

حث التجزئة الضوئية لمتعدد الستايرين باستخدام معقد النيكل الثنائي (Ni-BAP)

سمر عبد الجبار عبد الرزاق

حميد خالد علي

جامعة الأنبار - كلية التربية للعلوم الصرفة

تاريخ القبول: 2012/12/10

تاريخ الاستلام: 2012/6/20

الخلاصة

تناول البحث دراسة حث التجزئة الضوئية لرقائق متعدد الستايرين بعد تعرضها الى الضوء باستخدام احدى قواعد شف لمعقد النيكل الثنائي, وتم تصنيع رقائق بوليمرية منها بعد مزجها مع محلول البوليمر وبنسب وزنيه في المدى بين (0.025% - 0.4%) وبسبك (60±5) مايكرون في مذيب الكلوروفورم. استخدم في تشييع النماذج ضوء بطول موجي (356nm) وشدة (1.5x10⁻⁸ ein.dm3s-1) وبدرجة حرارة 40°م وبأزمئة مختلفة. تمت متابعة التجزئة الضوئية للرقائق المحضرة, بوجود وعدم وجود المعقد المضاف باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (F.T.I.R) من خلال متابعة نمو مجموعة الكربونيل (ICO) والهيدروكسيل (IOH) وكذلك مطيافية الأشعة فوق البنفسجية- المرئية (U.V) بأحتساب ثابت سرعة التجزئة الضوئية للمضافات البوليمرية. اظهرت النتائج انه بزيادة تراكيز المعقد المضاف تزداد التجزئة الضوئية للرقائق البوليمرية مقارنة مع الرقائق الخالية منها وصاحب ذلك زيادة في قيم معاملي امتصاص الكربونيل والهيدروكسيل. هذه النتائج تتفق مع قيم ثابت السرعة للتجزئة الضوئية (على قيمة Kd), كما تم دراسة التجزئة الضوئية للرقائق البوليمرية بوجود وعدم وجود تركيز (0.05%) من المعقد المضاف بمتابعة التغير في المعدل العددي للوزن الجزيئي, درجة التجزئة, معدل قطع السلسلة وقيم ناتج الكم حيث وجد انه بوجود المعقد يزداد التناقص في الوزن الجزيئي ويزداد معدل قطع السلسلة والنتائج الأخرى .

الكلمات المفتاحية: قواعد شف ، متعدد الستايرين ، التجزئة الضوئية , النيكل الثنائي .

المقدمة :

خصائصها الميكانيكية والفيزيائية والكيميائية عند تعرضها للظروف المحيطة بها [3]. تعرف عملية تجزئة البوليمرات بأنها عملية تغير الخصائص الفيزيائية، الميكانيكية والكيميائية بفعل مؤثر خارجي ميكانيكي أو حراري فضلا عن الاشعاع فوق البنفسجي المرئي والاشعاع عالي الطاقة أو بفعل كيميائي مثل الأوكسجين والمعادن والأملاح الفلزية والماء والحوامض والقواعد إضافة الى الملوثات الجوية أذ تشمل هذه المؤثرات بصورة منفردة أو مترابطة [4]. تعد التجزئة الضوئية وسيلة مهمة للحد من مشكلة التلوث البيئي الذي تسببه بقايا المواد البوليمرية (البلاستيكية)، لذلك بذلت جهود كبيرة لزيادة قابلية المواد البوليمرية ذات الاستعمال الواحد على التجزئة, بمساعدة

يستعمل متعدد الستايرين Polystyrene في صناعة القناني واللعب وحاوليات المواد الغذائية والمشروبات بكميات هائلة لعدم تأثره بالماء ومقاومته للسوائل فأصبح أنتاجه بملايين الأطنان [1], حيث أن متعدد الستايرين من البوليمرات المطاوعة للحرارة Thermoplastic والمونمر من المركبات الفايثيلية وأحد نواتج الصناعات البتروكيميائية, ذات الاستخدام الواسع في الصناعة وخصوصاً في الصناعات البلاستيكية المرنة [2].

تعاني جميع أنواع البوليمرات (الطبيعية، الصناعية وشبه الصناعية) من عملية التجزئة الضوئية خصوصاً عند تعرضها للأشعة ذات الطاقة العالية (U.V), حيث يصبح اللون مانلاً الى الأصفرار ويحصل أضمحلل وتغير في

ثم برد المزيج في حمام ثلجي لحين ترسب الناتج وتكونت بلورات صفراء، رشحت البلورات، تم إعادة البلورة من الايثانول المطلق، جففت تحت ضغط مخلخل بدرجة حرارة الغرفة وشخص الناتج بطيف الاشعة تحت الحمراء [9, 10].

تحضير المعقد [N,N] - مثنى [2] - (4-مثنى-بنزليدين) - امينو]-فينول[نيكل(II) . (Ni-BAP)

N,N-bis[2-(4-methyl-benzylidene) amino]Phenol nickel(II)

حضر المعقد بإذابة 0.001 مول (0.23 غم) من كلوريد النيكل في (10 سم³ من الماء المقطر، ثم أضيف هذا المحلول الى محلول ساخن (مع التحريك المستمر) يحتوي 0.002 مول (0.42 غم) من N,N - مثنى [2] - (4- مثنى-بنزليدين)-امينو]-فينول[مذاب في (20 سم³ من الايثانول المطلق (تغير لون المحلول مباشرة عند الأضافة من الاصفر الى الاخضر). أضيف بعدها محلول من بيكاربونات الصوديوم، صعد المحلول لمدة ساعتين، وترك بعدها المحلول ليبرد بدرجة حرارة الغرفة، فصل الراسب الناتج بالترشيح وغسل بالماء المقطر، ثم اعيدت بلورته بالايثانول المطلق، وجفف تحت ضغط مخلخل بدرجة حرارة (60-70 م°) [11,12]. وشخص الناتج بطيف الاشعة تحت الحمراء ودرجة الانصهار والخواص الفيزيائية الأخرى.

النمذجة :

حضرت النماذج (Specimens) على شكل رقائق بأذابة متعدد الستايرين في الكلوروفورم النقي وأضيف اليه المعقد (Ni-BAP) كمحفز بنسب وزنية (0.025% , 0.05% , 0.1% , 0.2% , 0.4%) ثم تم قولبته بطريقة الصب في شرائح زجاجية بسبك (5±60 مايكرون)، وتم قياس السمك للرقائق البوليمرية المستخدمة في البحث باستخدام جهاز مايكروميتر (Q.U.Vteter, Q.panel, company, USA)، بعدها قطعت النماذج الى شرائط (3×1.5) سم، لكي يتناسب مع الاغراض المطلوبة للقياس.

تشجيع النماذج :

شجعت النماذج المحضرة باستخدام جهاز تشجيع (معجل) مصنع مختبريا بمصباح مجهز بقدرة (125 واط) وفلتر مرشح بطول موجي 356 نانومتر، ولمدة 125 ساعة ولعدة مراحل. توضع الرقائق المراد تشجيعها في الجهاز بشكل عمودي ومواز للمصباح لضمان سقوط الأشعة فوق البنفسجية بصورة عمودية على الرقائق البوليمرية، ويتم تغيير مواقع الرقائق البوليمرية بشكل دوري لضمان تجانس شدة الضوء الساقط على الرقائق البوليمرية كافة.

ضوء الشمس لكي نحصل على مركبات ذات وزن جزيئي واطى، والتي بدورها تتفكك بفعل الكائنات الحية الدقيقة [5].

