



حث التجزئة الضوئية لمتعدد (كلوريد الفيناييل) باستخدام معقدات الكوبلت الثنائي [Co(C₂₀H₂₆N₆O₄)]Cl₂

عمر حمد شهاب * حميد خالد علي ** نسرین خاشع عبدو **

* جامعة الانبار - كلية التربية للبنات
** جامعة الانبار - كلية التربية للعلوم الصرفة

الخلاصة:

انتهجت الدراسة المقدمة منهج التسريع الآمن لعملية التجزئة الضوئية لمخلفات المواد البلاستيكية المصنوعة من (متعدد كلوريد الفيناييل) عن طريق اضافة معقد الكوبلت الثنائي التكافؤ مع ليكاند قواعد مانخ، $M1 = [Co(C_{20}H_{26}N_6O_4)]$ واضيف المعقد بنسب (٠.٢٥ إلى ٠.٤) وزنية مئوية على التوالي الى رقائق متعدد (كلوريد الفيناييل) المحضرة بسمك 70 ± 5 مايكرون. عرضت الرقائق المحضرة النقية منها والمحتوية على التراكيز اعلاه من المعقدات الى الاشعة فوق البنفسجية بطول موجي ٣٦٥ نانومتر وبقدرة ١٨ واط لفترات زمنية معينة ابتدأت بـ ٢٠ ساعة وانتهت بـ ١٢٠ ساعة. استعملت تقنية قياس طيف الاشعة فوق البنفسجية المرئية UV-VIS وتقنية مطيافية الاشعة تحت الحمراء FT-IR فضلا عن قياس اللزوجة لغرض متابعة عملية التفكك الضوئي من حساب ثابت سرعة التفكك ومعامل نمو مجاميع الكاربونيل I_{CO} والهيدروكسيل I_{OH} ، اضافة الى متابعة مقدار التغير في معدل الوزن الجزيئي اللزوجي. بينت النتائج الخاصة بقياسات مطيافية الاشعة فوق البنفسجية ان ثابت سرعة التفكك K_d يتناسب طرديا مع كل من تركيز المعقد المضاف وزمن التشعيع. اما نتائج قياس طيف الاشعة تحت الحمراء فبينت ان نمو معامل امتصاص كل من مجاميع الكاربونيل والهيدروكسيل ترتبط باضطراب مع زمن التشعيع وتركيز المعقد المضاف، فضلا عن ان نمو معامل امتصاص الكاربونيل يكون مقترنا بالتغير الاكبر خلال فترات التشعيع مما عليه معامل نمو معامل امتصاص الهيدروكسيل. ومن قياسات اللزوجة تبين ان معدل الوزن الجزيئي اللزوجي يتناسب عكسيا مع كل من زمن التشعيع وتركيز المعقد المضاف، ومن حساب كل من درجة التجزئة α والمعدل العددي لقطع السلسلة S وجد ان هنالك تشابك في السلسلة البوليمرية Cross- Linking وان عملية قطع السلاسل يكون عشوائيا.

معلومات البحث:

تاريخ التسليم: ٢٠١٣/٠٠/٠٠
تاريخ القبول: ٢٠١٤/٠٥/٠٦
تاريخ النشر: ٢٠١٧ / ٠٥ / ٠٣

DOI: 10.37652/juaps.2015.175937

الكلمات المفتاحية:

قواعد مانخ،
التجزئة الضوئية،
متعدد (كلوريد الفيناييل)،
الكوبلت الثنائي.

المقدمة

البلاستيكية المستخدمة بكثرة في البيوت الزجاجية، يضاف إلى البوليمر المستخدم لهذه الأغراض نسبة من فثالات الثنائي اوكتيل تتراوح بين (٢٠ - ٣٠%) كمادة ملدنة (Plasticizer)، ويستخدم متعدد (كلوريد الفيناييل) الملدن في انتاج الجلد الصناعي المستعمل في صناعة المعاطف المطرية والحقائب [3] ان التركيب الكيميائي للفيناييل كلورايد هو $CH_2=CHCl$ وهو من مشتقات غاز الاثيلين $CH_2=CH_2$ اذ تم

يعد متعدد (كلوريد الفيناييل) PVC من أهم أنواع البلاستيك إذ يستخدم في صناعة كثير من المواد التي تدخل في مواد البناء وصناعة السيارات وعوازل الاسلاك الكهربائية والانايبب المواد الطبية [1,2]، وتستعمل كميات معينة منه لصناعة الاغشية الرقيقة والصفائح

* Corresponding author at: Continuous Education Center, Mustansiriyah University, , Baghdad, Iraq;
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5859-6212> .Mobil:7777777
E-mail address: dean_coll.science@yahoo.com

الهدف من الدراسة

يهدف البحث المقدم الى دراسة امكانية استعمال مواد كيميائية تساعد على تسريع تفكك وتحلل المواد البوليمرية ضوئياً عند تعرضها لضوء الشمس تحللاً آمناً لغرض تقليل الاضرار البيئية الناجمة من كثرة استعمال المواد البوليمرية الى اقل حد ممكن.

الجزء العملي

تنقية متعدد (كلوريد الفينيل) Poly Vinyl Chloride PVC
Purification استخدمت طريقة اعادة الترسيب Re-precipitation لتنقية متعدد كلوريد الفينيل وفق الخطوات التالية :-

١- اذابة ١٠ غرام من البوليمر في ١٠٠ مل من مذيب رباعي هایدرو فيوران THF في درق زجاجي سعة ٢٥٠ مل عند درجة حرارة الغرفة مع التحريك المستمر لحين اكتمال الذوبان.

٢- يضاف المحلول الى درق مخروطي سعة ٥٠٠ مل يحتوي على ١٥٠ مل من الايثانول مع مراعاة استمرار التحريك لغرض اعادة ترسيب البوليمر.

٣- تعاد الخطوات اعلاه ولمرتين لتأمين نقاوه البوليمر.

٤- يرشح المحلول النهائي ويجفف الناتج تحت ضغط متخلخل Vacuum وبدرجة حرارة الغرفة لمدة ٤٨ ساعة.

٥- قيس المعدل الوزني الجزيئي اللزوجي وكان مقداره 5.9×10^4 غرام.مول^{-١}

تحضير الرقائق البوليمرية :

حضرت رقائق متعدد (كلوريد الفينيل) باتباع الخطوات التالية:-

١- اذيب مسحوق متعدد (كلوريد الفينيل) المنقى في مذيب THF وبتكريز ثابت مقداره ١٠% غم / مل.

٢- اذيب المعقد M1 المحضر في مذيب THF وبنسب وزنية متنوعة (٠.٢٥، ٠.٥٠، ٠.١، ٠.٢، ٠.٤) %.

٣- تم مزج ٤ مل من محلول PVC مع ١ مل من محلول المعقد وبنسبة وزنية ٠.٢٥ مع مراعاة المزج الجيد وضمان التخلص من الفقاعات داخل المحلول.

احلال ذرة كلور محل احد ذرات الهيدروجين. وكما هو الحال مع اغلب البوليمرات فان متعدد (كلوريد الفينيل) يتجزأ عند تعرضه بشكل مباشر الى اشعة الشمس او الاشعة فوق البنفسجية، اذ تعمل المحفزات الضوئية الموجودة ضمن تركيب البنائي للبوليمر على سحب جزيئة HCL والذي يؤدي بدوره الى تغير تدريجي في لون البوليمر من الاخضر الى الاسود مروراً باللونين البرتقالي والقهوائي ويكون هذا التدرج اللوني متزامناً مع تدهور خواص الميكانيكية للبوليمر [4,5]. تحدث التجزئة الضوئية نتيجة لانفصال جزيئات البوليمر وتحولها الى وحدات أصغر بتأثير الفوتونات، فضلاً عن تغير في الشكل الجزيئي لينتج عنه تحولات لا انعكاسية مثل قنص الهيدروجين من نفس جزيئة البوليمر، او إضافة ذرات او جزيئات الى جزيئة البوليمر، وتعد عملية الأكسدة أهم التفاعلات في التجزئة الضوئية، اذ تحصل تغيرات فيزيائية وكيميائية بسبب تعرض البوليمر الى الأشعة فوق البنفسجية والضوء المرئي [6,7].

