللانولين في المنتشرات ذات اللون الفاتح .

حبر الطباعة الحجرية Lithographic inks :

1 – الإعلانات والأغراض العامة : ورنيش طباعة حجرية عادي مع مقادير أقل من ورنيش الراتنج وأحياناً كميات محدودة من الزيت المعدني .

2 – حبر لعرض الإيضاحات ، ولافتات العرض .. الخ : ورنيش طباعة حجرية عادي . والاتجاه الحديث هو نحو استخدام مقادير متزايدة من ورنيش الألكيدات او ورنيش الراتنجات الزيتية الخاصتين .

3 – حبر للكرتون .. الخ : عندما تلزم مقاومة للحك ، او البريق الشديد ، تضاف منتشرات الراتنجات القاسية المعدلة لعجائن الصبغ الحاوية على المركبات الفينولية للزيت والراتنج أو على الألكيدات . وتضاف الشموع القاسية وإيتل السيليلوز ومشتقات المطاط إما قبل التصبغ أو للحبر النهائي .

حبر شاش الحرير :

تستخدم تشكيلة من التركيبات ، حسبما إذا كانت الطباعة ستتم على الورق، أم النسيج أو رقائق كلوريد البولي فينيل .. الخ . وتم هذه السيليلوز البسيط والمحاليل الراتنجية ، وبوليميرات الزيت المنفوخ والراتنج ، وورنيش الطباعة الحجرية ذو القوة الزائدة المنتشر في الكحولات المعدنية .

حبر خاص special inks :

1 – حبر التوضع الرطب : راتنجات غير منحلة في الماء محلولة في مذيبات ذوابة في الماء .

2 – حبر المعادن : معجونة أو مسحوق الألمنيوم او البرونز في أوساط الطباعة ذات البنية العالية لمنع النفوذ ، ويرافق ذلك خواص جيدة للتصفح والسيولة . ويتم عادة تحقيق ذلك بتسخين زيت التانغ بسرعة لدرجة التهلم ثم التوقف بزيت

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

بذر كتان خام أو ذي قوام قليل . ويمكن ان تستخدم الشموع القاسية للمساعدة على التعلق وضبط التغلغل ، والتربنتين الأمريكي هو المذيب الوحيد المقبول .

3 – الحبر البراق : ورنيش الطباعة البارزة يستعمل صاخباً او مصبغاً بعض الشيء . في بعض الحالات ، حيث لا يكون اللون الشاحب ضرورياً ، قد يستخدم تصبغ أعلى سوية مع مكونات داكنة ذات خواص انتشار جيدة .

4 – الحبر الناشف (المطفأ) : ورنيش بين المتوسط والرقيق الحاوي على الراتنج الفينولي المعدل أو راتنج الدمر وزيت التانغ . الطبخ بدرجة حرارة منخفضة مع الشمع أو الصابون المنتشرة ، أو محاليل الأملاح المستحلبة في النظام .

ثاني عشراً – تصنيع الليثوليوم (مشمع الأرضيا)
Linoleum Manufacture

يرجع الفضل الكبير اختراع الليونوليوم لعبقرية فريدريك والتون وسعة اطلاعه ، بدأ تجاربه على هلام الزيت المؤكسد حوالي عام 1860 . ووجد إمكانية استخدام القشرة المرنة الصلبة التي تتشكل من زيت بذر الكتان كبديل عن المطاط ، وحول اهتمامه نحو إنتاج غطاء للأرضية يشبه "كامبتوليكون" Kamptulicon الذي وصفه (إليجه غالوي) عام 1844 . وكان هذا يصنع بعجن خليط من المطاط الخام والفلين ، ونشهر من خلال زوج من أسطوانات الحديد الصب . وقد وجد بأن المادة المشابهة المنتجة من الزيت المؤكسد تفتقر لمقاومة الشد ، ولم يحدث سوى تقدم قليل حتى تم استيعاب فكرة تقوية البساط بخلفية من الخيش .

لقد استغرق العمل لتطوير الليونوليوم في كافة أشكاله المختلفة بطرق التجربة والخطأ العديد من السنوات ، لكن النتيجة كانت ناجحة جداً بحيث ان الطرق الأصلية ما تزال تستخدم اليوم ، مع إجراء بعض التعديلات الطفيفة . صحيح أن التوجه الحديث نحو تسريع الإنتاج ، غير أن الطريقة لا تزال طويلة ، حيث تتم في عدد من المراحل المتميزة التي تختلف حسب الطريقة المتبعة لإنتاج الليونوكسين

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

Linoxyn ، ونوع اللينوليوم المطلوب . ويبين الجدول الحادي والعشرين الخطوات المتبعة في تصنيع اللينوليوم العادي باستخدام كل من العمليات الثلاثة الرئيسية باستخدام الأكسدة ، مع تقديم مؤشر تقريبي عن الزمن اللازم .

[يوجد جدول ص218]

أصناف اللينوليوم varietes of Linoleum :

نظراً لان اللينوليوم العادي له فتنه محدودة من وجهة النظر التزينية ، فقد توجه الاهتمام بسرعة نحو إنتاج أنواع من النماذج والانطباعات متعددة الألوان . وكانت الخطوة الأولى في هذا الاتجاه تزيين البساط بنموذج مطبوع ، لكن عانى ذلك من عيب يتمثل في أن حياة التصميم أقصر من حياة الليثولويم الذي استخدم فيه .

لكن الليثوليوم المطبوع أصبح راسخاً كغطاء للأرضية ، وهو يقدوم خدمة جيدة حيث لا تكون حركة السير شديدة ، لكن في السنوات الأخيرة تحدى شعبيته لدرجة معينة ظهور المادة الأقل كلفة التي تعتمد اللباد القاري أساساً لها (اللباد المعالج بالقار) . وقد جرت محاولات عديدة لإنتاج ليثوليوم مرصع (معطهم) بحيث يكون التصميم متشكلاً في البساط نفسه ، وأدت هذه المحاولات لعمليتين رئيسيتين على النطاق التجاري . في ما يعرف باللينوليوم "المشكل" moulded ، يتشكل النموذج من مادة متحببة ذات ألوان مختلفة تطبق على الخيش عبر الروسم (استنسل) stencils ، وتندمج في البساط بواسطة الضغط الهيدروليكي . وتشبه التصاميم التي يتم الحصول عليها بهذه الطريقة نماذج السجاد ، حيث ليس للأشكال أطراف محددة وفي الخطوط الواضحة أو اللينوليوم المطعم بالفسيفساء ، تقطع الألواح المقومة إلى قطع حسب الأشكال والقياسات المطلوبة وترتب على الخيش إما يدوياً أو بواسطة آلة تطعيم معقدة . يعد ذلك تجمع القطه مع بعضها في لوح (بساط) واحد بواسطة الحرارة والضغط . وبالإضافة لأنواع اللينوليوم الحقيقي المطعم ، تم تطوير مختلف الانطباعات التطعيمية تختلف من حيث الشكل قليلاً بالتآكل وأكثر

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

هذه اهمية تعرف بلينوليوم "الرخام marble" و "المرخم Jaspe" و "المحية Jaspe" و "المحية Moires" و "الترانيت granite" يمكن غنتاج أصناف الليثوليوم لمذكور أعلاه من اللينوكسين الذي يتم الحصول عليه بعمليات السكريم scrim أو السماكر smacker . وأقل مناسبة هو زيت التيلور Taylor رغم انه يمكن استخدامه للأنواع الأرق من اللينوليوم المطبوع واستخدامه الرئيسي في تصنيع "سجاد الفلين crok carpel" الذي يأخذ شكل بساط سميك مرن بألوان غير مزخرفة يحوي حبيبات فلين خشنة نسبياً ، وبالتالي يكون السطح خشناً .

ينتج كل نوع من أنواع اللينوليوم بعدد من النماذج والألوان والنوعيات والسماطات ، ونظراً لان الإنتاج يعاني نتيجة التبدلات المتكررة في التقويم ، فإن من الضروري الاحتفاظ بمخزون كبير من البضاعة الجاهزة ، ما يعادل تقريباً لإنتاج ثلاثة أشهر .

مبادئ تصنيع اللينوليوم Principles of linoleunm Manufacture :

في عمليات السكريم والسماكر ، يكون الهدف إنتاج شكل من أشكال اللينوكسين يكون ثابتاً نوعاً ما تجاه مزيد من الأكسدة ، والذي يمكن تمييعه بحوالي 10% من وزنه من راتنج القلفونية لتشكيل الكتلة المرنة بالحرارة التي تعرف باسم "أسمنت اللينوليوم" Linoleum cement . ويتألف بلاستيك اللينوليوم نفسه من مزيج متآلف من الإسمنت ، والمادة المعدنية ، والشحوات العضوية ، بنسب تحديدها طريقة التصنيع الميكانيكية المستخدمة لإنتاج الشكل المرغوب . ويعمل الإسمنت كمادة التماسك ، إذ يصبح سائلاً بشكل كافٍ تحت تأثير الحرارة والعجن في نظام الخلط بحيث يرطب الأصباغ والحشوات .

وتدخل المادة العضدية على شكل أصباغ ، لإعطاء اللون المرغوب ، وعلى شكل مواد باسطة مثل خزف التبييض أو الخزف الصيني ، لزيادة كثافة البساط وقساوته . ودور الحشوات العضوية الرئيسي هو زيادة مرونة المنتجات النهائية ، رغم أن لها تأثيراً واضح على الخواص الانسيابية للبلاستيك . وأهم الحشوات هو

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

غبار الفلين ، غير أنه يعاني من عيب اللون الداكن بحيث يؤثر على صفاء (بريق) الألوان الشاحبة . ولهذا السبب فإنه يستبدل جزئياً أو كلياً بنشارة الخشب ، على الرغم من أن البساط يصبح عند ذلك أقل مرونة كما تزداد القدرة على امتصاص الماء . والأرقام التالية تبين النسب التي تخلط بها المكونات عادة لإنتاج بلاستيك اللينوليوم :

	النسبة المئوية	
الإسمنت	40 – 30	
الفلين	45 – 0	% 45 – 30
نشارة الخشب	45 – 0	
الأصباغ	35 – 25	
المبيضات	35 – 25	

بعد عملية المزج ، يحال البلاستيك للحالة الحبيبية ويحول إلى بساط بالسماكة المرغوبة على خلفية من الخيش ، إما بواسطة مكبس هيدروليكي أو بواسطة إمراره عبر أسطوانات صقل محماة (مسخنة) ، يصبح البساط قاسياً بعض الشيء بالتبريد ، لكن يبقى طرياً لأن يستخدم كغطاء للأرضية ، ويجب معالجته بالحرارة عدة أيام ، أو حتى أسابيع ، في فرن يبقى عند درجة 50 – 70 مئوية . واللينوكسين المحضر بشكل صحيح تكون عملية التحول بالحرارة هذه من اجل تحويلة قابل للانحلال ، مع أن الأكسدة قد تكون عاملاً مساهماً في بعض الحالات .

