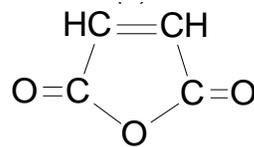


## البلمرة المشتركة الاسهامية Copolymerization

نعني بالبلمرة المشتركة عملية بلمرة او (ربط) نوعين مختلفين (أو أكثر) من المونومرات في نفس سلسلة البوليمر ، على عكس البوليمر المتجانس حيث يتم استخدام مونومر واحد فقط.

A **copolymer** is a polymer formed when two (or more) different types of monomers are linked in the same polymer chain, as opposed to a homopolymer where only one monomer is used

- 1- اهم فوائد البوليمرات المشتركة: امكانية الحصول على مجموعة مزايا وخصائص تطبيقية جيدة لايمكن الحصول عليها من بوليمر واحد وقد تكون غير متوفرة في اي من البوليمرين المشتركين في البلمرة.
- 2- امكانية تحضير عدد غير محدد من البوليمرات من نفس المونومرات وذلك بتغير نسب المونومرات المستخدمة في البلمرة. مثال على ذلك تحضير مطاط Acrylonitril-butadiene-styrene (ABS) الذي يمتاز بالقوة والمتانة والمقاومة الحرارية ومقاومة الزيوت والمذيبات.
- 3- امكانية بلمرة مونومرات من الصعب بلمرتها تجانسيا مثل المالك انهايدير ايد والاثلين المعوض 1,2-disubstituted ethylene .



ماليك انهايدير ايد Maleic anhydride

أنواع الكوبوليمرات **Types of copolymers** : تصنف انواع الكوبوليمرات على اساس تركيب الوحدة البنائية في السلسلة البوليمرية.

1- الكوبوليمرات العشوائية Random co-polymer (ترتيب عشوائي للمونمرات ) وتكون الصيغة البنائية كالاتي :

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

صفات هذه البوليمرات هي وسط بين صفات البوليمرات المتجانسة (A-A-A-A-A-) and (B-B-B-B-B) لكن في المشتركة تكون ذات مرونة عالية ولكنها ضعيفة القدرة على التبلور. مثال على ذلك كوبوليمرات الاثلين-بوروبلين (E.P) ومطاط (ABS) و (SBR) وتكون عادة رخيصة الثمن ولها اهمية صناعية وتطبيقات كثيرة.



بصورة عامة يعتمد تركيب الكوبوليمر المطلوب تحضيره على عدة عوامل اهمها

أ- تركيز المونومرات المختلفة المستخدمة في عملية البلمرة

ب- فعالية تلك المونومرات تجاه عملية البلمرة.

أولاً: البلمرة الجذرية المشتركة:

عند بلمرة مونومرين هما A & B على سبيل المثال فإن هناك نوعين فقط من المراكز الفعالة هما  $\sim\sim\sim\sim A^\bullet$  and  $\sim\sim\sim\sim B^\bullet$ . هذه المراكز الفعالة تضاف عليها مونومرات اما A or B لذلك

تنشأ مايسمى ب فعالية المونومر A (reactivity of monomer A  $r_A$ ) و فعالية المونومر B (reactivity of monomer B  $r_B$ ) والتي تحدد شكل وتركيب البوليمر الناتج بشكل رئيسي.

مثال: المونومر A , المونومر B

١- اذا كانت  $r_A = 0$  = صفر فإن الجذر  $A^\bullet$  يضيف مونومر B فقط.

٢- اذا كانت  $r_A = 1$  تكون سرعة اضافة الجذر الحر  $A^\bullet$  و سرعة اضافة الجذر الحر لكلا المونومرين A and B متساوية.

٣-  $r_A = \infty$  لايتكون بوليمر مشترك بل يتكون بوليمر متجانس من نوع A-A-A-A-A-----

٤-  $r_A > 1$  (اقل من واحد) فإن الجذر  $A^\bullet$  يضيف كلا المونومرين لكنه يفضل B على A .

٥-  $r_A < 1$  (اكبر من واحد) فإن الجذر  $A^\bullet$  يضيف كلا المونومرين لكنه يفضل A على B .

لذا فإن طبيعة البوليمر المشترك تعتمد على حاصل ضرب العاملين  $r_B$  and  $r_A$

فإذا كانت

١- حاصل ضرب  $r_B$  and  $r_A$  يساوي واحد ( $r_B \times r_A = 1$ ) فإن فعالية كلا المونومرين تجاه بعضهما تكون متساوية وينتج عنها بوليمر مشترك عشوائي.

