

الفصل العاشر
البلمرة المشتركة
Copolymerization

الفصل العاشر

البلمرة المشتركة

Copolymerization

البلمرة المشتركة (copolymerization) هي حالات البلمرة التي تتضمن وجود اشتراك أكثر من نوع واحد من المونومر في عملية البلمرة ونتيجة البلمرة تدخل في سلسلة البوليمر أكثر من نوع واحد من الوحدات التركيبية (structure unit).

- لهذا يسمى البوليمر الذي يتكون من نوع واحد من الوحدات التركيبية بالبوليمر المتجانس (homopolymer).
- بينما في حالة تعدد أنواع الوحدات التركيبية في السلسلة فيسمى البوليمر عندئذ بالبوليمر المشترك أو الكوبوليمر. إن الكيفية التي ترتبط بها الوحدات التركيبية المختلفة في الكوبوليمر هي التي تحدد نوع الكوبوليمر ويكون لها تأثير كبير على خصائص البوليمر الفيزيائية والميكانيكية. وتمتاز الكوبوليمرات الصناعية بميزات تطبيقية جيدة :
- إذ بواسطة البلمرة المشتركة يمكن أن نجمع العديد من المزايا والخصائص الجيدة في بوليمر واحد.

- وبواسطة البلمرة المشتركة تتحسن الكثير من المساوئ الموجودة في بعض البوليمرات المتجانسة سواء كانت بوليمرات طبيعية أو صناعية.
- ويمكن تحضير عدد غير محدود من البوليمرات من نفس المونومرات وذلك بتغيير نسبة المونومرات المستخدمة.

مثال توضيحي لأهمية البوليمرات المشتركة

لغرض توضيح أهمية البوليمرات المشتركة نأخذ مثلاً صناعياً وهو :

مطاط كوبوليمر أكريلو نتريل بيوتادايين ستيرين

acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS)

المكون من ثلاث مونومرات هي الستيرين، البيوتادايين والأكريل نتريل. فإذا لاحظنا صفات البولي العضوية المختلفة أو الدهون أو الزيوت، فصفات البولي ستيرين هذه تحد من استخداماتها الصناعية. لكن البلمرة المشتركة للستيرين مع مونومرات أخرى، مثل البيوتادايين لتكوين مطاط (SBR) أو عند اشتراكه في البلمرة مع البيوتادايين والأكريلونتريل لتكوين مطاط ABS، فإنه يعطي كوبوليمرات عظيمة الأهمية صناعياً.

أنواع الكوبوليمرات Types of Copolymers

أولاً : الكوبوليمرات العشوائية Random Copolymers

تكون الوحدات التركيبية المختلفة في هذه الكوبوليمرات متوزعة بشكل اعتباطي أو عشوائي (randomly) في السلاسل البوليمرية. لو مثلنا الوحدات التركيبية المتكون منها الكوبوليمر بالرمز A و B فيمكن تمثيل الكوبوليمر العشوائي بالشكل الآتي مثلاً :



إن صفات الكوبوليمرات العشوائية تكون عادة وسطاً بين صفات البوليمرين المتجانسين المتكونين من بلمرة A- وبلمرة B- لوجودهما على التوالي.

ثانياً : الكوبوليمرات المتناوبة Alternative Copolymers

تتناوب في هذه الكوبوليمرات الوحدات التركيبية المختلفة في الترتيب في السلاسل البوليمرية. وتختلف هذه الكوبوليمرات عن البوليمرات المتجانسة المناظرة من حيث درجة انتقالها الزجاجية وقابليتها للتبلور. ولهذه الكوبوليمرات التركيب الآتي :



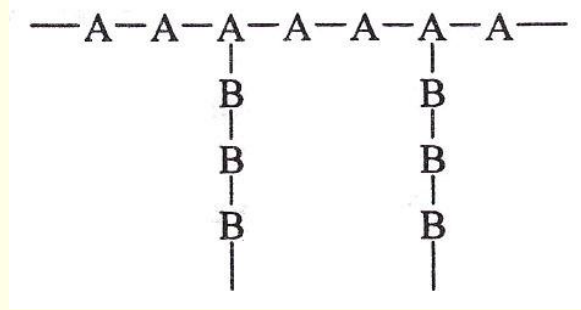
ثالثاً : الكوبوليمرات الكتلية Block Copolymers

تكون الوحدات التركيبية في هذه الكوبوليمرات مترابطة في كتل (blocks) والكتل مرتبطة بعضها ببعضها الآخر. ويقصد بالكتل مجموعة من الوحدات المتكررة المتجانسة التي تتكرر في السلسلة البوليمرية بالتناوب مع بلوك آخر من الوحدات المتكررة للمونومر الثاني كما يلي :



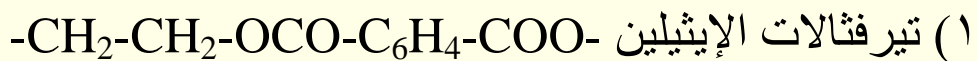
رابعاً : الكوبوليمرات المطعمة Graft Copolymer

تتكون هذه الكوبوليمرات من سلسلة رئيسية متكونة من وحدات تركيبية متماثلة وترتبط بهذه السلاسل الرئيسية تفرعات جانبية متكونة من نوع آخر من الوحدات التركيبية وتمثل الكوبوليمرات المطعمة كما يأتي :



الكوبوليمرات التكثيفية Condensation Copolymers

تشبه الكوبوليمرات التكثيفية البوليمرات التكثيفية العادية في معظم الخصائص كالتركيب الكيميائي وميكانيكية البلمرة وحركية البلمرة وهنا لا بد من التمييز بين الكوبوليمرات التكثيفية والبوليمرات التكثيفية المتجانسة التي تحضر من مونومرين ذي مجاميع فعالة فمثلاً بولي (تيرفتالات الإيثيلين) (polyethylene terphthalate) التي تحضر من جلايكول الإيثيلين وحامض التيرفتاليك. فالبوليمر الناتج لا يعتبر من الكوبوليمرات لأن السلسلة البوليمرية تحتوي على نوع واحد من الوحدات التركيبية وهي تيرفتالات الإيثيلين $[-CH_2-CH_2-$ OCO-C₆H₄-COO-] أما الكوبوليمر فيتكون من نوعين أو أكثر من الوحدات التركيبية كما هو الحال مع الكوبوليمر الناتج من بلمرة جلايكول الإيثيلين وجلايكول البروبيلين وحامض التيرفتاليك، حيث توجد نوعان من الوحدات التركيبية وهي :



تحضير الكوبوليمرات التكثيفية

Preparation of Condensation Copolymers

هناك طرق عدة لتحضير الكوبوليمرات التكثيفية. ومن أهم

الكوبوليمرات التكثيفية :