تعتمد كفاءة أو فعالية عملية التجزئة الضوئية على وجود المجاميع الملونة الممتصة للضوء في السلسلة البوليمرية لغرض ضمان بداية التفاعلات الكيميائية الضوئية منتجة ما يعرف بالبادئات، اذ تقوم المجاميع الملونة بامتصاص الإشعاع الى حد طول موجي بين ٣٠٠-٤٠٠ نانومتر والذي يسبب تهيجها أو تشققها الى جذور حرة [8] وتعد الكيتونات او الديهايد كاربونيل ومجموعات هايدروبيروكسيد من أهم البادئات التي تسبب تفاعلات التجزئة المختلفة والتغيرات الكيميائية الحاصلة في البوليمرات اذ تنتج عن طريق اكسدة البوليمر اما ضوئياً او حرارياً، او حتى عند التعرض للاوكسجين عند درجة حرارة الغرفة. أن تفاعلات البادئات تؤدي الى تفكك البوليمر و الإثارة التي ينتج عنها انتزاع ذرة الهيدروجين من جزيئة البوليمر وتشكيل جذور حرة الكيلية [9,10].

اذ يمكن ايجاد مقدار ثابت سرعة التفكك Degradation Rate
(K_d) Constant بالاكسدة الضوئية للمعد المحضر بتطبيق معادلة
قانون المرتبة الاولى.

$$\ln(a - x) = \ln a - K_d t \dots (1-1)$$

حيث ان:-

a : تركيز المعد قبل التشعيع.

x : التغير في تركيز المعد بعد الزمن (t) من التشعيع.

t : زمن التشعيع (ثا).

لو اعتبرنا ان امتصاصية الرقائق البوليمرية قبل البدء بعملية
التشعيع هي (A_0)، وتمثل الامتصاصية بعد فترة تشعيع مقدارها (t)
لنفس الرقائق بـ (A_t)، فيكون من الممكن اعتبار (A_∞) هي
الامتصاصية للرقائق عند اللانهاية.

يربط العلاقة بين الامتصاصية والتركيز فان

$$a = A_\infty - A_0 \dots (a-1)$$

$$x = A_t - A_0$$

$$\therefore a - x = A_\infty - A_0 - A_t + A_0 = A_\infty - A_t \quad (b-2)$$

وبتعويض المعادلات (a-1) و (b-1) في (1-1) ينتج

$$\ln(A_\infty - A_t) = \ln(A_\infty - A_0) - K_d t \dots (2-1)$$

ويرسم العلاقة الخطية بين $\ln(A_\infty - A_t)$ و زمن التشعيع

(t) ثا نحصل ميل الخط المستقيم والذي يمثل معدل ثابت التفكك (-

$$K_d)$$

تعيين المعدل اللزجي للوزن الجزيئي $\overline{M}_v$

تم حساب المعدل اللزجي ومنه الحصول على المعدل الوزن

الجزيئي للبوليمر. اذ تعتمد هذه الطريقة على حساب مقدار لزوجة

محلول البوليمر ومن خلال تطبيق معادلة مارك - هوينك - Mark

[12] Houwink

$$[\eta] = k(\overline{M}_v)^a \dots (3-1)$$

حيث ان :-

[η] : اللزوجة الجوهرية Intrinsic Viscosity

$\overline{M}_v$: المعدل اللزجي للوزن الجزيئي.

٤- سكب المحلول النهائي في احواض زجاجية تم اعدادها
لضمان حجم مقداره ٥ مل لغرض الحصول على رقيقة سمكها
70±5 مايكرون.

٥- ترك المحلول المسكوب في الاحواض الزجاجية لمدة ٢٤ ساعة
في مكان مظلم وبدرجة حرارة الغرفة لغرض اتمام عملية تبخر
المذيب.

٦- تكرر الخطوات (٣، ٤) بالنسبة الى باقي النسب الوزنية فيما
يخص المعد.

٧- قطعت الرقائق الى حسب القياس (3.5 X 1.5) سم وبما
يتناسب مع ابعاد اجهزة القياسات الطيفية (FT- Visible , IR)

تشعيع النماذج

تم استعمال جهاز تشعيع مصنع محليا لغرض تشعيع النماذج
واستخدم مصباح تشعيع ذو قدرة ١٨ واط وياقصى شدة عند ٣٦٥
نانومتر. توضع الرقائق بشكل على قاعدة خشبية وتستقر في اسفل
الجهاز ويسلط الضوء عليها من الاعلى بشكل عمودي مباشرة، مع
الاستمرار بتغيير مواقع الرقائق لضمان تجانس شدة الاضاءة المسلطة
عليها.

الدراسة الطيفية:

توبع التفكك الضوئي للرقائق البوليمرية باستعمال جهاز الاشعة
تحت الحمراء (FT-IR)، من خلال قياس مقدار نمو (I_{OH}) و (I_{CO})
كأحد مظاهر سلوك التفكك لمتعدد (كلوريد الفينيل)، وجهاز الاشعة
فوق البنفسجية - المرئية لغرض معرفة شدة الحزم الممتصة والتي
حسبت قبل التشعيع وبعده [11].

حساب ثابت سرعة التجزئة (K_d) لرقائق متعدد (كلوريد الفينيل) مع
معقدات الكوبلت الثنائي

تم الاستعانة لمقياس طيف الاشعة فوق البنفسجية لغرض حساب
امتصاصية الرقائق البوليمرية المحضرة عند مدى واسع من الطول
الموجي يتراوح من ٢٠٠-٦٠٠ نانومتر.

لامبرت لمعايره قيم النفاذية %T الى قيم امتصاصية وحسب المعادلة (8-1).

$$A = 2 - \log (T \%) \quad \dots\dots\dots (8-1)$$

حيث ان :-

T % : النفاذية المقاسة من جهاز طيف الاشعة تحت الحمراء.

A : الامتصاصية.

النتائج والمناقشة

اظهرت النتائج فحوصات الرقائق المشعة باجهزة طيف الاشعة

تحت الحمراء FT-IR وطيف الاشعة فوق البنفسجية- المرئية U.v-Vis

فضلاً عن قياسات اللزوجة، ان البوليمرات تتأكسد ضوئياً لعدة اسباب

ومنها وجود الاصرة الاوليفينية غير المشبعة في جزيئة البوليمر، وتعجل

عملية التأكسد الضوئي بوجود العامل الفلزي او وجود مركبات

الهيدروبيروكسيدات او مجاميع الكاربونيل. يتغير طيف الاشعة فوق

البنفسجية - المرئية للرقائق المحضرة بسمك 70 ± 5 مايكرون المحتوية

على التراكيز الوزنية الانفة الذكر على طوال فترات التشعيع المختلفة

بالمقارنة مع رقيقة البوليمر النقية. تزداد امتصاصية تلك الرقائق

بالاقتزان مع زيادة نسبة تراكيز المعقد المضافة اليها بسبب زيادة

المجاميع الوظيفية الممتصة للضوء $C=O$ ، OH ، $C=C$ لتصل الى

اعلى قيمة لها عند زمن التشعيع ١٢٠ ساعة، اذ تعد هذه الامتصاصية

هي الامتصاصية العظمى عند الزمن اللانهاية (A_{∞}) ومن (الشكل ١)