تكون المحفزات اما في هيئة مضافات (Additives) فعالة ضوئيا تمتص الضوء في منطقة الأشعة فوق البنفسجية القريبة، او تمتزج هذه المضافات مع السلاسل البوليمرية، او تكون في هيئة مجاميع ممتصة للون ومتمدة كيميائيا في الهيكل البنائي للمادة البوليمرية [6].

أن عملية التجزئة بالاكسدة الضوئية للمواد البوليمرية التي تتضمن قطع العمود الفقري للسلسلة البوليمرية وقطع التشابك (Cross-linking)، وتفاعلات الاكسدة الثانوية تحدث بألية الجذور الحرة [7].

أستخدمت المعقدات الالفاتية والاروماتية كمضافات لزيادة سرعة التجزئة بالاكسدة الضوئية لرقائق متعدد الستايرين، وظهرت تلك الدراسة ان هذه المضافات تحت التجزئة بالاكسدة الضوئية في بعض البوليمرات [8]. أغلب معقدات العناصر الانتقالية هي مركبات ملونة وهذا يعني ان لها القابلية على امتصاص الطاقة في منطقة الأشعة فوق البنفسجية، المنطقة المرئية، ومنطقة الأشعة تحت الحمراء .

يهدف البحث الحالي الى ايجاد طرائق كيميائية وفيزيائية حديثة لتفكيك المواد البلاستيكية ذات الاستعمال الواحد باستنباط طرق لتفكيكها بضوء الشمس دون اضرار بيئية والحفاظ على بيئة نظيفة .

الجزء العملي :

تنقية المواد الكيميائية:

أستخدم في هذا البحث متعدد الستايرين التجاري (تركبي المنشأ)، واجريت تنقيته بالاذابة بالكلوروفورم وترسيبه بالايثانول، ثم جفف باستخدام مجفف زجاجي تحت ضغط مخلخل، بدرجة حرارة الغرفة لمدة 24 ساعة، وتم قياس الوزن الجزيئي بطريقة اللزوجة فكان مقدار (1.071×10⁶) غم/مول. جميع المواد المستخدمة في هذه الدراسة كانت ذات نقاوة عالية جدا .

تحضير العضية [N,N]-مثنى [2] - (4-مثنى-بنزليدين) - امينو]-فينول [BAP) .

N,N-Bis[2-(4-Methyl-Benzylidene)- amino]- Phenol]

حضرت بإذابة 0.01 مول (1.20غم) من [2-امينو فينول (2-aminophenol)] في (30 سم³ من الايثانول المطلق وسخن لحين اتمام الاذابة، ثم اضيف 0.01 مول (1.09غم) من 4- مثنى بنزليدهايد (4-methylbenzylaldehyde) وصعد المزيج لمدة (6) ساعات،

الدراسة الطيفية :

تم متابعة التفكك الضوئي للرقائق البوليمرية باستخدام جهاز F.T.I.R، من خلال قياس مقدار نمو (I_{OH}) و (I_{CO}) كأحد مظاهر التفكك لمتعدد الستايرين، وجهاز UV لغرض معرفة شدة الحزم الممتصة والتي حسبت قبل التشعيع وبعده [13].

حساب ثابت سرعة التجزئة (K_d) للمعد (Ni-BAP) :

تم احتساب ثابت سرعة التجزئة بالاكسدة الضوئية (K_d) للمعد باستخدام معادلة قانون المرتبة الاولى :

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

حيث أن:

a : تركيز المعد قبل التشعيع .

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

t : زمن التشعيع .

فإذا كانت A₀ تمثل الامتصاصية لرقيقة البوليمر الحاوية على تركيز معين من المعد قبل عملية التشعيع، ويمثل (A_t) الامتصاصية بعد مرور زمن (t) على عملية التشعيع، و (A_∞) تمثل الامتصاصية عند اللانهاية فأن :

$$a = A_{\infty} - A_0$$

$$x = A_t - A_0$$

$$a - x = A_{\infty} - A_0 - A_t + A_0 = A_{\infty} - A_t \dots\dots(2)$$

وبتعويض قيم a ، (a-x) في المعادلات (1) و(2) ينتج :

$$\ln(A_{\infty} - A_t) = \ln(A_{\infty} - A_0) - K_d t \dots\dots(3)$$

ويرسم العلاقة بين ln(A_∞-A_t) مقابل زمن التشعيع (t) بالتواني نحصل على خط مستقيم ميله يمثل (-K_d) وهذا يدل على أن تجزئة المواد المضافة هي من المرتبة الاولى .

2-8- تعيين المعدل الزوجي للوزن الجزيئي بطريقة اللزوجة :

تم احتساب الوزن الجزيئي للرقائق البوليمرية باعتماد خاصية اللزوجة باستخدام معادلة (Mark-Houwink) [14] ومن قياسات اللزوجة احتسب منتوج قطع السلسلة (QCS)، درجة التجزئة (α) والمعدل العددي لقطع السلسلة (S) باستخدام العلاقات الاتية[15]:

فاما منتوج الكم لقطع السلسلة QCS فقد احتسب بالعلاقة الاتية:

$$\frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0} = \frac{m}{WN} QCS I_a t \dots(1)$$

حيث :

W: وزن رقيقة البوليمر المشعة .

m: الوزن الجزيئي للمونومر .

N: عدد افوكادرو .

a: شدة الضوء الممتص .

P_t, P₀: المعدل العددي لدرجة البلمرة قبل التشعيع و بعد التشعيع عند الزمن أعلى التوالي .

علما ان درجة البلمرة = الوزن الجزيئي للبوليمر/الوزن الجزيئي للمونومر .

واما درجة التجزئة(α) فتحسب بالعلاقة الاتية :

$$\alpha = \frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0} \dots\dots\dots(2)$$

واما المعدل العددي لقطع السلسلة (S) فهو:

$$S = \alpha P_0 \dots\dots\dots(3)$$

النتائج والمناقشة :

متابعة التجزئة الضوئية لرقائق متعدد الستايرين بوجود تراكيز مختلفة من المعد (Ni-BAP) بمطيفية الاشعة فوق البنفسجية-المرئية .

أن تشعيع متعدد الستايرين النقي باشعة UV عالية الطاقة وبطول موجي 356 نانومتر يؤدي الى تغيرات واضحة في أطيف الاشعة تحت الحمراء [13]. ويوضح (الشكل 1) التغير في أطيف الأشعة تحت الحمراء لرقائق متعدد الستايرين الخالية من المضافات بسمك (5±60) مايكرون، ويزمن تشعيع (125, 100, 75, 50, 25, 15, 0,5) ساعة على التوالي، اذ تظهر حزمة واسعة ضمن المدى (3150-3650) سم⁻¹ والتي تزداد بزيادة زمن التشعيع، بسبب تكوين مجاميع الهيدروكسيل والهيدروبيروكسيد البوليمري [16]، والتي هي احد الانواع المتكونة من عملية التفكك لمتعدد الستايرين ، علما ان هذه الحزمة الامتصاصية موجودة بقيمة قليلة جدا قبل بدء عملية تشعيع الرقائق نتيجة الاكسدة الحرارية اثناء عملية تصنيع البوليمر، وتظهر حزمة اخرى للكاربونيل ضمن المدى (1650 - 1700) سم⁻¹ تشير الى تكوين مشتقات مختلفة من مجاميع الكاربونيل (C=O) وهذا يؤكد تفسير زيادة الامتصاصية عند الاطوال الموجية الاعلى من 270 نانومتر، والتي تتداخل مع امتصاص الاواصر المزدوجة المتعددة وتمتد الى اطوال موجية اعلى من 400 نانومتر في مطيفية الاشعة فوق البنفسجية- المرئية (الجدول 1) و(الاشكال 4-9). ويعزى تحول لون رقائق متعدد الستايرين بعد عملية تشعيعها للون الاصفر الى تكوين مجاميع الكاربونيل المختلفة والاواصر المزدوجة المتعددة ونواتج فتح حلقة البنزين وهي نواتج لاكسدة سطح البوليمر. أكدت التغيرات بدراسات سابقة لعملية التجزئة بالاكسدة الضوئية لرقائق متعدد الستايرين من قبل Aliwi