٢- اذا كان حاصل ضرب  $r_B$  and  $r_A$  اكبر من واحد ( $r_B \times r_A \gg 1$ ) عندها يفضل كل مونومر اضافة شبيهه يكون

البوليمر المشترك قالبيا Block copolymer

٣- اذا كان حاصل ضرب  $r_B$  and  $r_A$  اقل من واحد ( $r_B \times r_A \ll 1$ ) او قريب الى الصفر عندها الجذر الحر النامي

$\sim\sim\sim\sim A^\bullet$  يضيف المونومر B والجذر الحر  $\sim\sim\sim\sim B^\bullet$  يضيف A وينتج عن ذلك بوليمر

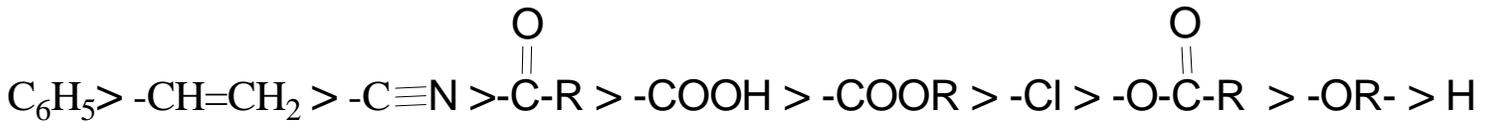
مشترك بوليمر مشترك متناوب Alternating Co-polymer .

### العوامل المؤثرة على البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة هي

١- نوع البادئ , ٢- طبيعة حدوث مرحلة الانتهاء , ٣- وجود او غياب العوامل المانعة للبلمرة او العوامل الناقلة للسلسلة , ٤- درجة الحرارة, ٥- الضغط. ان جميع العوامل اعلاه تؤثر بشكل مباشر على الوزن الجزيئي للبولمر (طول السلسلة البوليمرية).

اما العوامل المؤثرة على نسبة الفعالية للمونومرات reactivity (r) في البلمرة المشتركة الجذرية.

١- ثبات الجذور الحرة من خلال التراكيب الرنينية حيث وجد ان قيم نسبة الفعالية (r) Reactivity ratio لمونومر معين تزداد بزيادة استقرارية الجذر الحر وهذا الاستقرار ينتج بسبب المجاميع المعوضة حيث وجد ان المجاميع المعوضة التالية تزيد من فعالية المونومر وبالتالي زيادة (r) مع نقصان الاعاقة الفراغية Steric hindrance.



٢- تأثير الاعاقة الفراغية : حيث تزداد قيم r مع نقصان الاعاقة الفراغية.

ملاحظة: يلاحظ انه عند تعويض مجموعة الفاينيل بمجاميع الالكيل تزداد من قيم r بسبب زيادة استقرارية الجذر الحر ولكنه في الوقت نفسه يقلل من قيم r بسبب العاقة الفراغية , لذا عند اختيار المونومر المناسب يجب ان يؤخذ بنظر الاعتبار التأثيرين المتعاكسين على الاستقرارية.

### ثانياً: البلمرة المشتركة الايونية Ionic Copolymerization

تختلف البلمرة الايونية المشتركة عن الجذرية المشتركة بما يلي:

- ١- عدد المونومرات المشاركة محدود جدا
- ٢- تميل البلمرة المشتركة الايونية بشكل عام الى تكوين بوليمر مشترك عشوائي اي ان حاصل ضرب فعالية المونومرات  $r_B$  and  $r_A$  يساوي واحد (١), وهذا يعني ان فعالية المونومرات تجاه المراكز الفعالة متساوية تقريباً.
- ٣- تعتمد نسبة الفعالية للمونومر في هذه البلمرة على نوع البادئ ووسط التفاعل ودرجة الحرارة.

### تقسم البلمرة الايونية المشتركة :

أ- البلمرة المشتركة الكاتيونية Cationic copolymerization : وفيها تعتمد فعالية المونومرات المستخدمة على وهب (دفع) Electron donating من قبل المجموعة المعوضة على الاصرة المزدوجة حيث تؤثر هذه المجاميع على استقرارية ايون الكاربونيوم المتكون ويمكن ترتيب اهم المونومرات المستخدمة ف يالبلمرة المشتركة الكاتيونية حسب فعاليتها كما يلي:



ومن العوامل الاخرى التي تعتمد عليها فعالية المونومرات هي ظروف التفاعل كنوع المذيب المستخدم وثابت العزل الكهربائي وطبيعة الايوم المرافق و درجة الحرارة وعامل الاعاقة الفراغية.

### ب- البلمرة المشتركة الانيونية Anionic Copolymerization :-

تعتمد فعالية المونومرات على طبيعة المجموعة المعوضة ومدى قابليتها على سحب الاليكترونات حيث ان تأثير السحب اليكتروني من قبل هذه المجاميع المعوضة هو الذي يزيد من استقرارية ايون الكاربونيون Carboanion ويمكن ترتيب بعض هذه المجاميع الساحبة حسب فعاليتها وكالاتي



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