الى (الشكل ٦) يمكن ان نستخرج قيم الامتصاصية عند الطول الموجي

٢٩٠ نانومتر فضلاً عن قيمة الامتصاصية عند اللانهاية (A_{∞})

لرقائق متعدد (كلوريد الفينيل) النقي وايضا المحتوية على تراكيز مختلفة

من المعقد Co-L1 وكما موضح في الجدول (رقم ١)، وذلك لغرض

حساب ثابت سرعة التفكك الضوئي Kd للمعقد المضاف. ومن الجدول

(١) نلاحظ ان قيم الامتصاصية لرقائق متعدد (كلوريد الفينيل) النقي

تكون ذات علاقة طردية مع زمن التشعيع، اذ ان قيمة الامتصاصية

لتلك الرقائق هي ٠.١١٢ قبل البدء بعملية التشعيع وتزداد مع زيادة

K, a : ثوابت تجريبية تعتمد على طبيعة النظام المتمثل بالبوليمير والمذيب ودرجة الحرارة.

$$P = \frac{M_v}{M_w} \quad \dots\dots\dots (4-1)$$

حيث ان :- M_v : معدل الوزن الجزيئي للزوجي للبوليمر، M_w : الوزن الجزيئي للمونيمر

ويمكن حساب درجة التفكك للبوليمر α من العلاقة

$$\alpha = \frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0} \quad \dots\dots\dots (5-1)$$

واما المعدل العددي لقطع السلسلة S فيحسب من المعادلة

$$S = \frac{M_{v0}}{M_{vt}} - 1 \quad \dots\dots\dots (6-1)$$

M_{v0} M_{vt} : معدل الوزن الجزيئي للزوجي قبل التشعيع وبعد فترة تشعيع معينة على التوالي.

قياس طيف الاشعة تحت الحمراء

قيس طيف الاشعة تحت الحمراء للرقائق المحضرة قبل عملية

التشعيع وبعد كل فترة تشعيع ضمن المدى ٤٠٠0 – ٦٠٠ سم^{-١} لغرض

متابعة معدل التفكك الضوئي لتلك الرقائق. اختيرت العدد الموجي

١٧٢٠ سم^{-١} كموقع لحساب امتصاص الكاربونيل، بينما كان موقع

امتصاص الهيدروكسيل عند الموقع ذي العدد الموجي ٣٤٤٠ سم^{-١}

[13].

وباعتماد طريقة معامل الحزمة Band Index Method

وباختيار الموقع ١٣٣١ سم^{-١} كقمة مرجعية Peak Reference،

اصبح من الممكن ان نجد معامل نمو الكاربونيل Carbonyl Index

(I_{CO})، وكذلك الحال مع معامل نمو الهيدروكسيل Hydroxyl Index

(I_{OH})، وبتطبيق المعادلة (١-٢)

$$I_{(S)} = \frac{A_{(S)}}{A_{(R)}} \quad \dots\dots\dots (7-1)$$

حيث ان :-

$I_{(S)}$:- معامل نمو المجموعة قيد الدراسة.

$A_{(S)}$:- امتصاصية المجموعة قيد الدراسة.

$A_{(R)}$:- امتصاصية القمة المرجعية.

وبما انه اغلب اجهزة قياس طيف الاشعة تحت الحمراء FT-IR

تقيس النفاذية وليست الامتصاصية، لذلك نلجأ الى استعمال قانون بير -

السلسلة البوليمرية، اذ تحصل عمليات انحلال تأكسدي بسرعة عالية للبوليمرات غير المشبعة بسبب العمليات المعقدة للجذور الحرة، اذ تعمل الاخيرة على تكوين مركبات وسطية بيروكسيدية وهيدروبيروكسيدية. تعد عملية حساب نمو معامل امتصاص مجاميع الكربونيل I_{CO} و مجاميع الهيدروكسيل I_{OH} قياسا لمراقبة الفعالية الكيميائية في عملية التفكك الضوئي للرقائق البوليمرية النقية والمحتوية على المعقد. اثناء متابعة قياسات طيف الاشعة تحت الحمراء FT-IR لرقاقة متعدد (كلوريد الفينيل) النقية اثناء فترات التشعيع المختلفة وجد هناك تغيرات واضحة في طيف الاشعة تحت الحمراء بالتزامن مع تغير فترات التشعيع بالمقارنة مع قياس طيف الاشعة قبل عملية التشعيع كما في الشكل (١٢) اذ يوضح قياس طيف الاشعة تحت الحمراء لرقائق البوليمر النقية قبل عملية التشعيع، اما الشكل (١٣) يوضح قياس طيف الاشعة الحمراء لتلك الرقائق بعد ١٢٠ ساعة تشعيع، اذ نلاحظ التغير الواضح في قمم مجاميع الكربونيل والهيدروكسيل قبل وبعد عملية التشعيع لتلك الرقاقة. وهذا الامر ينطبق مع الرقائق المحتوية على تراكيز مختلفة من المعقد Co-L1 ولكن بصورة اكثر اذ يمكن ملاحظة هذا التغير في الشكل (١٤) والذي يوضح طيف الاشعة تحت الحمراء للرقاقة البوليمرية المحتوية على تركيز ٠.٤% من المعقد Co-L1 بعد ١٢٠ ساعة تشعيع. وعند المقارنة بين اشكال طيف الاشعة تحت الحمراء لرقاقة البوليمر النقية وتلك المحتوية على تركيز ٠.٤% من المعقد Co-L1 قبل وبعد عملية التشعيع، نلاحظ ان التغير في قمم الحزم لمجاميع الكربونيل للرقاقة المحتوية على المعقد اعلى منه في الرقاقة النقية لمرحلة ١٢٠ ساعة تشعيع، اي بمعنى اخر ان المعقد Co-L1 يعجل من عملية التفكك الضوئي لرقائق متعدد (كلوريد الفينيل). تم حساب قيم معامل امتصاص مجاميع الكربونيل لرقاقة متعدد (كلوريد الفينيل)

مراحل التشعيع لتصل الى اعلى قيمة لها وهي ٠.٦٣٥ عند زمن تشعيع ١٢٠ ساعة. وكذلك الحال ينطبق مع رقائق متعدد (كلوريد الفينيل) المحتوية على تراكيز مختلفة من المعقد Co-L1. ومن الجدول الانف الذكر نلاحظ ان قيم الامتصاصية للرقائق المحتوية على تراكيز مختلفة من المعقد Co-L1 تزداد مع زيادة تركيز المعقد فيها لنفس زمن التشعيع وجميعا تكون ذات امتصاصية اعلى من تلك في رقائق متعدد (كلوريد الفينيل) المحتوية على تراكيز مختلفة من المعقد Co-L1. عند رسم العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي لامتصاصية المعقد $\ln (A_{\infty} - A_t)$ مع زمن التشعيع نحصل على خط مستقيم مما يدل على ان تفاعل التجزئة الضوئية للمعقد Co-L1 هو تفاعل من الرتبة الاولى First order، وكما موضح في الاشكال البيانية من (الشكل ٧) الى (الشكل ١١). ومن حساب ميل الخط المستقيم Slop في الاشكال اعلاه يتم حساب قيم ثابت سرعة التفكك الضوئي Kd للمعقد Co-L1 في رقائق متعدد (كلوريد الفينيل) وحسب التراكيز الانفة الذكر، اذ يتبين ان مقدار ثابت سرعة التفكك الضوئي Kd يتناسب طرديا مع تركيز المعقد في رقائق متعدد (كلوريد الفينيل) اذ كانت قيمة ثابت السرعة ٠.٣٨٥ عند التركيز ٠.٢٥% وتزداد لتصل الى اعلى قيمة له اذ بلغت ٠.٤٦ عن تركيز ٠.٤% وكما موضح في الجدول (٢). ولقد استعملت تقنية مطيافية الاشعة تحت الحمراء FT-IR لغرض متابعة التفكك الضوئي لرقائق متعدد (كلوريد الفينيل) النقية والمحتوية على تراكيز مختلفة من المعقد Co-L1، خلال فترات التشعيع. تتولد مجاميع الكربونيل والهيدروكسيل كنتيجة لتفاعل جزئية البوليمر مع الفوتونات، اذ تعمل تلك المجاميع فضلاً عن الاوكسجين والمعد المضاف على تفكيك البوليمر، حيث يسلك المعقد المضاف كمادة معجلة لعملية التفكك، واما الاوكسجين فيكون كعامل مساعد في تفاعلات تحطيم

