الفصل الرابع

المطاط

Rubber Naturalالمطاط الطبيعي

اول من اطلق كلمة مطاط على هذه المادة هو العالم جوزيف بريستيلي عندما وجد انها مادة تستطيع ازالة الكتابة المكتوبة بقلم الرصاص .وهناك ما يقارب مائة نوع من االشجار تستطيع انتاج هذه المادة المطاطية . والنوع االكثر انتشارا هو Liensis Brasi Heveaالتي تكثر في البرازيل وماليزيا وحوض االمازون بالدرجة االولى . وتعد ماليزيا اكثر بلدان العالم انتاجا للمطاط الطبيعي حيث تنتج لوحدها ما يقارب مليوني طن سنويا . والمادة المطاطية تكون على هيئة مادة حليبية تتصلب عند تخثرها .

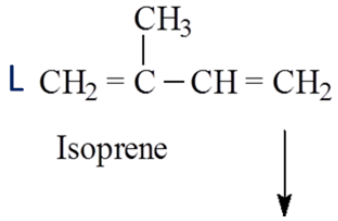
(Lateaالمادة الحليبية ليست سائال يجري في عروق شجرة المطاط وانما هي مادة توجد في انابيب مجهرية تتوزع على جميع اجزاء النبتة بين اللحاء والكامبيوم . ويتم استخراج المطاط من اشجاره بوساطة عمل شق على شكل حرف)(Vحول الشجرة . وفي المنطقة ترتفع حوالي ثالث اقدام عن مستوى سطح االرض حيث تجمع العصارة)(Latixفي وعاء يحتوي على مادة مثبتة للمستحلبات منعا من تخثره ويربط الوعاء في نهاية الشق المعمول .يتأثر مستحلب المطاط باالحياء الصغيرة كالبكتيريا لذا تضاف اليه المواد المطهرة والمانعة لنمو هذه االحياء مثل)محلول االمونيا او محلول مخفف لمادة الفورمايلين)٠.١٥-٠.٣)% وعند ذلك يمكن االحتفاظ به على شكل مستحلب لحين اجراء العمليات التكميلية.

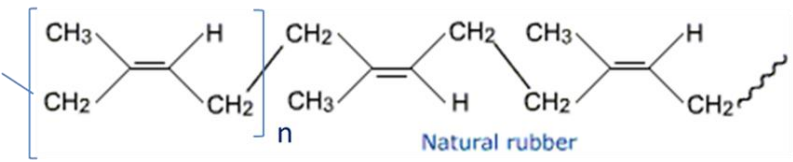
المطاط

بلمرة الجزيئات ذات الرابطتين الثنائيتين DIENE POLYMERIZATION

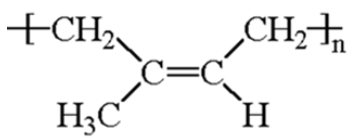
١- المطاط الطبيعي Natural Rubber

يتكون المطاط الطبيعي أساساً من سلاسل هيدروكربونية لها **أوزان جزيئية عالية** وكل سلسلة تتألف من وحدات بنائية (أساسها جزيئات الأيزوبرن)

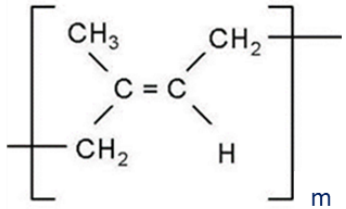


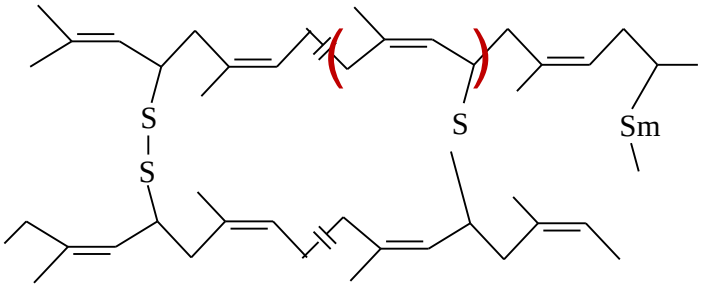


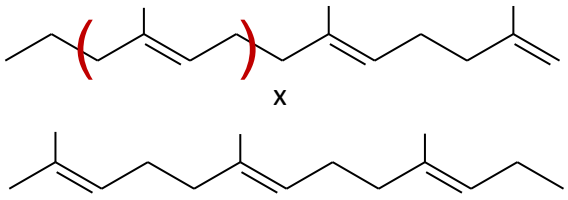
Z- poly isoprene
(cis-1,4-polyisoprene)