تحوي سجادة الفلين المنتجة من زيت النايلر على كمية كبيرة من درجة الفلين الأخشن من اللينوليوم العادي ، ومادة معدنية أقل . وتلعب الأكسدة دوراً أهم في عملية التقسية التي تحدث بإطلاق الحرارة .

طرق التصنيع Manufacuring Methods :

1 – اللينوكسين Linoxyn : سبق أن قدمنا وصفاً للطرق الرئيسية الثلاثة لإنتاج اللينوكسين في الفصل الخامس ، ويجب الآن الأخذ بعين الاعتبار العوامل

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

التي تحدد مناسبته (صلاحيته) لتصنيع اللينوليوم . يعتقد بأن تجفيف الزيوت هو عبارة عن مجموعة من تفاعلات الأكسدة والتكثيف ، وتتحدد حالة الأكسدة عند نقطة التهلم بدرجة الحرارة ، ومساحة السطح النسبية المعرضة للأكسدة ، والرطوبة وفعل مجففات المعادن . ويجب ضبط هذه العناصر بحيث تشكل لينوكسين يحقق المتطلبات التالية :

1 – الثبات تجاه مزيد من الأكسدة stability to further oxidation :

في المراحل المتأخرة من تصنيع اللينوليوم ، يعرض اللينوكسين للهواء لفترات طويلة ، وقد يؤدي ذلك لقساوة سابق لأوانها ، أو لاشتعال تلقائي ، إذا حدث التهلم عند سوية منخفضة من الأكسدة . وحتى عندما يتم تجنب ذلك، فإن البساط المصقول يميل للقساوة عند السطح خلال المعالجة . تاركاً الوسط لا يزال طرياً ومسبباً منتجاً هشاً .

2 – القدرة على تشكيل (الملاط) الإسمنت Abitity to form a cement: اللينوكسين المحضر بشكل صحيح يجب أن يسيل بإضافة 10 % من وزنه من راتنج القلفونية عندما يسخن لدرجة 140 – 145 مئوية . ولا يحدث هذا إذا كان قد حدث زيادة في التسخين في أية مرحلة من مراحل العملية ، أو إذا تم تسريع التهلم بإضافة مقادير زائدة من المجففات . وتنخفض كثيراً خواص الالتصاق للإسمنتا عندما يوجد لينوكسين غير سائل . وتظهر نماذج اللينوكسين التي يتم الحصول عليها بطريقتي السكريم والسماكر اختلافاً واضحاً في خواص وفي نوع البضائع التي مكن ان تصنع منها . لينوكسين السكريم نتج بتجفيف طبقات رقيقة متتالية ، مع المحافظة عموماً على سوية عالية من الأكسدة ، ولا يظهر المنتج أية عيوب التي يسببها التهلم قبل الأوان. والصعوبة الرئيسية التي تواجه في هذه المادة هي إنتاجها في شكل يسيل (سائل) ضمن ظروف صنع الإسمنت . وترى بعض الشركات الصانعة أن من الضروري إضافة مقادير من زيت السماك smacked oil أو حتى الزبد (الرغوة) scum للمساعدة على السيولة . وفي أماكن المناخ

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الدافئ والرطب هناك صعوبة يسببها الأثر العكسي للرطوبة على عملية الأكسدة ، وقد يكون من الضروري تجفيف الهواء الداخل إلى الحظيرة (السقيفة) . وهذا الإجراء غير ضروري في أماكن المناخ المعتدل بسبب الفرق الكبير بين درجة حرارة الطقس ودرجة حرارة التصنيع .

إن اللينوكسين الذي يتم الحصول عليه بطريقة السماكر هو اكثر عرضة لإظهار عيوب ناتجة عن التهلم قبل الاوان ، وحتى في الظروف الجيدة فإن المنتجات النهائية تصبح أشد قساوة وهشاشية مما هي الحال بلينوكسين السكريم . ورغم أن لزيت السماكر يسيل عادة بسهولة مع راتنج القلفونية ، فقد تؤدي الزيادة في التسخين في أية مرحلة من مراحل التصنيع إلى صعوبات . فمثلاً ، الزيت المنفوخ بدرجة 120 مئوية حتى لزوجة 4 بواز الذي يؤكسد بعد ذلك بطريقة السماكر بدرجة 50 مئوية يعطي هلام لا يسيل بدرجة 140 مئوية ما لم يستخدم راتنج القلفونية بكميات عالية غير اعتيادية. يستخدم زيت التايلر Taylor كمادة تماسك للينوليوم دون أن يصنع منه الإسمنت ، وهو ليس صالحاً للكثير من العمليات المتبعة في تصنيع اللينوليوم. وليس من السهل تحقيق تماثل في الإنتاج ، كما أن النماذج غير الصالحة تميل نحو إعطاء بساط رديء تنمو فيه الشقوق قبل أن يعالج .

ب – إسمنت (ملاط) اللينوليوم Linoleum cement :

تصنع مادة التماسك للينوليوم في قدر كبير ذي قميص بخاري مزود بخلاط بوابي وآلية قلب لتمكين انسكاب الدفعة فوق الأرضية والحجم الطبيعي للطبخة هو طن واحد وتتألف من المكونات التالية :

	smacker process **طريقة السماكر**	**scrim process** **طريقة السكريم**
لينوكسين	%85	% 70
راتنج القلفونية	%15 – 10	%10

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

راتنج صلب	% 5 – 0	%20

يستعمل راتنج القلفونية بشكل ثابت كمادة لتحويل اللينوكسين لشبه غرواني ، كما يقدم مساهمة ذات قيمة لخواص التماسك للإسمنت . كما تسبب مواد حامضية أخرى . بما في ذلك الأحماض الدسمة لبذر الكتان ، سيولة الهلام ، لكنها لا تعطي منتجات جيدة . وحتى سنوات قريبة نسبياً كان الراتنج الصلب عموماً هو كوبال كاوري ، لكن كوبال الكنغو والراتنجات الاصطناعية المختلفة تستخدم الآن كبدائل . ودور هذه الراتنجات هو زيادة قساوة الإسمنت ، ولا يطلب منها أن تكون قابلة للانحلال في الزيت كما في عملية تصنيع الورنيش . لا تقدم للكوبالات الطبيعية أية معالجة حرارة قبل اتحادها ، لكنها تطحن لتصبح مسحوقاً ناعماً بحيث يمكن إذابتها بسهولة . وأفض ل وقت للإضافة هو بعد أن يصبح مزيج راتنج القلفونية واللينوكسين في حالة السيولة .

في تصنيع إسمنت اللينوليوم ، يوضع أولاً راتنج القلفونية الذي سبق إذابته في قدر التسخين ، يلي ذلك قسم من اللينوكسين أو جميعه ، والذي سبق أن طحن بين زوج من الاسطوانات لتسهيل السيولة . وبمساعدة الخلاط ، تصبح الدفعة طرية تدريجياً ثم مساءلة ، وفي لك اللحظة يضاف مقدار اللينوكسين المتبقي ، ثم بعد تضاف الراتنجات الصلبة . يطبخ المزيج بدرجة 140 – 145 مئوية حتى يحدث التهلم ، حيث يقلب على الأرضية التي غطيت بذور الطباشير الأبيض whiting لمنع الالتصاق . وعندما يبرد الإسمنت ، يقطع لقطع ذات قياس مناسب ، ويوضع في المستودع عدة أسابيع قبل الاستخدام . وخلال "فترة النضج" maturing period ، هذه ، يصبح أقسى ويفقد الكثير من دباقته . تلاحظ اختلافات كبيرة في سلوك النماذج المختلفة من اللينوكسين خلال العملية . والأشكال الأكثر قساوة ، كتلك التي يمكن إنتاجها بطريقة السكريم ، تستغرق وقتاً أطول لتسيل على شكل كتلة لزجة سميكة ، يلي ذلك التهلم بسرعة نسبياً . أما الأشكال الأشد طراوةً ، كتلك التي يتم الحصول عليها بطريقة السماكر ، فتحول بسهولة إلى سائل رقيق يشكل

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

رغوة قوة قوية ، وقد يفيض إذا لم يكن لقدر كبيراً لاحتوائه ، ويشغل الخلاط بسرعة كبيرة "لضرب الرغوة beat it sdon" . وبعد أن تكون "الرغوة" قد زالت ، فإن الكتلة تصبح أسمك بشكل تدريجي حتى يتم التوصل لنقطة التهلم .

يفضل إضافة النماذج التي من الصعب جعلها تسيل إلى راتنج القلفونية على مرحلتين ، كما ان إضافة مقادير قليلة من راتنج القلفونية الزائدة عند النقطة الحرجة في عملية التصنيع غالباً ما تعطي النتائج المرغوبة وإلا فإن قسماً من الطبخة قد يتهلم قبل أن يسيل القسم الآخر ، وينتج عن ذلك كتلة بنية هشة بدلاً من الإسمنت الحقيقي .

وقد اقترح بعض الباحثين طريقة لصنع إسمنت اللينوليوم على مرحلة واحدة فقط . بإضافة راتنج القلفونية لزيت بذر الكتان قبل أن يحول إلى لينوكسين في السماكر . ونظراً لأن راتنج القلفونية يعيق تهلم الزيت ، هناك ادعاء بأنه يتم إنتاج مادة عالية الأكسدة ، لكن يجب أن تتم العملية بدرجة حرارة أعلى وتركيز مجفف أعلى أيضاً من المعتاد لإنتاج الإسمنت بمعدل اقتصادي .

ج . مادة اللينوليوم Linolium material :

من اجل الحصول على مزيج متماثل من الإسمنت ، والأصباغ ومواد الحشو غير العضوية والليفية ، تلزم آلات ثقيلة . ويمكن أن يتم المزج أما بالطريقة المستمرة أو متقطعة ، وحين تنتج المواد في المصقلة calender (أداة الصقل) يجب أن يكون الإنتاج كبيراً بحيث يكفي لعملها بالسرعة المطلوبة .

6في الطريقة المستمرة من الألوف استخدام نظام مزج يتألف من عدد من الآلات ذات أنواع مختلفة متصلة على شكل سلسلة وتشغل بناء من أربع طوابق ملاصق لمكان المصقلة . يتم وزن المكونات الجافة في الطابق العلوي وتوضع في خلاط أسطواني مزود بشفرات أفقية بطيئة الدوران ، ويتم تصريف المزيج على فترات عبر مصيدة ومنها لقرص خلاط ذي ثلاثة أسطوانات موضوع تحته ، هنا يضاف الوزن الصحيح من الإسمنت وتحدث عملية المزج الأولية . يلي الخلاط

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ذي الأسطوانات الثلاثة سلسلة من الآلات في الطوابق التالية ، والتي يختلف عددها ونوعها من مصنع لآخر . ويضم النظام النموذجي خلاط ذا ستة أسطوانات وعدد من الغرامات ، والتي تشبه كثيراً آلة الفرم المنزلية لكن على نطاق اكبر . أخيراً يحول المزيج للحالة الحبيبية بواسطة "آلة الحك" scratcher التي تتألف من آلة عادية ذات أسطوانتين مع أسطوانة إضافية سريعة الدوران تحمل عدداً من المسامير البارزة التي تقطع المادة إلى قطع صغيرة .