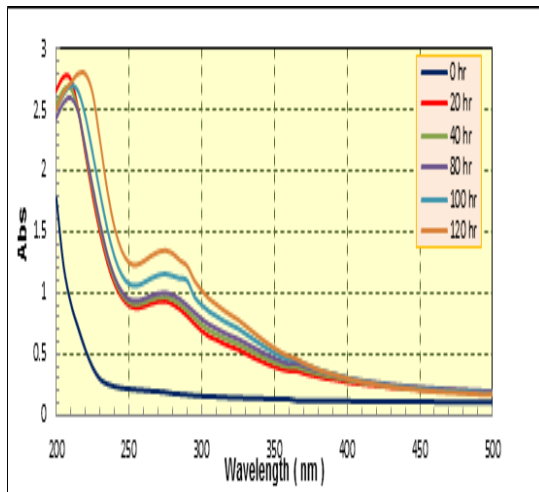
الهيدروكسيل I_{OH} وكما موضح في الجدول (٤) من الجدول اعلاه نلاحظ ان قيم معامل امتصاص الهيدروكسيل I_{OH} لرقيقة (متعدد كلوريد الفينيل) النقية تتناسب طرديا مع زمن التشعيع، اذ كانت ضعيفة جدا لا يمكن قياسها قبل عملية التشعيع ويزداد معامل امتصاص الهيدروكسيل مع زيادة زمن التشعيع لتصل الى اعلى قيمة لها والبالغة ٠.٠٨٢ عند زمن تشعيع ١٢٠ ساعة. وهذا الامر نفسه ينطبق مع الرقائق المحتوية على تراكيز مختلفة من المعقد Co-L1 اذ تزداد قيم معامل امتصاص الهيدروكسيل I_{OH} مع زيادة زمن التشعيع، ومن ملاحظة قيم معامل امتصاص الهيدروكسيل في الجدول (٤) بشكل عمودي اي بتثبيت زمن التشعيع يتبين ان قيم معامل امتصاص الهيدروكسيل I_{OH} تتغير باضطراب مع تركيز المعقد Co-L1 المضاف الى الرقائق. ومن الشكل (١٧) والشكل و (١٨) نلاحظ ان سرعة التفكك بالاكسدة الضوئية تتناسب طرديا مع كل من زمن التشعيع و تركيز المعقد المضاف، اذ تقترن تلك الزيادة مع زيادة امتصاصية الرقائق للاشعة فوق البنفسجية التي تتعرض لها الرقائق عند عملية التشعيع اذ تزداد قيم معامل امتصاص الهيدروكسيل I_{OH} والتي تؤدي الى زيادة سرعة التفكك بالاكسدة الضوئية لتلك الرقائق. وبالمقارنة بين قيم معامل امتصاص مجاميع الكاربونيل I_{Co} ومجاميع الهيدروكسيل I_{OH} ولنفس زمن التشعيع ونفس تركيز المعقد المضاف، نجد ان قيم معامل امتصاص الكاربونيل هي الاعلى وتكون هي ذات التأثير الاكثر في عملية تفكك البوليمر بسبب الاكسدة الضوئية. درست عملية التفكك الضوئي لرقائق متعدد (كلوريد الفينيل) النقية والمحتوية على المعقدات من حساب معدل الوزن الجزيئي للزوجي لتلك الرقائق قبل وبعد فترات زمنية معلومة من عملية التشعيع بالاشعة فوق البنفسجية.

استعمل رباعي هايدرو فيوران THF كمذيب للرقائق البوليمرية قيد الدراسة وباعتماد الثوابت المذكورة في الجدول (٥) [14]. وباجراء

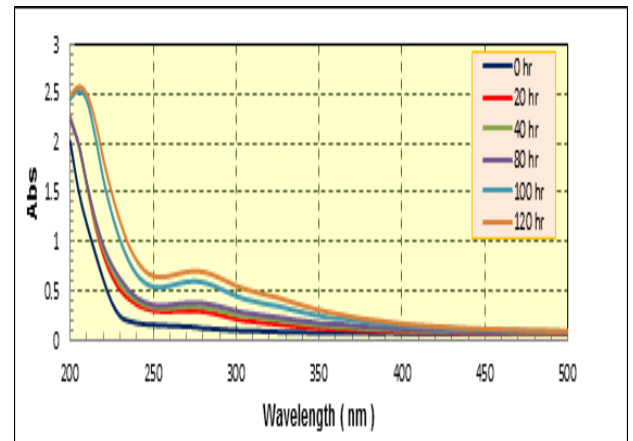
النقية فضلاً عن الرقائق المحتوية على تراكيز مختلفة من المعقد Co-L1 وكما موضح في الجدول (٣).

من الجدول (٣) نلاحظ ان قيم معامل امتصاص الكاربونيل لرقيقة متعدد (كلوريد الفينيل) النقية تتناسب طردياً مع زمن التشعيع، اذ كانت ٠.١٨ قبل عملية التشعيع ويزداد معامل امتصاص الكاربونيل مع زيادة زمن التشعيع لتصل الى اعلى قيمة لها والبالغة ٠.٤٧٢ عند زمن تشعيع ١٢٠ ساعة. وهذا الامر نفسه ينطبق على الرقائق المحتوية على تراكيز مختلفة من المعقد Co-L1 اذ تزداد قيم معامل امتصاص الكاربونيل I_{Co} مع زيادة زمن التشعيع. ومن ملاحظة قيم معامل امتصاص الكاربونيل في الجدول نفسه بشكل عمودي اي بتثبيت زمن التشعيع يتبين ان قيم معامل امتصاص الكاربونيل I_{Co} تتغير باضطراب مع تركيز المعقد Co-L1 المضاف الى الرقائق، فمثلا عند زمن التشعيع ١٠٠ ساعة نجد ان قيمة معامل الامتصاص للرقاقة النقية هو ٠.٤٠٨ وتزداد عند اضافة تركيز مقداره ٠.٠٢٥% من المعقد Co-L1 لتصل الى ٠.٨٧٧، وتستمر تلك الزيادة باضطراب مع تركيز المعقد المضاف الى رقائق البوليمر لتصل الى اعلى قيمة لها وهي ١.٧١٤ عند تركيز ٠.٤% من المعقد ولنفس زمن التشعيع. وتلك الرقائق نفس السلوك مع باقي فترات التشعيع المختلفة، وكما موضح بالشكل (١٥) والشكل (١٦) اذ نلاحظ ان سرعة التفكك بالاكسدة الضوئية تتناسب طرديا مع كل من زمن التشعيع و تركيز المعقد المضاف، اذ تقترن تلك الزيادة مع زيادة امتصاصية الرقائق للاشعة فوق البنفسجية التي تتعرض لها الرقائق عند عملية التشعيع اذ تزداد قيم معامل امتصاص الكاربونيل I_{Co} والتي تؤدي الى زيادة سرعة التفكك بالاكسدة الضوئية لتلك الرقائق. ونظرا لوجود الاوكسجين، اذ يمثل اهم العوامل الفعالة بتفاعله مع البوليمر المشع والذي ينتج عنه في البداية مجاميع البيروكسيد وبعد ذلك مجاميع الهيدروبيروكسيد مما يؤدي الى زيادة قيم امتصاص