+







E- poly isoprene

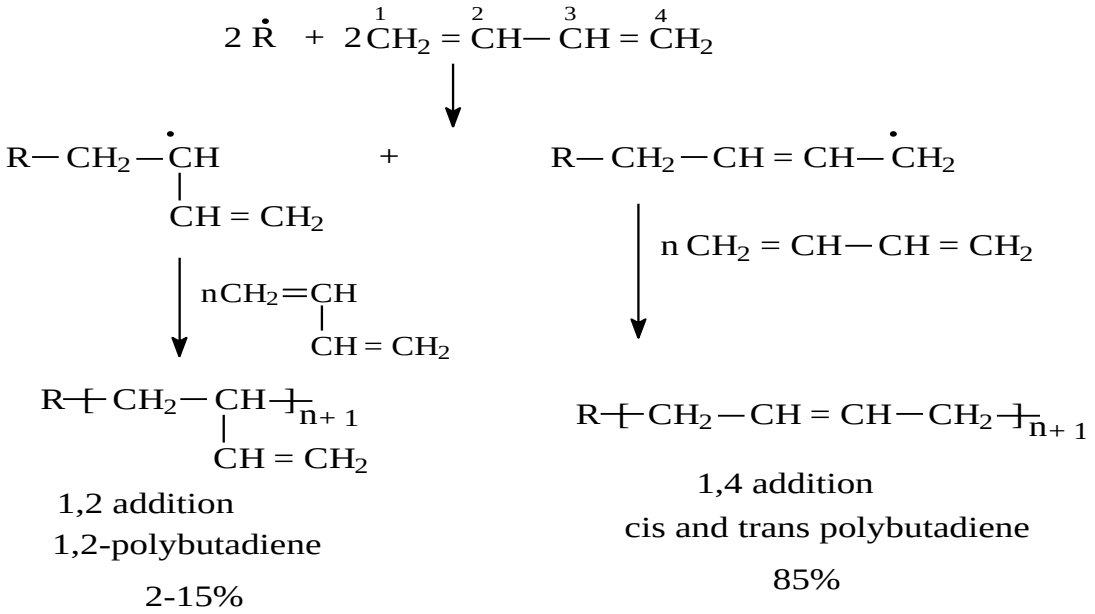
س :- ارسم الصيغة البنائية لثلاث وحدات من الايزوبرين المكونة للمطاط الطبيعي

٢ - المطاط الصناعي Synthetic Rubber

يمتلك المطاط الطبيعي مقاومة ضعيفة ضد التقادم إذ تتم مهاجمته من قبل الضوء فوق البنفسجي والاكسجين والحرارة ما أدى الي البحث عن بديل إلى ابتكار أنواع عديدة من المطاط الصناعي

يشكل المطاط الصناعي الآن حوالي ٧٠ ٪ من المطاط المتداول وينتج من بلمرة الدايينات المتناوبة Conjugated dienes مثل **البوتادايين** Butadiene.

المطاط الصناعي اكثر نقاوة واخف واسهل في التصنيع واقل كلفة من المطاط الطبيعي.



لقد تم انتاجه وبكميات تجارية في العشرينات من هذا القرن . يدخل ضمن المواد المرنة التي تمتاز بصفات جعلتها تشكل صنفا خاصا بها . المواد المرنة Elastomersكثيرة وذات استخدامات متنوعة ويعد البيوتا دايين)مونومير(المادة الرئيسية في انتاج المطاط الصناعي باالضافة الى المونوميرات االخرى التي تضاف الى البيوتا دايين النتاج انواع مختلفة من المطاط الصناعي

أنواع المطاط الصناعي :

١- مطاط بولي بوتادايين Polybutadiene rubber PB

$$n\,CH_2=CH-CH=CH_2 \xrightarrow[\text{Natta Cat.}]{\text{Ziegler's}} -\!\left[CH_2-CH=CH-CH_2\right]_n-$$

Polybutadiene
(Buna Rubber)

وتجري عملية البلمره بوجود عامل مساعد ويجب السيطرة على ظروف هذه العملية للحصول على متعدد البيوتادايين ذو تنظيم حراري محدد. والتنظيم الفراغي يؤثر على خواص البوليمر الناتج بالتالي يؤثر على أستخداماته.

الاستخدامات: يخلط مع نوع آخر من المطاط يسمى ستيرين بوتادايين لإنتاج إطارات السيارات

٢- مطاط بولي كلوروبرن (النيوبرن) poly chloroprene (neoprene)

$$n\,CH_2=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}-CH=CH_2 \xrightarrow{\text{بلمره في مستحلب}} -\!\left[CH_2=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}-CH=CH_2\right]_n-$$

Chloroprene
(2-Chloro-1,3-butadiene)

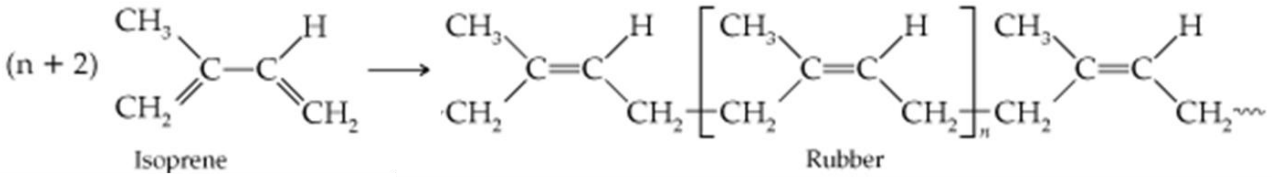
Polychloroprene
(Neoprene)

باديء التفاعل هو: فوق كبريتات البوتاسيوم potassium persulfate $K_2S_2O_8$

$$\left(K_2S_2O_8 \xrightarrow{Fe^{2+}} S\,O_4^{\cdot-} + S\,O_4^{=} + Fe^{3+}\right)$$

الاستخدامات: ويستخدم في صنع كعوب الأحذية وفي إنتاج السلع الميكانيكية والإطارات والسيور الناقلة .
هذه المادة قابلة للتبلور وتقاوم الدهون وكثيراً من المذيبات وكذلك تقاوم االحتراق ويستعمل في صناعة خراطيم محطات البنزين والوصالت المطاطية.

