

## تحضير وتشخيص جسيمات أكسيد المغنسيوم النانوية ودراسة تأثيرها على الخواص الفيزيائية الضوئية لمتعدد الستايرين

أحمد مشعل محمد	حميد خالد علي	مصطفى فرج عبد الراوي
جامعة الأنبار	جامعة الأنبار	جامعة الأنبار
كلية العلوم	كلية التربية للعلوم الصرفة	كلية التربية للعلوم الصرفة
قسم الكيمياء	قسم الكيمياء	قسم الكيمياء

### خلاصة :

تضمنت الدراسة تحضير أكسيد المغنسيوم النانوي (MgONPS) وتشخيصه ودراسة تأثيره على الخصائص الضوئية لرقائق متعدد الستايرين المحضرة بطريقة الصب ، وبسلك (70±5) مايكرون . وقياس درجة التحلل الضوئي لمتعدد الستايرين بعد اضافة عدة تراكيز من المادة النانوية (0.025 ، 0.05 ، 0.1 ، 0.2 ، 0.4) % الى محلول البوليمر. تم تشخيص أكسيد المغنسيوم النانوي MgONPS الناتج باستعمال مجهر الماسح الضوئي (SEM) الذي اظهر حجم الدقائق النانوية (57.03) نانومتر، وحيود الاشعة السينية (XRD)، توبعت عملية التشعيع على الرقائق البوليمرية باستعمال مطيافية الاشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Visible) عند الطول الموجي 300 نانومتر لحساب ثابت التفكك (Kd)، وكذلك باستخدام مطيافية الاشعة تحت الحمراء FT-IR لحساب نمو معامل مجموعة الهيدروكسيل (IOH) والدايين (Idiene). كما تم حساب معدل الكتلة الجزيئية للبوليمر، وكذلك درجة التفكك ( $\alpha$ )، والمعدل العددي لقطع السلسلة البوليمرية (S) باستعمال مقياس اللزوجة. وقد تبين أن سرعة التفكك الضوئي للبوليمر تزداد بزيادة اضافة المادة النانوية على سطح البوليمر، وأن معدل الكتلة الجزيئية يتناقص مع زيادة زمن التشعيع وهذا يتفق مع ما أظهرته مورفولوجيا السطح.

### Preparation and characterization of magnesium oxide nanoparticles and their effect on photo physical properties of poly styrene

Abstract:

This study included the preparation and characterization of MgO nanoparticles and their effect on the photophysical properties of polystyrene produced by casting and thickness (70 ± 5) microns, and measurement of the degree of photodegradation of polystyrene by adding several concentrations of nanoparticles (0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4) % to the polymer solution. MgONPS was characterized by using a scanning electron microscope (SEM), and X-Ray diffraction (XRD). The length of the nanometer was 57.03 nm. Polymer films irradiation was performed using UV-Visible at a wavelength of 300 nm to calculate the dissociation constant (Kd). By the use of FT-IR spectroscopy the growth factor of hydroxyl ( IOH) groups and diene (Idiene) groups were calculated. The rate of molecular mass as well as the rate of numerical of the polymer series (S) and the degree of disintegration ( $\alpha$ ) were calculated by using the viscosity instrument. Thus what the surface morphology proved . The reate of optical disintegration of the polymer increased with the addition of nanoparticles to the surface of the polymer while the rate of molecular mass decreased with growing irradiation time.

كلمات البحث : متعدد الستايرين - أكسيد المغنسيوم النانوي - الاشعة تحت الحمراء - اللزوجة - التحلل الضوئي

فهم التغيرات الحاصلة لجزيئة البوليمر ولفهم آليتها خاصة في السنوات الأخيرة ، متبعين بذلك طرقاً ومسالك مختلفة للتغلب على هذه المشكلة، لما لها من آثار بيئية خطيرة ومؤثرة من الناحية الاقتصادية<sup>[10]</sup>.

تهدف الدراسة الحالية الى تحضير مادة نانوية من أكسيد المغنسيوم واستعماله كعامل محفز يزيد من سرعة التحلل الضوئي للبوليمر (متعدد الستايرين)، ودراسة آلية التفكك من خلال استعمال تقنيات الاشعة فوق البنفسجية - المرئية والاشعة تحت الحمراء ودراسة معدل التغير في الوزن الجزيئي باستعمال مقياس اللزوجة .

## 2- الجزء العملي وطرائق العمل :

1-2 المواد والاجهزة المستخدمة :

نترات المغنسيوم المائية  $Mg(NO_3)2.6H_2O$  وهيدروكسيد الصوديوم NaOH ومتعدد الستايرين ومذيب الكلوروفورم ، والإيثانول والماء المقطر منزوع الايونات (double distal water) جميعها من شركة Sigma-Aldrich و BDH البريطانية. تم استعمال المجهر الالكتروني الماسح (SEM) Scanning electron microscope وحيود الاشعة السينية (XRD) X-Ray diffraction . ومطيافية الاشعة فوق البنفسجية - المرئية ومطيافية الاشعة تحت الحمراء ومقياس اللزوجة نوع Ostwald .

2-2 تحضير أكسيد المغنسيوم النانوي :

تم إذابة نترات المغنسيوم المائية  $Mg(NO_3)2.6H_2O$  بتركيز (0.2 M) في (250 ml) ماء مقطر والتحرك المستمر لمدة (45) دقيقة وخلط (1 M) من هيدروكسيد الصوديوم NaOH بالماء المقطر في دورق سعة

## 1 - المقدمة :

المواد النانوية هي المواد التي يتراوح حجمها بين ( 1 - 100 ) نانومتر والتي تظهر صفات فريدة وجديدة تختلف عن المكونات التي انتجت منها<sup>[1]</sup>، وبهذا الاعتبار يجعل منها مواد تدخل في نطاق واسع في جوانب الحياة وتكنولوجيا الصناعات كالأحياء الطبية (biomedical)، والالكترونيات والمحفزات، وتفاعلات الطاقة الشمسية<sup>[2]</sup>. كما أن أكسيد المغنسيوم يعد مادة ذات اهمية كبيرة جدا وذات انتشار واسع في مجال تكنولوجيا النانو؛ لما يتميز به من استعماله كمحفز للتفاعلات ومعالجة الفضلات السامة<sup>[3]</sup> والعلاج، والطلاء، والمنتجات فائقة التوصيل، والأنشطة المضادة للبكتيريا<sup>[4]</sup>. ولقد اجريت دراسات عديدة قديما وحديثا تم فيها دمج مواد غير عضوية مع البوليمرات تعمل كمحسنات ميكانيكية، وحرارية، ومحفزات ومانعات أكسدة ضوئية<sup>[5]</sup>.

إن متعدد الستايرين هو أحد أصناف البوليمرات المطاوعة للحرارة (Thermo plastics)، وهو مادة عطرية عديمة اللون شفافة تذوب في الهيدروكاربونات العطرية والبنزين والاسترات، وله قابلية ذوبان عالية في كثير من المذيبات<sup>[6]</sup>، ويدخل متعدد الستايرين في عديد من الصناعات كصناعة الألواح، وصناعة المطاط، والمواد البلاستيكية والمستلزمات المنزلية، وكابلات التوصيل الكهربائي؛ لامتلاكه عزلا كهربائيا جيدا<sup>[7]</sup>. إن دراسة عمليات التثبيت والتجزئة للبوليمر عملية متعددة الاغراض يمكن من خلالها تغيير أو تعديل خواص المواد البوليمرية للتغلب على المخاطر البيئية بشأن تحلل المواد البوليمرية والتخلص الآمن منها<sup>[8,9]</sup>. وقد بذلت جهود كبيرة من الباحثين والعلماء لمحاولة

الشرائح الزجاجية Slides glass المثبتة على قطعة زجاجية موضوعة على سطح افقي تم تسويتها بميزان التسوية لضمان تساوي توزيع المحلول في القالب ، ثم ترك المزيج لمدة 24 ساعة بدرجة حرارة الغرفة لضمان تبخر مذيب الكلوروفورم بشكل تام ، ثم ازيلت الرقائق البوليمرية باستعمال شفرة ، مع مراعاة أن يكون سمك الغشاء المتكون بحدود  $(5 \pm 70)$  مايكرومتر باستعمال مقياس السمك (Micrometer) . ثم قُطعت الاغشية البوليمرية بأبعاد  $(1.5 - 3.5)$  سم ليتناسب مع أجهزة القياس الطيفية (UV - Visible FT-IR) .

#### 2-5 متابعة التجزئة الضوئية لمتعدد الستايرين

تمت متابعة التجزئة الضوئية لرقائق الاغشية البوليمرية المحضرة بالاستعانة بتقنيات UV-Vis و FT-IR ومقياس اللزوجة على النحو الآتي :  
2-5-1 مطيافية الاشعة فوق البنفسجية - المرئية:

تم حساب قيمة ثابت سرعة التفكك الضوئي (Kd) من قيم الامتصاصية اعتماداً على البيانات التي بيّنتها مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية ضمن المدى  $(200 - 700)$  نانومتر بعد عملية التشعيع وبأوقات زمنية مختلفة من خلال المعادلة الآتية<sup>[12]</sup> :

$$\ln (A_{\infty} - A_t) = \ln (A_{\infty} - A_0) - K_d t \dots\dots(1)$$

إذ إنّ :  $(A_0)$  تمثل الامتصاصية للرقائق البوليمرية قبل التشعيع ، و  $(A_t)$  تمثل الامتصاصية عند زمن تشعيع  $(t)$  لنفس الرقائق ، وأن  $(A_{\infty})$  تمثل امتصاصية الرقائق عند المالا نهاية من الزمن . تم رسم العلاقة بين  $(\infty A_0 - A)$  مع زمن التشعيع لحساب ثابت التفكك الضوئي للأغشية البوليمرية بوجود المادة النانوية المضافة من ميل الخط المستقيم الذي يمثل  $(-K_d)$  .

(ml250) والتحرك المستمر لمدة (45) دقيقة ثم اضافة هيدروكسيد الصوديوم قطرة قطرة الى ملح المغنسيوم في دورق التفاعل سعة (ml 500) ومزج جيداً بالهزاز المغناطيسي (Magnetic stirrer) بدرجة حرارة الغرفة<sup>[11]</sup> ، وبعد مرور ساعتين تكون الناتج بشكل راسب حليبي ورشح وغسل عدة مرات بالماء المقطر، وبعدها جفف بالفرن لمدة ساعتين بدرجة حرارة 100 م° وحرق الراسب بالفرن بدرجة حرارة 450 م° لمدة 3 ساعات .