كما تظهر هذه الاطيفات حزم امتصاص ضمن المدى (1600-1800) سم⁻¹ تعود الى مجاميع الكاربونيل المتكونة اثناء تفاعل الفوتونات مع جزيئة متعدد الستايرين بوجود الاوكسجين [19]، ويلاحظ زيادة قيمة معامل الكاربونيل (I_{CO}) مع زيادة ساعات التشعيع، فتظهر التراكيز العالية (0.1%، 0.2%، 0.4%) حزم امتصاص شديدة وكبيرة (الشكل 3)، بينما تقل قيمة نمو معامل الكاربونيل عند التراكيز الواطئة (0.025%) (الشكل 2)، وهذا يعطي حزم امتصاص قصيرة واقل شدة مما يعطي حالة تفكك قليلة مقارنة مع العالية. ان الاختلاف في القمم وزيادتها يعود الى تفاعلات الاكسدة الضوئية للبوليمر (متعدد الستايرين) والتي تتأثر بدرجة الحرارة وبسبك النموذج المستخدم، وهي ناتجة عن الانشطارات للمجاميع المكونة لسلسلة متعدد الستايرين بوجود الاوكسجين الجوي والاشعة فوق البنفسجية UV، والتي تظهر الزيادة في قمم طيف الاشعة تحت الحمراء F.T.I.R منذ بداية التعرض الى UV [20].

هذه النتائج تتطابق مع قيم ثابت التفكك المحسوبة من ميل الخط المستقيم في (الأشكال 14 - 18) حيث أعطت نسبة الأضافة من المعقد (0.4%) الى الرقائق أعلى نسبة لثابت التفكك، بينما أعطت نسبة الأضافة (0.025%) أوطأ قيمة لثابت التفكك (جدول 4).

3-3- متابعة التجزئة الضوئية للرقائق البوليمرية بوجود وعدم وجود تركيز (0.05%) من المعقد بطريقة اللزوجة.

اظهرت قياسات اللزوجة ان معدل الوزن الجزيئي اللزوي يقل بزيادة زمن التشعيع بسبب تجزئة السلاسل البوليمرية (الجدول 6، 5)، ويوضح (الشكل 19) تناقص الوزن الجزيئي اللزوي بوجود المعقد ويظهر الشكل ان الوزن الجزيئي يبتناقص سريعا في بداية التشعيع ثم يتباطئ بعد ذلك وعزي النقصان السريع الى كسر الاواصر عند الارتباطات الضعيفة [21]، و(الشكل 20) يوضح ان سرعة التناقص في معدل الوزن الجزيئي اللزوي تتناسب مع مربع الوزن الجزيئي اللزوي عند زمن محدد [22]، وان الارتباطات تتوزع بصورة عشوائية على طول السلسلة البوليمرية وثبت ذلك من خلال العلاقة الخطية لمعدل قطع السلسلة ودرجة التجزئة (الأشكال 21، 22) على التوالي [23]، وهما يعطيان دليلا اخر على كفاءة المعقد في زيادة التجزئة الضوئية، ويبين (الجدول 7). ان ناتج كم قطع السلسلة لرقائق متعدد الستايرين الحاوية على المعقد اعلى من الرقائق الخالية منه [24]، وهذا يتفق مع النتائج المستحصلة من قياسات مطيافية الاشعة تحت الحمراء وقياسات مطيافية الاشعة فوق البنفسجية- المرئية بعد

وجماعاته [17] من خلال متابعة مطيافية الاشعة تحت الحمراء ومطيافية الاشعة فوق البنفسجية- المرئية لتلك الرقائق بازمان تشعيع مختلفة. وأظهر طيف الاشعة فوق البنفسجية- المرئية لمتعدد الستايرين المحتث باضافة المعقد (Ni-BAP). ان التراكيز (0.1%، 0.2%، 0.4%) العالية تعمل على زيادة سرعة التجزئة بالاكسدة الضوئية لرقائق متعدد الستايرين، ويمكن ملاحظة ذلك من خلال الزيادة في قيمة الامتصاصية (الأشكال 7، 8، 9) حيث تظهر الحزم لمتعدد الستايرين المضاف اليه المعجل اعلى من حزم متعدد الستايرين الخالي من المضافات، حيث يعمل المعقد المضاف كعامل مساعد للتفكك، بينما أطيف رقائق متعدد الستايرين المضاف اليه تراكيز الواطئة (0.025%، 0.05%) تعطي حزم امتصاص واطئة (الأشكال 5، 6)، وهذه بدورها أعلى من حزم امتصاص متعدد الستايرين الخالي من المضافات (شكل 4) [7].

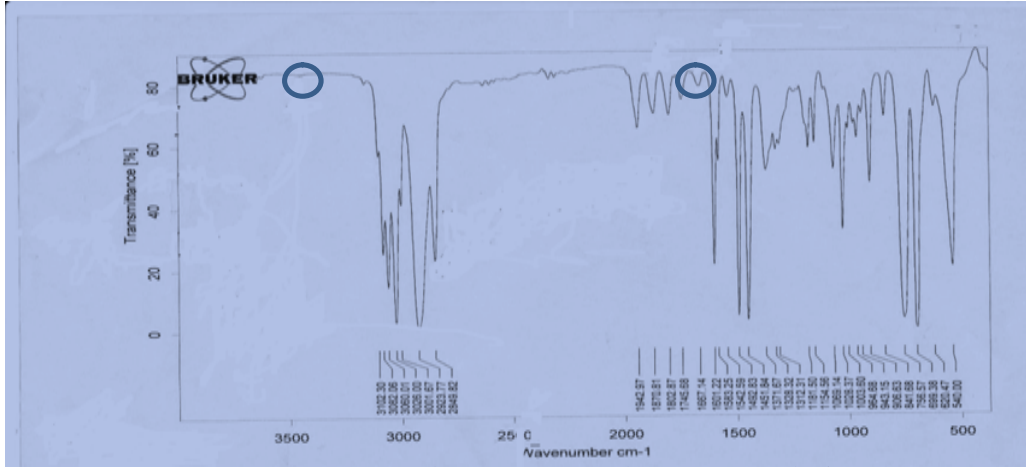
3-2- متابعة التجزئة الضوئية لرقائق متعدد الستايرين بوجود تراكيز مختلفة من المعقد (Ni-BAP) بمطيافية الاشعة تحت الحمراء .

أظهر طيف الاشعة تحت الحمراء انه في حالة التراكيز العالية تزداد قيم معامل امتصاص الهيدروكسيل (I_{OH}) والكاربونيل (I_{CO}) كدليل على زيادة التفكك الضوئي لمتعدد الستايرين، وكما هو مبين في (الجدول 2، 3) و(الأشكال 10، 11، 12، 13). وهذا مما يشجع استخدام المعقد كعامل تجزئه جيد .