٣- مطاط بولي أيزوبرن Polyisoprene



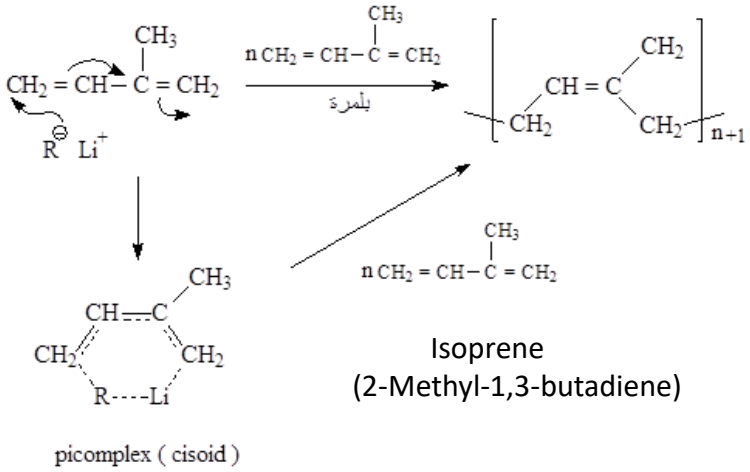
Cis - Polyisoprene

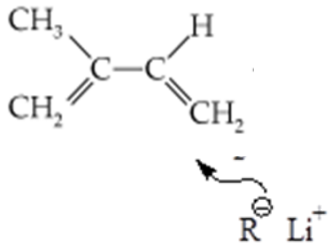
ويحضر من بلمرة الايز وبرين)٢-مثيل -١و٣ -بيوتادايين(من مصادر عديدة حيث يمكن الحصول عليها من البروبلين).

يجب ان يكون الايزوبرين المستخدم في البلمرة على درجة عالية من النقاوة.

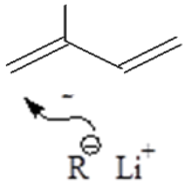
يستخدم مطاط الإيزوبرن في صناعة إطارات السيارات والطائرات وحلمة رضاعات الأطفال واللواصق والقفازات المطاطية الطبية وأنابيب حقن المواد الغذائية للمرضى .

تابع مطاط بولي أيزوبرن Polyisoprene





cisoid

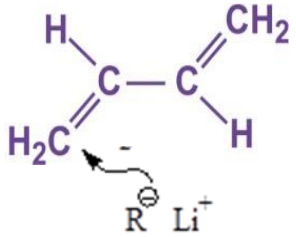


transoid

3

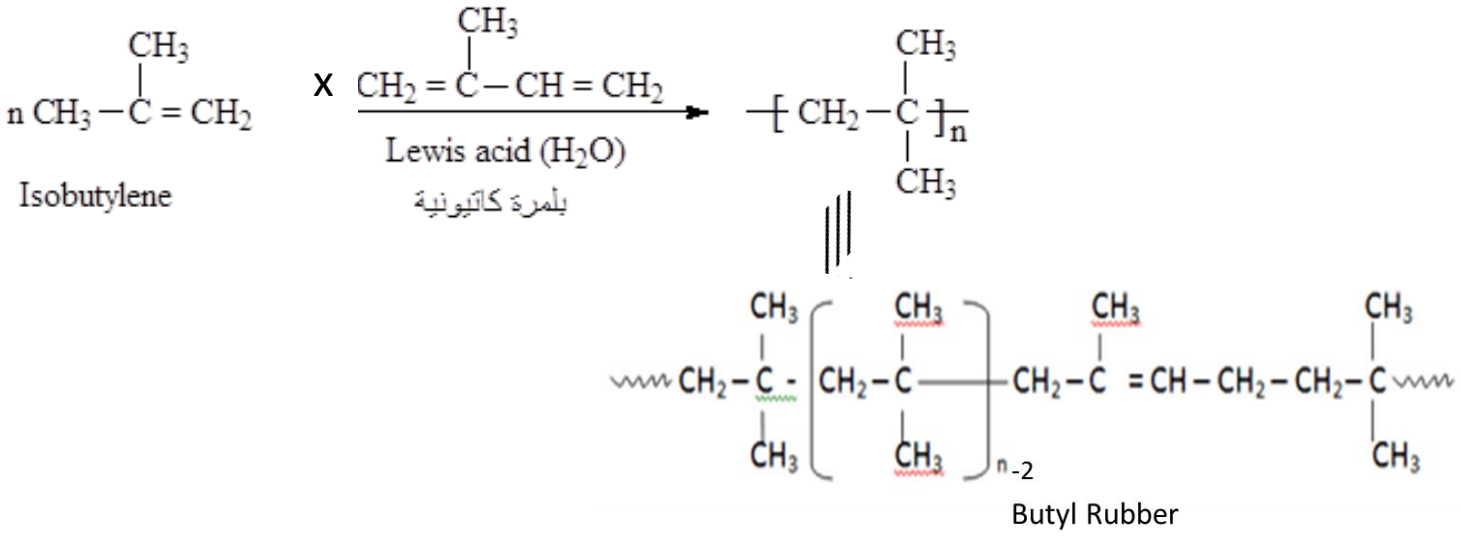
يعود وجود هذا الوضع الفراغي إلى مقدرة الكيل الليثيوم على حمل جزيئات الايزوبرن على هيئه شبيهه بالسيز cisoid مكونة معقد باي picomplx :