#### 2-3 تنقية وتحضير محلول متعدد الستايرين

تم تنقية متعدد الستايرين Poly (PS) styrene بالاعتماد على طريقة إعادة الترسيب Re precipitation وذلك بإذابة ( gm 15) من PS بالتدرج بحجم (ml 100) من الكلوروفورم مع التحريك المستمر باستعمال (Magnetic stirrer)، ثم اضيف المزيج الى دورق مخروطي بحجم (ml 200) من كحول الإيثانول مع التحريك المستمر لترسيب البوليمر، وبعد ذلك رشح وترك الراسب لمدة (24) ساعة بدرجة حرارة الغرفة وبعدها أذيب ( gm 7) من متعدد الستايرين في حجم (ml 100) من الكلوروفورم (w/v 7%) مع المزج المتواصل باستعمال الهزاز المغناطيسي (Magnetic stirrer) عند درجة حرارة الغرفة لضمان حدوث التجانس ولمدة ساعة واحدة.

#### 2-4 تحضير الأغشية البوليمرية

حضرت الاغشية البوليمرية لمتعدد الستايرين (PS) بوضع (ml 1) من أكسيد المغنسيوم النانوي المذاب في مذيب الكلوروفورم الى (ml 3) من محلول PS وبنسب وزنية مختلفة (0.025، 0.05، 0.1، 0.2، 0.4) . ثم مزج الحجمان جيداً لضمان حصول تجانس عالٍ والتأكد من عدم وجود فقاعات، وبعدها سكب المزيج في قوالب زجاجية بحجم (ml 4) صنعت من

$$t$$

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \dots\dots\dots (4)$$

إذ إنَّ ( $t$ ) تمثل زمن تدفق محلول البوليمر النقي والمركب البوليمري في المذيب بعد كل زمن تشيع وتمثل ( $t_0$ ) زمن تدفق المذيب. ولحساب اللزوجة النوعية Specific viscosity  $[\eta_{SP}]$  استعملت المعادلة:

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \dots\dots (5)$$

ومنها تم حساب قيمة اللزوجة الجوهرية وبذلك أمكن حساب اللزوجة للبوليمر المتفكك وغير المتفكك ، إذ إنَّ ( $C$ ) : تركيز البوليمر ،  $[\eta_{sp}]$ : اللزوجة النوعية .

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{c} \dots\dots\dots (6)$$

ومن المعادلات أعلاه تم حساب اللزوجة كالاتي :

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M_V^{0.74}$$

كما تم حساب المعدل العددي لقطع السلسلة ( $S$ ) ودرجة التجزئة ( $\alpha$ ) وفق العلاقات الآتية<sup>[16]</sup>:

$$S = \alpha p_0 \dots\dots\dots (6)$$

$$\alpha = \frac{1}{p_t} - \frac{1}{p_0} \dots\dots\dots (7)$$

إذ إنَّ  $p_t$ : المعدل العددي لدرجة البلمرة عند الزمن ( $t$ ) من التشيع،  $p_0$ : المعدل العددي لدرجة البلمرة قبل التشيع ، كما استخدم مجهر من نوع (Novel) لملاحظة التغيرات التي طرأت على السطح قبل التشيع وبعدها للأغشية البوليمرية النقية والحاوية على تركيز 0.4 % من المادة النانوية .

2-5-2 مطيافية الأشعة تحت الحمراء :

استعملت مطيافية الأشعة تحت الحمراء ( FT-IR ) لمتابعة التفكك الضوئي لأغشية PS النقية والحاوية على تراكيز مختلفة من أوكسيد المغنسيوم النانوي خلال فترات التشيع المختلفة ، حيث تم متابعة التجزئة الضوئية عن طريق متابعة حزم امتصاص مجموعة الداينين  $n(C=C)$  التي تظهر عند (1600) سم<sup>-1</sup> [12]. وحزم امتصاص الهيدروكسيل (OH) التي تظهر عند المدى (3600 - 3200) سم<sup>-1</sup> [13] المتولدة عن طريق تفاعل البوليمر مع الفوتونات بوجود الأوكسجين ، وقد تم حساب معامل نمو الداينين والهيدروكسيل باستخدام طريقة خط الأساس<sup>[14]</sup> كما في المعادلة الآتية :

$$I(S) = \frac{A(S)}{A(R)} \dots\dots\dots (2)$$

تمثل  $I(S)$  : معامل نمو المجموعة قيد الدراسة ،  $A(S)$  : امتصاصية المجموعة قيد الدراسة ،  $A(R)$  : امتصاصية القمة المرجعية .  
3-5-2 قياس اللزوجة:

تم حساب معدل الوزن الجزيئي الزوجي  $M_V$  للرقائق البوليمرية قبل عملية التشيع وبعدها بتطبيق معادلة (Mark - Houwink)<sup>[15]</sup>.

$$[\eta] = K (M_V)^\alpha \dots\dots\dots (3)$$

علماً أنَّ ( $K$  ،  $\alpha$ ) هي ثوابت تجريبية محسوبة للبوليمر اعتماداً على نوع المذيب ودرجة الحرارة. وتمثل  $[\eta]$  اللزوجة الجوهرية التي تم تقديرها عن طريق استخدام مقياس اللزوجة (Viscometer) نوع اوستولد (Ostwald) وكما يأتي :

التشيع المختلفة التي تعرضت لها الرقائق لوحظ أن الرقائق البوليمرية النقية والحاوية على المادة المضافة بدأت بالتعرض لتهدم بسيط بعد زيادة فترات تشيع عن 120 ساعة وزيادة واضحة بعد 160 ساعة كما في الجدول (2)، وهذا التغير في طيف الامتصاص يعود إلى زيادة المجاميع الوظيفية المتصلة للضوء عند الأطوال الموجية الأعلى من 270 نانومتر، وتداخل امتصاصية هذه المجاميع مع امتصاصية الأواصر المزدوجة المتعددة Diene عند الطول الموجي أعلى من (300) نانومتر<sup>[19]</sup>. وقد تبين أن الامتصاصية للرقائق البوليمرية تزداد بزيادة تركيز MgO النانوي المضاف لهذه الرقائق إذ إن قيم الامتصاصية لـ (PS) النقي تزداد زيادة طردية مع زمن التشيع، كما في الأشكال من (3) إلى (8) فقيمة الامتصاصية لـ PS قبل التشيع كانت 0.101 وبعد التشيع عند الزمن 160 ساعة بلغت أعلى قيمة وهي 0.749، وكذلك الحال بالنسبة لقيم الامتصاصية لـ PS الحاوية على تراكيز مختلفة من MgO النانوي ازدادت مع زيادة تركيز المادة النانوية المضافة ولزمن التشيع نفسه فكانت ذات امتصاصية أعلى من امتصاصية البوليمر النقي فعلى سبيل المثال عند زمن تشيع 120 ساعة نلاحظ أن امتصاصية البوليمر النقي تساوي 0.600 وتزداد عند إضافة 0.2٪ من المادة النانوية لتصل إلى 1.011، وتستمر الزيادة بالامتصاصية مع زيادة تركيز المادة المضافة لتصل أعلى قيمة 1.198 عند تركيز 0.4٪ لنفس زمن التشيع وكذلك الحال لبقية مراحل التشيع.

كما أن قيم ثابت سرعة التفكك الضوئي Kd المحسوبة والميئة في الجدول (3) لأوكسيد المغنسيوم النانوي المضاف لمتعدد الستايرين PS من خلال رسم العلاقة بين  $\ln(A_0 - A_\infty)$  مع زمن

## 2-6 تقنية التشيع

استعمل جهاز التشيع محلي الصنع بقدره (18) واط و بطول موجي (365) نانومتر، اذ وضعت النماذج بشكل يضمن تعرضها للاشعاع بشكل متساوٍ وفترات محددة من التشيع (20 - 40 - 80 - 120 - 160) ساعة<sup>[16]</sup>.

## 3- النتائج والمناقشة

### 3-1 المجهر الالكتروني الماسح

تظهر صور (SEM) لأوكسيد المغنسيوم النانوي المحضر بشكل ألياف نانوية كما في الشكل (1): (A, B) بقوة تكبير مختلفة.

### 3-2 حيود الأشعة السينية:

اظهرت انماط حيود الأشعة السينية لأوكسيد المغنسيوم النانوي المحضر مقارنة مع المرجع القياسي للمادة JCPDS (No. 98-000-5910) أن قمم الحيود (100)، (111)، (200)، (220)، (311) و (222) تكون منسوبة عند الزوايا  $78.83^\circ$ ،  $34.3^\circ$ ،  $37^\circ$ ،  $43^\circ$ ،  $62.25^\circ$ ،  $74.8^\circ$ ، على التوالي كما مبينة في الجدول (1) والشكل (2) التي تدل وتؤكد بأنها مسحوق أو أكسيد المغنسيوم النانوي المحضر متعدد التبلور وذي تركيب مكعب متمركز الوجوه Face Centered Cubic (fcc) حسب المرجع القياسي وعند مطابقته مع بطاقة المركز الدولي لبيانات الحيود (JCPDS) Join committee on power diffraction standards ووجد أنه متطابق وتركيبه (fcc) وهو متوافق مع نتائج الأدبيات<sup>[17,18]</sup>.

### 3-3 مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية

لوحظ ظهور قمة عند 300 نانومتر والعائدة لـ (PS) التي تم من خلالها متابعة التغير بقيم الامتصاصية بأزمان مختلفة، ومن خلال فترات

المغنسيوم النانوي كما في الجدول (4) إذ يلاحظ أن قيم معامل امتصاص مجموعة الهيدروكسيل (IOH) لمتعدد PS تزداد مع زيادة زمن التشعيع وأن معامل امتصاص مجموعة الهيدروكسيل يساوي 0.312 قبل عملية التشعيع وعند أعلى زمن 160 ساعة يساوي 0.883 لنفس الظروف. وهذا يتطابق مع التراكيز الأخرى المضافة من MgO النانوي للرقائق البوليمرية ، كما يلاحظ وبصورة عمودية أن قيم معامل امتصاص مجموعة الهيدروكسيل (IOH) تزداد مع زيادة تراكيز المادة النانوية المضافة وتستمر الزيادة مع تركيز المادة النانوية المضافة لتصل الى اعلى قيمة لها لتساوي 1.500 عند تركيز 0.4 % وزمن تشعيع 160 ساعة . وهذا ينطبق مع باقي فترات التشعيع المختلفة كما موضح في الشكل (17) ، ومن خلال الشكل (18) نلاحظ أن سرعة التفكك بالأكسدة الضوئية تتناسب طردياً مع كل من زمن التشعيع وتركيز أوكسيد المغنسيوم النانوي المضاف لأغشية الـ PS ، إذ تقترن تلك الزيادة مع زيادة امتصاصية الأغشية البوليمرية للأشعة فوق البنفسجية UV اثناء عملية التشعيع ، إذ تزداد قيم معامل امتصاص مجموعة الهيدروكسيل (IOH) وهذا يؤدي الى زيادة سرعة التفكك بالأكسدة الضوئية لأغشية البوليمر .