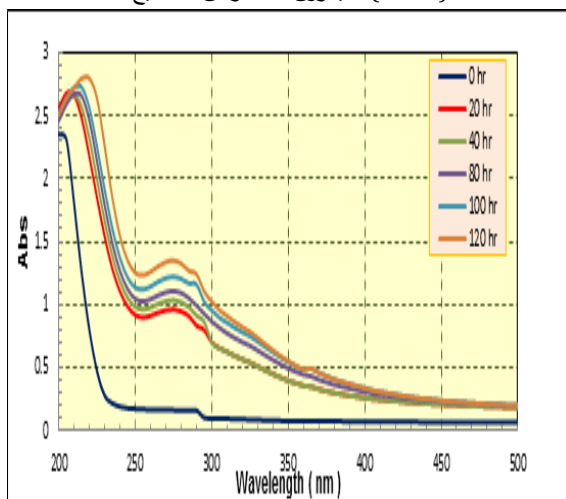
- Coating. Reprinted From Program of The Federation of Societies for Coating Technology. New Orleans, LA. 2002; 1:16.
- [6] Andrady AL, Hamid SH, Hu X, Torikai A. Effects of Increased Solar Ultraviolet Radiation on Materials. Journal of Photo Chemistry and Photo Biology. 1998; 46: 98.
- [7] Diepens M, Gijsman P. Polymer Degradation and Stability. 2008; 93: 1383 – 1388.
- [8] Schnabel W. Polymer Degradation: Principle and Practical Applications. Hanser Int. Munchen 1981.
- [9] Rabek JF. Polymer Photodegradation Mechanism and Experimental Methods. Chapman and Hael. London 1993.
- [10] Rabek JF. Polymer Photodegradation of Polymer: Physical Characteristic and Applications. Springer 1996.
- [11] AL-Andrady A, Hamid SH, Hu X, Torikai A. Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials. J. photochem. Photobiol B. 1998; 46: 96-103.
- [12] Rabek J, Sanetra J. Macromolecules. 1986; 19: 1679.
- [13] Raman N, Ravichandran S. Studies on Schiff base complexes of β -diketones/ β -ketoesters with 2,4-dinitrophenylhydrazine and their antimicrobial activities. Polish Journal of Chemistry. 2004; 78(11-12): 2005–2012.
- [14] Hoiuwink R, Prakt J. Polymer Chemistry. Journal of Polymer science. 1952; 8(4): 353-364.
- Intrinsic Viscosity القياسات وجد ان اللزوجة الجوهرية او الحقيقية تقل بالاقتران مع زيادة زمن التشعيع اي ان هناك تناسب عكسيا بين اللزوجة الجوهرية للرقائق البوليمرية النقية مع زمن التشعيع وبالتالي فان معدل الوزن الجزيئي يرتبط بنفس التناسب العكسي مع زمن التشعيع، وكذلك الحال مع الرقائق البوليمرية التي تحتوي على المعقدات ولكل قيم التراكيز واخذ التركيز ٠.٢% من المعقدات المضافة وبالمقارنة مع رقائق البوليمر النقية كنموذج للنتائج في هذه الدراسة اذ يوضح الجدول (٦) القيم المحسوبة من قياسات الوزن الجزيئي اللزوجي لمتعدد (كلوريد الفينيل) النقي من الجدول اعلاه نلاحظ ان قيم معدل الوزن الجزيئي اللزوجي ترتبط بعلاقة عكسية مع زمن التشعيع بسبب زيادة معدلات تفكك البوليمر مع زمن التشعيع بسبب عمليات قطع السلسلة البوليمرية وقطع التشابك وغيرها والذي بدوره يقود الى انخفاض في الكتلة المولية (الوزن الجزيئي) للبوليمر. و يوضح الجدول (٧) النتائج المحسوبة لرقائق متعدد (كلوريد الفينيل) ذات التركيز ٠.٢% من المعقد Co-L1. من متابعة القيم المحسوبة في الجدول اعلاه نجد ان سلوك الرقائق البوليمرية المحتوية على تركيز ٠.٢% من المعقد Co-L1 تسلك نفس سلوك الرقائق البوليمرية النقية ولكن بمقدار اكبر مما عليه في الرقائق النقية.
- المصادر**
- [1] Ivan B, Nagy TT, Kelen T, Turesung B, Tudos F. Crosslinking and Scission in Thermo-Oxidation Degradation of PVC. Bull. 1980; 2: 83-88.
- [٢] أنا اناكر : ترجمة د. اكرم عزيز محمد " الكيمياء الفيزيائية للبوليمرات"، جامعة الموصل، ١٩٨٤.
- [3] Al-Malack MH, Sheikheldin SY, Fayad NM, Khaja N. Water, Air and Soil Pollution. 2000; 120:195.
- [4] Misra GS. Introductory Polymer Chemist. New York. 1991; 3: 255.
- [5] Nguyen T, Martin JW, byred E, Embree EJ. Effects of Spectral UV on Degradation of Acrylic Urethane



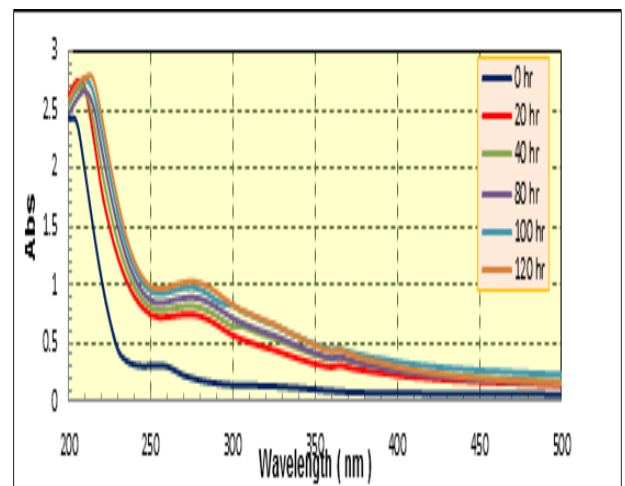
الشكل (٤): التغير في طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لمتعدد (كلوريد الفينيل) المحتوية على تركيز ٠.١ % من المعقد (Co-L1) بسمك (70±5) مايكرون عند ازمان التشعيع



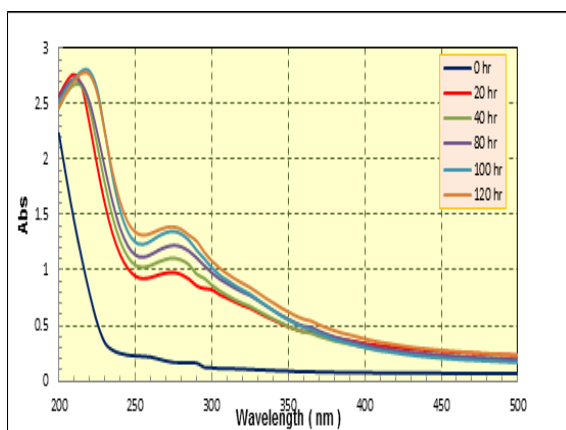
الشكل (١): التغير في طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لمتعدد (كلوريد الفينيل) الخالي من المضافات بسمك (70±5) مايكرون عند ازمان التشعيع