يمكن الاستغناء عن نظام المزج المعقد اللازم لإنتاج مادة اللينوليوم باستمرار وذلك باستخدام ما يسمة "خلاط بانبري Banbuty mixer" الذي صمم أساساً لعجن مركبات المطاط . وإن كفاءة هذه الآلة كبيرة بحيث يمكن غنتاج مزيج متجانس من مادة اللينوليوم خلال دقائق قليلة ، كما يمكن ، بحجم الدفعة المناسب ، أن تتماشى مع المصقلة الحديثة العالية السرعة . وعندما يتم مزج كل دفعة ، فإنها ترسل إلى ناقل يؤدي إلى "آلة الحك" .

سبق أن بينا النسب التقريبية التي تستخدم بها المكونات المختلفة لتشكيل بلاستيك اللينوليوم . وتجدر الإضافة إلى أنه إجراء مألوف أن يتم إدخال كمية من القصاصات غير المجففة في كل عملية مزج لزيادة الصلابة ، وهكذا تمكن من الحصول على سطح أملس للمواد المصقولة . وبشكل رئيسي يتم الحصول على هذه القصاصات من تشذيب الأطراف وهي أقسى بكثير من المادة الممزوجة حديثاً . وللحصول على انطباعة مطعمة معينة ، قد يكون من الضروري أحياناً ترك مادة المزج تستقر طوال الليل "لتتوضع" قبل أن تعطى شكل البساط ، كما أن اللون المحبب (على شكل حبيبات) المستخدم في تصنيع اللينوليوم المصبوب أو لينوليوم الغرانيت يخزن عادة يخزن في صواني من الحديد عدة أيام قبل الاستخدام .

اختيار مكونات التركيب choice of compounding Ingredients :

في الأيام الأولى لتصنيع اللينوليوم ، كان البلاستيك يتألف عموماً من الإسمنت والفلين والمغرة ochre (أكسيد الحديديك) أو الألوان الترابية الأخرى ، لكن سريعاً ما

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ظهرت الحاجة لألوان أفتح ، وبدأ استخدام تشكيلة كبيرة من الأصباغ . ونظراً لارتفاع حموضة الإسمنت ، فقد وجد بان أكسيد الزنك والرصاص الأبيض غير مناسبين ، واستقر رسوخ الليثوبون على أنه الصبغ الأبيض الأكثر مناسبة وفي السنوات الأخيرة ، أصبحت أصباغ اكسيد التيتانيوم شائعة جداً ، ويفضل منها الروتيل بسبب تزايد عدم شفافيته .

تتحكم الاعتبارات التالية باختيار الأصباغ لتصنيع اللينوليوم :

1 – ***انعدام التفاعلية*** ***reactivity–Non*** : يجب تجنب الأصباغ القاعدية أو الأصباغ التي تحوي مقادير ضئيلة من الشوائب القلوية . وهكذا فإن الليثوبون الذي يحوي أكسيد الزنك أو أكسيد الكالسيوم قد يؤدي للتقسية قبل الأوان .

2 – ***مقاومة المواد القلوية*** ***Alkali-Resistance*** : يطلب من الألوان المستخدمة في اللينوليوم أن تتحمل الغسيل بالصابون أو المنظفات الأخرى ذات القلوية الخفيفة . ورغم أن الأزرق البروسي حساس تجاه المواد القلوية، إلا أنه شائع الاستخدام ، خاصة في اللينوليوم الأخضر . وهذا يفسر ظهور البقع الصفراء التي تنتج عادة عندما ينسكب سائل قلوي عليه نتيجة السهو . كذلك يحول الأزرق البروسي من قبل اللينوكسين في وسط بساط اللينوليوم السميك ، لكن لا يتضح هذا على السطح لأن اللون سريعاً ما يعود لطبيعته نتيجة التعرض للضوء والهواء .

3 – ***الثبات بالتعرض للضوء*** ***fastness–Light*** : غالباً ما يكون للينوليوم المحضر حديثاً مسحة خفيفة من اللون الأصفر المائل للبني بسبب فعل الحرارة على الزيت المؤكسد ، وهذا يبيض بالتعرض للضوء والهواء . مما يسبب زيادة في سطوع الالوان . ويمكن أن تحدث بهاتة اللون في وقت لاحق ، خاصة عندما تكون الأصباغ الحمراء الساطعة أو المسحات الخفيفة للون البيض موجودة في التصميم .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

4 – ***مقاومة الحرارة Heat Resistance*** : يطلب من الألوان الداخلة في مادة اللينوليوم أن تتحمل درجات حرارة تصل حتى 140 درجة مئوية أثناء تشكل البساط ، ويمكن أن تظهر الأصباغ علامات على التحلل إذا لم يتم اختيارها بعناية .

5 – ***النقاوة purity*** : يعرف بأن لبعض الشوائب تأثير عكسي . وهذه الشوائب تضم أملاح الحديد المنحلة ، التي تعطي بقعاً زرقاء داكنة مع غبار القليل ، والرطوبة الزائدة التي قد تسبب تشكل البثور (البقع) وتؤخر عملية الجفاف (النضج) وكذلك مركبات المنغنيز الموجودة في الكهرمان التي تسبب هشاشية غير مرغوبة بسبب فعل المجفف .

6 – ***القوة Strength*** : يطلب من كل صبغ أن يخفي القدر الأدنى من اللون الداكن نسبياً من إسمنت اللينوليوم وغبار الفلين ، وهذا يعطي مؤشراً جيداً عن قيمته النسبية ، فبعد تحديد كمية الصبغ التي تستخدم لغرض معين ، يتم تعديل قساوة المزيج بإضافة المواد الباسطة مثل الطباشير والخزف الصيني .

يتحكم باختيار مواد الحشو الليفية اللون المطلوب لبساط اللينوليوم ، إذ ان لغبار الفلين أثر واضح على درجة السطوع . وحيث يكون هذا أشد وضوحاً، كما في اللون الأبيض والمسحات البراقة ، فإنه يستبدل بنشارة الخشب ، جزئياً أو كلياً . ومع أنه تستخدم كميات كبيرة من نشارة الخشب في تصنيع اللينوليوم ، فإنه ليس مادة حشو تعادل بجودتها غبار الفلين ، كما تعاني من عيب زيادة القدرة على امتصاص الماء للبساط الذي يحويها . وللحشوات أثر على خواص السيولة (الانسياب) كمادة اللينوليوم غير المجفف . فهناك فرقاً واضحاً بين الخلائط التي تحوي نشارة لخشب والفلين . وهذا ما نلاحظه أثناء تصنيع اللينوليوم ، وهذه سيتم بحثها في الفصل المناسب .

د – صنع بساط اللينوليوم Making the linoleum sheet :

عمليات الصقل calendering process : تتألف مصقلة اللينوليوم النموذجية (الموضحة تخطيطياً في الشكل 37) من زوجين من الأسطوانات ، طولهما 180

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

إنش (2,2 متر) ، الزوج الأول لصنع البساط والزوج الثاني لإنتاج السطح الأملس . قطر الأسطوانات الصانعة ، حوالي 36 إنش (1متر). والأسطوانة الخلفية مضلعة ومبردة بالماء ، والأمامية ملساء ومسخنة بالبخار .

[يوجد رسم ص225]

تقاد الأسطوانتان باتجاهين متعاكسين بحيث تجبر المادة على الدخول بالقوة عبر "الفرجة" بينهما ، كما ان سرعة دوران كل منهما متغيرة بشكل مستقل . وفي بعض الحالات القليلة تدار الأسطوانتان بنفس السرعة ، لكن في الغالب يحدث فعل القص أو "الشق" .

ويحدد عرض الفرجة بين الاسطوانتين سماكة بساط اللينوليوم الناتج عن المصقلة ، وهذا العرض قابل للتعديل ، ويكون معدل الإنتاج أكبر بالنسبة للنوعيات الأرق . إن قطر أسطوانتي الصقل هو نصف قطر الأسطوانتين الصانعتين ، ولهما سطحان صقيلان جداً . وتدوران دائماً بنفس السرعة ، ويمكن تسخينهما بالبخار . ولتشغيل المصقلة ، يتم تلقيم نهاية بكرة كبيرة من الخيش من الخلف ، من فوق الأسطوانة الصانعة المضلعة ، وعبر الفرجة ، وهكذا بين أسطوانتي الصقل ، وأخيراً فوق حلة نحاسية مبردة بالماء ، ويتم الإبقاء على اسطوانة الخيش في حالة الشد المرغوبة بواسطة ، قضبان قابلة للتعديل مركبة عند نقاط معينة . بعد ذلك تشغل الآلة ، ويتم تغذيتها بكمية كبيرة من مادة اللينوليوم على شكل حبيبات في الفرجة الواقعة بين الأسطوانتين الصانعتين ، حيث تأخذ شكل بساط مباشرة فوق الخيش , وقبل أن يمر البساط خلال أسطوانتي الصقل ، يمكن تشذيب (قص الزوائد) بشكل آلي حسب العرض المطلوب بواسطة سكاكين دوارة ، وتعاد القصاصات لنظام المزج .

تستخدم عموماً مصقلة من هذا النوع لإنتاج بساط اللينوليوم العادي ، والغرانيتي والمرخم . وفي تصنيع اللينوليوم الغرانيتي يتم تخزين المادة الحبيبية في صواني

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

عدة أيام قبل الاستخدام ، ثم تخفض لحجم أصغر بواسطة أداة تحطيم . يتم مزج عدد من الألوان بشكل متجانس معاً حسب النسب المطلوبة في خلاط ، وتقدم للخيش ، قبل أن يصل إلى فرجة المصقلة، بواسطة قمع خاص . ويتم تحديد سماكة المادة فوق الخيش بواسطة كواشط حديدية ، ومن ثم يمر عبر أسطوانات الصنع والصقل ، وجميعها تدور بسرعة واحدة .

يمكن إنتاج اللينليوم المرخم بطريقة تشبه طريقة صنع اللينوليوم العادي ، وذلك بتغذية المصقلة بمزيج من المادة الحبيبية ذات الألوان المختلفة ، واستخدام "الشق" في الأسطوانتين الصانعتين .