كما تمت متابعة قيم معامل امتصاص الداين (Idiene) وحسابها لمتعدد الستايرين النقي والرقائق الحاوية على تراكيز مختلفة من المادة النانوية المضافة (MgONPS) كما موضح في الجدول (5) ، إذ بين أن قيم معامل امتصاص مجموعة الداين (Idiene) لمتعدد PS تزداد مع زيادة زمن التشعيع ، ويكون التناسب طردي بين (Idiene) والزمن ، فمثلاً معامل امتصاص مجموعة الداين يساوي 1.026 قبل عملية التشعيع وعند أطول فترة زمنية من

التشعيع وإيجاد ميل الخط المستقيم ( $-K_d$ ) بالاعتماد على معادلة رقم (1) ، وكما موضح في الأشكال من (9) الى (13) والتي تدل على أن أوكسيد المغنسيوم النانوي يزيد من سرعة تفاعل الضوء مع البوليمر وأن التفاعل يكون من المرتبة الأولى First orde<sup>[20]</sup>.

### 3-4 مطيافية الأشعة تحت الحمراء :

من خلال قراءات طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR لأغشية PS النقية بسبك (5 ± 70) مايكرومتر تبين وجود تغيرات في طيف الأشعة تحت الحمراء عند مقارنته مع طيف الأشعة تحت الحمراء لـ PS النقي بعد عملية التشعيع عند الزمن 160 ساعة ، كما هو مبين في الشكلين (14) و(15) إذ يلاحظ الاختلاف في قمم حزمتي مجموعة الداين والهيدروكسيل قبل عملية التشعيع وبعدها للـ PS النقي.

ويمكن ملاحظة التغير في الغشاء الحاوي على تركيز 0.4% من أوكسيد المغنسيوم النانوي في رقاقة بوليمر PS بسبك (5±70) مايكرون كما في الشكل (16) إذ يلاحظ تغير في حزمة الطيف بعد التشعيع لمدة 160 ساعة .

عند المقارنة بين طيف FT-IR لغشاء PS النقي مع الغشاء الحاوي على تركيز 0.4 % من أوكسيد المغنسيوم النانوي بعد عملية التشعيع لمدة 160 ساعة نلاحظ أن قمة حزمة الامتصاص للغشاء الحاوي على المادة النانوية أعلى من حزمة الامتصاص للغشاء النقي أي إن أوكسيد المغنسيوم النانوي يعمل على تعجيل التفكك الضوئي لمتعدد الستايرين.

تم حساب قيم معامل امتصاص مجموعة الهيدروكسيل (IOH) لغشاء الـ PS النقي فضلاً عن الأغشية الحاوية على تراكيز مختلفة من أوكسيد

مختلفة من أوكسيد المغنسيوم النانوي؛ بسبب زيادة معدلات تفكك البوليمر مع زمن التشعيع إذ تحدث عدة عمليات متتابعة عند تعرض البوليمر للاشعة فوق البنفسجية، منها قطع التشابك - Cross linking، و قطع السلسلة البوليمرية، وتفاعلات الاكسدة الثانوية فضلاً عن تفاعلات كيميائية أخرى ينتج عنها تكسر في الاواصر الضعيفة اي قطع سلسلة البوليمر Chain - scission [21].

وتم متابعة تركيز 0.2٪ من أوكسيد المغنسيوم النانوي المضاف إلى PS ومقارنته مع الاغشية البوليمرية النقية كنموذج للنتائج في هذه الدراسة، اذ يوضح الجدول (7) القيم المحسوبة من قياسات الوزن الجزيئي اللزوجي لمتعدد الستايرين الذي يوضح أن الوزن الجزيئي اللزوجي لأغشية PS النقية تتناسب عكسياً مع زمن التشعيع .

ويوضح الجدول (8) القيم المحسوبة من قياسات الوزن الجزيئي اللزوجي PS الحاوي على تركيز 0.2٪ من MgO النانوي . إذ أظهرت البيانات في الجدولين السابقين أن الاغشية البوليمرية النقية أعلى كتلة جزيئية من الاغشية الحاوية على تركيز 0.2٪ من أوكسيد المغنسيوم النانوي؛ لأن وجود أوكسيد المغنسيوم النانوي المضاف للبوليمر يزيد من معدل الانخفاض في الوزن الجزيئي اللزوجي مقارنة بالاغشية البوليمرية النقية.

ويلاحظ أن معدل انخفاض الوزن الجزيئي اللزوجي  $\overline{M}_v$  في المراحل الأولى من التشعيع يكون كبيراً نسبياً  $W$ ، ثم يقل المعدل بمرور الزمن كما في الشكل (21)، والسبب في ذلك إن عملية كسر الاواصر عند الارتباطات الضعيفة Weak links تكون كبيرة في بداية عملية التشعيع، وهذه الاواصر الضعيفة Weak links تتوزع بصورة عشوائية على طول السلسلة البوليمرية؛ لذلك

التشعيع 160 ساعة، يزداد ليصل لأعلى قيمة أذ تساوي 3.550، وهذا يتطابق مع التراكيز الأخرى المضافة من MgO النانوي للرقائق البوليمرية، اي يزداد معامل امتصاص مجموعة الداينين مع زيادة زمن التشعيع، وأن قيم معامل امتصاص مجموعة الداينين (Idiene) تزداد مع زيادة تراكيز المادة النانوية المضافة، وتستمر الزيادة مع تركيز المادة النانوية المضافة لتصل الى اعلى قيمة لها لتساوي 7.566 عند تركيز 0.4٪ وزمن تشعيع 160 ساعة. وكذلك الحال مع فترات التشعيع المختلفة كما موضح في الشكل (19).

ومن البيانات التي سجلت من متابعة معاملات امتصاص الداينين في الشكل (20) نجد أن هناك تناسباً طردياً بين سرعة التفكك بالأكسدة الضوئية، وكل زمن من أزمنة التشعيع وتركيز أوكسيد المغنسيوم النانوي المضاف لأغشية ال-PS إذ إنها تزداد بزيادة تركيز المادة المضافة خلال فترات التشعيع .

وبالمقارنة بين قيم معاملات الامتصاص لكل من مجاميع الهيدروكسيل والداينين وبزمن التشعيع نفسه نجد أن معامل امتصاص الداينين هي الأكثر تأثيراً في تجزئة البوليمر نتيجة الأكسدة الضوئية .

### 3-5 قياس اللزوجة

بينت عملية اذابة الاغشية البوليمرية في مذيب الكلوروفورم المستخدم كمذيب مناسب للأغشية البوليمرية قيد الدراسة وباعتماد الثوابت المذكورة في الجدول (6)، وبتطبيق المعادلات رقم (2) الى رقم (6) إن اللزوجة الجوهرية Intrinsic viscosity تقل بالتزامن مع زيادة زمن التشعيع أي إن معدل الوزن الجزيئي اللزوجي يتناسب عكسياً مع زمن التشعيع، وكذلك الحال بالنسبة للأغشية البوليمرية الحاوية على تراكيز

الاعشية البوليمرية بمرور الزمن، وهذا نتيجة تفاعل الضوء مع المادة النانوية المضافة التي تعمل على تعجيل عملية التجزئة الضوئية كما موضحة في الشكلين (25) و(26) .

#### 4 - الاستنتاجات :

أظهرت النتائج المستحصل عليها من قياسات SEM تكون مادة بشكل ألياف نانوية تعود لـ MgO النانوي بحجم 57.03 ، ومن خلال متابعة ثابت التفكك ومعاملات الهايدروكسيل والدايين ومعدل التغير في الوزن الجزيئي اللزوجي تبين أن معدل الكتلة الجزيئية يتناقص مع زيادة زمن التشعيع وأن اضافة أكسيد المغنسيوم النانوي إلى متعدد الستايرين يعمل كمحفز يساعد على سرعة التحلل الضوئي للبوليمر ، وكلما زاد تركيز أكسيد المغنسيوم النانوي المضاف ازدادت سرعة التفكك للبوليمر .

#### المصادر :

1. Vigneshwaran, N., Prasad, V., Arputharaj, B. and Patil, P.G., "Nano-Zinc Oxide: prospects in the textile Industry", Shahid-ul-Islam and B.S. Butola (eds.) Nanomaterials in the Wet Processing of Textiles, 113 - 134 (2018).
2. Saha, J., Begum A., and Mukherjee A, " Novel green synthesis of silver nanoparticles and their catalytic action in reduction of Methylene Blue dye ", Sustain Environ Res. doi: 10.1016/j. serj. 2017.04.003 " (2017).

يكون هناك تناسب بين سرعة التغير في الوزن الجزيئي اللزوجي  $\frac{dMv}{dt}$  ومربع الوزن الجزيئي اللزوجي  $(Mv)^2$  عند زمن معين ، ولحساب المعدل الزمني لسرعة انخفاض معدل الوزن الجزيئي اللزوجي مع زمن التشعيع تطبق المعادلة رقم (9) [16].

إذ إن  $Mv, o$  : معدل الوزن الجزيئي اللزوجي قبل عملية التشعيع .

$$\frac{dMv}{dt} = \frac{Mv, o - Mv, t}{t} \dots \dots (9)$$

$Mv, t$  : معدل الوزن الجزيئي اللزوجي بعد زمن (t) من عملية التشعيع .