(١) الكوبولي أميدات copolyamides

(٢) الكوبولي أسترات copolyesters

(٣) الكوبولي كربونات copolycarbonates

(٤) الكوبولي يوريثانات copolyurethanes

ويتم تحضير الكوبوليمرات التكثيفية العشوائية بأن تمزج

بعضها ببعض الآخر بنسب معينة أولاً، ثم تجرى عملية

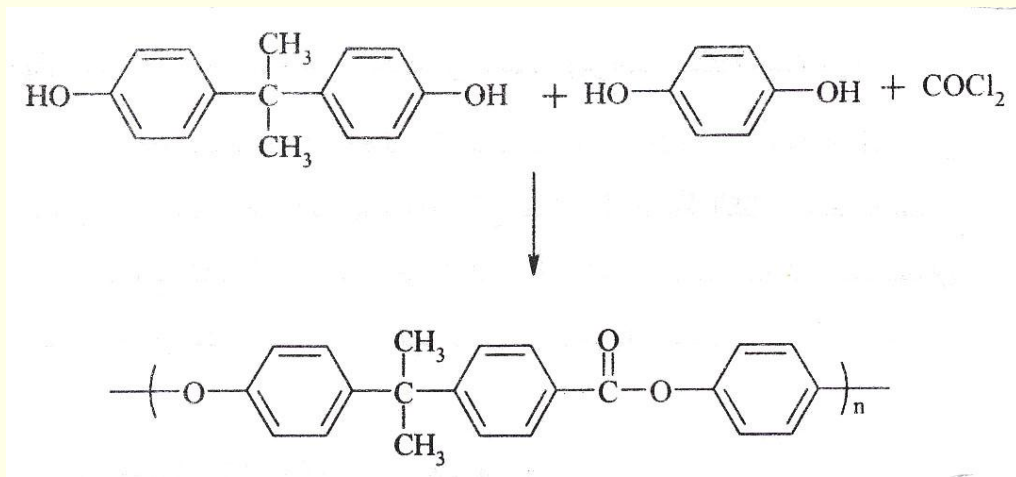
البلمرة على المزيج.

مثال توضيحي

عند تكثيف البيس فينول - أ والهيدروكوينون

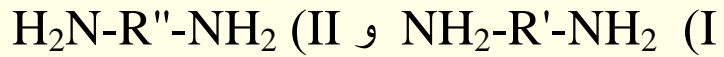
(hydroquinone) مع الفوسجين يتكون كوبولي كربونات

عشوائية (random copolycarbonates) كما يلي :



تحضير الكوبوليمرات التكتيفية المتناوبة (Alternative Copolymer)

أما تحضير الكوبوليمرات التكتيفية المتناوبة فيبدو صعباً من الناحية العملية فلغرض تحضير كوبوليمر متناوب (alternative copolymer) مثل الكوبولي أميد (copolyamide) باستخدام حامض ثنائي الكربوكسيل مثل (HOOC-R-COOH) ونوعين من الدايمي أمين (diamine) لهما التركيبان التاليان :



تجرى أولاً بلمرة الحامض الثنائي الكربوكسيل مع الأمين الأول (I) بنسبة ٢ : ١ فيتكون مركب جديد ثلاثي الجزيء (trimer) تركيبه كما يلي :

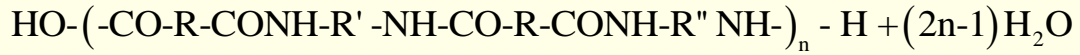
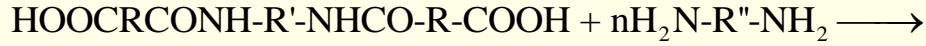


وفي الخطوة الثانية يبلمر

المركب (III) (HOOCRCONH-R'-NHCO-R-COOH)

مع مكافئ واحد من الأمين (II) حيث يتكون كوبوليمر يتناوب

فيه الأمينان (I, II) في السلسلة البوليمرية كما يلي :



وبهذه الطريقة يمكن تحضير العديد من الكوبوليمرات التكتيفية

المتناوبة.

تحضير الكوبوليمرات التكثيفية الكتلية (Block Copolymers)

الكوبوليمرات التكثيفية الكتلية (block copolymers) فيمكن تحضيرها بتحضير كل كتلة (block) على حدة، ثم تربط الكتل المختلفة من خلال المجاميع الفعالة الموجودة في نهايات السلاسل البوليمرية أو باستعمال مركبات أخرى قادرة على ربط هذه الكتل البوليمرية بعضها ببعض الآخر.

بعض استخدامات الكوبوليمرات التكثيفية Applications of Condensation Copolymers

تستعمل البلمرة المشتركة لتغيير العديد من صفات البوليمرات مثل درجة الانصهار البلورية (crystalline melting point) ودرجة الانتقال الزجاجية (T_g)، والمرونة (elasticity)، فبشكل عام تؤدي البلمرة المشتركة الى انخفاض قابلية البلورة وانخفاض درجة الانتقال الزجاجي (T_g) ودرجة الإنصهار (T_m) ولكنها تزيد من الخصائص المطاطية في البوليمر كزيادة قابلية الكوبوليمر على الإستطالة.

كوبوليمرات الإضافة Addition Copolymers

تعد الكوبوليمرات ذات النمو المتسلسل (كوبوليمرات الإضافة) مهمة وخاصة في صناعة المطاط المحسن كالمطاط المقاوم للدهون والزيوت المعروف بمطاط (ABS)، ومطاط (SBR) ومطاط الإيثيلين بروبيلين (كوبوليمر الإيثيلين بروبيلين).

أقسام كوبوليمرات الإضافة

تقسم كوبوليمرات الإضافة الى ثلاثة أقسام وذلك نسبة الى الاختلاف في طريقة تحضيرها وهي :

(١) البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة

free radical copolymerization

(٢) البلمرة المشتركة الكاتيونية

cationic copolymerization

(٣) البلمرة المشتركة الأنيونية

anionic copolymerization

تركيب كوبوليمرات الإضافة

Composition of Addition Copolymers

يعتمد تركيب الكوبوليمر على نسبة المونومرات المختلفة المستخدمة في البلمرة وعلى مدى فعاليتها. ففي حالة وجود نوعين من المونومرات أو أكثر فإن كل مونومر في البلمرة المشتركة يسلك سلوكاً يختلف عن بلمرته المتجانسة (homopolymerization):

- فبعض المونومرات تزداد فعاليتها في البلمرة المشتركة
- وبعضها تقل فعاليتها
- والأكثر من هذا فإن بعض المونومرات لا تتبلر لوحدها إطلاقاً غير أنها في البلمرة المشتركة تتبلر بشدة ومن الأمثلة على ذلك:

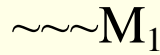
(1) حامض المالك المائي (maleic anhydride)

(2) الستيلبين (stilbene)

(3) أسترات حامض الفيوماريك (fumaric acid ester)

وعلى هذا الأساس لا يمكن التنبؤ عن تركيب الكوبوليمر من سرعة البلمرة المتجانسة لكل مونومر وكميته المستخدمة. وقد وضعت العديد من الدراسات حول كيفية تعيين وكمية الكوبولومير ودراسة العوامل المختلفة التي تؤثر على تركيبه.

عند فحص البلمرة المشتركة لمونومرين (M_1 , M_2) وبغض النظر عما إذا كانت البلمرة أيونية أو بواسطة الجذور الحرة، لأنها متشابهة في الهيكل العام، فيتوقع وجود نوعين من المراكز الفعالة (Active Center) في الكوبوليمر المتكون أحدهما ينتهي بالمونومر M_1 وليكن :



والآخر ينتهي بالمونومر M_2 وليكن :



وإذا اعتبرنا أن فعالية المراكز الفعالة هذه تعتمد فقط على الوحدة النهائية في السلسلة البوليمرية النامية فعلى هذا الأساس يتوقع وجود أربعة أنواع من التفاعلات التكاثرية وهي :



حيث أن k_{11} ، k_{12} ، k_{21} ، k_{22} تمثل ثوابت سرعة التفاعلات السابقة.