البوتادايين لا يسلك مسلك الإيزوبرن في تفاعلاته مع ألكيلات الليثيوم لتكوين المطاط لأن جزيئات البوتادايين توجد على هيئة شبيهة بـ ترانس أويد transoid في درجات الحرارة العادية مما يصعب معه نشوء حالة وسطية مشابهة للحالة الوسطية التي تتكون بين ألكيلات الليثيوم والإيزوبرن .



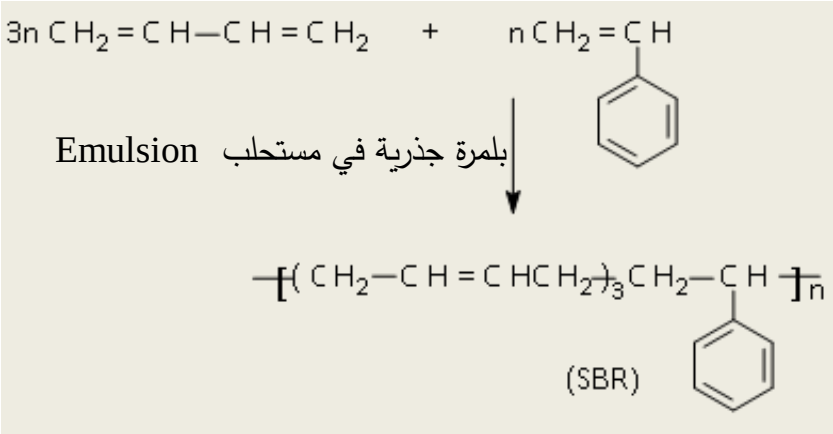
transoid

٤- مطاط بوتيل Butyl Rubber



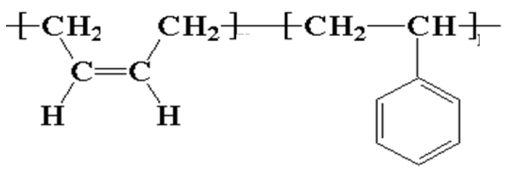
يستخدم في إنتاج الأنابيب الداخلية للإطارات أو لطلاء الطبقة الداخلية من الإطارات غير الأنبوبية Tubless وكغطاء للكابلات والبضائع الميكانيكية .

٥ـ مطاط ستيرين بوتاداايين Styrene-Butadiene Rubber (SBR)



Styrene-butadiene rubber

Or

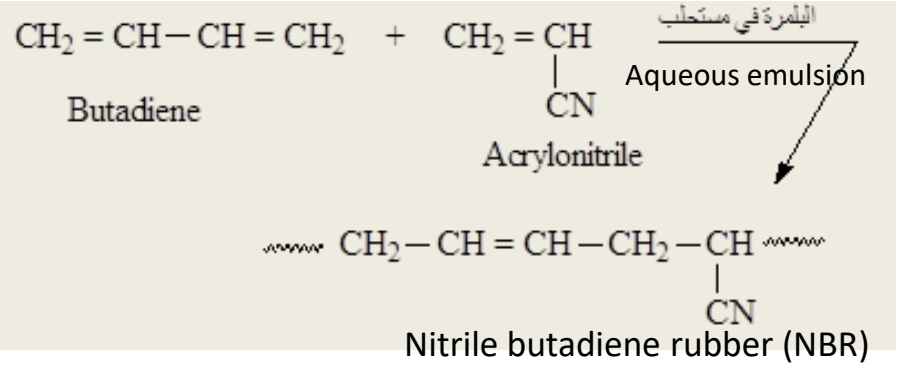


وهو من اهم انواع المطاط الصناعي لكثرة أستعمالاته.
وهو عبارة عن بوليمر مشترك يحضر من تفاعل ستايرين والبيوتاداايين بطريقة المتصلبة وعندما تكون الحرارة المستعملة هي50 c˚ تسمى طريقة التحضير بالطريقة الساخنة وفي هذه الطريقة تستعمل بادئات مثل فوق كبريتات البوتاسيوم K2S2O8أو بيروكسيد البنزويك.