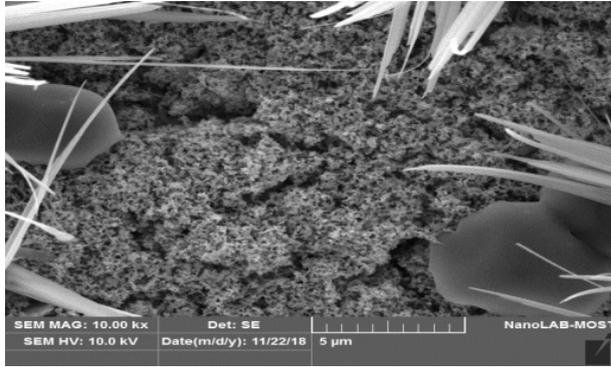
ويمكن اثبات أن هذه الارتباطات الضعيفة تتوزع بصورة عشوائية على طول السلسلة البوليمرية [22] من خلال الشكل (22) إذ إن هناك تناسباً طردياً بين سرعة النقصان في الوزن الجزيئي اللزوجي  $\frac{dMv}{dt}$  مع مربع الوزن الجزيئي اللزوجي للبوليمر  $(Mv)^2$  . إن القيم لكل من المعدل العددي لقطع السلسلة البوليمرية (S) ودرجة التجزئة ( $\alpha$ ) التي تم حسابها من المعادلة رقم (7) و (8) والمينة تفاصيلها في الجدولين (7) و (8) ، بينت أن هناك علاقة خطية لها مع زمن التشعيع ، وهذا مما يؤكد وجود اواصر ضعيفة تتوزع بصورة عشوائية على طول السلسلة البوليمرية ، كما في الشكلين (23) و (24) على التوالي .

#### 3-6 المجهر الضوئي :

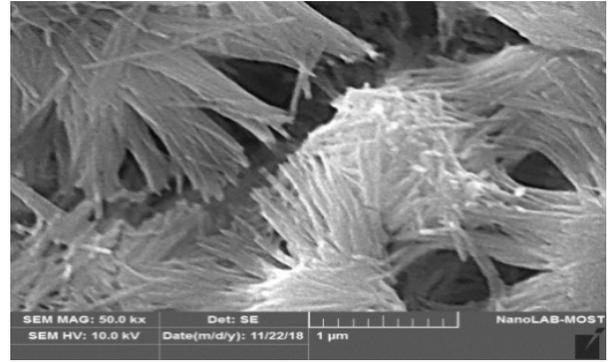
أخذت صور لأعشية البولي ستايرين النقية وصور أخرى لنفس البوليمر بعد اضافة أكسيد المغنسيوم النانوي بتركيز 0.4 % تبين أن هناك تأثيراً على السطح نتيجة التعرض للأشعة فوق البنفسجية؛ التي تبين الفرق قبل عملية التشعيع وبعدها. إذ يلاحظ أن هناك تشوهاً في سطح

- polymer degradation and stability, Vol. 66 (3), 385 - 403(1999).
10. Hamid, H., "Handbook of polymer degradation", 2nd Ede. Environmental Science and Pollution Control Series 21. Marcel Dekker. New York (2000).
  11. Karthikeyan, K., Poornaprakash, N., Selvakumar, N., and Jeyasubmanian, K., "Thermal properties and morphology of MgO-PVA nanocomposite film", Journal of nanostructured polymers and nanocomposites , Vol.5 (4) 83 - 88 (2009).
  12. Hameed, K., and Abdul Hameed H., "A study of effect of copper (Π)-complex (Cu-BHBH) on the photo degradation of poly styrene films", International Journal of Applied and Natural Sciences, Vol. 3 (3), 123 - 134 (2014).
  13. Decker, C. " Handbook of polymer science and technology (edited by N. P. Cheremisin off)", Vol. 3, 541549- Dekker, New-York (1989).
  14. Raghad, H., Dheaa, Z., Jawad S., Husam, S., Riyadh, N., Bashar, A., and Emad Y., "Study the rate constant of photodecomposition of PVC films doped by 2 - (6 - methoxynaphthalen-2-yl) propanoate complexes", Journal of Iraqi Industrial Research, Vol. 2 (1) , 25- 30 (2015).
  15. Wang, J., Huang, H., and Huang, X. " Molecular weight and the Mark-Houwink relation for ultra-high molecular weight charged polyacrylamide determined
  3. Kandiban, M., Vigneshwaran ,P. and Vetha, P., I.," Synthesis and characterization of MgO nanoparticles for photo catalytic applications ", Journal of Nanomaterials, Vol. 21 , 207 - 214 (2015).
  4. Rani, V., Radha, K.P., and Ananthajothi, D., " Structural analysis of Cu doped MgO nanoparticles using Co-precipitation Method", International Journal of Engineering Development and Research ( IJEDR) , Vol. 5, Issue 4 | ISSN: 2321 - 9939. (2017).
  5. Abdel - Wahab, A. A., Ataya, S. and Silberschmidt, V.V., " Temperature-dependent mechanical behavior of PMMA: Experimental analysis and modeling", polymer testing, Vol. 58, 86-95. (2017).
  6. حسن ، وسن كامل ، «دراسة الخصائص الكهربائية لمركب بولي ستايرين - بتتونايت والعوامل المؤثرة فيها» ، مجلة الكوفة للفيزياء ، المجلد 3 ، عدد 2 ، الصفحات : 23-28 (2011) .
  7. Ahmed, H. M., and Ali, S. H., , " Dielectric properties and thermal conductivity of Hope and Ps ", Iraqi Journal Of Science, Vol.53 (2), 330 - 334, (2012).
  8. Kumar, P., Depan D, Tomer, N., and Singh R. " Nano scale particles for polymer degradation and stabilization-trends and future perspectives". Progress in Polymer Science J.; Vol.34 (6), 479 - 515 (2009).
  9. Rivaton, A, Gardette, J. " Photodegradation of poly ethersulfone and poly sulfone",

- of Al-Nahrain University, Vol. 19 (1), 69 - 75, (2016).
21. Dina, H., Mehrab, M., & Ramdhane, D., “ Kinetic Modeling of Photodegradation of Water-Soluble Polymers in Batch Photochemical Reactor”. Kinetic Modeling for Environmental Systems, doi: 10. 5772 / intechopen. 82608 (2019)
22. Chang, H. N., Hou, S. X., Hao, Z. C., & Cui, G. H. A. “ A one-dimensional Ag(I) coordination polymer as luminescent sensor for detecting Cr<sup>2+</sup> and exhibiting highly photodegradation capacities for methylene blue solution”, Polyhedron, Vol. 141, 276-283. (2018).
- using automatic batch mode multi-angle light scattering”. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 133 (31), 678 - 685 (2016).
16. Hammed, K., “Studding the effect of adding pulverized egg shell on the photo-physical properties of polyvinyl alcohol ”, Journal of education and scientific studies chemistry science JESCS, Vol. 14 (4) 2413 - 2423(2019).
17. Aseel, M., Itab, F., and Ahmed F., “ Producing high purity of metal oxide nano structural using simple chemical method”. IOP Conf. Series: journal of physics: Conf. Series Vol.1032, 12036 - 12044 (2018).
18. Abdul Majeed, A. M., Hussein, I. F., and Abd Al-Jalil, R. O.” Fabrication of high responsively for MgO NPs/ P*S*i heterojunction device by Sol-Gel technique”. Silicon. doi:10.1007/s12633-019 - 00188 - 4 (2019).
19. Yousif, E., El-Hiti, G., Haddad, R., and Balakit, A., “Photochemical stability and photo stabilizing efficiency of poly (methyl methacrylate) based on 2-(6-methoxynaphthalen-2-yl) propanoate metal ion complexes”. Polymers, 7(6), 1005 - 1019. (2015).
20. Adil A. A. , Rehab A. M. and Emad A. Y. “ Study The Rate Constant of Photodecomposition of Polystyrene Films in Presence of Some 4- amino-5-(2-(6-methoxynaphthalen-2-yl)piperidino)-1,2,4-triazole-3-thion Complexes”. Journal



(B)



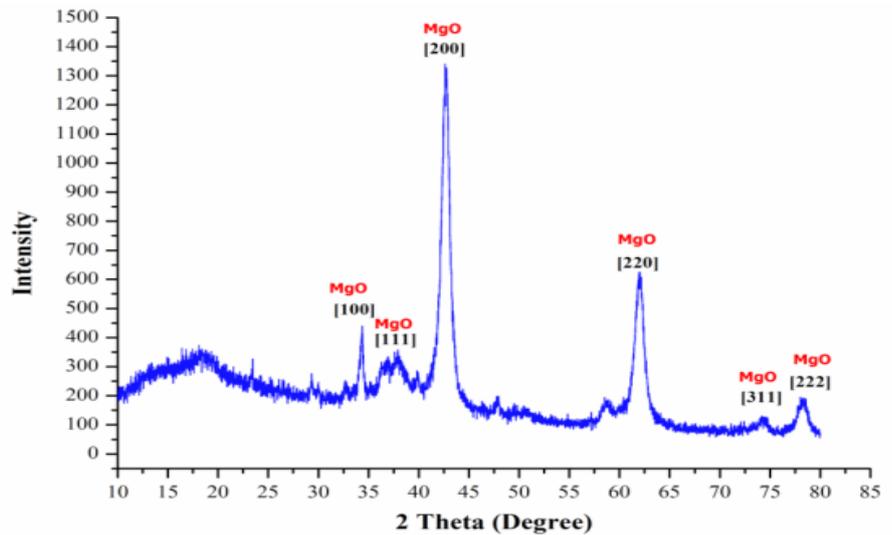
(A)

الشكل (1): صور A, B المجهر الالكتروني الماسح  
لأوكسيد المغنسيوم النانوي المحضر بطريقة الترسيب بقوة تكبير مختلفة

2θ (Degree)	
hk1	Observed
100	34.3°
111	37°
200	43°
220	62.25°
311	74.8°
222	78.83°

الجدول (1):  
المعاملات الهيكلية  
لأوكسيد المغنسيوم  
النانوي التي تم الحصول  
عليها من تحليل XRD

الشكل (2):  
حيود الاشعة السينية  
لأوكسيد المغنسيوم النانوي  
المحضر مقارنة مع المرجع  
القياسي JCPDS  
(98 - 000 - 5910)

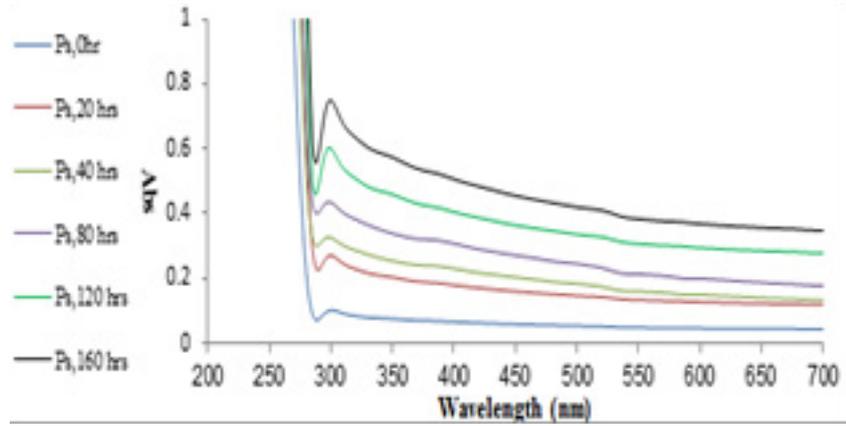


الجدول (2) : قيم الامتصاصية لأغشية متعدد ستايرين النقية والحاوية على تراكيز مختلفة من (MgO) النانوي والمحسوبة عند الطول الموجي 300 نانومتر من UV-Visible.