نجد من التفاعلات هذه أن المونومر M_1 يستهلك الأول والثالث، أما المونومر M_2 فيستهلك في التفاعلين الثاني والرابع، كما أن سرعة اختفاء المونومر تمثل سرعة دخوله في تركيب الكوبوليمر كما يلي :

$$\begin{aligned} -\frac{dM_1}{dt} &= k_{11} [M_1] + k_{21} [M_2] \\ -\frac{dM_2}{dt} &= k_{21} [M_1] + k_{22} [M_2] \end{aligned}$$

وبقسمة هاتين المعادلتين نحصل على النسبة التي يدخل بها المونومر في تركيب الكوبوليمر أي أنها تعبر عن تركيب الكوبوليمر :

$$\begin{aligned} -\frac{dM_1}{dt} &= k_{11} [M_1] + k_{21} [M_2] \\ -\frac{dM_2}{dt} &= k_{21} [M_1] + k_{22} [M_2] \\ \frac{-dM_1}{-dM_2} &= \frac{k_{11} [M_1] + k_{21} [M_2]}{k_{21} [M_1] + k_{22} [M_2]} \\ \frac{-dM_1}{-dM_2} &= \frac{k_{11} [M_1] + k_{21} [M_2]}{k_{21} [M_1] + k_{22} [M_2]} \\ \Rightarrow \frac{dM_1}{dM_2} &= \frac{k_{11} [M_1] + k_{21} [M_2]}{k_{21} [M_1] + k_{22} [M_2]} \end{aligned}$$

ويمكن اختصار تراكيز المراكز الفعالة $[M_1]$, $[M_2]$ التي لا يمكن تعيينها عملياً إذا اعتبرنا التفاعل عند نقطة الإتزان التي تحصل في النظام فيصبح عندها تركيزي $[M_1]$ و $[M_2]$ متساويين أي :

$$k_{21} [M_2] [M_1] = k_{12} [M_1] [M_2]$$

$$\Rightarrow [M_1] = \frac{k_{21} [M_2] [M_1]}{k_{12} [M_2]}$$

وبالتعويض عن قيمة $[M_1]$ من

المعادلة $\left([M_1] = \frac{k_{21} [M_2] [M_1]}{k_{12} [M_2]} \right)$ في المعادلة

نحصل على :

$$\left(\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{k_{11} [M_1] [M_1] + k_{21} [M_2] [M_1]}{k_{21} [M_1] [M_2] + k_{22} [M_2] [M_2]} \right)$$

$$\therefore \frac{dM_1}{dM_2} = \frac{k_{11} [M_1] [M_1] + k_{21} [M_2] [M_1]}{k_{21} [M_1] [M_2] + k_{22} [M_2] [M_2]}$$

$$\therefore [M_1] = \frac{k_{21} [M_2] [M_1]}{k_{12} [M_2]}$$

$$\therefore \frac{dM_1}{dM_2} = \frac{\frac{k_{11} k_{21} [M_2] [M_1] [M_1]}{k_{12} [M_2]} + k_{21} [M_2] [M_1]}{k_{21} [M_1] [M_2] + k_{22} [M_2] [M_2]}$$

$$\Rightarrow \frac{dM_1}{dM_2} = \frac{\frac{k_{11} k_{21} [M_2] [M_1]^2}{k_{12} [M_2]} + k_{21} [M_2] [M_1]}{k_{21} [M_1] [M_2] + k_{22} [M_2] [M_2]}$$

وبقسمة بسط ومقام المعادلة

على $(k_{21} [M_2] [M_2])$

$$\left(\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{\frac{k_{11} k_{21} [M_2] [M_1]^2}{k_{12} [M_2]} + k_{21} [M_2] [M_1]}{k_{21} [M_1] [M_2] + k_{22} [M_2] [M_2]} \right)$$

وبالتعويض عن قيمة $\left(\frac{k_{11}}{k_{12}} = r_1, \quad \frac{k_{22}}{k_{21}} = r_2 \right)$: نحصل على :

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{\frac{k_{11}k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_1]^2}{k_{12}[M_2]} + k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_1]}{k_{21}[\sim\sim\sim M_1][M_2] + k_{22}[\sim\sim\sim M_2][M_2]} \quad \text{divided by } (k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_2])$$

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{\frac{k_{11}k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_1]^2}{k_{21}k_{12}[M_2][\sim\sim\sim M_2][M_2]} + \frac{k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_1]}{k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_2]}}{\frac{k_{21}[\sim\sim\sim M_1][M_2]}{k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_2]} + \frac{k_{22}[\sim\sim\sim M_2][M_2]}{k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_2]}}$$

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{\frac{k_{11}k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_1]^2}{k_{21}k_{12}[M_2][\sim\sim\sim M_2][M_2]} + \frac{k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_1]}{k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_2]}}{\frac{k_{21}[\sim\sim\sim M_1][M_2]}{k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_2]} + \frac{k_{22}[\sim\sim\sim M_2][M_2]}{k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_2]}}$$

$$\Rightarrow \frac{dM_1}{dM_2} = \frac{\frac{k_{11} + [M_1]}{k_{12} [M_2]}}{\frac{[\sim\sim\sim M_1]}{[\sim\sim\sim M_2]} + \frac{k_{22}}{k_{21}}}$$

$$\therefore \frac{k_{11}}{k_{12}} = r_1 \quad \text{and} \quad \frac{k_{22}}{k_{21}} = r_2$$

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{\frac{k_{11} + [M_1]}{k_{12} [M_2]}}{\frac{[\sim\sim\sim M_1]}{[\sim\sim\sim M_2]} + \frac{k_{22}}{k_{21}}}$$

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{r_1 + \frac{[M_1]}{[M_2]}}{\frac{[\sim\sim\sim M_1]}{[\sim\sim\sim M_2]} + r_2}$$

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{\frac{r_1 [M_2]}{[M_2]} + \frac{[M_1]}{[M_2]}}{\frac{[\sim\sim\sim M_1]}{[\sim\sim\sim M_2]} + \frac{[\sim\sim\sim M_2] r_2}{[\sim\sim\sim M_2]}}$$

$$\Rightarrow \frac{dM_1}{dM_2} = \frac{\frac{r_1 [M_2] + [M_1]}{[M_2]}}{\frac{[\sim\sim\sim M_1] + [\sim\sim\sim M_2] r_2}{[\sim\sim\sim M_2]}}$$

$$\left(\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{\frac{r_1[M_2] + [M_1]}{[M_2]}}{\frac{[\sim\sim\sim M_1] + [\sim\sim\sim M_2]r_2}{[\sim\sim\sim M_2]}} \right) \text{ وبإعادة ترتيب المعادلة الأخيرة}$$

نحصل على :

$$\begin{aligned} \frac{dM_1}{dM_2} &= \frac{\frac{r_1[M_2] + [M_1]}{[M_2]}}{\frac{[\sim\sim\sim M_1] + [\sim\sim\sim M_2]r_2}{[\sim\sim\sim M_2]}} \\ \frac{dM_1}{dM_2} &= \frac{r_1[M_2] + [M_1]}{[M_2]} \times \frac{[\sim\sim\sim M_2]}{[\sim\sim\sim M_1] + [\sim\sim\sim M_2]r_2} \\ \frac{dM_1}{dM_2} &= \frac{r_1[M_2] + [M_1]}{[M_2]} \times \frac{[\sim\sim\sim M_2]}{[\sim\sim\sim M_1] + [\sim\sim\sim M_2]r_2} \\ \Rightarrow \frac{dM_1}{dM_2} &= \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2[M_2])} \end{aligned}$$

حيث أن :

$$\left(\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2[M_2])} \right) \text{ تسمى هذه المعادلة المهمة}$$

بمعادلة البلمرة المشتركة (copolymerization equation) أو معادلة تعيين تركيب الكوبوليمر وهي تمثل العلاقة بين تركيزي المونومرين المستخدمين في البلمرة والنسب المولية لهما في تركيب الكوبوليمر.

r_1, r_2 : نسب فعالية المونومرات (reactivity ratio) حيث أن كلاً منهما يمثل النسبة بين ثابت سرعة تفاعل المركز الفعال لإضافة مونومر من نفس نوعه إلى ثابت سرعة التفاعل عند إضافة مونومر من النوع المخالف وتتراوح قيم r عادة بين الصفر والواحد الصحيح.