يمكن الحصول على تشكيلة واسعة من الطبعات المطعمة (المعرفة) في مصقلة مزودة بثلاثة أسطوانات ضمن وحدة فيها فتحتان تمر خلالهما المادة. ويمكن الإبقاء على الأسطوانات الثلاثة بدرجات حرارة مختلفة كما يمكن قيادتها بسرعات مختلفة ، ونظراً لأن هذه المعالجة سوف تتلف الخيش ، فغن من المألوف تطبيقها على بساط اللينوليوم بعد أن يكون قد مر في المصقلة . ويستفاد من حقيقة أن بساط اللينوليوم يلتصق بالأسطوانة الأكثر برودة من الأسطوانتين اللتين تشكلان الفتحة (الفرجة) ، ويتم تعديل حرارة الأسطوانات الثلاثة وفق ذلك . وبعد مرور البساط في الفرجة الثانية ، فإنه ينزع من على البكرة الباردة بواسطة سكين "مشرط" وتقص اطرافه ، ثم ينزل إلى الخيش الذي يضبط بحيث يسير بنفس السرعة . وأخيراً يتم كبس (ضغط) بساط اللينوليوم فوق الخيش بواسطة آلة يطبق فيها الضغط بين أسطوانات ساخنة وحزمة مطاطية سميكة . وهذا الإجراء لا يقدم تماسكاً جيداً كما عندما يمر الخيش خلال المصقلة نفسها ، ومن المعتاد أن يغلف بمادة لاصقة قادرة على القساوة أثناء عملية المعالجة . ويمكن بتغيير نوع التلقيم ، ودرجات الحرارة وسرعة كل من الاسطوانات على حدة ، فإنه يمكن إنتاج تشكيلة واسعة من الطبقات المطعمة في آلة من هذا النوع .

عمليات التطعيم (الترصيع) Inlaying processes :

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يصنع ما يسمى باللينوليوم المشكل من المادة التي سبق أن مرت في جهاز التفتيت والمصفاة بنفس طريقة إنتاج انضباعه الغرانيت . وتقدم المادة إلى الخيش عبر شاش ، ويعمل منها بساط في مكبس الصقل . ويتم التطعيم عادة على طاولة طولها 15 متر وعرضها 2,2 متر يتم عليها جعل الخيش يتحرك بشكل متقطع بخطوات متر واحد . يركب فوق الطاولة عدد من صواني الزنك ، ترفع بشكل آلي بينما يكون الخيش في حالة الحركة وتخفض لتكون على مسافة ثابتة فوقه عندما يكون ثابتاً . تمتد كل صينية على عرض الطاولة كل ، ويكون عرضها متر واحد ، وهي مثقبة بثقوب مربعة الشكل لتعطي شكل الشاس المقابل لأحد ألوان التصميم . ويتوقف عدد الصواني على نوع النموذج قيد الإنتاج ، وتقدم التسهيلات عادة لأي عدد من الألوان حتى 12 . في بداية العملية يتم تحديد بكرة الخيش على طول الطاولة وتلقم في مكبس الصقل ، وتكون الصواني قد عدلت عند الارتفاع الصحيح فوق الطاولة لإعطاء البساط النهائي بالسماكة المطلوبة . تؤخذ بالمجرفة مادة اللينوليوم على شكل حبيبات باللون المناسب وتوضع على الشاش في القسم الأبعد عن المكبس وتحرك للخلف والأمام بحيث تملا الثقوب . بعد ذلك ترفع الصواني بشكل آلي ، ويتحرك نحو الأمام مسافة 3 أقدام في نفس الوقت ، وتكرر العملية مع تقديم اللون للصينية الأولى والثانية . وفي كل مرة يتحرك فيها الخيش يدخل للعملية شاش بخر ، حتى تصبح جميعها في النهاية قيد الاستخدام ، ويكون قد تم تركيب النموذج على شكل أكوام صغيرة من الحبيبات ذات الألوان . ويحول استخدام الحرارة والضغط في مكبس الصقل، يحول المواد إلى بساط واحد مستمر يحمل تصميماً يشبه السجادة .

يتم صنع الليثوليوم المطعم بخط مستقيم بترتيب القطع المصقولة ذات الألوان المختلفة فوق الخيش لتعطي شكل التصميم وتجعله في بساط واحد في مكبس الصقل . ويمكن ان تظهر القطع طبعات ذات خطوط كما على سبيل المثال في تقليد رصف الأرضية بقطع الخشب ، ويمكن ان يختلف نوع التعريف بين مختلف

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الألوان ، جاعلاً من الممكن إنتاج تشكيلة واسعة من الطبقات الفنية . وليس هناك شك في أن أكثر العمليات واقعية لتقليد رصف الأرضية بالقطع الخشبية تتم بترتيب قطع التصميم بواسطة اليد ، إذ يمكن عندئذٍ جعل الطبعة المعرفة تتبع على طول القطعة مهما كانت الزاوية التي تشكلها مع طول القماشة المتتابع . وفي التطعيم الميكانيكي ، من جهة أخرى، فإن التعريق يتم دائماً إما على طول القطعة أو بزوايا قائمة على طولها . ولهذا السبب يظل التطعيم باليد ينافس أكثر العمليات الميكانيكية من حيث السرعة .

قام بتصميم آلات التطعيم الضخمة المستخدمة في مختلف أنحاء العالم (فريدريك دالتون) وزملاؤه نحو نهاية القرن الماضي . ويبين الشكل38 رسماً توضيحياً للطريقة .

يتطلب كل لون في النموذج نظام خلط منفصل ومصقلة أولية بحيث يقدم للآلة على كل بساط لينوليوم ، ويلقم هذا (البساط) لأسطوانة النموذج ذات السطح المقسم لمقاطع بالأشكال المطلوبة بواسطة نتوءات تشبه السكاكين . وعندما تدور الأسطوانة ، تدفع تلك القطع غير اللازمة لتشكيل النموذج خارج المقاطع بواسطة آلية داخلية ، وتعاد لنظام الخلط بواسطة ناقل مطاطي.

القطع الباقية هي الآن جاهزة لأن تنقل إلى الخيش . ويتم ذلك بواسطة اسطوانة تطعيم ضخمة مغطاة بدبابيس حادة تنغرز في الخيش وتمسك به بعد ان تنتقل إليه بواسطة أسطوانة النموذج ، ويرتب عدد من أسطوانات النموذج على محيط أسطوانة التطعيم ، كل منها يساهم في التصميم بالطريقة المناسبة. وعندما يستكمل التصميم تفصل القطع بمسافات تقابل سماكة سكاكين القطع ، لكن بمروره خلال مكبس مسخن بالبخار ، يتم تعبئة الفجوات ، وينتج عن ذلك بساط متكامل ، ومن المألوف في هذه الطريقة إجراء معالجة مسبقة للخيش بطلاء وجهه الخلفي بدهان الأكسيد الأحمر ، والوجه الأمامي بمادة لاصقة تصبح قاسية عندما يعالج البساط .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

في جميع عمليات التطعيم ، من الضروري استخدام مادة عنية بالإسمنت أكثر مما هي في الأنواع الأخرى من الليثوليوم ، لأنه يجب أن يحدث قدر من السيولة تحت الضغط الهيدروليكي دون ان يحدث فعل قص بعملية الصقل .

[يوجد رسم ص228]

التجفيف seasoning :

الخطوة التالية في تصنيع اللينوليوم هي معالجة البساط البلاستيكي الطري الذي يتم علي بالطريقة المبينة أعلاه بالتسخين في موقد يشتغل بدرجات حرارة تتفاوت بين 50 – 70 درجة مئوية حسب نوع البضاعة . وقبل التجفيف ، من المعتاد معالجة ظهر الخيش بطلاء رخيص من الأكسيد الاحمر بجعله مقاوم للماء . وفي العمليات التي يمر فيها الخيش خلال المصقلة ، يتم هذا قبل دخول القماش إلى الموقد مباشرة ، لكن في العمليات الأخرى من المفيد دهان الخيش قبل كبس بساط اللينوليوم على الخيش ، إذ يصبح عندها أقسى ومن السهل أن يبقى مستوياً .

هناك نوعان من المواقد قيد الاستخدام لمعالجة اللينوليوم . وتتكون المواقد المسماة "المواقد المعلقة" Hanging stoves من أبنية طويلة ضيقة تسخن بواسطة أنابيب البخار التي تسير على طول الجدران قريباً من الأسفل . يعلق اللينوليوم على شكل حبال من 15 متر فوق قوارض خشبية تحمل فوق زوج متوازٍ من السكك الحديدية تسير على طول الموقد ، قريباً من الأعلى . وهي تدخل خلال فتحة (شق) أفقية ، وحين تستخدم المصقلة ، يمكن تعليق المواد باستمرار عندما يتم إنتاجها . وأحياناً تركيب المصقلة على سكك بحيث يمكن تحريكها إلى المواقد التالية حالما يتم ملء إحداها . ويمكن لكل موقد أن يحتوي حوالي 20.000 م^2 من القماش ، ويجب ان تكون السكك التي تحمله متينة جداً بحيث تتحمل الوزن الكبيرة الناتج . ويتوقف الوقت اللازم للمعالجة على نوع اللينوكسين ، وسماكة البساط ،

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

ودرجة حرارة التشغيل ، وقد تتطلب النوعيات الأسمك عدة أسابيع في الوقد قبل أن تصل لدرجة الصلابة المطلوبة .

اللينوليوم المطعم اكثر عرضة للتلف في حالة عدم الجفاف ، ويتم غالباً تجنب البقع التي بسببها التعليق على شكل حبال باستخدام (مواقد المصاطب المستوية) . في هذه المواقد يتم قطع القماش إلى قطع ذات طول مناسب وتحمل في الموقد بواسطة أسلاك أفقية متصلة من نهايتها إلى مصطبة (رف) حديدي . وحتى عند اتخاذ هذا الاحتياط ، فإنه يحدث قدر معين من التمدد ، ومن الضروري تفحص القطع جنباً إلى جنب بعد المعالجة للتأكيد من أن النموذج متطابق على مدى الطول بكامله .

هـ – طباعة اللينوليوم Linoleum printing :

الآلات المستخدمة في طباعة اللينوليوم هي عموماً من النصف المستوي (المسطح) لان المطابع الدوارة تميل للتشويه ما لم يكن القماش رقيقاً جداً . وهي تتكون من طاولات ذات حجم (قياس) يشبعه تلك الطاولات المستخدمة في التطعيم ، مع وجود 10 – 12 كليشة طباعة مركبة فوق السطح . وكل كليشة مزودة بعناصر طباعة تتكون من مسامير نحاسية ذات أشكال وأحجام مختلفة مثبتة فيها . ويتم العمل بشكل متقطع ، حيث تخفض الكليشيات باتجاه القماش الثابت ثم ترفع مرة ثانية . وعندما ترفع الكليشات ، يتحرك القماش نحو الأمام وتطبق دفعة جديدة من الدهان بشكل آلي على عناصر الطباعة بواسطة أسطوانات تحبير . وفي البداية طلى اللينوليوم باللون الأساسي ، ثم يتلقى التصميم من الكليشات وهو يسير على طول الطاولة . وبعد الطباعة ، يدخل اللينوليوم في الموقد حيث يجفف عدة أيام بدرجة 50 – 55 مئوية .