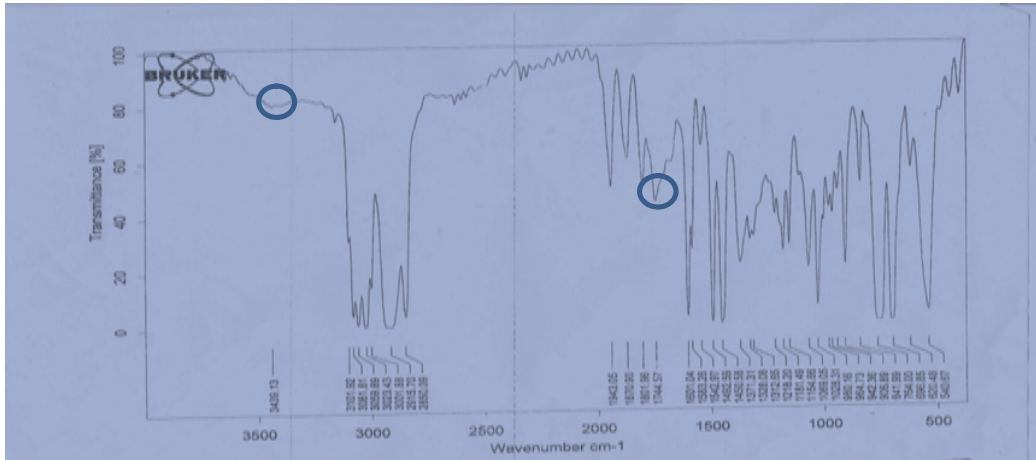
تم احتساب قيم معامل امتصاص الكاربونيل (I_{CO}) والهيدروكسيل (I_{OH}) باستخدام طريقة خط الأساس (Band Index) [18]، حيث يرسم خط مستقيم بين كتفي الحزمة لاستخراج الخط الاساس لحساب الفرق بين نمو القمم وزيادة حدتها مع زيادة زمن التشعيع وعلاقته بتركيز المعجل المضاف.

جاءت نتائج تشعيع متعدد الستايرين بضوء ذي طول موجي (356) نانومتر وباستخدام تراكيز مختلفة تائيرا واضحا في اطيف الاشعة تحت الحمراء F.T.I.R، حيث تظهر التراكيز العالية (0.1%، 0.2%، 0.4%) (الشكل 3) حزمة واسعة ضمن المدى (3150-3650) سم⁻¹ والتي تفسر بانها عائدة الى مجاميع الهيدروكسيل والهيدروبيروكسيد البوليمري المتكون اثناء التشعيع، بينما تقل قيمة معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) عند التراكيز الواطئة (0.025%، 0.05%) (الشكل 2) ويظهر ذلك من خلال نقصان شدة الحزمة وظهورها بشكل حزم اضعف من حزم التراكيز العالية وهذه بدورها أعلى من حزم امتصاص متعدد الستايرين الخالي من المضافات (شكل 1).

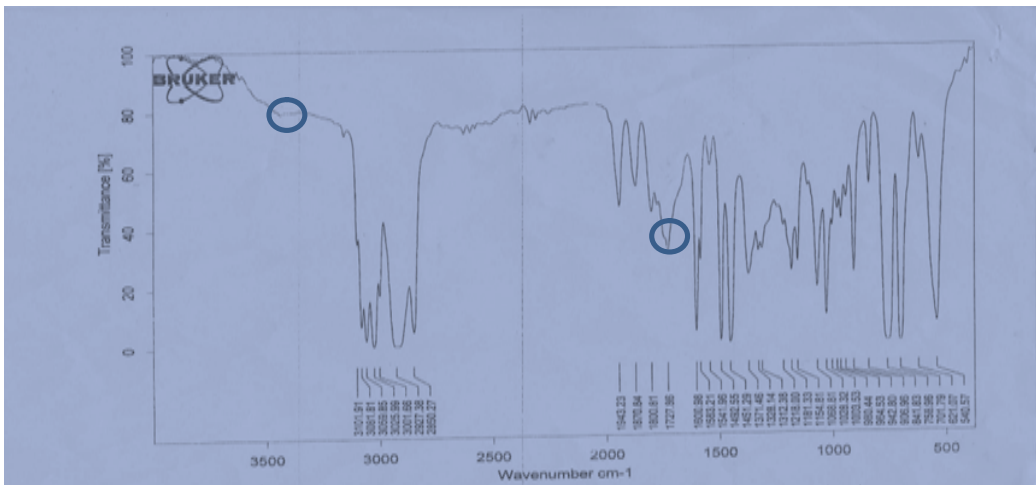
- Complexes, Ph.D. Thesis, Technology University.
- 9- Marzilli, L.G., Marzilli, P.A and Hal Perh, J., J. (1971). J. Amer. Chem. Soc.,p 1374-1378, 93.
- 10- Cakir, S., Bicer, E. (2005). Chem.Soc.,16,4
- 11-Pasgual, M.; Marchetti, F. and Floriani, J., (1977). J. Chem. Soc., Dalton. I.
- 12-Games, A. M. and Brjord, F. E. (1986). "Practical Physical Chemistry" Third Edition, Oxford Press.
- 13-Kuzina, S. I. and Mikhailovm, A. I. ,(1998), Eur Polymer . J. P.34, 1157.
- 14- Houwink, R. and Prakt. J. (194 0). Chem.,p.157,15.
- 15- Beggiano,G. Bortouls, Gordini, P. S and Minto,F. Chim.Ind. (Milan),(1978) ,60,10.
- 16- Lucki, J and Ranby, B. (1979). J. Poly. Deg- Stab. P.1,1,22
- 17- Aliwi, S. M., Al-Ani, R. R. and Awad, D. A. ,(2001). Photostabilization and Induced Photodegradation of Polystyrene Films by some Transition Elements Tetradenate Schiff Base Complexe, Iraqi. J. Polymers, P. 5, 107.
- 18-Springsteen,K.R. (1977). Inorg. chem. Acta. P. 23, 13.
- 19-Christensen, P. A., Egerton T. A. and Martins, S. M. , (2008). Polymer Degrdaton and Stability P.305-309.93.
- 20-Jellinek, H. H., (1978). Aspect of Degradation and Stabilization of Poymers. Amsterdam, Oxford, N.Y., 198.
- 21- Chiantore, O., Camino, G. and Costa, L. (1981). Polym. Deg. Stab., p. 209.3.
- 22- Chandra, R. and Handa, S. P. (1982).J.Appl.Polym.Sci.,p.1945,27.7 8
- 23- Ranby, B. and Rabek, J. F. (1975). Photodegradation,Photooxidation, Photostabilization of Polymers, Wiley-Interscience Publication, Lonodon.
- 24-Mckellr, J. F. and Allen, N.S.,(1979). Photo Chemistry of Man-Made polymers, Applied Sciences, Published, Ltd.
- دراسة التجزئة الضوئية المحثثة لرقائق متعدد الستايرين باستخدام تراكيزمئوية مختلفة من المعقد(Ni-BAP)، اتضح:
1- ان هذه المضافات تعمل كمتحسسات ضوئية لحث سرعة التجزئة بالاكسدة الضوئية.
2- اظهرت نتائج التحليل ان جميع المضافات تحث التجزئة الضوئية للرقائق البوليمرية مقارنة مع الرقائق الخالية من المضافات وهذا مما يشجع استخدامها كمحفزات للتجزئة الضوئية.
3- ان رقائق متعدد الستايرين عند تراكيز عالية من المعقد (0.4%,0.2%,0.1%) تحث التجزئة بالاكسدة الضوئية بسرعة اعلى منها في التراكيز الواطئة(0.025%,0.05%) بدورها تحث التجزئة بسرعة اعلى منها في الرقائق الخالية من المضافات بعد تشيعها.
4- يمكن استخدام المعقد بنسب عالية لانتاج مواد بلاستيكية او حاويات زراعية او حقائب التسوق او المواد ذات الاستخدام الواحد، وذلك لتسريع تفككها منعا لتلوث البيئة بالمواد البلاستيكية، وجاءت نتائج الدراسة العملية متطابقة مع الادبيات في هذا المجال.
- المصادر:**
- 1-Michel, C. J. (1991). Polymeric materials and processing. Munich Hanser publishe .
- 2-Stony, A.B. (2000). Plastic materials and processing. P.217, 2nd, ed by prentice Hall.
- 3-Valkoa, L., Kleinb. E and Simonb, P. (2001). Eur Polymer. J. P.37, 1123.
- 4-Kaczmarck, H. and Rabek, J. F. ,(1997). Die Angewonote Makromole Kulore chemie P. 247.8
- 5-Pospisil, J. D., (1994). Polymer Composites. Makrolekulare Chemie,P. 216, 55.
- 6-Rabek, J. F. (1987). Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers. John Wiley and sons, New York.P.P.478, 571.
- 7-Allen, N.S and Mckellar, J. F. (1980). Photo chemistry of Dyed and Pigmented. Applied Science Publishers, Ltd., London, P.247.17.
- 8-Mansor AL Derzi, N. W. (2004). Induced Photodegradation Thermo Plastic Polymers by Molybdenum