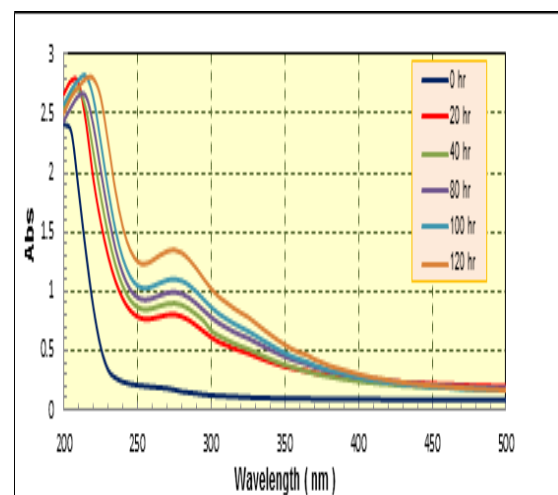
الشكل (٥): التغير في طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لمتعدد (كلوريد الفينيل) المحتوية على تركيز ٠.٢ % من المعقد (Co-L1) بسمك (70±5) مايكرون عند ازمان التشعيع



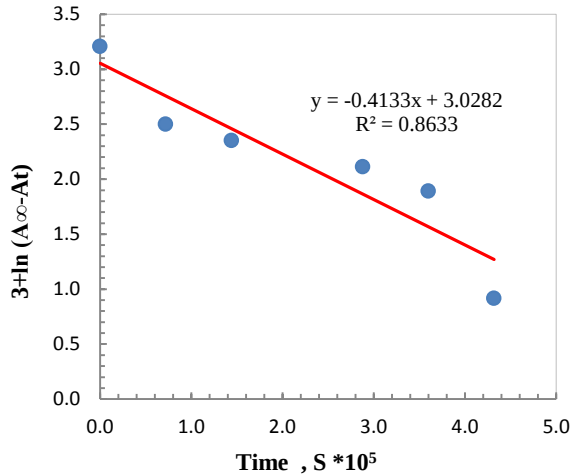
الشكل (٢): التغير في طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لمتعدد (كلوريد الفينيل) المحتوية على تركيز ٠.٢٥ % من المعقد (Co-L1) بسمك (70±5) مايكرون عند ازمان التشعيع



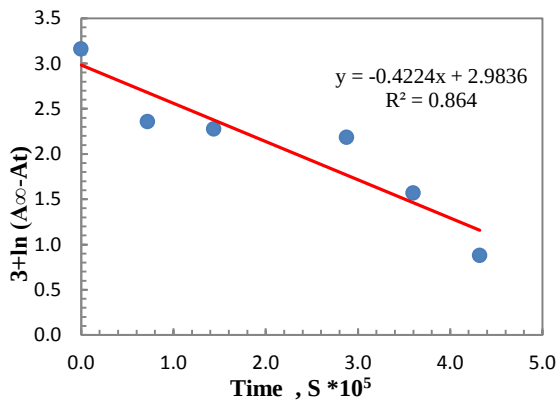
الشكل (٦): التغير في طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لمتعدد (كلوريد الفينيل) المحتوية على تركيز ٠.٤ % من المعقد (Co-L1) بسمك (70±5) مايكرون عند ازمان التشعيع



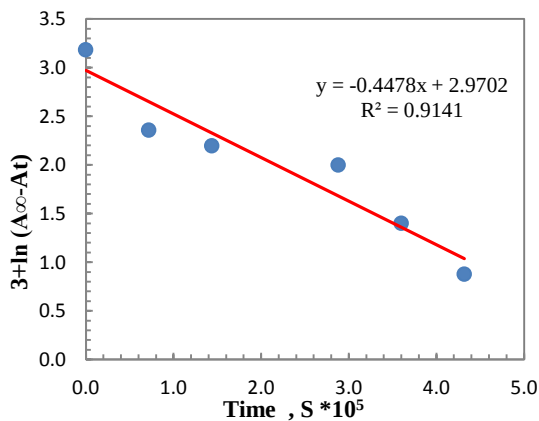
الشكل (٣): التغير في طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لمتعدد (كلوريد الفينيل) المحتوية على تركيز ٠.٥ % من المعقد (Co-L1) بسمك (70±5) مايكرون عند ازمان التشعيع



الشكل (٨) : العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي لامتناسية المعدن (Co-L1) بتركيز ٠.٠٥% في رقائق متعدد (كلوريد الفينيل) ذات السمك (70±5) مايكرون مع زمن التشيع



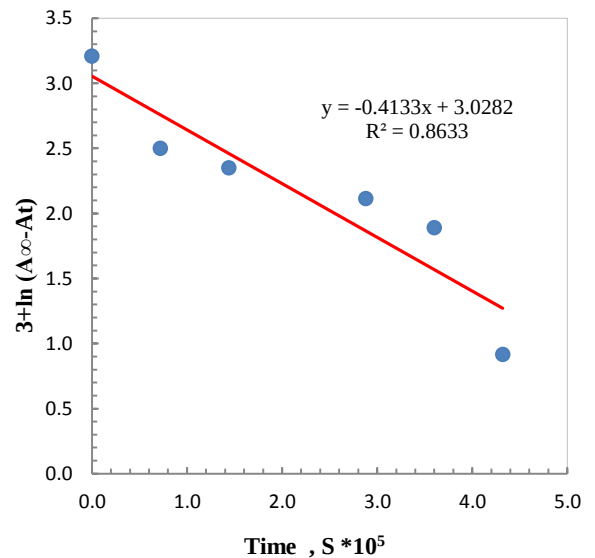
الشكل (٩) : العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي لامتناسية المعدن (Co-L1) بتركيز ٠.١% في رقائق متعدد (كلوريد الفينيل) ذات السمك (70±5) مايكرون مع زمن التشيع



الشكل (١٠) : العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي لامتناسية المعدن (Co-L1) بتركيز ٠.٢% في رقائق متعدد (كلوريد الفينيل) ذات السمك (70±5) مايكرون مع زمن التشيع

جدول (١): قيم الامتناسية لرقائق متعدد (كلوريد الفينيل) بسمك (70±5) مايكرون النقية فضلاً عن المحتوية على تراكيز مختلفة من المعدن (Co-L1) (والمحسوبة عند الطول الموجي ٢٩٠ نانومتر من قياسات مطيافية الاشعة فوق البنفسجية - المرئية).