■ فإذا كانت قيمة r_1 أكثر من الواحد الصحيح فهذا يعني أن المركز الفعال (M_1) يفضل إضافة مونومر من نفس نوعه M_1 أي أن المونومر الأول M_1 يفضل البلمرة المتجانسة.

■ أما إذا كانت r_1 أقل من الواحد فهذا يعني بأن المركز الفعال يفضل إضافة المونومر الآخر M_2

■ أما إذا كانت $(r_1 = 0)$ ، فهذا يعني بأن المونومر M_1 لا يمكن أن يتبلر بمفرده إلى بوليمر متجانس (homopolymer).

وتتلخص ما تقدم حول نسب الفعالية
Reactivity Ratio r_1, r_2 فيما يلي :

(١) إذا كانت $\left(r_1 = \frac{1}{r_2}\right)$ أي أن $(r_1 \times r_2 = 1)$ فإن المزيج يعطي بلمرة مشتركة مثالية ولكنها غالباً ما تعطي كوبوليمر عشوائي.

(٢) إذا كانت ($r_1 = 0$ أو $r_2 = 0$) فيعني ذلك أن المونومر لا يقدر على البلمرة المتجانسة ولكنه يقدر على البلمرة المشتركة. مثال ذلك حامض الماليك اللامائي إذ هو يكون كوبوليمر متبادل.

(٣) إذا كان r_1 و r_2 كلاً منهما أصغر من الواحد الصحيح ($r_1 < 1$), ($r_2 < 1$) يميل النظام إلى البلمرة المشتركة المتبادلة. (٤) إذا كانت ($r_1 = r_2 = 1$) عند ذلك تحصل البلمرة المشتركة، ويكون الكوبوليمر عشوائياً. وهنا تكون فعالية المونومرين متساوية الواحدة تجاه الأخرى كما يلي :



(٥) إذا كان r_1 وكذلك r_2 أكبر من الواحد الصحيح ($r_1 > 1$), ($r_2 > 1$) فذلك يؤدي إما إلى مزيج من البوليمرات ذات سلاسل متجانسة، أي أن كل مونومر يتبلور لوحده أو يؤدي إلى تكوين كوبوليمر بلوكي.

(٦) إذا كان r_1 أكبر من الواحد الصحيح ($r_1 > 1$)، بينما r_2 أصغر من الواحد الصحيح ($r_2 < 1$) : ففي هذه الحالة يتكون

الكوبوليمر من وحدات المونومر الأول M_1 بالدرجة الأولى من قليل جداً من المونومر الثاني M_2 أو أن الأخيرة معدومة أحياناً.

العلاقة بين تركيب الكوبوليمر ونسب المواد المتفاعلة

يمكن التعبير عن معادلة البلمرة المشتركة بدلالة الكسر المولي (mole fraction) بدلاً من التركيز، فإذا افترضنا أن f_1 و f_2 تمثلان الكسر المولي للمونومرين M_1 و M_2 في المواد الأولية، وأن F_1 و F_2 تمثلان الكسور المولية لـ M_1 و M_2 في الكوبوليمر فعندئذ تكون :

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]}$$

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]}$$

و ————— ربط المعادلتين $\left(f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \right)$ و

$\left(F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \right)$ بمعادلة تركيب كوبوليمرات

الإضافة $\left(\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2[M_2])} \right)$ نحصل على ما يلي :

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

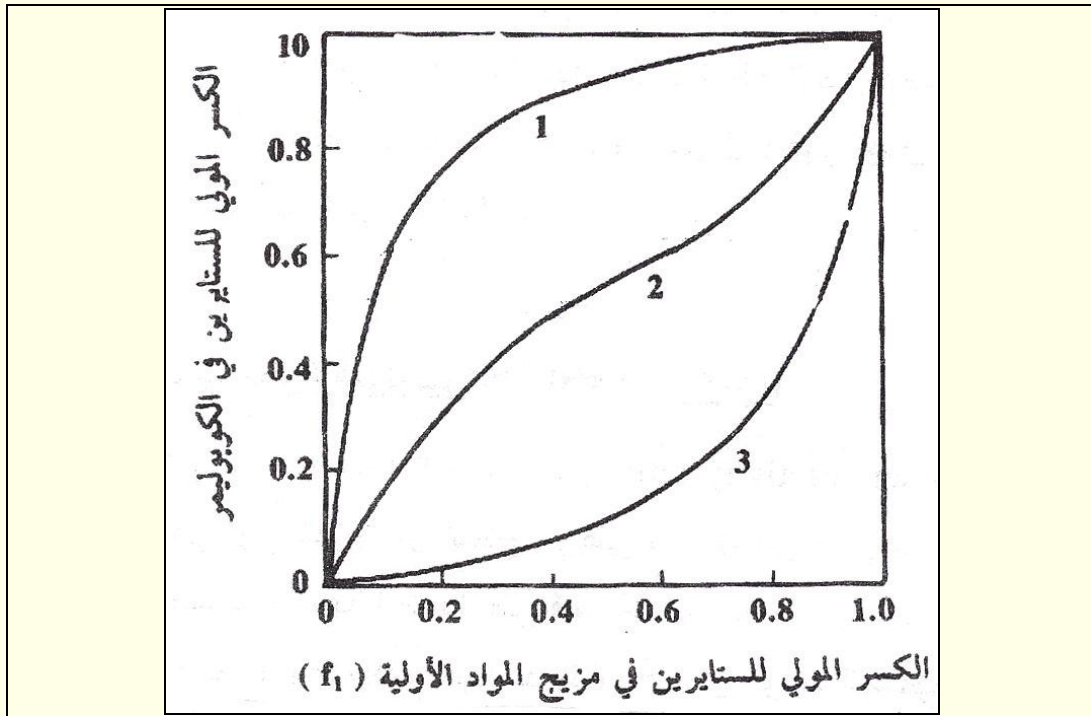
وقد طبقت المعادلة $\left(F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \right)$ على عدد من أنظمة الكوبوليمرات الأيونية أو بواسطة الجذور الحرة. إن قيم r_1 و r_2 تختلف حسب نوع البلمرة المشتركة المستخدمة. فقد وجد أن لقيم r_1 و r_2 تأثير كبير على تراكيب الكوبوليمرات معتمدة على طبيعة البدء (Initiation)، فعندما يكون M_1 الستيرين و M_2 ميثل ميثا أكريلات (Methyl Methacrylate) تكون قيمة r_1 و r_2 كما يلي اعتماداً على نوع البلمرة :

جدول (١)

r_2	r_1	نوع البلمرة
0.46	0.52	البلمرة بواسطة الجذور الحرة
0.1	10	البلمرة الكاتيونية
6	0.1	البلمرة الأنيونية

يلاحظ من الشكل (١) أن ميثل ميثا أكريلات يبدي زيادة في الفعالية عند البلمرة المشتركة الأنيونية مع الستيرين ونقصان في الفعالية عند البلمرة المشتركة الكاتيونية، بينما يلاحظ عكس السلوك مع الستيرين. فعند استخدام مزيج متكافئ من الستيرين وميثل ميثا أكريلات تكون نسبتها في الكوبوليمر بحدود 1 : 1 عند البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة ويكون معظم الكوبوليمر من الستيرين

عند البلمرة المشتركة الكاتيونية ويكون معظمه من ميثيل ميثا أكريلات عند البلمرة المشتركة الأنيونية. لهذا يبدو أن في البلمرة المشتركة الأيونية شيء من التقيد لأن هنالك عدداً قليلاً من المونومرات التي يمكن أن تتبلر بالطريقة الأيونية ومتكافئة في فعاليتها، غير أن معظم المونومرات غير المعاقة فراغياً يمكن بلمرتها بلمرة مشتركة بواسطة الجذور الحرة لذلك تحضر الكوبوليمرات بواسطة الجذور الحرة كطريقة عامة.