الشكل (1) : طيف الأشعة تحت الحمراء لرقيقة متعدد الستايرين الخالية من المضافات بسمك (60±5) مايكرون قبل التشعيع



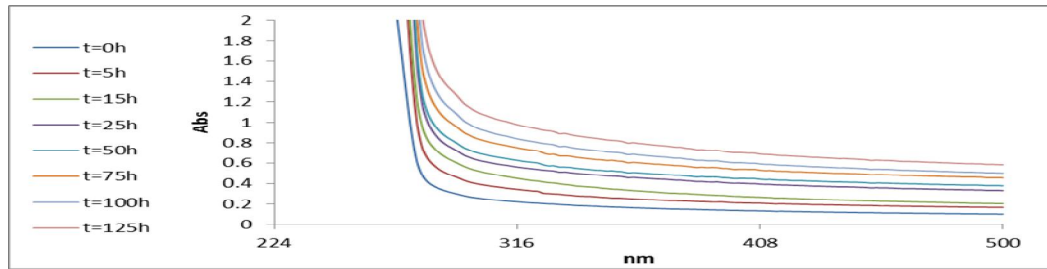
الشكل (2) : طيف الأشعة تحت الحمراء لرقيقة متعدد الستايرين بسمك (60±5) مايكرون الحاوية على تركيز (0.025%) من المعقد (Ni-BAP) ويزمن تشعيع (125) ساعة



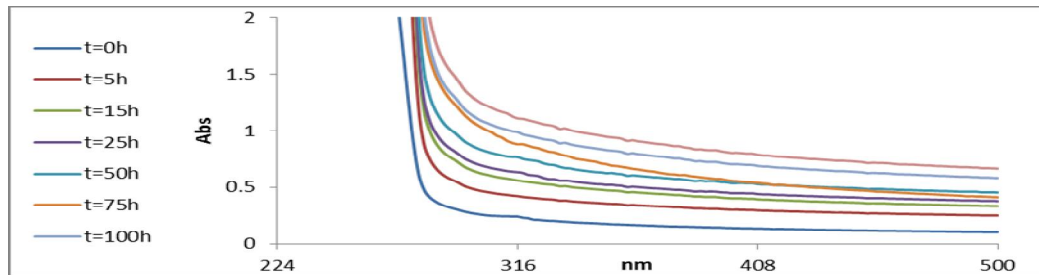
الشكل (3) : طيف الأشعة تحت الحمراء لرقيقة متعدد الستايرين بسمك (60±5) مايكرون الحاوية على تركيز (0.1%) من المعقد (Ni-BAP) ويزمن تشعيع (125) ساعة

الجدول (1) قيم امتصاصية رقائق متعدد الستايرين بسمك (60 ± 5) مايكرون والحاوية على تراكيز مختلفة من المعقد (Ni-BAP) والمحسوبة عند الطول الموجي 316 نانومتر من قياسات مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية

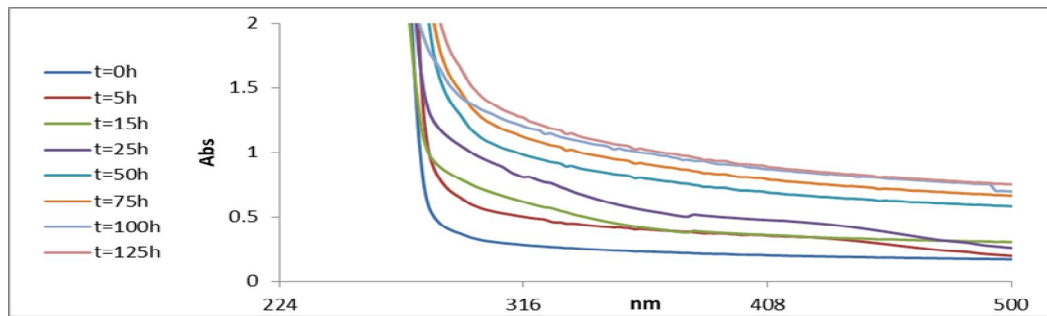
زمن التشعيع (ساعة)	الامتصاصية							
	0.0	5	15	25	50	75	100	125
التركيز %								
PS	0.221	0.366	0.478	0.555	0.603	0.766	0.801	0.987
PS + 0.025	0.241	0.422	0.560	0.634	0.767	0.880	0.988	1.109
PS + 0.05	0.277	0.500	0.613	0.800	0.977	1.111	1.201	1.286
PS + 0.1	0.291	0.533	0.660	0.830	0.991	1.201	1.254	1.342
PS + 0.2	0.311	0.576	0.698	0.854	1.005	1.257	1.356	1.422
PS + 0.4	0.332	0.601	0.721	0.886	1.205	1.303	1.501	1.556



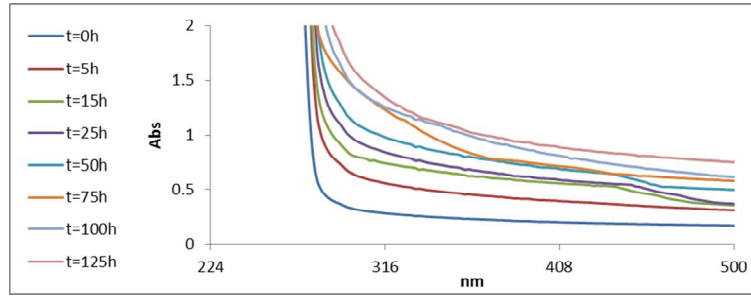
الشكل (4) : التغير في مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمتعدد الستايرين الخالي من الإضافات بسمك (60 ± 5) مايكرون عند أزمان التشعيع الموضحة على الطيف والمحسوبة عند الطول الموجي 316 نانومتر.