الامتصاصية $A_t$						نوع الرقائق زمن التشعيع (ساعة)
160	120	80	40	20	0.0	
749 .0	600 .0	434 .0	326 .0	271 .0	101 .0	PS
870 .0	800 .0	604 .0	489 .0	339 .0	241 .0	PS + 0.025 % MgO
994 .0	858 .0	675 .0	540 .0	388 .0	244 .0	PS + 0.05% MgO
1.108	960 .0	790 .0	656 .0	434 .0	249 .0	PS + 0.1 % MgO
1.234	1.011	880 .0	724 .0	538 .0	250 .0	PS + 0.2 % MgO
1.368	1.198	9314 .0	760 .0	559 .0	252 .0	PS + 0.4% MgO

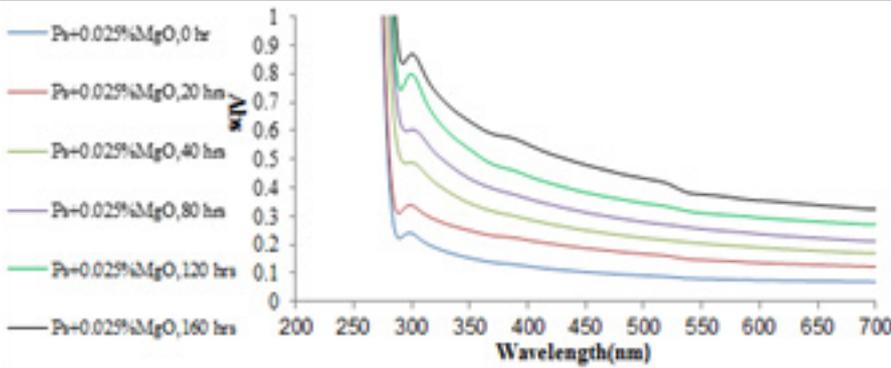
الشكل (3) :

التغير في طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لأغشية متعدد الستايرين الخالي من الإضافات عند أزمنة التشعيع المختلفة



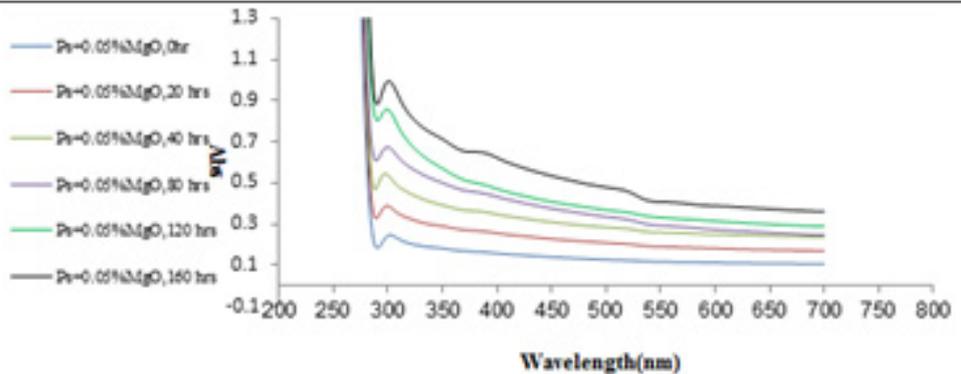
الشكل (4) :

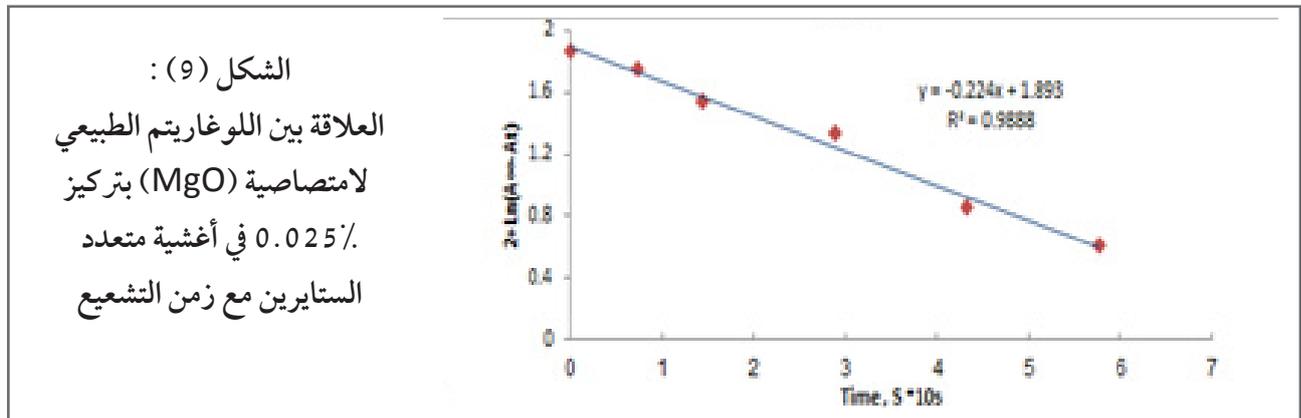
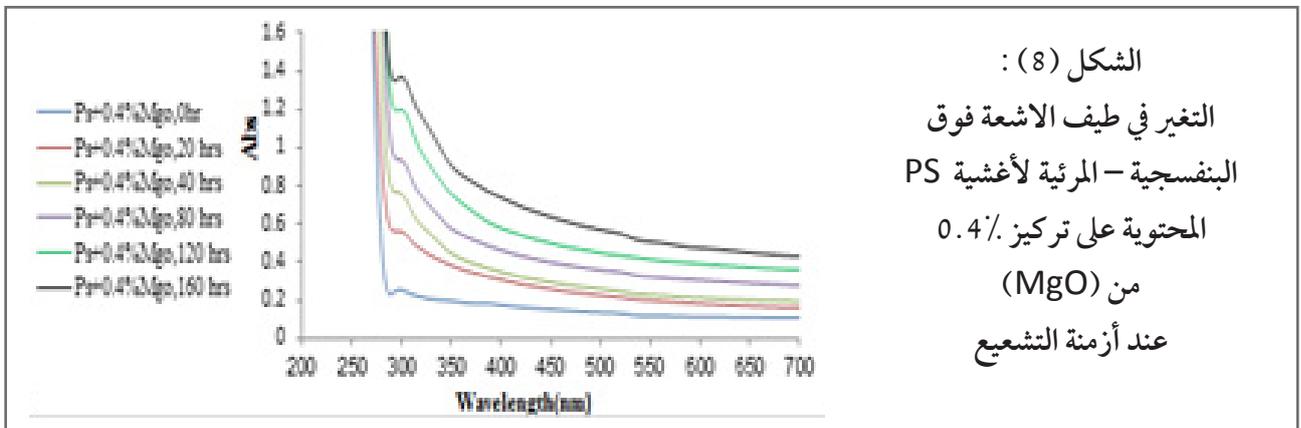
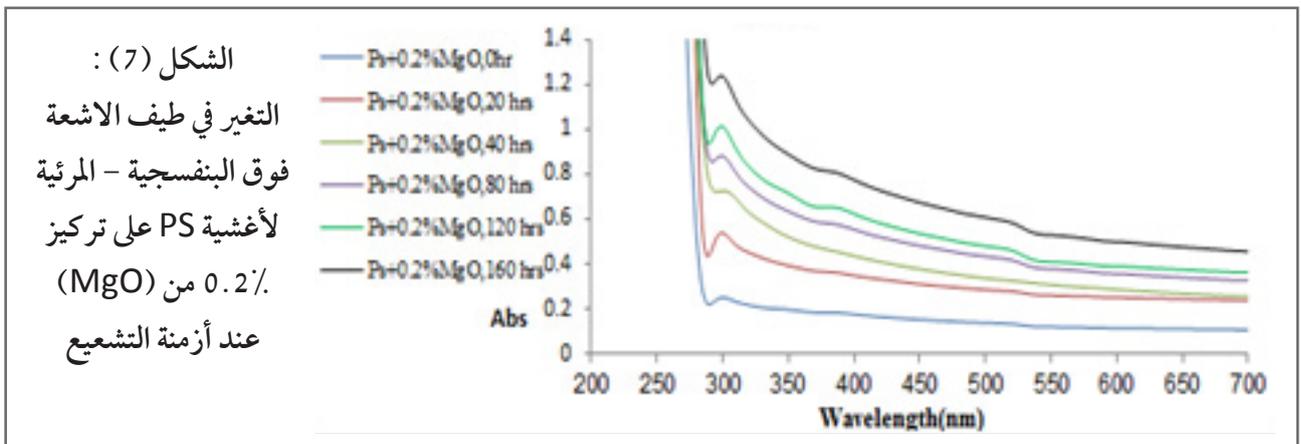
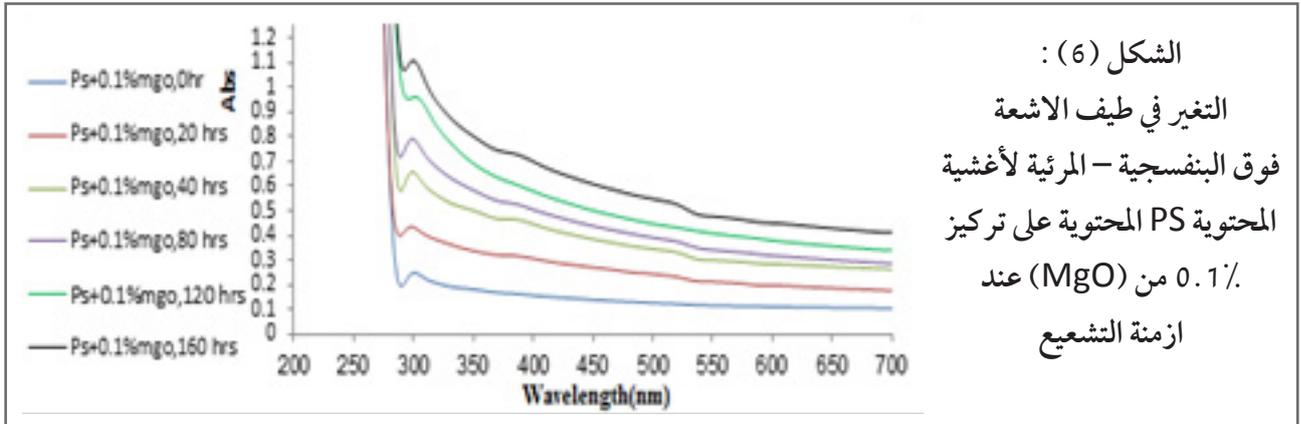
التغير في طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لأغشية PS المحتوية على تركيز 0.025% من (MgO) عند أزمنة التشعيع