و – الصقل (الإنهاء) Finishing :

عند يدل الفحص على ان محتويات الموقد قد تم معالجتها بشكل كامل ، يوقف التسخين وتفتح فتحات التهوية للسماح لها لتبرد . بعد ذلك يسحب القماش ، ويقطع

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

لقطع ذات طول قياسي ، وتنشر على طاولات طويلة لإجراء الفحوصات عليها . يتم قص القماش المعد للبيع حسب العرض المرغوب (عادة حوالي مترين) ويلف على شكل بكرة والوجه نحو الخارج . وإحياناً يعالج سطح النوعيات الجيدة من اللينوليوم بطلائه بواسطة لكر السيليلوز الصافي لوقايته ، كما يعالج بمادة تلميع شمعية .

عيوب شائعة Common defects : إن معظم العيوب التي تلاحظ أثناء فحص اللينوليوم سببها أخطاء ذات طبيعة ميكانيكية ، لكن عندما يدل نوع معين على الميل نحو تكرار الحدوث ، فغن تركيب المادة قد يتطلب التعديل. ويجب تقديم اهتمام خاص للإمكانات التالية / تغير اللون . غالباً ما يكون من الصعب المحافظة على تجانس اللون ، خاصة في الانطباعات المعرفة (ذات العروق) ، لأن اللون الحقيقي للينوليوم لا يظهر حتى يتم تعريضه للضوء والهواء لبعض الوقت .

تغير السماكة Veriation of thickne : تحدد السماكة الوسطية نوعي اللينوليوم ، ومن الضوري التأكد من المحافظة عليها عند الرقم الصحيح . ويجب أخذ القراءات على طول أطراف القطع . وكذلك عبرها ، لأن التغيرات غالباً ما يسببها احديداب اسطوانات المصقلة .

التشقق والتبثر craking and Blistering : هي عيوب يمكن أن يسببها التركيب غير المناسب للينوليوم ، رغم ان سببها الغالب يعود لأخطاء ميكانيكية . والتشققات التي يتكرر حدوثها في اللينوليوم الرخامي قد يكون سببها "تشكل زائف للبساط false sheeting" ، وهذا يمكن تجنبه بزيادة نسبة الفلين إلى نشارة الخشب في المزيج ، وهذا يحرض على زيادة سيولة البلاستيك تحت الحرارة والضغط .

"رطوبة الطرف (الحافة) " أو "طراوة الوسط" wet seam or soft centere :
هذا العيب ذو طبيعة أساسية ، ويعني بان اللينوليوم قد أصبح قاسياً عند السطح فقط ، تاركاً الوسط لا يزال طرياً . وقد يكون سببه التسخين السريع جداً في المواقد

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

، لكن يعود السبب الأرجح إلى اللينوكسين الذي تم صنعه بشكل رديء تم خلاله التهلم قبل أن تكون أكسدة الزيت قد وصلت للمرحلة الصحيحة .

علامات اللنفة (الخيش) canvs Mu5rks : قد يتشوه أحياناً سطح لينوليوم النوعيات الرقيقة بخطوط غير منتظمة تشبه انطباعة خلفية الخيش .

عيوب التطعيم Intainy Degects : أكثر العيوب الملاحظة شيوعاً في اللينوليوم المشكل هو وجود علامات خطية على السطح وأخذ هذه الخطوط شكل فجوات منحلة تتطابق مع الفراغات الحاصلة بين أكوام المادة الحبيبية التي تتشكل بالشاش ، ويمكن ملاحظتها جيداً بمراقبة السطح بزاوية حادة . أما لينوليوم التعريق بالخط المستقيم فغالباً ما يظهر عيباً يعرف باسم "الوصلات المفتوحة" open Joins وهذا يعني بأن كلا من الوحدات لم تأخذ شكل بساط متصل . وقد يكون سبب ذلك السيولة الرديئة للبلاستيك ، ويمكن التغلب عليه بتعديل خواص الانسياب لبلاستيك اللينوليوم إما بزيادة نسبة الفلين أو بوسيلة أخرى . وتتعرض نماذج البلاط الأسود والأبيض خصيصاً لهذا العيب بسبب التضارب الصارخ في نوع المزيج للمكونين المستخدم . ويمكن أن تحوي البلاطة البيضاء مقدار قليل جداً من الفلين وهي ذات درجة عالية من الصبغ ، بينما يكون تركيب البلاطة السوداء أكثر طراوة بشكل عام.

خواص اللينوليوم properties of linoleum : إن إحدى أهم خواص اللينوليوم هي انه يمكن تقديمه على شكل بكرات يسهل قصها لتناسب أية أرضية كان شكلها وقياسها ورغم أن من السهل القص بسكين حادة ، إلا ان للقماش مقاومة جيدة للتآكل (الاهتراء) ، كما ان الانطباعات التي تسببها الأجسام الثقيلة تختفي عندما يتم غزالة الحمل شريطة ان لا تترك في موضعها لفترة طويلة قد تتسبب في التمزق ، هذه المرونة تضيع بعض الشيء مع الزمن ، لكن يمكن أن تحدث تطرية سريعة تحت ظروف عكسية، كما سيظهر لاحقاً . وتتوقف مرونة اللينوليوم على طريقة التصنيع ، وتكون هذه الليونة أكبر ، في المواد المصقولة ، في الاتجاه الموازي

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

لحركة سير طول القماش . وهذا الأثر هو تعبير لما يعرف بـ"أثر المصقلة" Carender grain . بعد وضعه مباشرة ، يميل اللينوليوم للتمدد قليلاً ، ويبدو أن سبب ذلك يعود لامتصاص الماء في الجو وفي بعض الحالات من الأرضية أيضاً. وفي المواد المصقولة ، يكون التمدد في وحدة الطول اكبر دائماً في الاتجاه الذي يشكل زاوية قائمة مع اتجاه طول القماش ، لكن القماش المصنوع في المكبس يبدي تمدداً مماثلاً على طول الاتجاهين . ويحد من التمدد بعض الشيء الخيش ، الذي يميل نحو الانكماش عند امتصاص الماء ، وقد يسبب الأثر المشترك الانثناء في الحالات الشديدة . وقد يكون سبب الزيادة في الحجم الانتفاخ الواقع في داخل الجسيم الفردي ، ويظهر التبدل الأكبر بوحدة المسافة في سماكة البساط . ويرافق ذلك نقصان القساوة ، ويجب ترك تسامح لذلك عند إقرار ما إذا كان قد تمت معالجة النموذج بشكل صحيح عندما يغادر اللينوليوم الموقد يكون فيه القليل جداً من الماء ، لكنه يمتص عادة 3 – 4 % عندما يتعرض للطقس . والبساط الذي يحوي نشارة الخشب يمتص ماء اكثر من ذلك المصنوع من الفلين فقط كمادة حشو ليفية ، كما أن الطراوة الناتجة تكون بالتالي أكبر .

إن حدود كمية الماء التي يمكن ان يمتصها اللينوليوم هي اكبر بكثير مما ياخذها في الحالات العادية ، وقد تصل حتى 20% في حالات الغمر لفترات طويلة . لذلك فهناك الكثير من الصعوبات التي يتم التعرض لها عندما يوضع بشكل دائم في الظروف الرطبة ، كما هي الحال مثلاً عند الوضع فوق أرضيات إسمنتية رطبة . وقد يسبب ذلك انفصال البساط عن خلفية الخيش على شكل بثور ، وانثناءات ويؤدي لتطور "التغدي" في التركيب نفسه .

تفكك (تحلل) اللينوليوم: "الرجوع" Break down of linoleum "comeback" : تكون النظرية وفقدان المرونة اللتان يبديهما اللينوليوم بمرور الوقت الطويل اكثر وضوحاً في المواد المصنوعة من لينوكسين السكريم ، ويلاحظان بشكل خاص حين يستخدم تركيب غني بالإسمنت كما في غنتاج

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الانطباعات المطعمة والرخامية . ويظهر الزيت المعالج بطريقة السماكر ميلاً اكبر لان يصبح صلباً وهشاً ، لذلك فإن من الصعب رفعه وإعادة وضعه دون إلحاق التلف به . كما أن النظرية أكثر احتمالاً للحدوث في النوعيات السميكة (4.5 مم فما فوق) ، التي تكون أقل إنتاجاً بالكامل بطريقة السماكر . لكن الظروف الرطبة والدافئة مع قلة التهوية كالتي تحدث عادة في السفن تتردد في المياه الاستوائية قد تسبب التطرية السريعة لجميع أنواع اللينوليوم . وبشكل عام تعرف هذه الظاهرة (بالرجوع) ، وهي تشبه بعض الشيء تطور الدباقة في المشمعات ضمن ظروف مماثلة . وقد وجد بان الطراوة ترجع لتفكك البنية الهلامية وتسبب التحلل الحمضي للمواد وقد تكون شكلاً من أشكال التفكك الكحولي .

بدائل اللينوكسين Linoxyn substitutes : كما يدل الاسم ، فقد نشات صناعة الليثوليوم بزيت بذر الكتان linseed oil كمادة أولية أساسية ، وهذا الوضع قد استمر حتى الوقت الحاضر . ومع ذلك فقد جرت عدة محاولات لإيجاد البدائل ، إما بالاستبدال المباشر لزيت بذر الكتان بطريقة الأكسدة ، أو باستخدام نوع آخر من البلاستيك لتصنيع أغطية الأرضيات . وليست مسألة صعبة أن يتم استبدال قسم من زيت بذر الكتان بزيت جفوف أو غير جفوف آخر بالطرق التقليدية ، حيث وجد بأن كميات تصل حتى 10 % ليس لها أي تأثير او لها تأثير قليل عليه . لكن عندما تستخدم كميات أكبر من الزيت البديل ، فإن يلزم مزيد من الحذر في اختيار الزيت الذي له خواص جفوفة تعادل تقريباً خواص زيت بذر الكتان . ومن المفيد أن نلاحظ انه عندما زيت بذر الكتان متوفراً بحرية للجميع ، فقد استخدمت كميات قليلة من زيت السمك (بشكل رئيسي سمك مينهادن) ، وزيت فول الصويا ، وزيت البريك ، وزيت دوار الشمس ، وقد استهلكت في صناعة اللينوليوم في مختلف أنحاء العالم . وقد زاد الطلب على الزيوت البديلة خلال فترة نقص الإمدادات التي تسببت بها الحرب العالمية الثانية ، وبذلك جهود كبيرة للاستفادة من مواد مثل زيت الصنوبر ، بدرجات متفاوتة من النجاح .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وفي بحث عن الأكسدة الكتلية للزيوت الجفوفة ونصف الجفوفة ، تبين انه بدرجة حرارة 100 مئوية تتصرف الجذور اللينولية واللينوليكية للجزيء الثلاثي الغليسيريدات بنفس الطريقة . ويبدو ان هذا يشير إلى انه يمكن أن يحل زيت فول الصويا المفصول تجزيئاً محل زيت بذر الكتان إلى حد كبير في تصنيع اللينوكسين . لا يؤدي استخدام الزيوت الأخرى بدلاً من زيت بذر الكتان إلى اختصار العمليات الطويلة اللازمة لتصنيع اللينوليوم ، ويقدم استبدال إسمنت اللينوليوم ببلاستيك آخر فوائد (ميزات) أكثر . ويفضل أن يكون هذا البلاستيك في حالة طريةق من أجل عمليات الموج والصقل ، ولا يعتمد كلياً على اللدانة بالحرارة من أجل عملية التقسية التالية . ويحقق المطاط هذه المتطلبات ، لكن لا يمكن اعتباره بديلاً عن اللينوكسين ، لان تصنيع غطاء الأرضيات المطاطي هي صناعة مستقلة وراسخة .