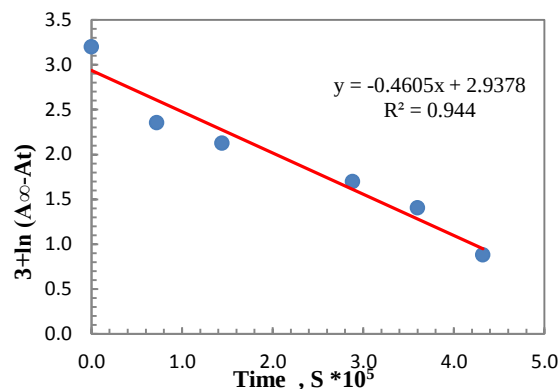
الامتصاصية	زمن التشيع (ساعة)						نوع الرقائق
	١٠	١٠٠	٨٠	٤٠	٢٠	١٠	
	0.635	0.528	0.344	0.302	0.26	0.112	PVC
	0.937	0.866	0.808	0.734	0.66	0.137	PVC + 0.025 % Co-L1
	1.192	0.997	0.897	0.804	0.712	0.139	PVC + 0.05 % Co-L1
	1.222	1.103	0.899	0.857	0.815	0.161	PVC + 0.1 % Co-L1
	1.240	1.158	0.992	0.912	0.833	0.158	PVC + 0.2 % Co-L1
	1.263	1.18	1.111	0.966	0.859	0.162	PVC + 0.4 % Co-L1



الشكل (٧) : العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي لامتناسية المعدن (Co-L1) بتركيز ٠.٢٥% في رقائق متعدد (كلوريد الفينيل) ذات السمك (70±5) مايكرون مع زمن التشيع

جدول (3): قيم معامل امتصاص الكربونيل I_{Co} مع زمن التشيع لرقائق متعدد (كلوريد الفينيل) النقية والمحتوية على تراكيز مختلفة من المعقد Co-L1

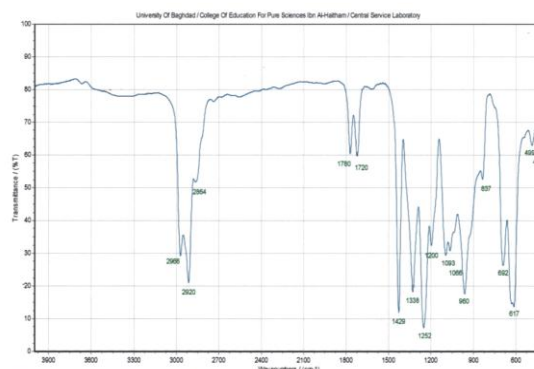
L1						زمن التشيع (ساعة)	نوع الرقائق
١٢٠	١٠٠	٨٠	٤٠	٢٠	٠		
0.472	0.408	0.357	0.316	0.256	0.180	PVC	
0.912	0.877	0.691	0.502	0.356	0.183	PVC + 0.025 % Co-L1	
1.356	1.185	0.870	0.622	0.478	0.185	PVC + 0.05 % Co-L1	
1.509	1.432	1.106	0.800	0.610	0.187	PVC + 0.1 % Co-L1	
1.665	1.548	1.378	0.957	0.858	0.188	PVC + 0.2 % Co-L1	
1.786	1.714	1.567	1.290	0.936	0.189	PVC + 0.4 % Co-L1	



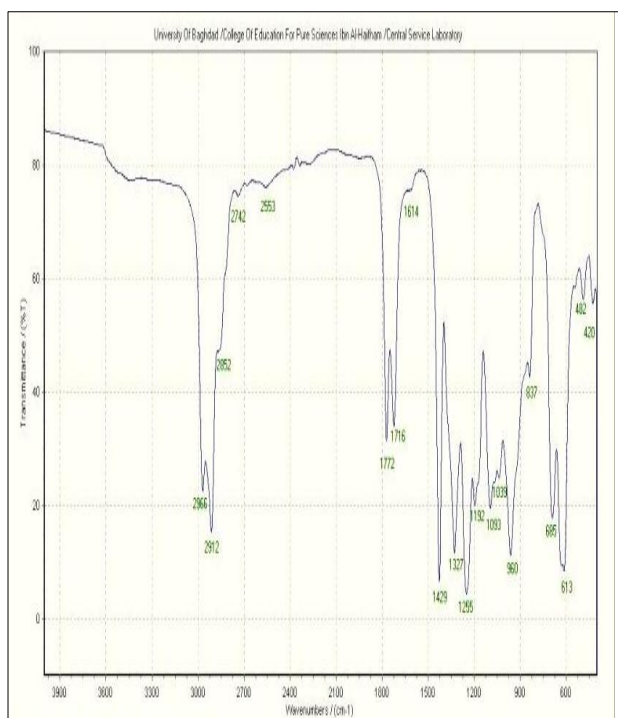
الشكل (١١): العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي لامتصاصية المعقد Co-L1 (بتركيز ٠.٤ % في رقائق متعدد (كلوريد الفينيل) ذات السمك (70±5) مايكرون مع زمن التشيع

جدول (2): قيم ثوابت سرعة التفكك K_d للمعقد Co-L1 في رقائق متعدد (كلوريد الفينيل)

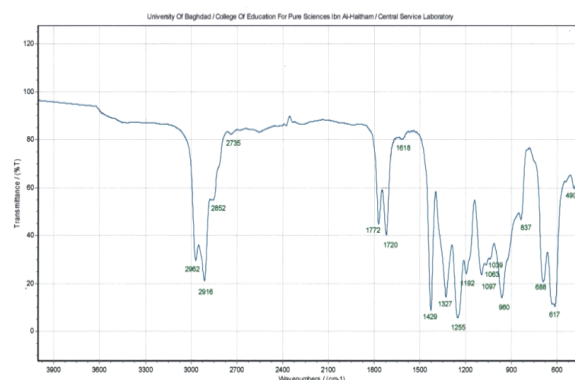
التركيز %	ثابت سرعة التفكك K_d (Sec.) -1*
0.025	0.385
0.5	0.410
0.1	0.422
0.2	0.447
0.4	0.460



شكل (١٢): طيف الاشعة تحت الحمراء لرقائق متعدد (كلوريد الفينيل) النقية قبل التشيع

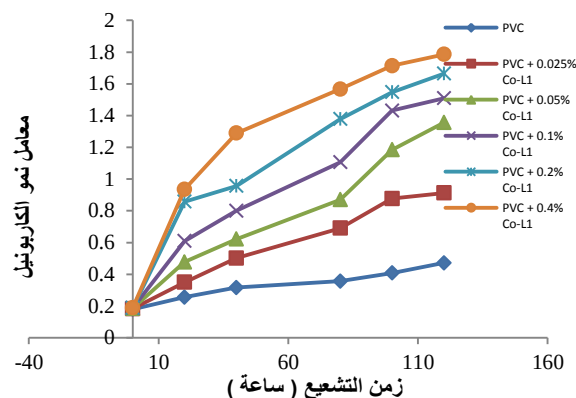


الشكل (١٤): طيف الاشعة تحت الحمراء لرقائق متعدد (كلوريد الفينيل) المحتوية على تركيز ٠.٤ % من المعقد Co-L1 بعد ١٢٠ ساعة تشيع

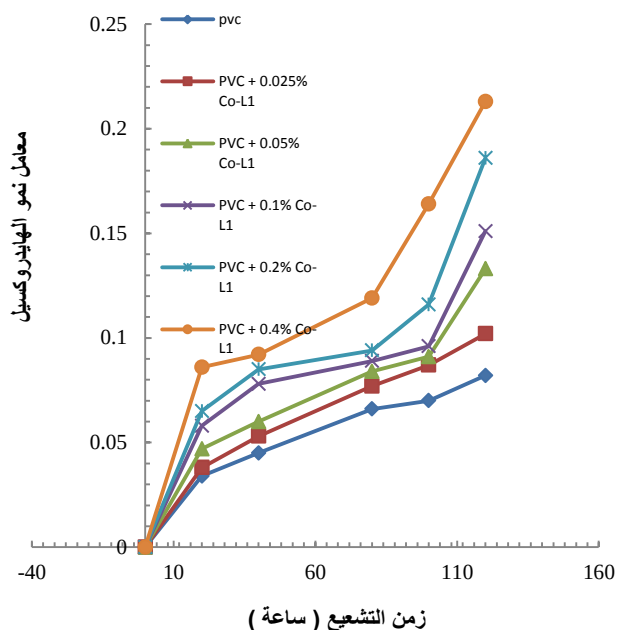


الشكل (١٣): طيف الاشعة تحت الحمراء لرقائق متعدد (كلوريد الفينيل) النقية بعد ١٢٠ ساعة التشيع