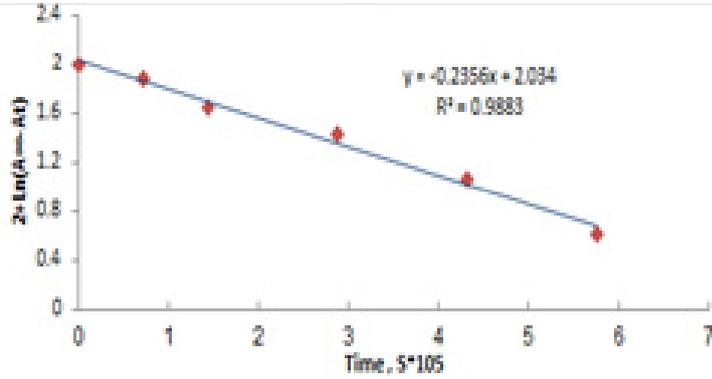
الشكل (5) :

التغير في طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لأغشية PS المحتوية على تركيز 0.05% من (MgO) عند أزمنة التشعيع

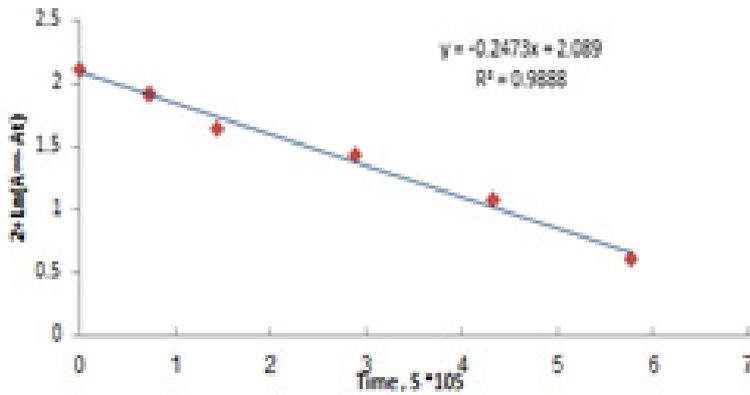




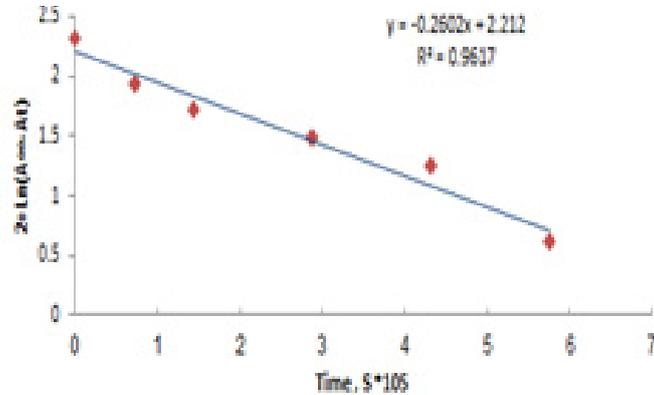
الشكل (10) : العلاقة بين اللوغارتم الطبيعي لامتصاصية مادة بتركيز 0.05% في أغشية متعدد الستايرين مع زمن التشيع



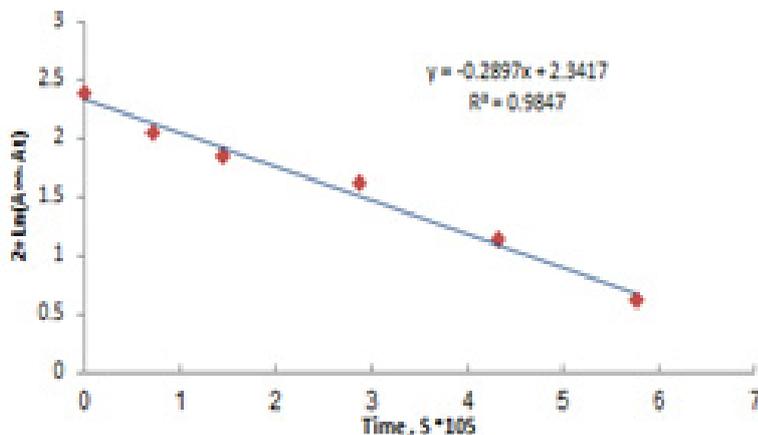
الشكل (11) : العلاقة بين اللوغارتم الطبيعي لامتصاصية مادة (MgO) بتركيز 0.1% في أغشية متعدد الستايرين مع زمن التشيع.



الشكل (12) : العلاقة بين اللوغارتم الطبيعي لامتصاصية مادة (MgO) بتركيز 0.2% في أغشية متعدد الستايرين مع زمن التشيع.



الشكل (13) : العلاقة بين اللوغارتم الطبيعي لامتصاصية مادة (MgO) بتركيز 0.4% في أغشية متعدد الستايرين مع زمن التشيع.

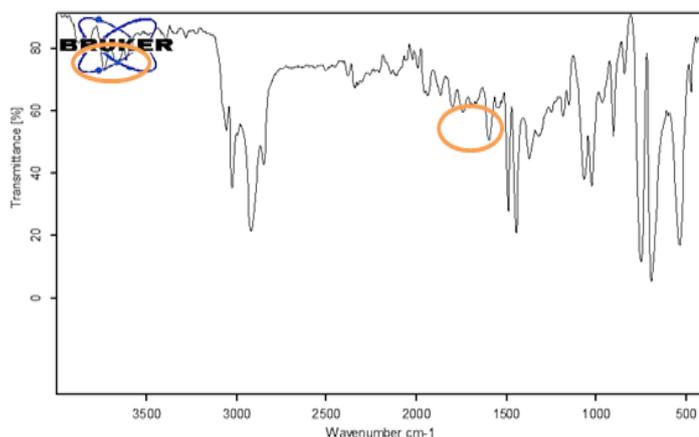


الجدول (4) : قيم معامل امتصاص الهيدروكسيل (IOH) مع زمن التشعيع لمتعدد الستايرين الحاوية على تراكيز مختلفة من (MgO).

النسبة المئوية للمضافات W%	IOH				
	0.0	40	80	120	160
PS	0.312	0.455	0.528	0.677	0.883
PS + 0.025 % MgO	0.314	0.529	0.636	0.822	1.108
PS + 0.05% MgO	0.316	0.608	0.778	1.001	1.251
PS + 0.1 % MgO	0.318	0.713	0.941	1.160	1.339
PS + 0.2 % MgO	0.321	0.800	1.115	1.258	1.410
PS + 0.4% MgO	0.324	0.956	1.207	1.357	1.500

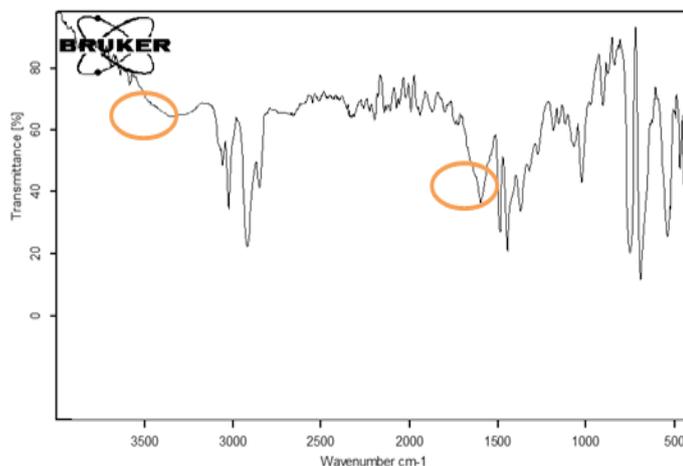
الجدول (3) : قيم ثوابت سرعة التفكك Kd (MgO) في أغشية متعدد الستايرين .

