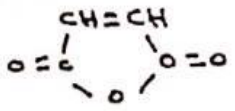
البلمرة المشتركة (المساهمة)
Copolymerization

* ونعني بها بلمرة مونومرين او اكثر بعملية انية ونفس الوقت واهم فوائد البولمر المشترك هي :-

① يمكن الحصول على مزايا تطبيقية جيدة حيث نحصل على عدة صفات في بوليمر واحد قد لا تكون متوفرة عند بلمرة نوع واحد من المونومرات.

② يمكن تغيير كمية محدود من البوليمرات من نفس المونومرات وذلك بتغيير نسب هذه المونومرات مثال ذلك مطاط الـ ABS ونعني به Acrylonitrile-butadiene-styrene حيث كما هو معروف فان البولي ستايرين وحده يكون هشاً ويتفتت بسرعة ولا تؤدم المذيبات العضوية بينما كذلك يدخل مع مونومر البيوتادايين لتكوين مطاط الـ SBR وليس مطاط الستايرين - البيوتادايين stylene-butadiene rubber او مع مونومر الاكريلونايتريل لتكوين بولمر ABS الذي يمتاز بالقوة والمقاومة الحرارية.

③ يمكن بلمرة مونومرات من الاستميل بلمرتها تجانسياً مثل الماليك انهايدريد والاثيلين المعوض 1و2-disubstituted ethylene



انواع الكوبوليمرات :-
وتصنف على اساس تركيب الوحدة التركيبية في السلسلة البولمرية :-

١- الكوبوليمرات العشوائية Random Co-polymers (ترتيب عشوائي للمونومرات).

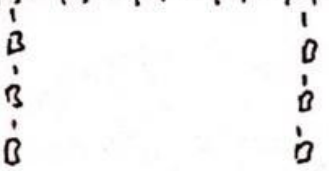
B-A-A-B-B-B-A-B-A-A-A-A ....

وصفاتها انها تمتلك مرونة عالية وتكون ضعيفة القدرة على التبلور ومثالها كوبوليمرات الاثيلين-بروبيلين E.P ومطاط الـ A.B.S والـ SBR وتكون عادة رخيصة الثمن ولها اهمية صناعية.

ب - الكوبوليمرات المتناوبة Alternating Co-polymers
حيث تتناوب الوحدات التركيبية المختلفة خلال السلسلة البوليمرية
A-B-A-B-A-B-A-B.....
من صفاتها انها صعبة التركيب وباهضة الثمن ولها قابلية على التبلور ودرجة انتقالها الزجاجية عالية. وتكون اهميتها الصناعية محدودة على صفاتها لا تختلف كثيراً عن البوليمرات العشوائية او مزيج انكالين.

جـ - الكوبوليمرات القالبية Block Co-polymers
حيث ترتب الوحدات التركيبية في السلسلة البوليمرية بشكل توالب متراصة من المونومرات وتتكرر هذه التوالب بصورة متناوبة
A-A-A-B-B-B-A-A-A-B-B-B-A-A-A----
ومن صفات هذه البوليمرات انها تمثل صفات كلا البوليمرين المتجانسين لذا فان هذه البوليمرات لها اهمية صناعية كبيرة.

S - الكوبوليمرات المطعمة Graft Co-polymers
وتتكون هذه البوليمرات من سلسلة رئيسية تحتوي على وحدات تركيبية متماثلة وترتبط هذه السلاسل الرئيسية بتفرعات جانبية صانوع آخر من الوحدات التركيبية



ومن صفاتها انها تمتاز بالثبات الحراري وخواصها الميزانية جيدة.

ملاحظات
* تعتبر الكوبوليمرات بطريقتين رئيسيتين هما بكرة الاضافة والبكرة التكثيفية
* تقسم كوبوليمرات الاضافة الى ثلاثة اقسام:
١- الكوبوليمرات المحفزة بواسطة اكبر اكرة (البكرة المشتركة الجذرية)
٢- ء ء ء البكرة الكاتيونية (البكرة المشتركة الكاتيونية)
٣- ء ء ء ء ء الايونية (البكرة المشتركة الايونية)

* يعتمد تركيب الكوبوليمر على :-
١- تركيز المونومرات المختلفة المستخدمة في عملية البلمرة .
٢- فعالية المونومرات تجاه عملية البلمرة .

* في البلمرة المشتركة الجذرية وجد بلمرة مونومرين هما A و B على سبيل المثال فان هناك نوعين فقط من المراكز الفعالة هما $A^{\odot}$ و $B^{\odot}$ وهذه المراكز الفعالة تضاف عليها مونومرات اما A او B لذلك ينشأ ما يسمى بـ فعالية المونومر Reactivity ratio لكل مونومر على حدة .
اي ان هناك فعالية المونومر A (r_A) وفعالية المونومر B (r_B) .