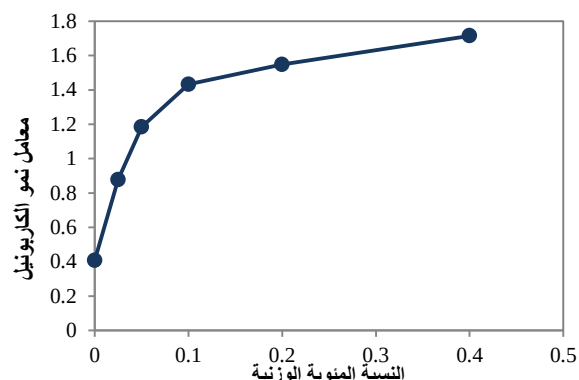
0.186	0.116	0.094	0.085	0.065	0.000	PVC + 0.2 % Co-L1
0.213	0.164	0.119	0.092	0.086	0.000	PVC + 0.4 % Co-L1



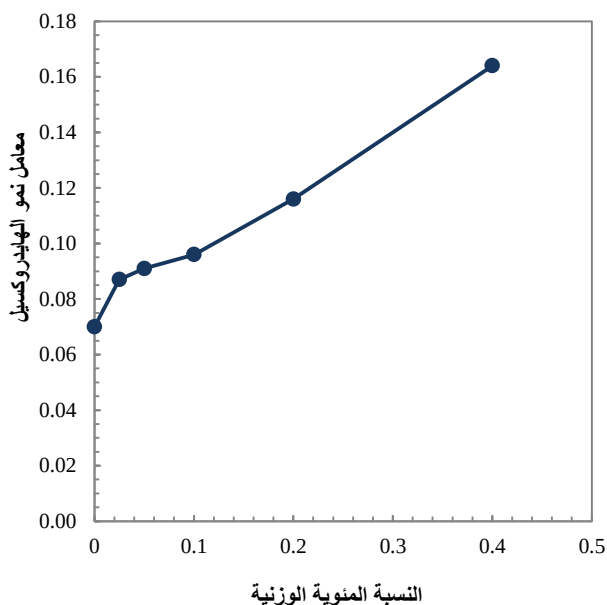
الشكل (١٥): العلاقة بين معامل امتصاص الكاربونيل وزمن التشعيع لرقبة متعدد (كلوريد الفينيل) النقية والرقائق المحتوية على تراكيز مختلفة من المعقد Co-L1



الشكل (١٦): العلاقة بين معامل امتصاص الكاربونيل I_{OH} وزمن التشعيع لرقبة متعدد (كلوريد الفينيل) النقية والرقائق المحتوية على تراكيز مختلفة من المعقد Co-L1



الشكل (١٧): التغير في معامل امتصاص الكاربونيل I_{Co} مع تركيز المعقد Co-L1 لرقائق متعدد (كلوريد الفينيل) ولزمن تشعيع ١٠٠ ساعة



الشكل (١٨): التغير في معامل امتصاص الكاربونيل I_{OH} مع تركيز المعقد Co-L1 لرقائق متعدد (كلوريد الفينيل) ولزمن تشعيع ١٠٠ ساعة

جدول (٤): قيم معامل امتصاص الكاربونيل I_{OH} مع زمن التشعيع لرقائق متعدد (كلوريد الفينيل) النقية والمحتوية على تراكيز مختلفة من المعقد Co-L1

I _{OH}						زمن التشعيع (ساعة)	نوع الرقائق
١٢٠	١٠٠	٨٠	٤٠	٢٠	٠		
0.082	0.070	0.066	0.045	0.034	0.000		PVC
0.102	0.087	0.077	0.053	0.038	0.000		PVC + 0.025 % Co-L1
0.133	0.091	0.084	0.060	0.047	0.000		PVC + 0.05 % Co-L1
0.151	0.096	0.089	0.078	0.058	0.000		PVC + 0.1 % Co-L1

جدول (٥): الثوابت المعتمدة في حساب المعدل اللزجي للوزن

الجزئي لمتعدد (كلوريد الفينيل)

A	0.77
K	$1.38 * 10^{-4}$
Temp. °C	25
Solvent	Tetra hydro Furan (THF)
Polymer	Poly (Vinyl Chloride) PVC

جدول (7): القيم المحسوبة من قياسات الوزن الجزيئي اللزجي لرقائق

متعدد (كلوريد الفينيل) المحتوية على تركيز ٠.٢ % من المعقد

Co-L1

معدل قطع السلسلة (S)	0
درجة التجزئة $\alpha * 10^{-3}$	0
$\frac{1}{P} * 10^{-4}$	10.770
درجة البلمرة P	928.897
$\frac{dM_v}{dt} = \frac{M_{v0} - M_{vt}}{t}$	∞
$(M_v)^2 * 10^9$	3.479
$(M_v) * 10^{-4}$	58.985
زمن التشعيع (ساعة)	0

جدول (٦): القيم المحسوبة من قياسات الوزن الجزيئي اللزجي لرقائق

متعدد (كلوريد الفينيل) النقية

معدل قطع السلسلة (S)	0
درجة التجزئة $\alpha * 10^{-3}$	0
$\frac{1}{P} * 10^{-4}$	0.7701
درجة البلمرة P	468.826
$\frac{dM_v}{dt} = \frac{M_{v0} - M_{vt}}{t}$	∞
$10^4 * (M_v)^2$	647.3
$10^4 * (M_v)$	586.85
زمن التشعيع (ساعة)	0

Induced Photodegradation of Poly (Vinyl Chloride) by using Cobalt (II) – Complex $[\text{Co}(\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_4)]\text{Cl}_2$

Omar H. Shihab , Hameed K. Ali , Nasreen K. Abdo

Abstract

Photo degradation process for polymers is very important method to treatment the waste of polymeric materials since it provides quick and safe termination of this waste with lowest costs in addition to the minimization of harmful effects on the environment rather than other ways This study adopts the safe acceleration of Photodegradation of the plastic west which is made from poly (vinyl Chloride) , by adding metallic complexes of divalent cobalt with ligands of Mannich bases , complex prepare $\text{M1} = [\text{Co}(\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_4)]\text{Cl}_2$ added to the poly (vinyl chloride) films which made with $70 \pm 5 \mu\text{m}$ thickness , with weight percentage ratios (0.025 , - , 0.4). Both pure and with additives films are expose to ultra violet radiation with 365 nm. Wave length, 18 watt power with period starting with 20 hours, and ended at 120 hours. The ultra-violet measurement U.v-Vis, infrared measurement FT-IR techniques are used to study the Photodegradation process by calculate the degradation speed constant K_d , noting growth of both the carbonyl index I_{Co} and hydroxyl I_{OH} index. Also monitor the change with the average molecular weight of films during irradiance periods. The ultra-violet results it can show that, the degradation speed constant K_d is direct proportional with the irradiance time and the concentrations of the additives. While the results of infrared measurement illustrate, the growth of carbonyl index and hydroxyl index are direct proportional with irradiance time and also with the concentration of additives. But the growth of carbonyl index I_{Co} is associated with the great change during the irradiance periods, than the hydroxyl index I_{OH} . The viscosity measurements show, the average molecular weight is inversely proportion with each of the irradiance time, and the concentration of additives. Also by calculation of degradation degree α , and numerical average of chain cutting S , proves that, there are cross-linking and the chain breaking occurs randomly.