ثابت سرعة التفكك Kd ( Sec. ) <sup>-1</sup> x10 <sup>-5</sup>	التركيز %
0.224	0.025
0.235	0.05
0.247	0.1
0.260	0.2
0.289	0.4



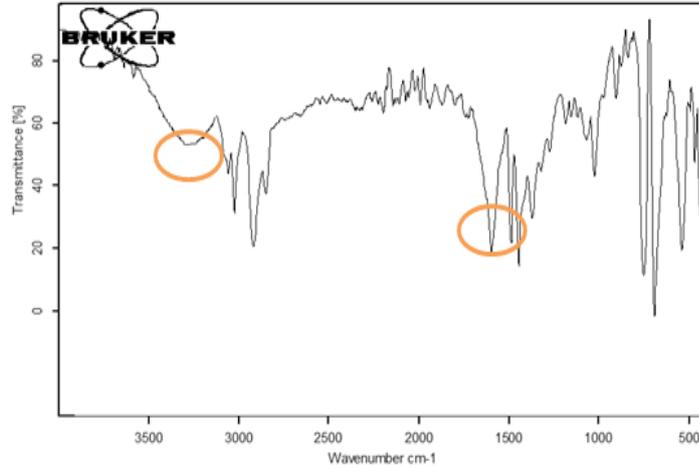
الشكل (14) :  
طيف الاشعة تحت الحمراء  
لرقيقة متعدد (الستايرين)  
الخالية من الاضافة قبل  
التشعيع

الشكل (15) :  
طيف الاشعة تحت الحمراء  
لرقيقة متعدد (الستايرين)  
الخالية من المضافات بزمن  
(160) ساعة



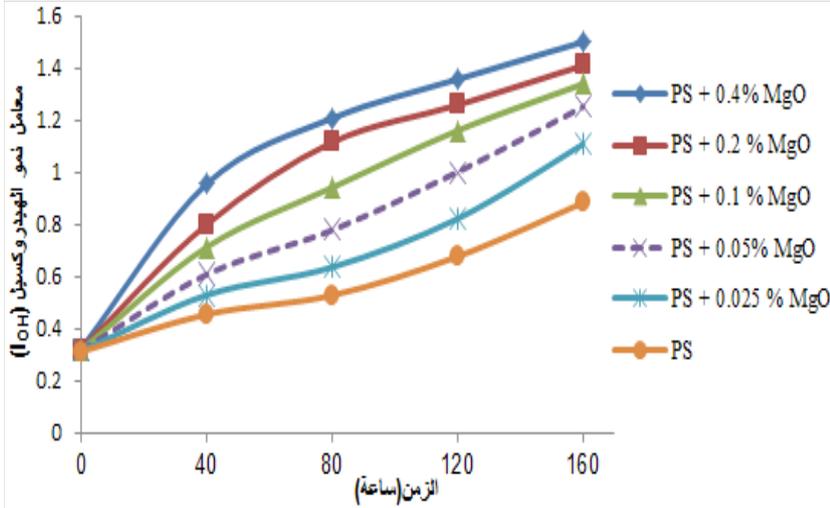
الشكل (16) :

طيف الاشعة تحت الحمراء  
لرقيقة متعدد (الستايرين)  
الحاوية على مادة (MgO)  
بتركيز (0.4%) بزمن تشعيع  
160 ساعة



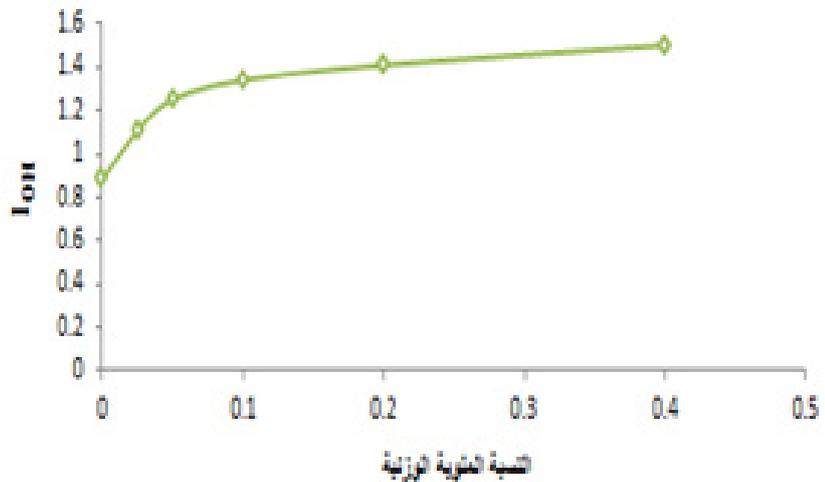
الشكل (17) :

العلاقة بين معامل  
امتصاص الهيدروكسيل  
وزمن التشعيع  
للنتائج المدونة في  
الجدول (4)



الشكل (18) :

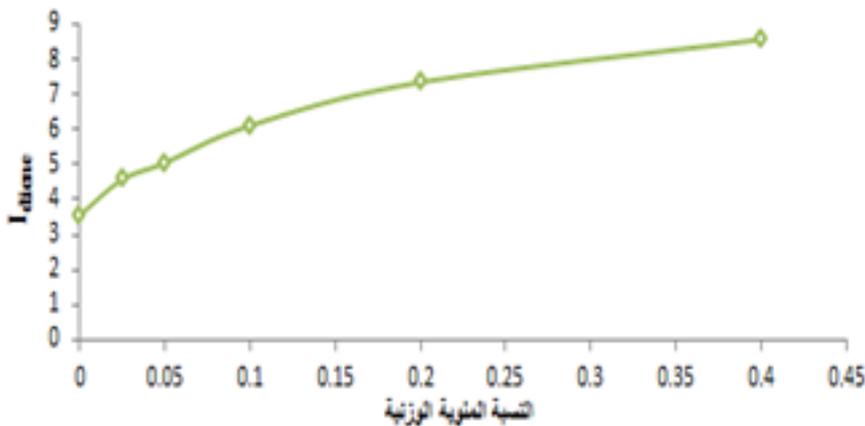
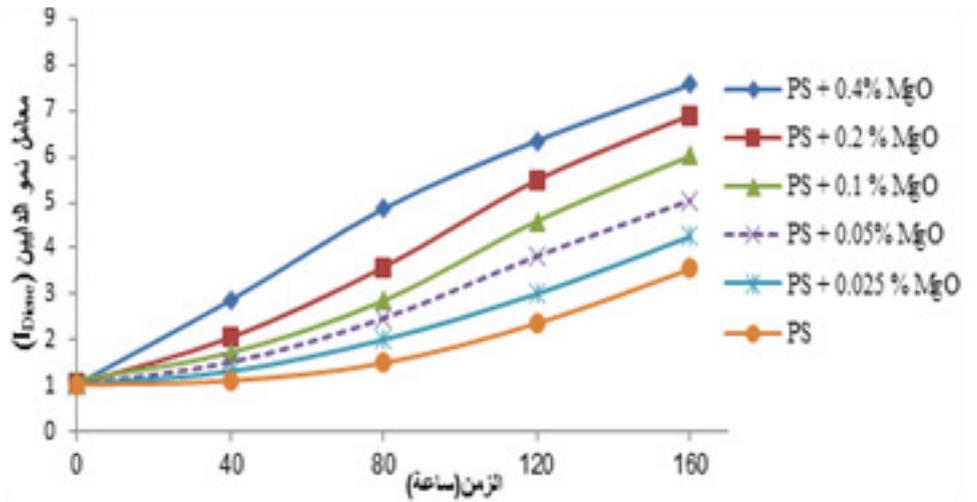
التغير في معامل امتصاص  
الهيدروكسيل مع تركيز  
(MgO) لرقائق متعدد  
(الستايرين) بزمن (160)  
ساعة



النسبة المئوية للإضافات %W	$I_{diene}$				
	0.0	40	80	120	160
PS	1.026	1.116	1.503	2.366	3.550
PS + 0.025 % MgO	1.035	1.322	2.014	3.010	4.257
PS + 0.05% MgO	1.037	1.521	2.476	3.831	5.046
PS + 0.1 % MgO	1.040	1.728	2.861	4.593	6.011
PS + 0.2 % MgO	1.042	2.055	3.591	5.487	6.899
PS + 0.4% MgO	1.043	2.867	4.865	6.344	7.566

الجدول (5) :  
قيم معامل امتصاص  
الدايين ( $I_{diene}$ ) مع  
زمن التشعيع لمتعدد  
الستارين الحاوية  
على تراكيز مختلفة من  
(MgO).

الشكل (19) :  
العلاقة بين معامل  
امتصاص الداين  
وزمن التشعيع  
للنتائج المدونة في  
الجدول (3-5)



الشكل (20) :  
التغير في معامل  
امتصاص الداين مع  
تركيز (MgO) لرقائق  
متعدد الستارين بزمن  
ساعة (160)