شكل (1) : تأثير نوع البلمرة على التركيب. العلاقة بين F_1 و F_2 للستايرين - ميثيل ميثا أكريلات
 1 - عند البلمرة الكاتيونية - البلمرة بواسطة الجذور الحرة
 2 - عند البلمرة الأنيونية، باستخدام $SnCl_4$ وبيروكسيد البنزويل و Na / الأمونيا المسال على التوالي.

والجدير بالذكر أن تركيب الكوبوليمر ومعادلة البلمرة المشتركة لا تعتمد على الكثير من العوامل المؤثرة على تفاعلات البلمرة المتجانسة:

■ فمثلاً لا تتأثر باختلاف سرعة مرحلتي البدء والانتها، وكذلك لا تتأثر بوجود أو غياب العوامل المانعة (inhibitors) للبلمرة، أو العوامل الناقلة للسلسلة النامية (chain transferring agents) لا تعتمد، في حالات كثيرة، على درجة الحرارة، ولكن جميع هذه العوامل تؤثر على الوزن الجزيئي للكوبوليمر.

■ كذلك لا يعتمد تركيب الكوبوليمر على نوع البادئ (initiator) المستخدم طالما كان من نفس الصنف من البادئات. فمثلاً نحصل على نفس تركيب الكوبوليمر عند البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة، بغض النظر عن كيفية حصول خطوة البدء سواء كان ذلك بواسطة التهشم الحراري للعوامل البادئة مثل (AIBN) أو البيروكسيدات أو بواسطة التحلل الضوئي أو التحلل الإشعاعي أو بواسطة تفاعلات الأكسدة والإختزال، فهي تؤدي جميعاً إلى تحرر جذور حرة لبدء التفاعل.

تأثير نسبة فعالية المونومر على نوع الكوبوليمر

لقد وجد أن لنسبة فعالية المونومر (monomer reactivity) تأثير كبير على نوع الكوبوليمر الناتج. وعلى هذا الأساس تقسم الكوبوليمرات الى ثلاثة أصناف رئيسية اعتماداً على قيمة حاصل ضرب نسبة الفعالية للمونومرين ($r_1 r_2$) وهذه القيمة قد تكون أقل من الواحد الصحيح، أو أكبر من الواحد الصحيح أو مساوياً للواحد ويمكن تطبيق الإستنتاجات السابقة كما يلي :

١) البلمرة المشتركة المثالية Ideal Copolymerization

يطلق مصطلح الكوبوليمر المثالي عندما تكون قيمة ($r_1 \cdot r_2 = 1$) أي أن كلا النوعين من المراكز الفعالة تبدي نفس الأفضلية لإضافة أي من المونومرات، تحت هذه الظروف تكون كما يلي :

$$\frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{k_{12}}{k_{11}}$$

أو أن :

$$r_2 = \frac{1}{r_1}$$

وبربط المعادلات السابقة نحصل على ما يلي :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

إذاً :

$$F_1 = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + f_2}$$

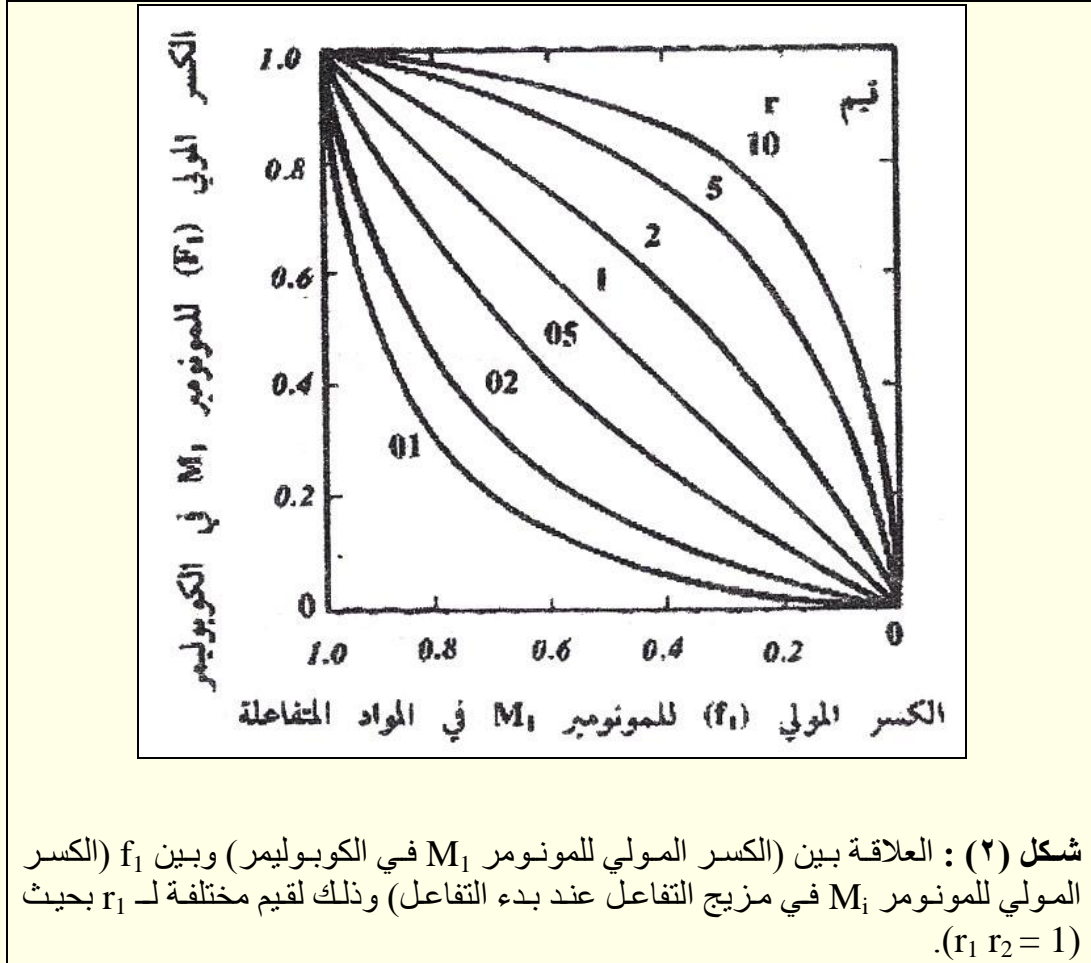
إن السلوك المثالي ينطبق على الكوبوليمرات الأيونية أيضاً، فعندما تكون $(r_1 = r_2 = 1)$ أي أن للمونومرين نفس الفعالية تجاه أي من المراكز الفعالة ($\sim\sim M_1$) و ($\sim\sim M_2$) ففي هذه الحالة يكون تركيب الكوبوليمر الناتج بنفس نسب المونومرات المستخدمة في البلمرة المشتركة حيث تتوزع هذه المونومرات بشكل عشوائي في السلسلة البوليمرية. أما عندما تكون نسبة فعالية المونومرين مختلفة أي أن :

$$r_1 > 1, \quad r_2 < 1$$

$$r_1 < 1, \quad r_2 > 1$$

نتيجة لذلك يحتوي الكوبوليمر على نسبة أعلى من المونومر الأكثر فعالية موزعاً بشكل اعتباطي في سلسلة البوليمر ويمثل الشكل (٢) العلاقة بين الكسر المولي F_1 للمونومر M_1 من الكوبوليمر الناتج والكسر المولي f_1 للمونومر في المواد