ينتج باستخدام جذور حرة كجذر ببروكسيد لبدء البلمرة في مستحلب Emulsion معطيا بوليمر مشترك عشوائي ويعتبر من اهم أنواع المطاط الصناعي المستخدم في صناعة إطارات السيارات

أن أستعمال العوامل المؤكسدة-المختزلة (Redox) مكنت تحضير هذا المركب بالطريقة الباردة٥ºC ٥

٦- مطاط النيترايل – بوتاداين (بونا N) Nitrile butadiene rubber (NBR)



تعطي عملية البلمرة الاستحالبية البوليمير الذي يكون على شكل مستحلب يتجمد)يتخثر(باستخدام مواد متنوعة مثل كلوريد الكالسيوم وسلفات ألمونيوم ليصبح مطاطاً على شكل قطع صغيرة تجفف وتضغط على شكل باالت أو تعبأ على شكل قطع صغيرة لمنتجات خاصة.

يمكن استعمال مطاط النتريل ضمن المجال الحراري ٤٠ -إلى ١٢٥+ درجة مئوية

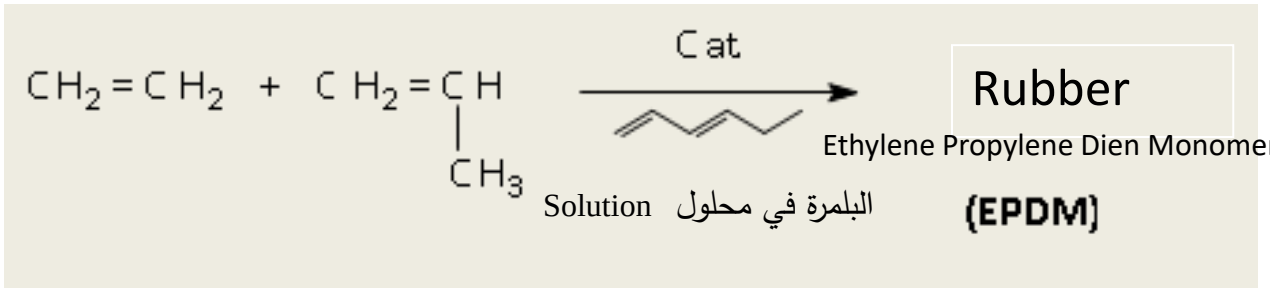
يمتاز هذا النوع من البوليمرات بمقاومته للزيوت ويستخدم في إنتاج الإطارات وخراطيم مضخات محطات البنـزين وفي صناعة مستودعات الوقود ذاتية الالتحام المستخدمة في الطائرات

تغير نسب الاكريل نتريل والبوتاديين، تتغير المقاومة النوعية للمطاط تجاه الوقود والزيوت.

يمكن أن يتم ادخال احادي ثالث مثل ثنائي فنيل بنزن وحمض ميتاكريليك.

ويوجد بعض أنواع من(NBRتكون متحدة بالهيدروجين مما يخفض من الفعالية الكيميائية لسالسل البوليمير ويحسن من المقاومة الحرارية. وبالتالي فإن أي تعديل في بنية مطاط النتريل، يساهم في إعطاء خواص وميزات مختلفة.

٧- مطاط إثيلين بروبلين Ethylene Propylene Rubber (EPDM)



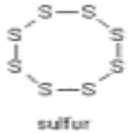
تستعمل طريقة زكلر- ناتا في تحضير المطاط من الايثلين والبروبلين وبنسب مولارية متساوية

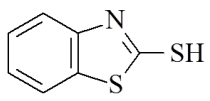
وهذا النوع من المطاط رخيص الثمن وهو مقاومته للحرارة والتاثر بالاوزون وصعوبة تأكسدة بفعل الاكسجين الجوي لذا يستعمل مادة عازلة للاسلاك الكهربائية

ويستعمل في الأغراض الميكانيكية وفي إنتاج الإطارات وفي صناعة أجزاء الأجهزة وفي طلاء أو تغليف الأسلاك والمحاور Cable وفي صناعة الأحذية وغيرها .

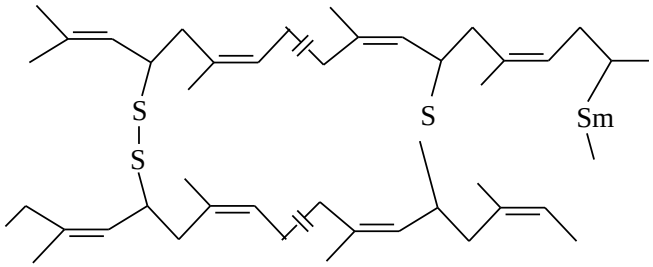
العمليات التي تلي طرق إنتاج المطاط

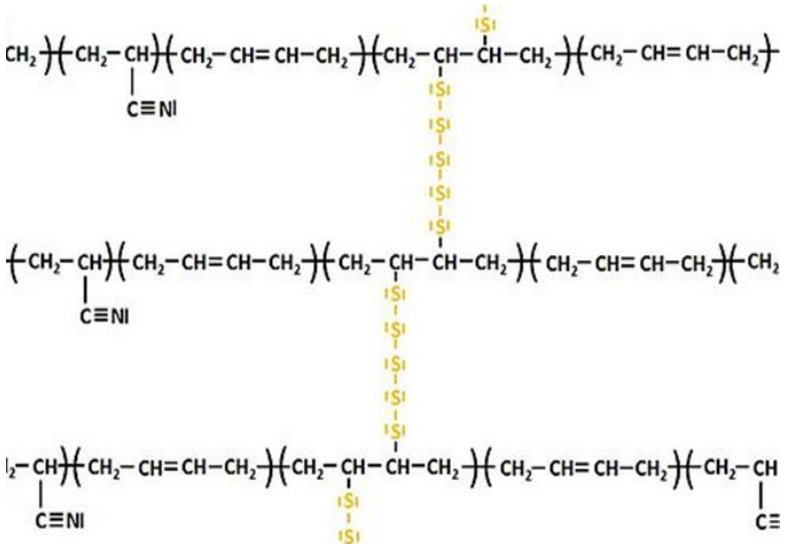
١- الفلكنة Vulcanization أو التقسية Curing