قبل عام 1939 كانت المواد البلاستيكية المعروفة باسم الاصطناعية غالبة جداً لأن تنافس اللينوليوم ، لكن كانت تمزج أحياناً كمية من بلاستيك النيتروسيليلوز مع الإسمنت من أجل اختصار أو إلغاء عملية التجفيف. ومنذ ذلك الوقت ساهمت الحاجة لإيجاد بدائل اللينوكسين في بعض التطورات الهامة على شكل ما يعرف باسم بلاستيكات البوليستر polyester plastics ، التي استخدمت على نطاق تجاري في ألمانيا ، وعلى نطاق أضيق في بريطانيا .

إن بلاستيكات البوليستر هي شكل من أشكال الراتنجات الألكيدية ، إذا يتم تحضيرها بأسترة حمض متعدد الهيدروكسيل . فإن الأحماض المناسبة هي : حمض الأدبيك ، أو حمض الماليك ، أو حمض السكسنيك التي يتم أسترتها بواسطة تري ميتيلول بروبان ، أو هيكسان تريول ، أو 1 ، 2 ، 4 بوتان تريول . وكانت أول مادة من هذه النوع تستخدم تجارياً في ألمانيا عرفت باسم إسمنت اللينوليوم (Li 160) وصنعت بحمض الاديبك (مع قليل من السكسنيك) وتري ميتيلول بروبان . وكانت تمزج عادة مع إسمنت اللينوليوم التقليدي ، وقد قابلت

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

نجاحاً كبيراً خلال الحرب . وقد تم مؤخراً تطوير مادتين أخريين مما (Li 170) و (Li 2200) وهما تقدمان عادة للشركات المصنعة لمادة الليثوليوم بحالتهما غير المكثفة . وذلك لكي يتم طبخهما مع الراتنجات والليثوكسين في قدر الإسمنت العادي . ويستغرق التفاعل ، الذي يشتمل على نقص في الوزن قدره حوالي 5% مدة أطول من المعتاد ، لكن يمكن تقصيرها باستخدام التخلية أو درجة حرارة أعلى . ويعوض عن ارتفاع تكلفة مادة التماسك التي يتم الحصول عليها بهذه الطريقة جزئياً بتقصير المدة الكلية للتصنيع ، وكذلك حقيقة ان لها قوة تماسك اكبر من الإسمنت العادي ويمكن استخدامها بكميات أقل . ويقال بأن اغطية الأرضية الناتجة أفضل من الليثوليوم العادي من حيث المرونة ، والقساوة وخواص الاهتراء ، لكنها اكثر حساسية لفعل الماء لفترات طويلة . ثم قُدمت أنواع مماثلة من المواد يتم إنتاجها بأسترة حمض الأدييك مع البنتا ارثريتول وغليكول الإيتلين . وفي المرحلة الأولى من العملية ، ينتج الشمع بأسترة حمض الأدييك وغليكول الإيتيلين بوجود مقدار ضئيل من حمض السفلونيك بارا تولوين p-toruene sulphonic acid . بعد ذلك يتم صنع هلام البوليستر قدر إسمنت عادي بدرجة 180 مئوية بتفاعل كميات متساوية من حمض الاديبك والبنتا ارثريتول ، سوية مع 30% من أوزانها مجتمعة من الشمع الذي يتم الحصول عليه في المرحلة الاولى . ويستمر التفاعل حتى يحدث التسميك (السماكة) ، وتقلب الدفعة مباشرة قبل بدء التهلم . وتشبه الكتلة البلاستيكية التي يتم إنتاجها بهذه الطريقة ، تشبه كثيراً إسمنت الليثوليوم العادي في مظهره وخواصه ، ويمكن استخدامه ليحل محله كلياً أو جزئياً .. وقد منعت ندرة حمض الأدييك في بريطانيا ، منعت صنع كميات كبيرة من هذه المادة ، لكن يجب أن نذكر أنها تعاني من عيب هو ان لها مقاومة ضعيفة للماء .

تضم المواد الأخرى التي تم بحثها بنجاح كبدائل ممكنة لليثوكسين زيوت اليوريثان ، وسائل غلاف الكاجو والبوليميرات المشتركة للستيرين والبوتاديئين ، رغم أنها لا تبدو قد استخدمت بدرجة كبيرة . وقد أنتجت المواد المرنة بالحرارة ، مثل

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

كلور البولي فينيل اللدائنية ، أنتجت على نطاق واسع للاستخدام في أغطية الأرضيات ، لكنها تعاني من عيب هو أنها يمكن تطريتها بأشعة الشمس التي تسطع عبر النافذة ، أو يتشوه شكلها بشكل دائم بالأثاث . وفي الوقت الحاضر قد يصح القول بأن إمكانية إنتاج المواد الاصطناعية كبدائل للينوكسين في تصنيع اللينوليوم قد رسخت ، لكن لا يبرر استخدامها إلا عندما لا يتوفر زيت بذر الكتان بحرية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

13ً – صناعات متنوعة
Miscellaneuos industries

بغض النظر عن استخدام الزيوت الجفوفة كمواد أولية في صناعات نامية، فإن هناك عدد من الاستخدامات تستهلك فيها كميات اقل من الزيوت الجفوفة سنوياً ، وأهمها هي التالي :

1 – المعجون والمركبات المانعة (للتسرب) الأخرى ***Putty and other sealing compounds*** : يصنع عدد من المركبات الحشوية والمانعة بأساس من الزيوت الجفوفة ، والتي أكثرها شيوعاً هو المعجون . والنوع الأكثر شيوعاً والذي يستخدم للتزجيج ، يتكون من معجونة ثقيلة (سميكة) مركبة من الطباشير وزيت بذر الكتان الخام . أما المادة الأشد قساوة ، والمصممة لإطارات النوافذ المعدنية ، فتصنع أحياناً بالغراء الذهبية بدلاً من الزيت الخام.

2 – زيوت القوالب ***core oils*** : يجد زيت بذر الكتان وزيت فول الصويا وزيت السمك استخدامات محدودة كمواد تماسك للجزء الداخلي من القالب الرملي في تصنيع المعادن المفرغة . في البداية يتم ترطيب الرمل بمحلول الكازين (الجبنين) ، تم يمزج بالزيت ، ويأخذ الشكل المرغوبة للقالب ، ثم يخبز (بحرق) حتى يتم الحصول على كتلة قاسية . وقد يكون من الضروري إضافة راتنج القلفونية والمجففات للزيت للمساعدة على التصلب .

3 – زيوت الدباغة ***Tanning oils*** : تستخدم الدباغة بالزيت لتصنيع جلد الشامواه والجلود الأخرى القابلة للغسل ، وكذلك لدباغة الفراء . وتصلح بشكل خاص الزيوت الجفوفة ذات المنشأة البحري ، لهذا الغرض ، ويفضل عموماً زيت سمك القد .

إضافة لهذه الأمثلة ، يجب ذكر عدد من الصناعات كانت تستخدم فيها الزيوت الجفوفة حصراً كمادة أولية رئيسية ، لكنها الآن تعتمد لدرجة اكثر او أقل على المواد الأخرى مشكلة للطبقة ذات المنشأ الاصطناعي . وبعضها لا يزال يعمل

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

بالشكل الأصلي ، رغم أن هذا يتم على نطاق محدود ، بينما أصبح بعضها الآخر قديم الطراز .

نظراً لندرة الزيوت الجفوفة خلال الحرب العالمية الثانية وبالتالي ارتفاع أسعارها أدى لقدر أكبر من المنافسة من المواد البلاستيكية ، خاصة البولي فينيل كلورايد . لكن العمليات تلقى اهتماماً كافياً يجعلها تستحق بعض الوصف .

الأقمشة المانعة للزيت Oil – proofeet Fabrics : عرف فن جعل الأقمشة مانعة للماء (ضد الماء) بنقعها بالزيوت الجفوفة منذ قرون وتم استخدامه . ففي وقت من الأوقات كان الصيادون يصنعون ألبستهم الواقية بأنفسهم بمعالجة القماش بزيت بذر الكتان وتعليقها لتجف ، غير أن المنغ التي يمكن الحصول عليها من إنتاج المشمعات على نطاق واسع أدت لإنشاء مصانع خلال القرن الثامن عشر . وقد تم اكتشاف الكثير من الاستخدامات الجديدة للأقمشة المشمعة ، بما في ذلك إنتاج الشريط العازل ، والضماد الجراحي / وأكياس التواليت ، وأكياس التبغ ، وأدوات الصيد ، وأغطية الأرضية ، والستائر ... الخ . وخلال الحرب العالمية الثانية تم على نطاق واسع إنتاج المشمعات كحماية ضد استخدام غازل الخردل . في السنوات الأخيرة اتجاه استخدام المشمعات نحو التراجع نظراً لملاءمة مواد مثل المطاط وبلاستيك بولي فينيل كلورايد أكر للكثير من استخداماته ، ويتوقف مستقبل الصناعة كثيراً على الظروف الاقتصادية . وفي الوقت نفسه ، تم التغلب على الكثير من العيوب التي كانت تظهر في المواد القديمة بسبب استخدام التقنيات الحديثة .

إن إنتاج المشمعات هو أساساً عملية بسيطة تشتمل على إشباع نسيج مناسب بزيت مغلي (أحياناً مع قليل من الصبغ) والمعالجة بدرجة حرارة مرتفعة . ويظهر القماش الخارج حديثاً من الموقد جافاً بالكامل ، لكن عملية الأكسدة لم تستكمل ، ويجب ان يعلق في غرفة جيدة التهوية عدة أسابيع قبل أن يلف على شكل بكرات . وإن عدم مراعاة هذا المحذور قد يؤدي لاشتعال تلقائي ، أو على الأقل لازدياد

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

كبير في درجة الحرارة . وإن عملية نقع واحدة غير كافية لمعظم الأغراض ، ويمكن أن يتم إعادة الطلاء إما قبل أو بعد صنع الألبسة . وفي كل من الحالتين ، جيب أن تعاد عمليات التحمية (في الموقد) والنضج كما في السابق .

وبغض النظر عن التوجه نحو "ارتفاع الحرارة" بالتخزين ، فإن من المشاكل الرئيسية التي يتم التعرض لها في المشمعات مشكلة ظهور الدباقة الواضحة نتيجة للتحلل أو " العودة" لهلام الزيت . وهذا اكثر عرضة لأن يحدث في المناخات الدافئة والرطبة ، أو في ظروف تترافق فيها الظلمة مع التهوية القليلة . وإن الألبسة التي تترك معلقة بحرية في الهواء عندما لا تستعمل يجب ان تعطي خدمة لسنوات عديدة .