المتفاعلة، ويلاحظ من الشكل (٢) أن الكوبوليمر يحتوي على نسبة أعلى من المونومر M_1 عندما تكون r_1 أكبر من 1 ونسبة أقل من المونومر M_1 عندما تكون r_1 أصغر من 1



نستنتج مما سبق ذكره أن البلمرة المشتركة المثالية لا تنتج كوبوليمر يحتوي على نسب معقولة من المونومرين إذا كان الاختلاف بين فعاليتي المونومرين كبيراً، فإذا كانت $(r_1 = 10)$ و $(r_2 = 0)$ فإن الكوبوليمر الناتج يحتوي على نسبة ضئيلة جداً

من المونومر M_2 . وهذا يعني أنه إذا استعمل المونومر M_2 بنسبة مئوية مولية قدرها 80 ($f_2 = 0.80$) فإن الكوبوليمر الناتج سيحتوي نسبة مئوية مولية قدرها (71 %) من المونومر M_2 ، إذ يصبح ($F_2 = 0.71$).

٢) البلمرة المشتركة المتناوبة

Alternative Copolymerization

يتكون كوبوليمر متناوب Alternative عندما يكون $r_2 = r_1$ ففي هذه الحالة يدخل كل من المونومرين في تركيب الكوبوليمر بنسب متكافئة أي ($F_1 = 0.5$) أو أن ($dM_1/dM_2 = 1$) وهذا يعني بأن المركز الفعال M_1 يستطيع أن يضيف المونومر M_2 فقط والمركز الفعال M_2 يضيف المونومر M_1 فقط، وبهذا لا يعتمد تركيب الكوبوليمر على النسب المولية للمونومرات المستخدمة في البلمرة.

ويلاحظ مثل هذا السلوك في حالات كثيرة من البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة. في هذا النوع من الكوبوليمرات تصبح معادلة الكوبوليمرات كما يلي :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1$$

إن معظم حالات البلمرة المشتركة تقع بين البلمرة المشتركة المثالية والمتناوبة أي أنه :

$$0 < r_1 r_2 < 1$$

فكلما قل حاصل ضرب $(r_1 \cdot r_2)$ عن الواحد الصحيح يزداد الميل إلى السلوك المتناوب، وعندما تكون $(r_1 = r_2 = 0)$ فيحصل هناك تناوب تام في تركيب الكوبوليمر الناتج.

ويمكن ملاحظة هذه الأنواع المختلفة من الحالات إذا أخذنا نظاماً تكون فيه r_2 مساوية للنصف وأن r_1 تتغير قيمها من الصفر إلى الإثنين $(0-2)$ وعند دراسة تركيب الكوبوليمر الناتج في هذه الحالات المختلفة. فعندما تكون $(r_1 = 2)$ يظهر السلوك المثالي وكلما قل r_1 عن الإثنين يزداد الميل تجاه السلوك المتناوب ويمكن الإستدلال على ذلك من اقتراب قيم $r_1 r_2$ من الصفر

يلاحظ من الشكل (٣) الذي يمثل العلاقة بين F_1 و f_1 عن قيم مختلفة لـ r_1 أن نقطة تقاطع هذه المنحنيات مع الخط البياني الذي يعبر عن تساوي قيم F_1 و f_1 تمثل البلمرة المشتركة الأزوتروبية (azeotropic copolymerization). يمكن التوصل إلى الظروف التي تحصل عندها البلمرة المشتركة الأزوتروبية من ربط العلاقة التالية مع معادلة البلمرة المشتركة في الظروف الأزوتروبية حيث تكون :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{M_1}{M_2}$$

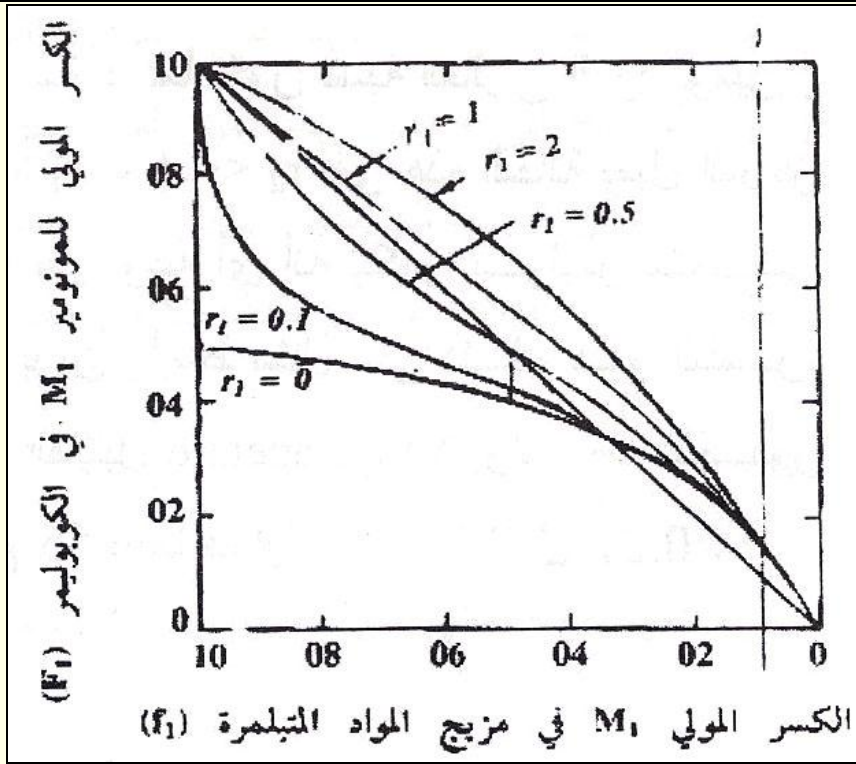
وبربط المعادلتين نحصل على :

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1}$$

ويمكن كتابة المعادلة بدلالة الكسر المولي كما يلي :

$$f_1 = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2}$$

وقد تظهر أحياناً حالة خاصة عندما تكون نسبة فعاليته المونومرين مختلفة اختلافاً كبيراً أي أن : $(r_2 \ll 1, r_1 \gg 1)$ ففي هذه الحالة يميل المركز الفعال إلى إضافة مونومر آخر من نوعه أي أنه يتكون بوليمر متجانس (homopolymers) لكلا المونومرين وأبسط مثال على ذلك هو البلمرة المشتركة للستيرين مع خلات الفينيل (vinyl acetate) بواسطة الجذور الحرة إذ أن فعالية الستيرين تبلغ 55 بينما فعالية خلات الفينيل (0.01).



شكل (3): بيان اعتماد تركيب الكوبوليمر الناتج (F_1) على مكونات مزيج المواد المتبلرة (f_1) عند قيم مختلفة لـ r_1 واحتفاظ r_2 بقيمة 0.5

٣) البلمرة المشتركة الكتلية Block Copolymerization

عندما يكون كلاً من r_1 و r_2 أكبر من الواحد ($1 < r_1, 1 < r_2$) أي أن $(r_1 r_2 > 1)$ يميل النظام في اتجاه تكوين كوبوليمر بلوكي (block copolymer) أي أن السلسلة البوليمرية تحتوي على كتلتي المونومرين.