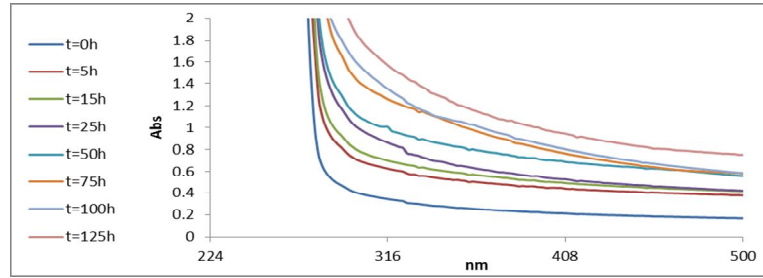
الشكل (5) : التغير في مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمتعدد الستايرين الحاوية على تركيز (0.025%) من المعقد (Ni-BAP) بسمك (60 ± 5) مايكرون عند أزمان التشعيع الموضحة على الطيف والمحسوبة عند الطول الموجي 316 نانومتر.



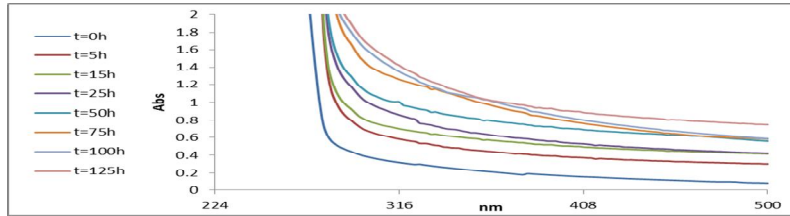
الشكل (6) : التغير في مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمتعدد الستايرين الحاوية على تركيز (0.05%) من المعقد (Ni-BAP) بسمك (60 ± 5)



الشكل (7) : التغير في مطيافية الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمتعدد الستايرين الحاوية على تركيز (0.1%) من المعقد (Ni-BAP) بسمك (60 ± 5) مايكرون عند أزمان التشعيع الموضحة على الطيف والمحسوبة عند الطول الموجي 316 نانومتر.



الشكل (8) : التغير في مطيافية الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمتعدد الستايرين الحاوية على تركيز (0.2%) من المعقد (Ni-BAP) بسمك (60 ± 5) مايكرون عند أزمان التشعيع الموضحة على الطيف والمحسوبة عند الطول الموجي 316 نانومتر.



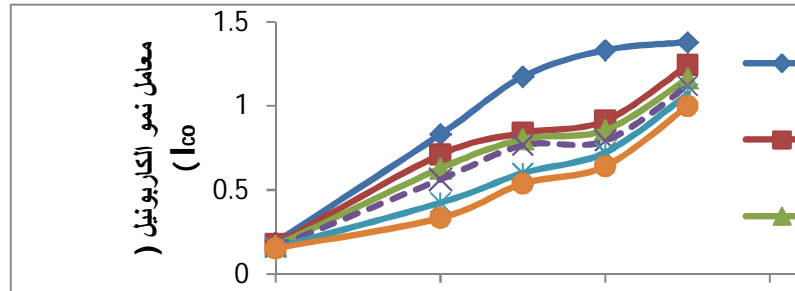
الشكل (9) : التغير في مطيافية الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمتعدد الستايرين الحاوية على تركيز (0.4%) من المعقد (Ni-BAP) بسمك (60 ± 5) مايكرون عند أزمان التشعيع الموضحة على الطيف والمحسوبة عند الطول الموجي 316 نانومتر.

الجدول (2) قيم معامل الكاربونيل (I_{CO}) مع زمن التشعيع

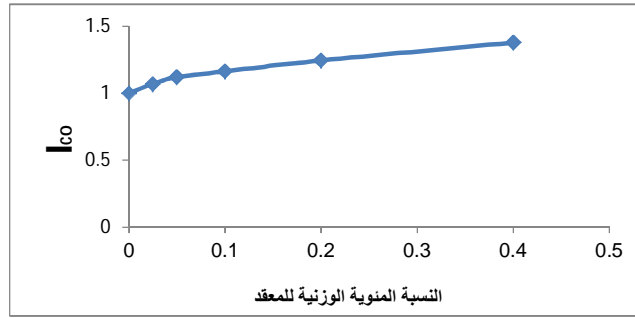
النسبة الوزنية للمضافات W%	زمن التشعيع (t) ساعة				
	0.0	50	75	100	125
PS	0.153	0.335	0.538	0.642	1.060
PS + 0.025	0.157	0.425	0.601	0.724	1.091
PS + 0.05	0.161	0.564	0.766	0.793	1.121
PS + 0.1	0.168	0.629	0.803	0.857	1.164
PS + 0.2	0.177	0.711	0.840	0.912	1.245
PS + 0.4	0.189	0.832	1.175	1.333	1.379

الجدول (3) قيم معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع زمن التشيع

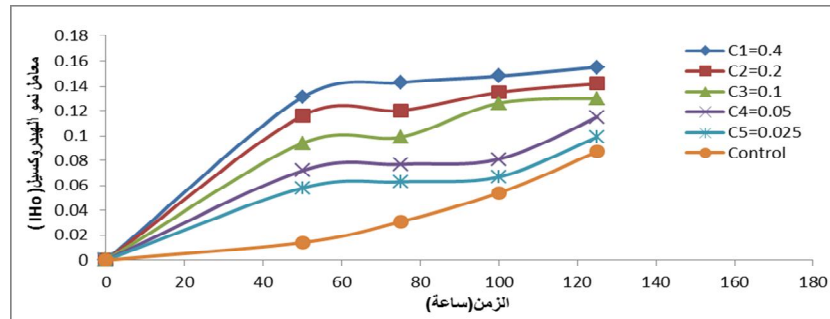
النسبة الوزنية للمضافات W%	زمن التشيع (t) ساعة				
	0.0	50	75	100	125
PS	0.000	0.014	0.031	0.064	0.087
PS + 0.025	0.000	0.058	0.063	0.067	0.099
PS + 0.05	0.000	0.072	0.077	0.081	0.115
PS + 0.1	0.000	0.094	0.099	0.126	0.130
PS + 0.2	0.000	0.116	0.120	0.135	0.142
PS + 0.4	0.000	0.131	0.143	0.148	0.155



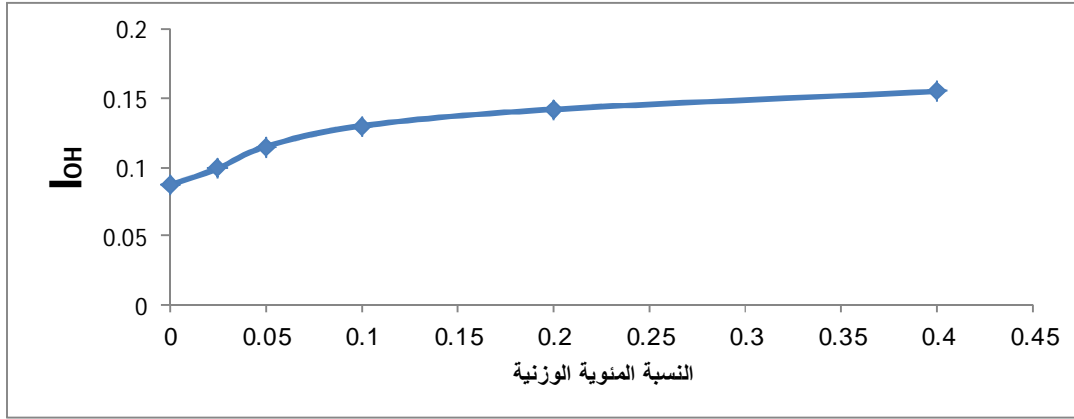
الشكل (10) العلاقة بين معامل أمتصاص الكربونيل وزمن التشيع للنتائج المدونة في الجدول (2)