إضافة الكبريت  أو بعض العوامل الأخرى كالبيروكسيدات أو مركب ميركبتوبينزوثيازول



Mercaptobcnzothiazole (MBT)



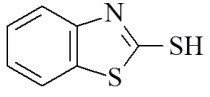


لضعف الترابط بين سالسل المطاط نجده لينا ورقيقا ولزجا عند رفع درجة الحرارته وعند تبريده الى درجات حرارية واطئة يصبح صلبا وهشا سهل االنكسار وهذا يجعله غير نافع في كثير من الصناعات التي تتطلب اضافة الى المطاطية متانة تقاوم االحتكاك والضغط والسحب والسيما في صناعة االطارات . ولتقليل عيوب المطاط وجب أضافة تفاعالت التشابك العرض وان درجة التشابك تكسب المطاط متانة ومقاومة كثير من المؤثرات الفيزيائية والميكانيكية وكذلك مقاومة المذيبات .

١- تابع الفلكنة Vulcanization أو التقسية Curing

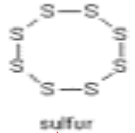
أولا:الفلكنه الكبريتية

وتجري الفكنه عن طريق تسخين مزيج المطاط وبعض المعجلات التي تزيد من سرعة عملية الفكنه. والمعجلات نوعين المعجلات الالعضوية مثل اكاسيد الرصاص والخارصين وغيرها اما المعجلات العضوية مثل داي ثايوكابامات والبنزوثابازول . ان كيمياء الفلكنه الكبريتية معقدة فهي تتضمن تفاعالت كثيرة يكون الكبريت ارتباطات تشابكة احادي ومتعدد الكبريت بين سالسل اليوبمرية ويتكون جذر حر نتيجة التجزئة أو اكسدة عامل الفلكنة ويحدث التشابك من نوع (C-C

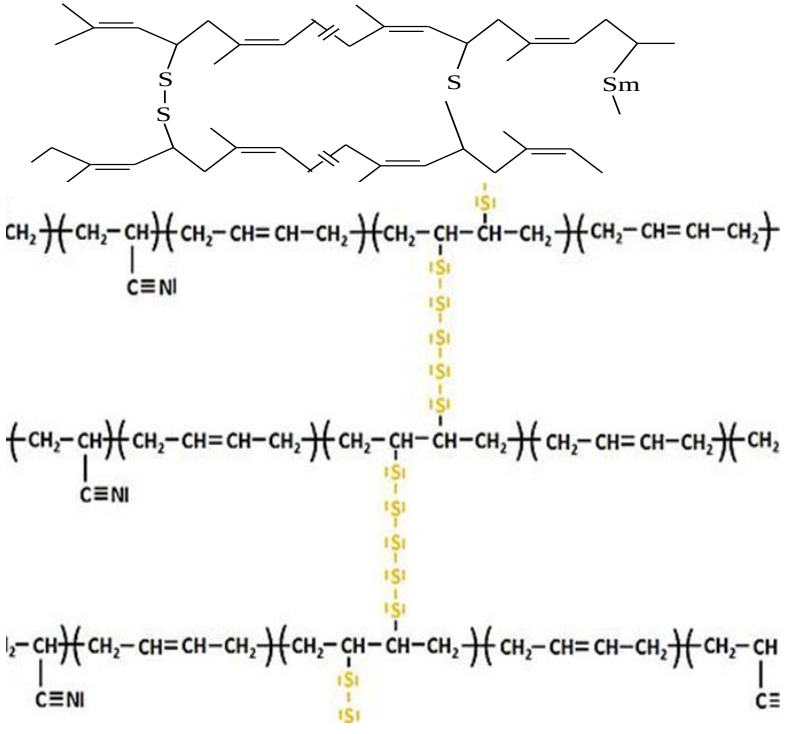


Mercaptobcnzothiazole (MBT)