وقد درست عدة بوليمرات مشتركة من هذا النوع باستخدام العوامل المساعدة التناسقية، يمكن الحصول على كوبوليمر بلوكي من إضافة المونومرات على التوالي. ويفضل استعمال العوامل المساعدة غير المتجانسة لأن العمر الزمني للسلاسل النامية في البلمرة باستخدام العوامل المساعدة المتجانسة يكون قصيراً جداً. وهناك حالات شاذة تكون فيها r_1 و r_2 أكبر بكثير من الواحد الصحيح وهذا يؤدي إلى البلمرة المتجانسة (homopolymerization) لكل مونومر لوحده.

تغير تركيب الكوبوليمر مع نسبة التحويل

Variation of Copolymer Composition with Conversion

ثبت أنه عندما يتبلر أحد المونومرات ويدخل في تركيب الكوبوليمر يحدث هناك اختلاف في نسبة المونومرات المتبقية في مزيج البلمرة ويميل محتوى المزيج الى وجود زيادة من المونومر الأقل فعالية كلما ازدادت نسبة التحويل ويمكن ايجاد التركيب الآتي للكوبوليمر بدلالة نسبة التحويل (conversion ratio) وذلك بواسطة تكامل معادلة البلمرة المشتركة.

فلو أخذنا نظاماً يحتوي على M مول من المونومرين اللذين يدخلان في تركيب الكوبوليمر بشكل غير متجانس، وفرضنا بأن الكوبوليمر المتكون يحتوي على نسبة أعلى من المونومر (M_1) نسبة الى كميته في مزيج البلمرة أي أنه ($f_1 < F_1$)، فعندما يتبلر (dM) مول من المونومر (M_1) وسيبقى في مزيج التفاعل (M) (dM) مول من المونومر M_1 ، أي أن كمية المونومر تمثل التغير في عدد مولات (M_1) قبل وبعد التفاعل كما يلي :

$$Mf_1 - (M - dM)(f_1 - df_1) = F_1dM$$

وبترتيب هذه المعادلة وإهمال الحدود الحاوية على $df_1 dM$ لصغرها نحصل على المعادلة بالشكل الذي يمكن تكاملها كما يلي :

$$\int_{M_0}^M \frac{dM}{M} = \ln \frac{M}{M_0} = \int_{(f_1)_0}^{f_1} \frac{df_1}{(F_1 - f_1)}$$

حيث أن M_0 أو $(f_1)_0$ تمثل القيم الأولية لكل من m و f على التوالي. تعبر هذه المعادلة عن العلاقة بين تركيب الكوبوليمر ونسبة التحويل التي تساوي $(1 - M/M_0)$ وبتكامل المعادلة السابقة والتعويض عن قيم F_1 بما يساويها يمكن الحصول على المعادلة النهائية وهي :

$$1 - \frac{M}{M_0} = 1 - \left[\frac{f_1}{(f_1)_0} \right]^\alpha \left[\frac{f_2}{(f_2)_0} \right]^\beta \left[\frac{(f_1)_0}{f_1 - \delta} \right]^\gamma$$

حيث أن :

$$\beta = \frac{r_1}{1 - r_1}, \quad \alpha = \frac{r_2}{1 - r_2}$$

$$\gamma = \frac{1 - r_1 r_2}{(1 - r_1)(1 - r_2)}, \quad \delta = \frac{1 - r_2}{(2 - r_1 - r_2)}$$

إيجاد نسبة فعالية المونومر في البلمرة المشتركة

Determination of Monomer Reactivity Ratio Copolymerization

توجد طرق عدة لتعيين نسبة فعالية المونومر في البلمرة المشتركة، وتعتمد معظم هذه الطرق على تعيين تركيب الكوبوليمرات الناتجة عند استخدام نسب مختلفة من المونومرات في مزيج البلمرة، وتشتمل الطرق المستخدمة في تحليل الكوبوليمر لتعيين نسبة فعالية المونومر في البلمرة المشتركة، وتعتمد معظم هذه الطرق على تعيين تركيب الكوبوليمرات الناتجة عند استخدام نسب مختلفة من المونومرات في مزيج البلمرة، وتشتمل الطرق المستخدمة في تحليل الكوبوليمر على تحليل العناصر (elemental analysis) والطرق الطيفية (spectroscopic methods) مثل استخدام الأشعة فوق البنفسجية (ultraviolet) والأشعة تحت الحمراء (infra-red) وطيف الرنين المغناطيسي (nuclear magnetic resonance) وكذلك الطرق المعتمدة على قياس النشاط الإشعاعي عند استخدام مركبات النظائر المشعة.

ويمكن تحضير كوبوليمرات مختلفة باستخدام نسب مختلفة من المونومرات ثم تحلل مكونات الكوبوليمرات الناتجة وتعوض النتائج المستحصل عليها في المعادلة التالية :

$$\frac{f_1(1 - 2F_1)}{F_1(1 - f_1)} = r_2 + \left[\frac{f_1^2(F_1 - 1)}{F_1(1 - f_1)^2} \right] r_1$$

وعند رسم العلاقة البيانية بين الطرف الأيسر من المعادلة السابقة ومعامل r_1 نحصل على خط مستقيم له ميل يمثل r_1 ومقطعه عند المحور الصادي يمثل r_2 . كما بين الجدول (٢) قيماً لنسب الفعالية (activity ratio) لبعض المونومرات المهمة صناعياً في البلمرة المشتركة .

جدول (٢)

درجة الحرارة (°C)	r_2	r_1	المونومر M_2	المونومر M_1
40	0.3	0.02	١، ٣ - بيوتاديين	أكريلونتريل
80	1.22	0.15	ميثيل ميثا أكريلات	
60	0.40	0.04	ستيرين	
50	0.05	4.2	خلات الفينيل	
60	0.04	2.7	كلوريد الفينيل	
90	0.25	0.75	ميثيل ميثا أكريلات	١، ٣ - بيوتاديين
50	0.58	1.35	ستيرين	
50	0.035	8.8	كلوريد الفينيل	
60	0.52	0.46	ستيرين	ميثيل ميثا أكريلات
60	0.015	20	خلات الفينيل	
68	0.1	10	كلوريد الفينيل	
60	0.01	55	خلات الفينيل	ستيرين
60	0.02	17	كلوريد الفينيل	
60	1.68	0.23	كلوريد الفينيل	

العوامل المؤثرة على البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة Factors Affecting Free Radical Copolymerization

لا تتأثر البلمرة المشتركة بطبيعة البادئات المستخدمة وطبيعة حدوث مرحلة الإنتهاء، كما ثبت علمياً أن نسب فعالية المونومرات لا تعتمد على طبيعة وسط التفاعل أي أن قيم r وتركيب الكوبوليمر الناتج لا يتغيران بتغير ظروف البلمرة فيما إذا تمت البلمرة المشتركة بواسطة تقنية بلمرة الكتلة أو في المحاليل أو في العوالق.

ولقد وجد أنه في حالات خاصة من البلمرة المشتركة في الأوساط المستحلبة أو العالقة بأنها تعطي كوبوليمر يختلف تركيبه عن الكوبوليمر المحضر بطريقة الكتلة أو في المحاليل.

العوامل المؤثرة على البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة

من العوامل التي تؤثر على البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة ما يلي :

١) تأثير درجة الحرارة Effect of Temperature

إن لدرجة الحرارة تأثير ضئيل على نسب فعالية المونومرات، فقد وجد بأن قيم r_1 و r_2 للستيرين وميثيل ميثا أكريلات هي 0.52 و 0.46 عندما تكون درجة حرارة التفاعل ($60\text{ }^\circ\text{C}$)، وتبلغ قيمتها 0.59 و 0.54 عندما تكون درجة الحرارة ($131\text{ }^\circ\text{C}$).