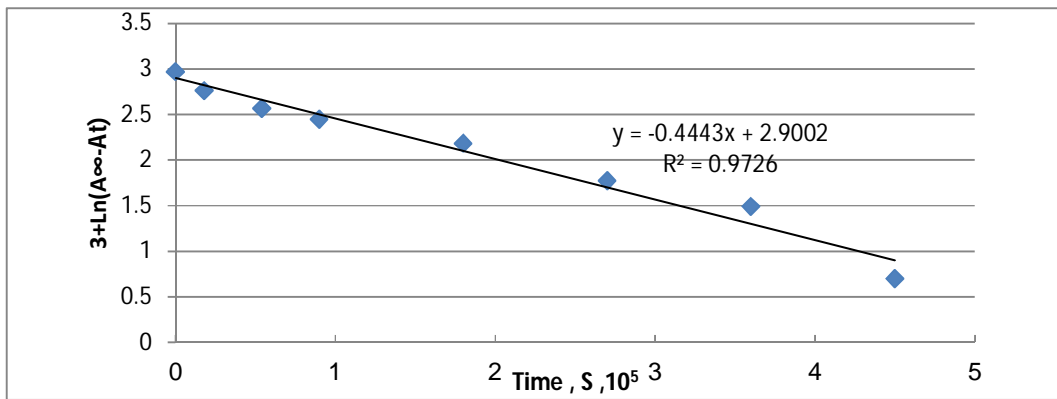
الشكل (11) التغير في معامل امتصاص الكربونيل مع تركيز المعقد لرقائق متعدد الستايرين بزمن (125) ساعة



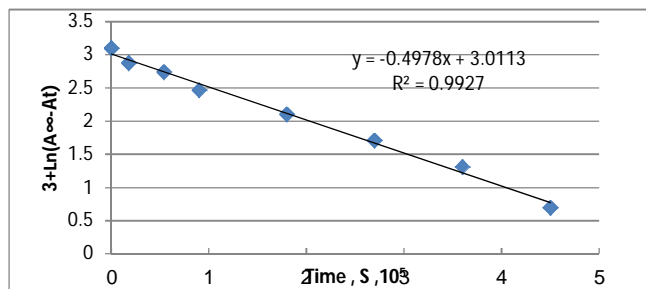
الشكل (12) العلاقة بين معامل أمتصاص الهيدروكسيل وزمن التشيع للنتائج المدونة في الجدول (3)



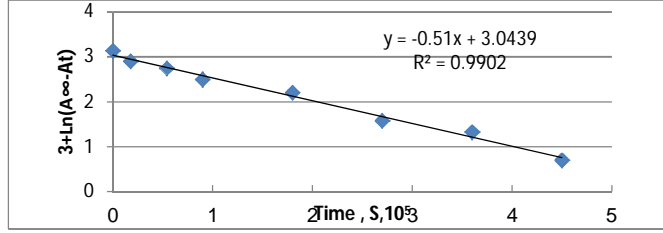
الشكل (13) التغير في معامل امتصاص الهيدروكسيل مع تركيز المعقد لرقائق متعدد الستايرين بزمان (125) ساعة



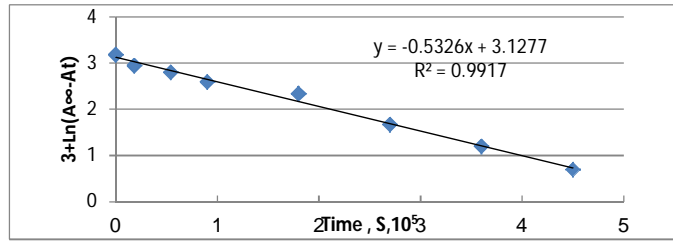
الشكل (14) العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي للمعقد (Ni-BAP) في رقائق متعدد الستايرين بسمك (60±5) مايكرون وبتركيز (0.025%) مع زمن التشعيع.



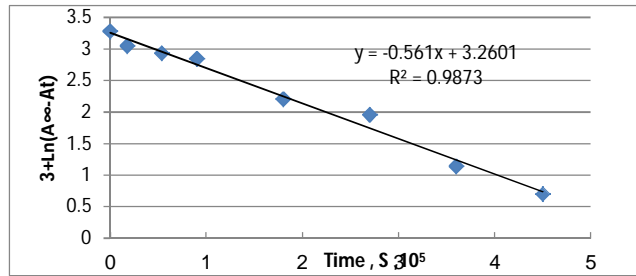
الشكل (15) العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي للمعقد (Ni-BAP) في رقائق متعدد الستايرين بسمك (60±5) مايكرون وبتركيز (0.05%) مع زمن التشعيع.



الشكل (16) العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي للمعدن (Ni-BAP) في رقائق متعدد الستايرين بسمك (60±5) مايكرون وبتراكيز (0.1%) مع زمن التشعيع.



الشكل (17) العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي للمعدن (Ni-BAP) في رقائق متعدد الستايرين بسمك (60±5) مايكرون وبتراكيز (0.2%) مع زمن التشعيع.



الشكل (18) العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي للمعدن (Ni-BAP) في رقائق متعدد الستايرين بسمك (60±5) مايكرون وبتراكيز (0.4%) مع زمن التشعيع.

الجدول (4) قيم ثوابت سرعة التفكك للمعدن (Ni-BAP) في رقائق متعدد الستايرين

التراكيز	0.025	0.05	0.1	0.2	0.4
$K_d(\text{sec})^{-1} \times 10^{-5}$	0.444	0.497	0.510	0.532	0.561

الجدول (5) القيم المحسوبة من قياسات الوزن الجزيئي اللزوجي لمتعدد الستايرين الخالي من المضافات

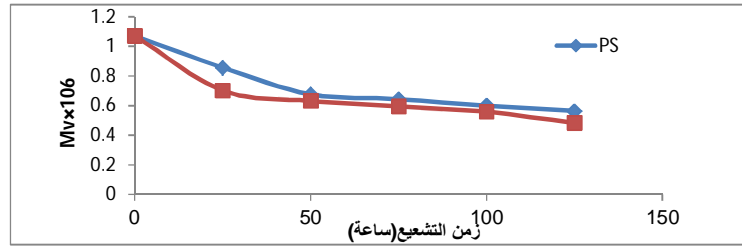
زمن التشعيع (ساعة)	$Mv \times 10^6$	$(Mv)^2 \times 10^{11}$	$\frac{dMv}{dt} = \frac{Mv_0 - Mv_t}{t}$	درجة البلمرة P	$\frac{1}{P} \times 10^{-4}$	درجة التجزئة $\alpha \times 10^{-4}$	معدل قطع السلسلة (S)
0.0	1.071	11.147	∞	10283.245	0.972	0.0	0.0
25	0.857	7.344	2.377	8228.516	1.215	0.243	0.249
50	0.676	4.569	2.194	6490.638	1.540	0.568	0.584
75	0.644	4.147	1.581	6183.389	1.617	0.645	0.663
100	0.601	3.612	1.305	5770.523	1.732	0.670	0.688
125	0.563	3.169	1.128	5405.664	1.849	0.877	0.901