أومركب ميركبتوبينزوثيازول

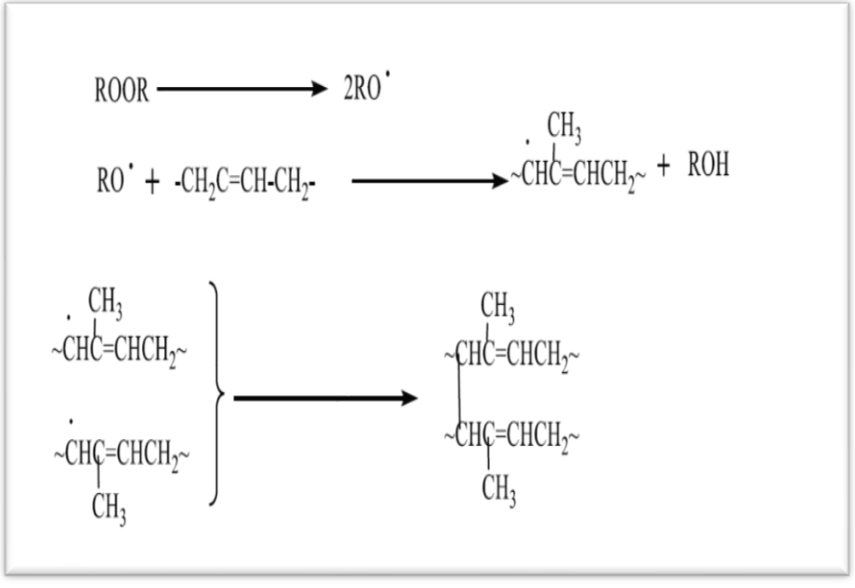


إضافة الكبريت



ثانيا: الفلكنة غير الكبريتية

تتضمن هذه الفلكنة تكوين جذور حرة نتيجة الكسدة عامل الفلكنة أوالتحلل التاكسدي للمطاط . ويقتض الجذر الحر ذرة الهيدروجين من احد مجاميع المثلين في الموضع الفا ، ويلي ذلك حدوث تفاعل بين الروابط المزدوجة الموجودة في السلسلة البوليمرية المتجاورة مع الجذر الحر المطاطي المتكون.كما موضح في المعادالت االتية



تعد طريقة الفلكنة غير الكبريتية أكثر كلفة وأقل استخداما من الفلكنة الكبريتية.

٢ـ المواد المضافة (إضافة الضمائم) Additives

تنقسم المواد المضافة إلى قسمين :

- القسم الأول ويشمل المواد المالئة Fillers ،

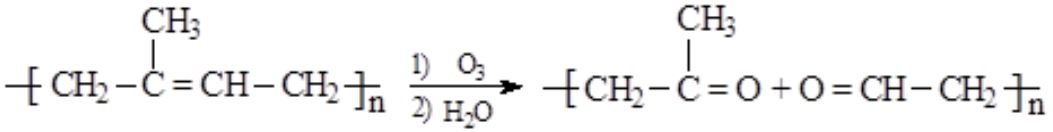
من الأمثلة على المواد المالئة كل من : الفحم (الكربون الأسود) وأكسيد الخارصين وسليكات الكالسيوم وثنائي أكسيد السيليسيوم والتالك talcum وكربونات الكالسيوم .

- القسم الثاني يشمل المواد مضادات الأكسدة ،

ومن مضادات الأكسدة مركب Diarylp-phenylene diamine .

- وتضاف مواد أخرى مثل : اللجنين والنشاء وراتنجات الأمينوبلاست والفينوبلاست واليودوبلاست كمثبطات عضوية .

تجدر الاشارة إلى أنه من الاسباب التي تجعل إطارات السيارات المصنوعة من المطاط تفقد مرونتها بمرور الزمن وتصبح يابسة وهشة وتتشكل فيها شقوق صغيرة بسبب التحلل بوساطة الأوزون والرطوبة الموجودة في الجو



الفصل الخامس

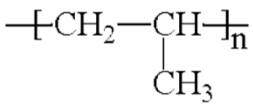
الكيمياء الفراغية للبوليمرات

Stereo Chemistry of Polymers

Stereo Chemistry of Polymers الكيمياء الفراغية للبوليمرات

الكيمياء الفراغية للبوليمرات نعني بها وصف العلاقة بين سلاسل البوليمر(أوالبوليمرات) التي تتماثل وحداتها البنائية المتكررة في صيغتها الجزيئية وتختلف أشكالها أو صيغها البنائية في ترتيب الذرات وفقاً للأبعاد الفراغية الثلاثة ومن ثم تأثير هذا الترتيب على الصفات الكيميائية والفيزيائية والميكانيكية لتلك البوليمرات ، ويعبر عن وصف العلاقة الفراغية هذه بالتشكل أو التماكب ، وهو على ثلاثة أقسام وهي :

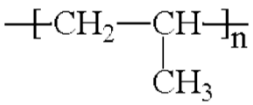
* التشكل الفني (التكتيكي) Tacticity
* التشكل البنائي Structural Isomerism
* التشكل الهندسي Geometrical Isomerism .