٢) تأثير الضغط Effect of Pressure

إن للضغط تأثير قليل نسبياً على نسب فعالية المونومرات، وبزيادة الضغط تصبح قيم نسب الفعالية r قريبة من السلوك المثالي للبلمرة المشتركة، وعند دراسة تأثير الضغط على البلمرة المشتركة لميثيل ميثا أكريلات والأكريلونتريل وجد أن قيمة حاصل ضرب نسبة الفعالية للمونومرين r_2 r_1 كانت (0.16) عندما أجريت البلمرة المشتركة تحت الضغط الجوي، وبلغت (0.54) تحت ضغط (100 atm) و (0.91) تحت ضغط (1000 atm).

العوامل المؤثرة على فعالية المونومرات في البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة

أولاً : ثبات الجذور الحرة من خلال التراكيب الرنينية

إن وجود مجاميع معينة معوضة على الفينيل تزيد من فعالية المونومر تجاه الجذور الحرة. وقد وجد أن نسبة فعالية المونومر تزداد بزيادة ثبات التراكيب الرنينية للجذر الحر المتكون. وينتج هذا الثبات بسبب المجاميع المعوضة الآتية والتي تزيد من فعالية المونومرات الفينيلية حسب التسلسل الآتي :



يلاحظ أن المجاميع غير المشبعة تساهم في زيادة ثبات الجذور الحرة أكثر من غيرها وذلك بسبب وجود الكترونات التي تساهم في تزويد المركب بأشكال رنينية جيدة.

ثانياً : تأثير الإعاقة الفراغية Effect of Steric Hindrance

تعتمد السرعة في تفاعلات الجذور الحرة مع المونومرات على عوامل الإعاقة الفراغية الى حد كبير، ووجد أن السرعة في تفاعلات الإيثيلين الثنائي والثلاثي والرباعي التعويض مع الجذور الحرة تقل بزيادة الإعاقة الفراغية حول أصرة الفينيل.

ويبين الجدول (٣) سرعة تفاعلات هذه المونوميرات مع الجذر الحر للسستيرين، يلاحظ أن تتراكلورو إيثيلين قليل الفعالية جداً بسبب الإعاقة الفراغية للمجاميع المعوضة الأربعة. بينما كلوريد الفينيليدين أكثرهم فعالية بسبب قلة الإعاقة الفراغية.

جدول (٣) : ثابت سرعة تفاعل بعض المونوميرات مع الجذر الحر للبولي ستيرين

المونومر	التركيب الكيميائي	ثابت سرعة تفاعل المونومر مع الجذر الحر للبولي ستيرين
كلوريد الفينيليدين	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	78
سيز - ١، ٢ - ثنائي كلورو إيثيلين.	$\begin{array}{c} \text{HC}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	0.6
ترانس - ١، ٢ - ثنائي كلور إيثيلين	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{HC}=\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	3.9
رباعي كلورو إيثيلين	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	0.7

ويلاحظ أن تعويض الفينيل بمجاميع الكيلية يزيد من فعالية المونومر عن طريق زيادة ثبات الفينيل ولكنه في الوقت نفسه يقلل من الفعالية بسبب الإعاقة الفراغية. فعند اختيار المونومر المناسب يجب أن يؤخذ بنظر الاعتبار التأثيرين المتعاكسين على الثبوتية والنواتجتين عن تعويض بعض المجاميع الخاصة على الفينيل.

البلمرة المشتركة الأيونية Ionic Copolymerization

الفرق بين البلمرة المشتركة الأيونية والبلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة

تختلف البلمرة المشتركة الأيونية (كاتيونية وأنيونية) عن البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة في عدد من الاعتبارات منها :

(١) إن عدد الكومونومرات (comonomers) التي تتبلر أيونياً محدود نسبياً لأن :

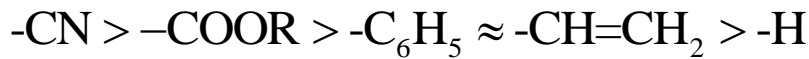
- الكومونومرات التي تتبلر كاتيونياً يجب أن تحتوي على مجاميع واهبة للإلكترونات في المواقع المناسبة للجزيئة.
- بينما يجب أن تحتوي الكومونومرات التي تتبلر أنيونياً على مجاميع ساحبة للإلكترونات في مواقع مناسبة من الجزيئة.

٢) تميل البلمرة المشتركة الأيونية بشكل عام باتجاه السلوك المثالي (ideal copolymerization) أي أن $(r_1 \times r_2 \approx 1)$ تكون عادة قريبة من الواحد الصحيح وهذا يعني أن فعالية المونومرين تجاه المراكز الفعالة النامية تكون متقاربة نسبياً.

٣) تعتمد نسبة فعالية المونومرات (r) على نوع البادئات المستخدمة ووسط التفاعل ودرجة الحرارة، وبذلك تختلف كلياً عن البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة.

البلمرة المشتركة الأنيونية Anionic Copolymerization

تعتمد فعالية المونومر في البلمرة المشتركة الأنيونية على طبيعة المجموعة المعوضة كما في البلمرة المشتركة الكاتيونية فتزداد فعالية المونومر بازدياد قوة المجموعة المعوضة في سحب الإلكترونات والتي بدورها تزيد من ثبات التراكيب الرنينية للكربانيون (carbanion) المتكون. وعلى ضوء ذلك يمكن ترتيب مثل هذه المجاميع المعوضة حسب فعاليتها كما يلي :



أما المونومرات الحاوية على مجاميع واهبة للإلكترونات فلا تظهر أية فعالية تجاه البلمرة المشتركة الأنيونية. وتتأثر البلمرة المشتركة الأنيونية بنفس العوامل المؤثرة على البلمرة المشتركة الكاتيونية مثل درجة الحرارة والإعاقة الفراغية وقطبية المذيب وطبيعة العامل المساعد المستخدم والأيون الموجب المرافق.

البلمرة المشتركة الكاتيونية Cationic Copolymerization

العوامل لمؤثرة على فاعلية المونومرات في البلمرة الكاتيونية

تعتمد فاعلية المونومرات في البلمرة الكاتيونية على :

- طبيعة المجموعة المعوضة
 - مدى مساهمتها في زيادة الكثافة الإلكترونية (Electron Density) عند الرابطة المزدوجة
 - مدى قابليتها لزيادة ثبات أيون الكربونيوم الناتج بواسطة الرنين.
 - ظروف التفاعل كنوع المذيب المستخدم ومدى قطبيته وطبيعة الأيون المرافق ودرجة الحرارة.
- ويمكن ترتيب أهم المونومرات التجارية القادرة على البلمرة المشتركة الكاتيونية حسب فعاليتها على النحو التالي :

اثيرات الفينيل Vinyl Ethers < لأيزوبيوتيلين < الستيرين = أيزوبرين

من ناحية أخرى وجد أن المونومرات التي تحتوي على مجاميع ساحبة للإلكترونات مثل الأكريلونتريل وكلوريد الفينيل لا تظهر أية فعالية تجاه البلمرة المشتركة الكاتيونية. أما بالنسبة للإعاقة

الفراغية فإنها لا تختلف عن البلمرة المشتركة بواسطة الجذور
الحررة إذ تقل فعالية المونومرات بازدياد الإعاقة الفراغية
للمونومر.