الجدول (6) القيم المحسوبة من قياسات الوزن الجزيئي اللزوجي لمتعدد الستايرين بوجود (0.05%) من المعدن (Ni-BAP)

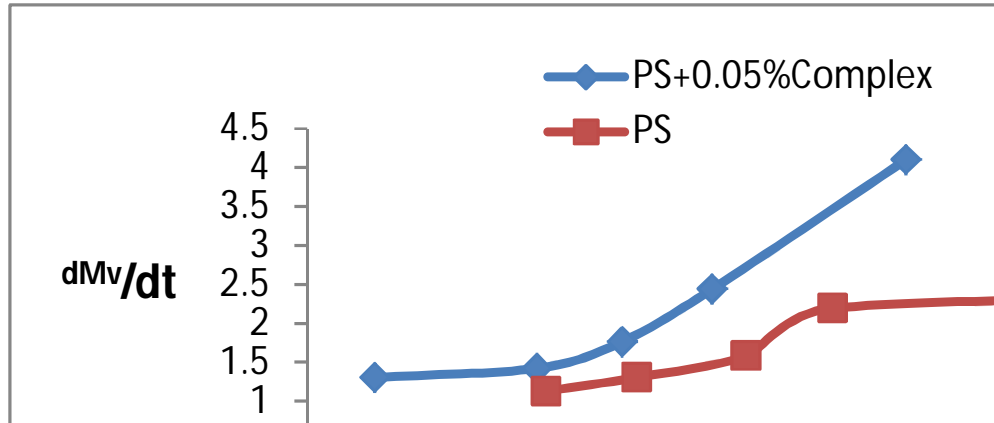
زمن التشعيع (ساعة)	$Mv \times 10^6$	$(Mv)^2 \times 10^{11}$	$\frac{dMv}{dt} = \frac{Mv_0 - Mv_t}{t}$	درجة البلمرة P	$\frac{1}{P} \times 10^{-4}$	درجة التجزئة $\alpha \times 10^{-4}$	معدل قطع السلسلة (S)
0.0	1.071	11.147	∞	10283.245	0.972	0.0	0.0
25	0.702	4.928	4.100	6740.278	1.483	0.511	0.525
50	0.631	3.981	2.44	6058.569	1.650	0.678	0.697
75	0.595	3.540	1.762	5712.914	1.750	0.778	0.800
100	0.559	3.124	1.422	5367.258	1.863	0.891	0.916
125	0.483	2.332	1.306	4637.542	2.156	1.184	1.217

الجدول (7) قديم منتج كم قطع السلسلة لرقائق متعدد الستايرين بسمك (5±60) مايكرون الخالية من والحاوية على تركيز (0.05%) من المضافات، عند زمن تشعيع (100) ساعة وبشدة اشعاع $IO=1.5 \times 10^{-8} \text{ ein.dm}^{-3}\text{s}^{-1}$

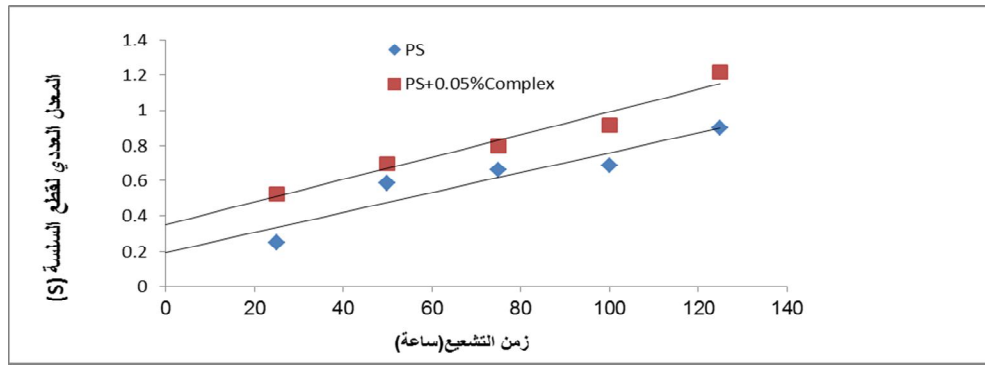
ت	المضافات	$\varnothing CS \times 10^{-6}$
.1	متعدد الستايرين	5.956
.2	متعدد الستايرين + المعدن (Ni-BAP)	7.921



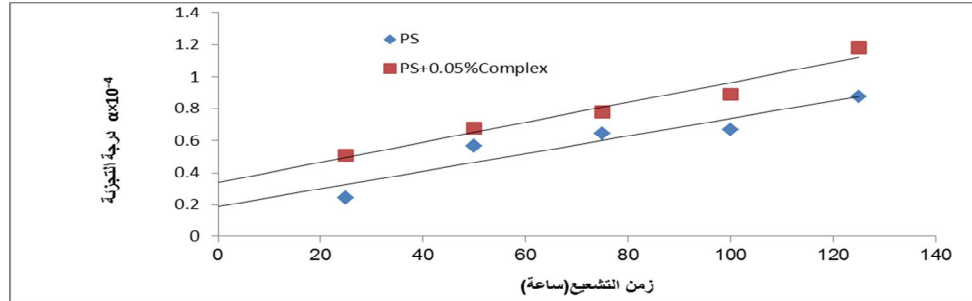
الشكل (19) علاقة معدل الوزن الجزيئي اللزوجي مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين بسمك (5±60) مايكرون بوجود وعدم وجود تركيز (0.05%) من المعدن (Ni-BAP)



الشكل (20) العلاقة بين سرعة النقصان في معدل الوزن الجزيئي (dMv/dt) ومربع معدل الوزن الجزيئي اللزوجي لرقائق متعدد الستايرين بسمك (60 ± 5) مايكرون بوجود وعدم تركيز (0.05%) من المعقد (Ni-BAP)



الشكل (21) علاقة المعدل العددي لقطع السلسلة مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين بسمك (60 ± 5) مايكرون بوجود وعدم وجود تركيز (0.05%) من المعقد (Ni-BAP)



الشكل (22) علاقة درجة التجزئة مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين بسمك (60 ± 5) مايكرون بوجود وعدم وجود تركيز (0.05%) من المعقد (Ni-BAP)

INDUCED PHOTO-DEGRADATION OF POLYSTYRENE BY USING NICKEL (II) - COMPLEX (NI-BAP)

HAMEED. K. ALI

SAMAR A. ABDULRAZAQ

Email: hamed74j @ yahoo.com

ABSTRACT:

This study dealt with the photo degradation of polystyrene films after exposing them to light using Schiff's bases of nickel-complex, the films were made after mixing with the polymer solution at different weight percentages in the range (0.025%-0.4%) with thickness (60 ± 5) micron using chloroform.

The specimens were irradiated for different times using the same light intensity (1.5×10^{-8} ein.dm³s⁻¹) at wavelength (356nm) at 40°C. The photo degradation of the prepared films with and without additives were followed by FT.I.R technique for evaluating both ICO and IOH . U.V-vis was used to calculate the rate of degradation. The results indicated that the synthesized complex has induced the degradation which increases as the concentration of the additives increase which coincides the results of Kd increase which followed in presence and without of 0.05% of the added Nickel- complex by measuring of the number-average molecular weight and the degree of decomposition, the chain mean scission and the quantum yield. it was found that in the presence of the metal complex the decrement in the molecular weight M.W) increased and chain scission as well in parallel with other results