المواد الخام RawMaterials : يتوقفنوع المشمع لدرجة كبيرة على طبيعة القماش المستخدم في عملية النقع . والحرير الياباني والقماش الكمبريكي القطني المصري cambrics . وقماش الدق duck والويفان wigan القطني الأمريكي جميعها مناسبة ، غير أن القليل من النجاح تم تحقيقه بأقمشة الكتان أو حرير الريون أو الصوف . وإن أية مادة يتم اختيارها لصنع ألبسة كتيمة للماء يجب أن تكون طرية وماصة ، وقادرة على إنتاج مشمع يكون مرناً ، ومتيناً وذا قوة تمزق وتفجر عالية . ويجب ان لا تحتوي على أية مادة كيميائية مؤذية يمكن أن تسبب العطيب أثناء عملية التحمية .

لا يزال زيت بذر الكتان (المغلي أو المنفوخ أو المبلمر) أهم المواد الاولية المستخدمة لصنع الألبسة الكتيمة نظراً للمرونة العالية لطبقاته . كما أن الزيون نصف الجفوفة الغنية بحمض اللينوليك ، تعطي أيضاً مشمعات مرنة ، لكنها عرضة أكثر للتأثر بظاهرة "الرجوع" . وقد أدى استخدام راتنجات اصطناعية وزيت التانغ إلى إنتاج مواد تظهر مقاومة متزايدة للظروف المعاكسة ، وجعل من الممكن تصنعي مادة الدمام dope (مادة لمعالجة السطوح) لطلاء درزات الألبسة المنتهية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

عند تحضير زيوت لصنع الألسة الكتيمة من هذه المواد ، يجب الانتباه لتجنب زيادة اللزوجة أثناء عملية التصنيع الحرارية ، لأنه ليس من المرغوب استخدام أكثر من مقدار قليل من المرققات الطيارة . كما ان إدخال نسبة عالية جداً من الراتنج يؤدي أيضاً لانخفاض درجة المرونة ، وقد يسب تشقق تلك الأجزاء من الثوب الخالص التي تتعرض لانثناء مستمر أثناء الاستعمال . ويتم التغلب على هذه الصعوبات بالاحتفاظ بكمية كبيرة نسبياً من زيت بذر الكتان في التركيب (الصيغة) .

يتم اختبار المجففات المستخدمة في تصنيع المشمعات حسب درجة الحرارة وفترة التحمية . ويعطي الرصاص أكثر النتائج اعتمادية ويمكن تعزيزه أحياناً بمقادير ضئيلة من المنغنيز او الكوبالت . ولا تستخدم هذه المواد الاخيرة لوحدها إلا نادراً ، إذ يعتقد بان المنغنيز فعال في تسريع ظاهرة "الرجوع" . ويتم صبغ الزيت المستخدم للألبسة الكتيمة بمسحة خفيفة، ويمكن لهذا أن يستدعي بعض التعديلات في نسب المجففات خاصة عندما يستخدم الأسود الكربوني بسبب أثره المعروف في إعاقة عملية التجفيف .

وللتغلب على الدباقة الخفيفة لسطح المشمعات المصنوعة حديثاً ، من المألوف إجراء معالجة خفيفة . وقد كان مستحلب الشيلاك (اللك) يستخدم لسنوات طويلة ، لكنه يعاني من عيب رداءة المرونة ، وقد تم الآن استبداله بورنيش خال من الدباقة .

صنع الألبسة الكتيمة proofing : هناك طريقتان متميزتان لنقع الأقمشة في زيت التكتيم وفي الطريقة الأصلية oil mill التي تدعى ، يمرر القماش في حمام من الزيت ثم يعصر الفائض بواسطة أسطوانتين . بعد ذلك يعلق القماش الرطب على شكل حبال فوق عوارض في غرفة كبيرة ويجفف طوال الليل بدرجة حرارة 40 – 65 مئوية ويتحكم بكمية الزيت التي يتم امتصاصها لزوجة الزيت ، ومعدل سير القماش ، والضغط الذي تمارسه الفتحة بين الأسطوانتين . ويمكن إعادة التغطية

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

(بالزيت) بتكرار العملية ، أو وهو الإجراء الأكثر استعمالاً ، بطلاء جانب واحد فقط من المشمع بواسطة آلة نشر (انتشار) . وهنا يتم التحكم بسماكة الطبقة بواسطة أسطوانة او سكين قاشطة .

تتم عملية الإنتاج المستمر للألبسة الكتيمة بطريقة "البرج" tower الأحدث . حيث يمر القماش ببط في حمام النقع / ثم يقاد لأعلى برج مرتفع ينزل منه إلى مستوى الأرض . ويسير القماش بمعدل 2 – 30 بوصة (5 – 76 سم) في الدقيقة ويتم تعريضه لدرجة حرارة 80 – 140 مئوية في البرج ، خلال فترة تتفاوت بين 20 دقيقة وخمس ساعات . ومهما كانت الطريقة المتبعة في النقع ، فإن الباعة المنتهية تعلق بعد ذلك على شكل حبال في غرف جيدة التهوية لتجف خلال 3 – 4 أسابيع . وخلال هذه الفترة يدل القماش على زيادة في الوزن ومقاومة الشد .

صنع الألبسة Making Garments : يتم تجميع القماش الكتيم على شكل كومات من طبقات تتكون من 50 – 100 بساط . وتوضع النماذج المرسومة على الشاش فوقها ، ثم تقص بواسطة سكاكين تعمل عمودياً وتشغل بالطاقة الكهربائية . بعد ذلك تمرر القطع التي تم الحصول عليها بهذه الطريقة إلى غرفة آلات الخياطة حيث تصنع منها الألبسة . ومن الضروري سد الثقوب التي تتركها الإبر ، ويتم ذلك بطلاء الدرزات بالفرشاة عدة مرات بزيت كتيم، والتحمية طوال الليل بعد كل عملية طلاء . والطريقة الأحدث ، وهي المستخمة الآن ، هي باستخدام الدمام dope الخاص الجفوف بالهواء الذي أساسه زيت التانغ والراتنج الاصطناعي . بعد ذلك يعالج الثوب بمادة خالية من الدباقة حيث يصح بعدها جاهزاً للاستعمال .

العودة (الرجوع) back–Come : أولت الشركات الصانعة قدراً كبيراً من الاهتمام لمشكلة عودة الطراوة ، حيث أن العودة يسببها التحلل بالماء hydrolysis لهلام اللينوكسين وهذا التفكك يكون أسرع في الظروف الرطبة، بينما يمكن تجنبه بتعليق الألبسة في مجال تيار هوائي . لذلك لا يبدو محتملاً ان التفكك المؤكسد هو المسؤول .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

وتطور المشمعات التي تبدي (العودة) دباقة ملحوظة ، جاعلة من الصعب فصل الثنيات التي ضغطت على بعضها . ويدل الاقتلاع)الاستخلاص) بالأثير ether على وجود زيادة كبيرة في المادة المنحلة نتيجة تمزق البنية الهلامية ، ولهذا الفعل طبيعة حامضية . ويقدم تحديد القيمة الحمضية لخلاصة الإيثر وسيلة اكثر اعتماداً في تقدير درجة (العودة) من أية محاولة لتتبع تطور الدباقة ، كما انه يقدم طريقة مفيدة لمقارنة نتائج التجارب المتسارعة .

تنحل المشمعات بسرعة في حجيرات رطبة يحافظ فيها على درجات حرارة عالية ورطوبة نسبية قدرها 100% ، ومن الممكن بأن التجارب المبينة على هذه الخطوط قد تعطي بعض المؤشرات عن السلوك المحتمل للمشمع ضمن الظروف الاستوائية .

القماش الزيتي ، والقماش الجلدي ... الخ oil cloth , leather cloth Etc:

يصنع عدد من المواد لتغطية الرفوف والجدران والطاولات والأثاث .. الخ تتألف أساساً من بساط بلاستيكي رقيق ذي خلفية قماشية . وكانت جميعها تنتج في وقت من الأوقات من مركبات الطلاء التي تعتمد أساساص على الزيوت الجفوفة ، لكن من المناسب اكثر الآن استخدام النتروسيليلوز الملدن أو كلوريد البولي فينيل ، إذ لا يلزم سوى طبقة واحدة للحصول على سماكة التغطية المطلوبة . لكن هذه المواد ، عندما تصنع بحيث تكون ذات مرونة كافية ، تكون ذات نسبة عالية من المادة الملدنة وتكون لدنه حرارياً ، لذلك فإن الزيوت الجفوفة لا تزال تستخدم لتصنيع أغطية الطاولات .

عند إنتاج القماش الزيتي ، يلزم طبقة خارجية ملساء ، فاتحة اللون ، عالية البريق ، للحصول على ذلك ، من الضروري البدء بنسيج قطني جيد خالٍ من العقد أو النواقص الأخرى . تطبق عدة طبقات من المادة المعالجة للسطح المصنوعة من الزيت المغلي المصبوغ بأفضل أنواع الكاولين Kaolin وذلك بواسطة آلة انتشار ، مع الصقل والتحمية بدرجة 30 – 40 مئوية بين التطبيقات المتتالية . وعندما

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يحكم على أن الطبقة الخارجية أصبحت سميكة كفاية ، يطبع عليها تصميم ثم تطبق طلبة ورنيش شاحب . وإن تركيب لون الطباعة مماثل لتركيب مادة المعالجة ويجف معطياً طلبة مطفأة . ويجب ان يكون الورنيش مرناً بشكل كافٍ بحيث يتحمل ان ينثني القماش دون أن يتشقق ، ومن الضروري أن يكون طول الزيت على الأقل حتى خمسة إلى واحد . كما أن هناك رغبة في المقاومة الكافية للمواد القلوية لمنع تلف الطبقة الخارجية بالغسيل بالماء والصابون ، وأفضل طريقة يتم بها ذلك هي بإدخال مقار قليل من زيت التانغ في تشكيل صيغة ورنيش الصقل .

يشبه القماش الجلدي كثيراً القماش الزيتي من حيث التركيب وطريقة التصنيع . لكن تحذف الطلية النهائية بالورنيش ، نظراً لأنه لا يطلب أن يكون له طلية نهائية براقة . وهو يصنع الآن من المواد البلاستيكية الحديثة .

قماش الأرضية Floor cloth :

يمكن اعتبار قماش الأرضية على أنه درجة اسمك واخشن من قماش الزيت ذا مقاومة محدودة للتلف والاحتكاك . وقد أنتجه أول الأمر عام 1763، ونما ليصبح صناعة ذات أهمية كبيرة في القرن التاسع عشر . وقد بدأ بالتراجع منذ حوالي خمسين عاماً ، لكن كان لا يزال يصنع حتى عام 1939 ، حيث تم في ذلك العام تعليق تصنيعه بسبب ظهور الحروب ، ولا يبدو بأنه قد استؤنف منذ ذلك الحين .