الجدول (3-6) : الثوابت المعتمدة لحساب ل PS

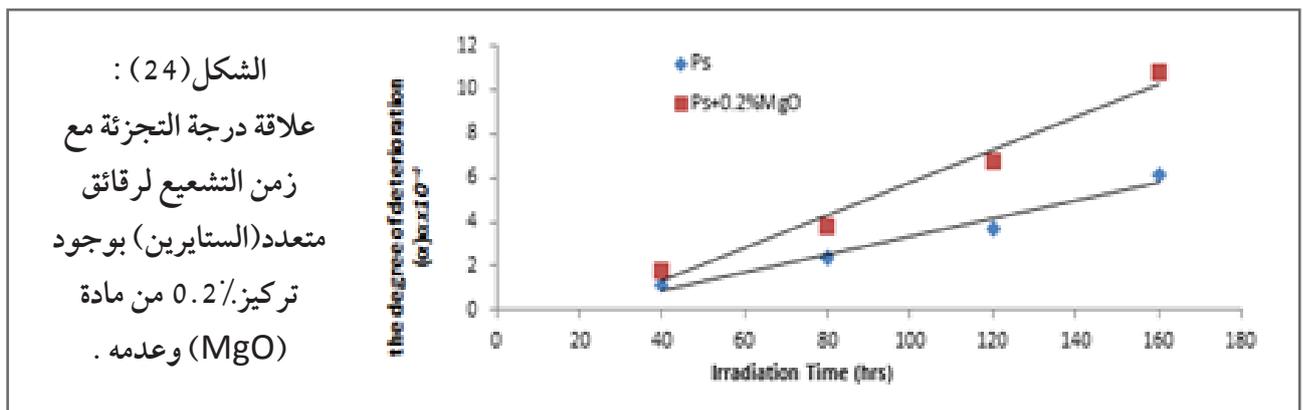
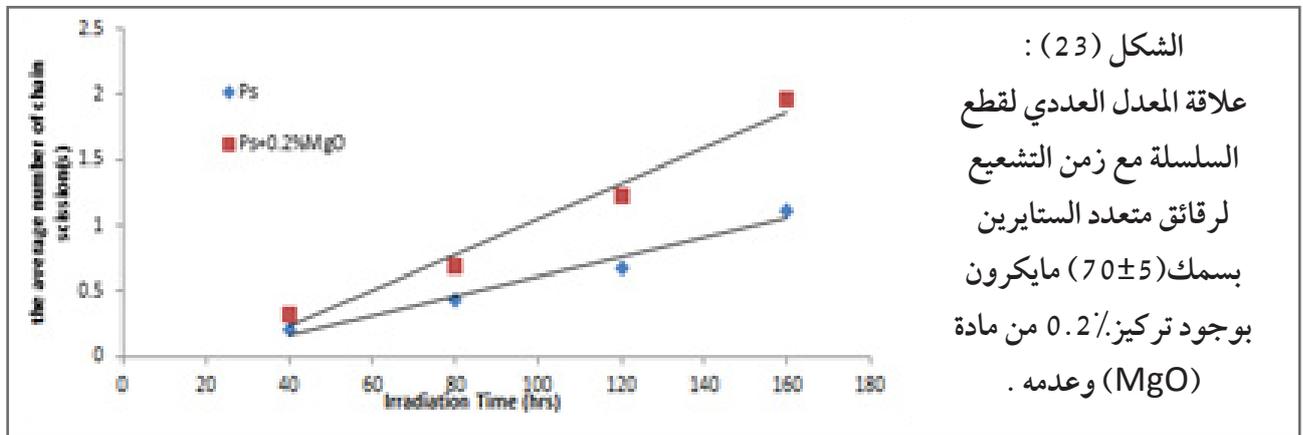
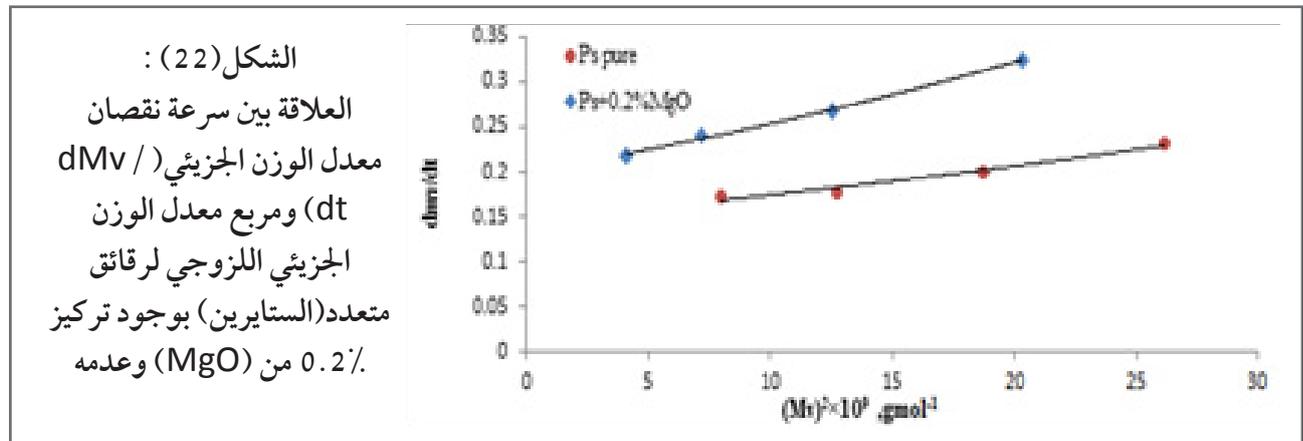
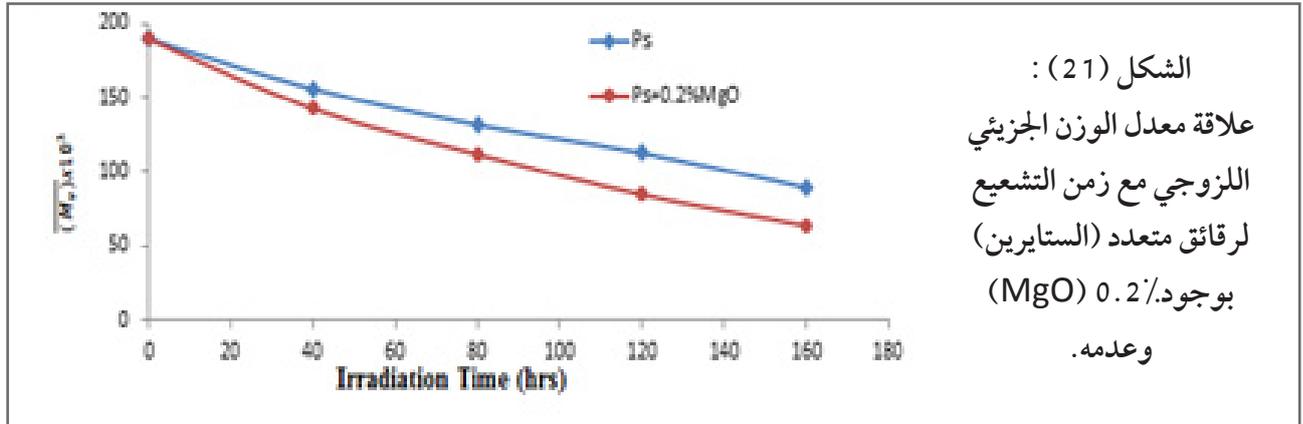
Polymer	Solvent	.Temp	K	A
Poly styrene (PS)	<b>Chloroform</b> ( CHCl <sub>3</sub> )	25	10 <sup>-4</sup> * 1.23	0.74

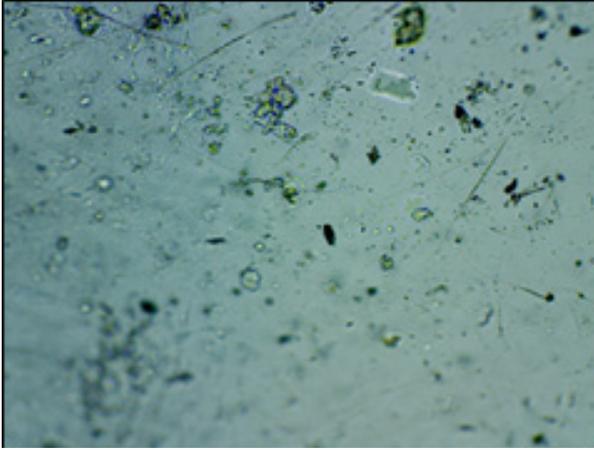
الجدول (7) : القيم المحسوبة من قياسات الوزن الجزيئي اللزوجي لرقائق متعدد (الستايرين) النقية

زمن التشيع (ساعة)				درجة البلمرة P		درجة التجزئة $ax10^{-4}$	معدل قطع السلسلة S
0	189.246	35.814	$\infty$	1817.052	5.503	0.0	0.0
40	155.838	24.285	0.232	1496.284	6.683	1.180	0.214
80	131.646	17.330	0.200	1264.003	7.911	2.408	0.437
120	112.776	12.718	0.177	1082.822	9.235	3.732	0.678
160	89.430	7.997	0.173	858.665	11.645	6.142	1.116

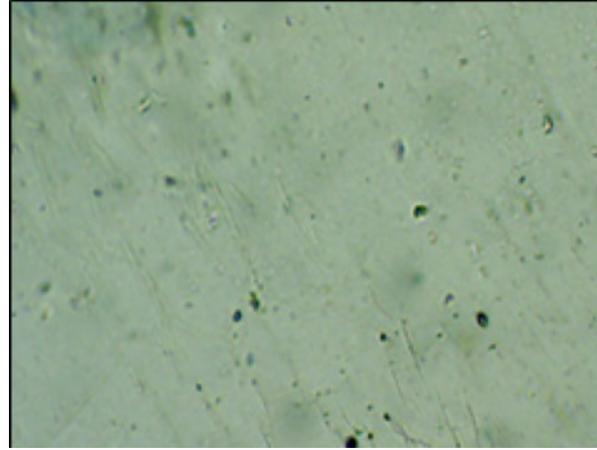
الجدول (8) : القيم المحسوبة من قياسات الوزن الجزيئي اللزوجي لرقائق متعدد(الستايرين)  
المحتوية على تركيز 0.2٪ من مادة (MgO)

زمن التشيع (ساعة)				درجة البلمرة P		درجة التجزئة $ax10^{-4}$	معدل قطع السلسلة S
0	189.246	35.814	$\infty$	1817.052	5.503	0.0	0.0
40	142.479	20.300	0.324	1368.017	7.309	1.806	0.328
80	111.912	12.524	0.268	1074.527	9.306	3.803	0.691
120	84.743	7.181	0.241	813.662	12.290	6.787	1.233
160	64.005	4.096	0.217	614.546	16.272	10.769	1.956



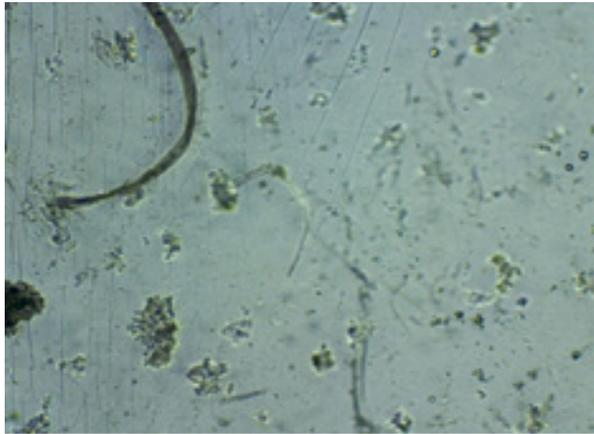


(B)

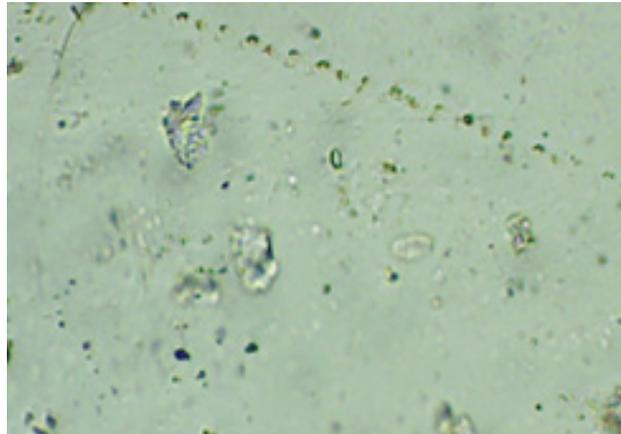


(A)

الشكل (25) : يبين كل من : PS (A) النقي قبل التشعيع ، PS (B) النقي بعد التشعيع لمدة 120 ساعة



(B)



(A)

الشكل (26) : يبين كل من : PS (A) الحاوي على 0.4% MgO النانوي قبل التشعيع PS (B) الحاوي على 0.4% MgO النانوي بعد التشعيع لـ 120 ساعة