مثال المونومر A ، المونومر B

١- اذا كانت r_A = صفر فان الجذر $A^{\odot}$ ... يضيف المونومر B فقط .
٢- " " r_A = ١ تكون سرعة اضافة الجذر $A^{\odot}$ لكلا المونومرين A و B متساوية .
٣- r_A = ∞ لا يتكون بوليمر مشترك بل يتكون بوليمر متجانس .
٤- r_A < ١ (أقل من واحد) فان الجذر $A^{\odot}$ يضيف كلا المونومرين لكنه يفضل B على A
٥- r_A > ١ (أكبر من واحد) " " " " " " " " A " B

لذا فان طبيعة البوليمر المشترك تعتمد على حاصل ضرب العاملين r_A و r_B فاذا كانت :-

١- حاصل ضرب r_A و r_B يساوي واحد ($r_A \times r_B = 1$) فان فعالية كلا المونومرين تجاه بعضهما متساوية وينتج عنها بوليمر مشترك عشوائي .
٢- حاصل ضرب r_A و r_B أكبر من واحد ($r_A \times r_B >> 1$) حيث يفضل كل مونومر الاضافة لشبيهه وينتج عنها بوليمر مشترك من النوع التعاقبي .
٣- حاصل ضرب r_A و r_B أقل من واحد ($r_A \times r_B << 1$) او قريب الى الصفر حيث ان الجذر الكربوني $A^{\odot}$ يضيف المونومر B والجذر الكربوني $B^{\odot}$ يضيف المونومر A وينتج عن ذلك بوليمر مشترك متناوب Alternating Co-polymer

* العوامل المؤثرة على البلمرة المشتركة بواسطة البذور هي :-
(١) نوع البادئ (٢) طبيعة المذيب (٣) وجود او غياب العوامل المانعة للبلمرة او العوامل الناقلة للسلسلة (٤) درجة الحرارة (٥) الضغط. ملاحظة :- جميع هذه العوامل تؤثر على الوزن الجزيئي للكوبوليمر الناتج.

* العوامل المؤثرة على نسبة الفعالية للمونومرات (r) في البلمرة المشتركة البذرية وهي :- (١) ثبات البذور الحرة من خلال التراكيب الرنينية حيث وجدان قيم نسبة الفعالية reactivity ratio (r) لمونومر معين تزداد بزيادة استقرارية البذر الحر وهذا الاستقرار ينتج بسبب المجاميع المعوضة ولقد وجد ان المجاميع المعوضة التالية تزيد من فعالية المونومر وبالتالي زيادة (r) وحسب الترتيب التالي

$$C_6H_5 > -CH=CH_2 > -C\equiv N > -\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R > -COOH > -COOR > -Cl > -O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R > -OR > H$$

(٢) تأثير الاعاقة الفراغية حيث تزداد قيم r مع نقصان الاعاقة الفراغية.

ملاحظة يلاحظ انه عند تعويض مجموعة الفاينيل بمجاميع الكيل يزيد من قيم r بسبب زيادة استقرارية البذر الحر ولكنه في الوقت نفسه يقلل من قيم r بسبب الاعاقة الفراغية، لذا يفضل اختيار المونومر المناسب بحيث ان يؤخذ بنظر الاعتبار التأثيرين المتعاكسين على البوتيقة.

البلمرة المشتركة الايونية ionic copolymerization :-

تختلف هذه البلمرة عن البلمرة المشتركة البذرية بما يلي :-
(١) عدد المونومرات المشاركة محدود جداً.
(٢) تميل البلمرة المشتركة الايونية بشكل عام الى تكوين بوليمر مشترك عشوائي اي ان حاصل ضرب r_A و r_B يساوي ١ وهذا يعني ان فعالية المونومرين تجاه المراكز الفعالة متساوية تقريباً.
(٣) تعتمد نسبة الفعالية للمونومر في هذه البلمرة على نوع البادئ ووسط التفاعل ودرجة الحرارة

وتقسم البلمرة المشتركة الايونية الى :-

البلمرة المشتركة الكاتيونية Cationic copolymerization

وتعتمد فعالية المونومرات المستخدمة في هذا النوع على وهب (دفع) الالكترونات من قبل المجموعة المعوضة على الاصرة المزدوجة حيث تؤثر هذه المجاميع على استقرارية ايون الكاربوسيوم المتكون ويمكن ترتيب اهم المونومرات البارزة المستعملة في البلمرة المشتركة الكاتيونية حسب فعاليتها كما يلي :-

Isoprene = styrene > isobutylene > Vinylethers

ومن العوامل الاخرى التي تعتمد عليها فعالية المونومرات هي ضرورة التقارب كنوع المذيب المستخدم وثابت العزل الكهربائي له وطبيعة الايون المرافق ودرجة الحرارة والاعاقة الفراغية للمونومر ايضاً.

② البلمرة المشتركة الايونية Anionic copolymerization

وتعتمد فعالية المونومرات على طبيعة المجموعة المعوضة ومدى قابليتها على سحب الالكترونات حيث هذا السحب الالكتروني من قبل هذه المجاميع المعوضة هو الذي يزيد من استقرارية ايون الكاربانيون ويمكن ترتيب بعض من هذه المجاميع السابقة حسب فعاليتها

$$-C\equiv N > -COOR > C_6H_5 \approx -CH=CH_2 > -H$$

وكذلك فان البلمرة المشتركة الايونية تتأثر بدرجة الحرارة ونوع المذيب ومدى قطبيته وكذلك الايون المرافق والاعاقة الفراغية من قبل المجاميع المرتبطة.