ويتألف قماش الأرضية من راتنج القلفونية ، والزفت والبني الإسباني بكميات متساوية ، مع إضافة شمع النحل وزيت بذر الكتان . وقد قدم التركيب في حالة ذائبة على قماش الخيش (القنب) ، ثم أخذ شكل البكرة بالضغط بواسطة اسطوانة حديد ساخنة . بعد ذلك طبق دهان بذر كتان رخيص مصبوغ بأكاسيد التربة والخزف (الطين) الصيني على قماش الخيش على شكل طبقات متتالية تفصل بينها فترة تجفيف بالهواء من عشرة أيام ، وتنعم كل طبقة بالصقل بواسطة الخفاف Pumice (زجاج بركاني) قبل الطلية التالية . ويستخدم السطرين (جهاز التسوية اليدوي) للطبقات الأولى والفرشاة للطبقات السطحية النهائية . وكان وجه القماش

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يزيت عادة بنموذج مطبوع ، مع إعطائه طبقة من الورنيش . ويجب ترك قماش الأرضية المنتهي ينضج بتخزينه لمدة 8 – 9 أشهر قبل الاستعمال . بعد ذلك حلت الطريقة الميكانيكية محل هذه الطريقة الطويلة ، حيث يتم في العملية الميكانيكية استخدام آلات تسوية وانتشار لتطبيق الطبقات التي تجفف بدرجات حرارة مرتفعة في مواقد تشبه تلك التي تستخدم لمعالجة اللينوليوم . بهذه الطريقة يمكن إنتاج قماش الأرضية بحيث يكون جاهزاً للاستخدام خلال أسابيع . وهو لا يمتلك مواصفات التلف ، او المرونة او خواص كتم الصوت الخالصة باللينوليوم ، كما أن استعمالاته الآن تؤمنها أغطية الأرضية التي تعتمد أساساً على اللباد المعالج بالزفت .

اللينكرستا Lincrusta :

كما بدل اسمها ، فقد صنعت اللينكرستا أساساً من زيت بذر الكتان ، مع ان هذه المادة لم تحقق قدراً كبيراً من الأهمية نظراً للمنافسة من قبل المواد البديلة الأكثر شيوعاً المصنوعة من الورق المعجن Popier mache ، الذي أخذ مكانه الآن كغطاء للجدران ، وكان (فريدريك والتون) الذي هو اللينوليوم ، هو أول من استخدم الاسم حيث أطلقه على المادة التي تتألف من صفيحة لينوليوم رقيقة ذات خلفية من الورق ، يزين عليه نموذج بالنقش البارز . وكان التركيب يشبه كثيراً ذلك المستخدم في أغطية الأرضية ، يكن يحتوي مقداراً ضئيلاً من شمع البارافين لإعطائه سطحاً أملس ، وللمساعدة في المحافظة على الانطباعة الصافية في حالة عدم الجفاف . وكان يتم التزيين النافر بواسطة أسطوانات خاصة ، كانت تعطي نفس النوع من النماذج تستخدم الآن للمواد البديلة .

لم ينتج هذا النوع من اللينكرستا منذ سنوات عديدة ، لكن لا تزال تصنع من وقت لآخر نوعيات رقيقة من لينوليوم الجدران الأملس ذي تصميم مطعم بالرخام . وهذه المواد تعطي شكلاً تزينياً أكثر ثباتاً من المطلوب عموماً للجدران ، كما أنها لا تحفظ في مكانها بسهولة .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

الجلد اللماع Patent leather :

إن تصنيع الجلد اللماع بالطرق الأصلية هو أحد العمليات الأكثر صعوبة التي يمكن التعرض لها في صناعات الزيوت الجفوفة ، كما انه أحد العمليات التي أحيطت بالكثير من السرية في الماضي . ورغم تاريخه الطويل ، فقد حدث تبادل قليل للمعلومات بين الشركات الصانعة ، ولم يدخل ضمن مجال المراقبة العلمية . وإن أي وصف لطريقة التصنيع لا يمكن ان يقدم إلا كتقرير عن أحد الفنون بالطريقة التي كان يمارس فيها في معمل من المعامل، ولا يمكن تقديم ملاحظات عامة . لكن صناعة البلاستيك الحديثة قد أعطت بديلاً عن الجلد الأصلي اللماع الذي أخذت مكانه ، والقليل من الشركات الصانعة ، إن وجدت ، هي التي تلجأ للطرق القديمة . والتقرير التالي نعرضه بسبب فائدته التاريخية فقط .

تحضير الجلد Preparation of leather :

عند تحضير الجلود قبل معالجتها بطبقة خارجية يجب توخي الحذر لتجنب إتلاف النسيج في الأعمال الرطبة ولمنع الانتفاخ من أن يبتعد كثيراً .

بعد دبغ الجلد يتم حشوه vdegras بشحم من صوف الخراف وزيت بذر الكتان ، ثم يجفف ويحدد ويرطب بمادة غروية خفيفة لإعطائه المزيد من القوة . وهذه تجفف قبل تطبيق الطبقة الأولى من الزيت .

تحضير طبقة الأساس أو الزيت

Preparation of the base or Dabb coat :

عند تحضير اللك لطلاء الجلد من المهم استخدام زيت بذر كتان من نوعية جيدة ثم "ترويقة" بشكل جيد ، أي ترك ليركد في خزان مبطن بالرصاص عدة أشهر . وتصنع أحياناً طبخات صغيرة نسبياً في قدور الطبخ المزودة بخلاط ميكانيكي ،

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

مع الحرص على تجنب زيادة التسخين الموضعي . وفي قدر سعة 100 كغ يمكن استخدام الدفعة التالية :

	كغ
زيت بذر الكتان المروق	42
ليثارج	1.4
بورات المنغنيز ض	0.45
الأزرق البروسي	0.45
كهرمان محروق	0.23

يجب طحن المواد الصلبة جيداً لتصبح ناعمة ، ويفضل ان يتم نشرها في مقدار قليل من الزيت في خفاقة قبل ان تضاف للكتلة الرئيسية . بعد ذلك تسخن الدفعة لدرجة 260 مئوية وتبقى كذلك لمدة 6 – 8 ساعات ، وتترك لتبرد ببطء . يعاد تسخينها لدرجة 260 – 275 وتبقى كذلك لمدة أخرى من 4 – 5 ساعات حيث تتحول بعدها لهلام رقيق عندما تبرد . يتم اختبار الدوب daub (الزيت) بطلاء شريحة زجاجية بعينة منه وتركها تجف . يجب أن تكون الطبقة طريقة وقابلة للتكيف وذات درجة جيدة من المرونة . لكن إذا لم تجف خلل 24 ساعة ، يعاد تسخين القدر لدرجة 260 مئوية وتطبخ لمدة 4 – 6 ساعات أخرى . وعندما تعتبر الدفعة مقبولة ، تترك لتبرد لدرجة 40 مئوية وترقق بالبنزين لدرجة التماسك الثقيلة المرغبوة ، حيث لا يلزم اكثر من 15 ليبرة (7 كغ) بشكل عام .

تستعمل هذه المادة لإجراء الطلية الأولى للجلود الجافة ، والدور الأساسي لها هو أن تغطي سطح الجلد المحبب بطبقة غير نفوذية تمنع الطليات النهائية الأخيرة الصقيلة من التغلغل فيه . وإذا حدث هذا ، فإن هناك خطر في ان تنتقل أية مادة تزيين طبيعية بقيت في مادة الصقل ، تنتقل إلى الجلد ، وتصبح الطلية النهائية هشة بعد التحمية .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

يتم تطبيق طلية الدوب daub (الزيت) بدرجة حرارة 35 – 38 مئوية داخل موقد تطبيق اللك نفسه ، إذ تعلق الجلود على إطارات أو ألواح تنزلق في الموقد مثل الرفوف . تقدم الحرارة بواسطة أنابيب بخار تسير في الخلف، مع وجود مروحة لتدوير الهواء الساخن . ومن المهم جداً أن يطبق الطلاء بشكل متساوٍ ، إذ أن أية بقع سميكة سوف تسبب تشقق الطبقة الصقيلة النهائية . عندما تكون الجلود قد تم طلاؤها ، يغلق الموقد وتترك حتى تصبح جافة تماماً . بعد ذلك تتركز في الهواء الطلق حوالي 24 ساعة قبل طلائها من جديد .

تحضير طبقات الورنيش :

تحضر طبقة الورنيش الثانية بغلي 42 كغ من زيت بذر الكتان المروق مع 2.3 كغ من الأزرق البروسي لمدة 12 – 14 ساعة بدرجة 315 مئوية يضاف بعد ذلك 1.4 – 2.3 كغ صبغ نباتي أسود .

من المهم ان لا يستمر الغلي لأكثر من ساعة بعد إضافة الصبغ الأسود . وإذا كان الورنيش سميكاً جداً للاستعمال بالفرشاة فإنه يرقق بالبنزين كما في طبقة الدوب (الزيت لكن لتماسك أقل بعض الشيء .

قبل استعمال الورنيش ، يتم تنعيم (تمليس) الدوب بمسحه بالخفاف (الزجاج البركاني) ، وتتم إزالة الغبار بالفرشاة . يطبق الورنيش بشكل متساوٍ بالستخدام الفرشاة ويجفف في موقد استخدام اللك بدرجة 35 – 38 مئوية . وفي بعض الحالات يطلى الجلد مرة ثانية حيث يوضع ثانية في لموقد حتى يجف .

يصنع ورنيش أو لك الصقل النهائي بغلي (42 كغ) من زيت بذر الكتان المروق مه (1 كغ) من الأزرق البروسي ذي الدرجة العالية و1 كغ من بورات المنغنيز لمدة 12 ساعة بدرجة 340 – 370 مئوية . ويطبق على الجلود التي سبق تنعينها بالخفاف وتنظيف غبارها بالفرشاة ، بنفس الطريقة المتبعة مع طبقات الورنيش السابقة وتجفف في موقد اللك لمدة 24 ساعة على الأقل . بعد ذلك تنضج الجلود بالتعليق عدة أيام في سقيفة جيدة بدون تسخين اصطناعي .

Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org

لا يتوقف نجاح العملية فقط على التحضير الصحيح للمواد لمختلف الطبقات ، وإنما يتوقف أيضاً على تماثل التطبيق من حيث السماكة . وغالباً ما يتطور التشقق في المراحل التالية للتحمية النهائية ، وقد يكون سببه بقع سميكة في الطبقة أو بالتحمية بدرجات حرارة عالية جداً . ويمكن ان يكون قد بدأ هذا في مراحل متقدمة ، لكنه لا يصبح واضحاً إلا عند اكتمال العملية.

وبينما تترك الجلود لتنضج ، من المهم حمايتها من التماس بالهواء الرطب.