أ) التشكل الفني Tactic isomerism

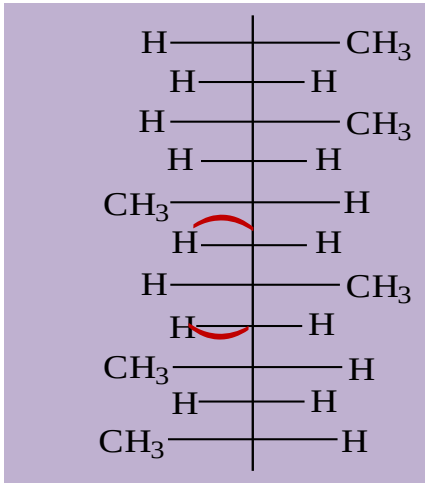
وتنقسم الى بوليمرات ذات ترتيب أو توزيع فراغي عشوائي و بوليمرات ذات ترتيب فراغي موحد و بوليمرات ذات ترتيب فراغي تعاقبي و من أمثلتها

البولي بروبلين ذو الصيغة الجزيئية وصيغته البنائية المتكررة ويوجد بأحد الاشكال الثلاثة العشوائي والموحد والتعاقبي -(C_3H_6)-



❖ البوليمرات ذات الترتيب الفراغي العشوائي Atactic polymers

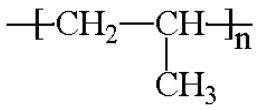
ومن امثلتها البولي بروبلين العشوائي Atactic Poly Propylene

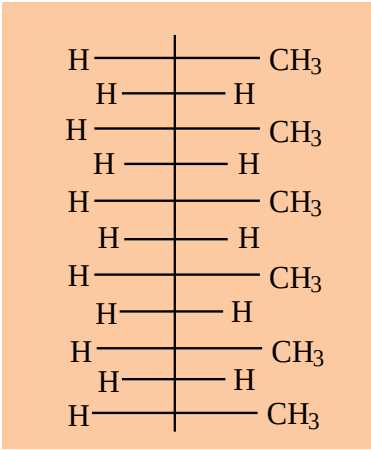


Atactic Poly Propylene (APP)

❖ البوليمرات ذات الترتيب الموحد Isotactic

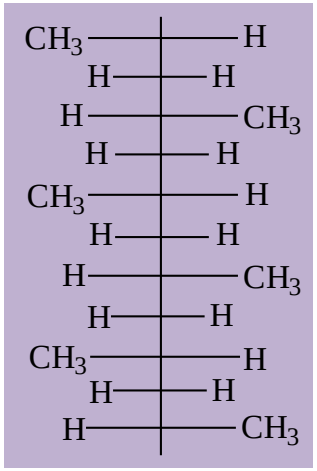
ومن امثلتها البولي بروبلين الموحد Isotactic Poly Propylene



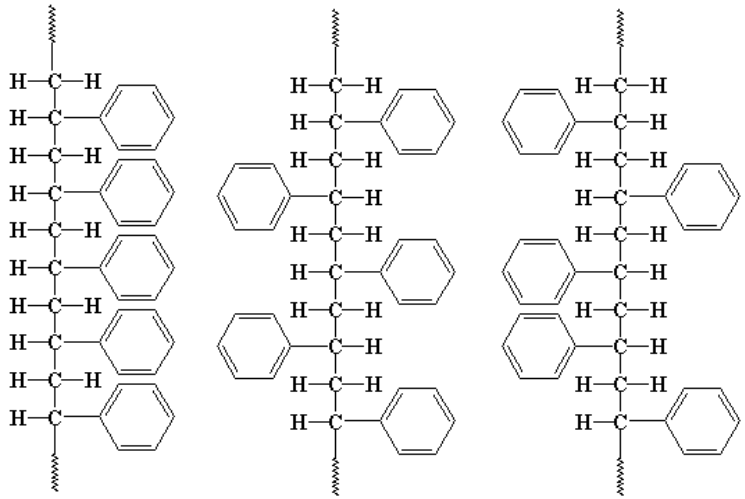


❖ البوليمرات ذات الترتيب التعاقبي المنتظم Syndiotactic

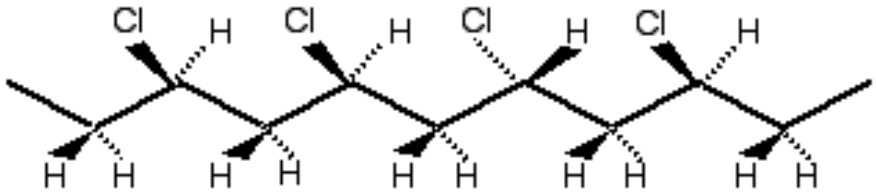
ومن امثلتها البولي بروبلين التعاقبي Syndiotactic Poly Propylene



من الأمثلة على التشكل الفني tactic isomerism سلاسل البولي ستيرين poly styrene



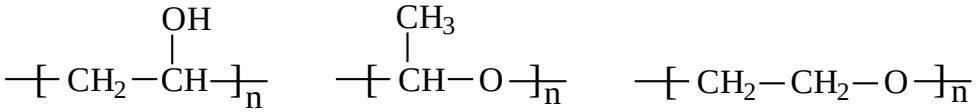
ومن الأمثلة الأخرى التي تمثل الهيئة الفراغية العشوائية او غير المنتظمة Atactic هي سلاسل البولي فينيل كلورايد poly vinyl chloride



poly vinyl chloride structure
(PVC)

ب) التشكل البنائي Structural Isomerism

تتشكل الوحدات البنائية للبوليمرات التي تحمل الصيغة الجزيئية التالية -(C_2H_4O)- الى ثلاثة اشكال هي:-



Polyvinyl alcohol Polyacetaldehyde Polyethylene oxide

جـ) التشكل الهندسي (الموضعي) Geometrical (positionsal) isomerism