ISSN: 1991-8941

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

عمر حمد شهاب * حميد خالد علي** نسرين 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 الفينايل) عن طريق اضافة معقد الكوبلت الثنائي التكافؤ مع ليكاند قواعد مانخ ، $M1 = [Co(C_{20}H_{26}N_6O_4)]$ واضيف المعقد بنسب (0.025 إلى 0.4) وزنية مئوية على التوالي الى رقائق متعدد (كلوريد الفينايل) المحضرة بسمك 5±70 مايكرون. عرضت الرقائق المحضرة النقية منها والمحتوية على التراكيز اعلاه من المعقدات الى الاشعة فوق البنفسجية بطول موجي 365 نانومتر وبقدرة 18 واط لفترات زمنية معينة ابتدأت بـ 20 ساعة وانتهت بـ 120 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} والهايدروكسيل 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 و زمن التشعيع . اما نتائج قياس طيف الاشعة تحت الحمراء فبينت ان نمو معامل امتصاص كل من مجاميع الكاربونيل والهايدروكسيل ترتبط باضطراد مع زمن التشعيع وتركيز المعقد المضاف ، فضلا عن ان نمو معامل امتصاص الكاربونيل يكون مقترنا بالتغير الاكبر خلال فترات التشعيع مما عليه معامل من نمو معامل امتصاص الهايدروكسيل . 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.

الكلمات المفتاحية : قواعد مانخ ، التجزئة الضوئية ، متعدد (كلوريد الفينايل) ، الكوبلت الثنائي .

المقدمة

يعد متعدد (كلوريد الفينايل) PVC من أهم أنواع البلاستيك إذ يستخدم في صناعة كثير من المواد التي تدخل في مواد البناء وصناعة السيارات وعوازل الاسلاك الكهربائية والانابيب المواد الطبية [1,2]، وتستعمل كميات معينة منه لصناعة الاغشية الرقيقة والصفائح البلاستيكية المستخدمة بكثرة في البيوت الزجاجية، يضاف إلى البوليمر المستخدم لهذه الاغراض نسبة من فثالات الثنائي اوكتيل تتراوح بين (20 – 30%) كمادة ملدنة (Plasticizer)، ويستخدم متعدد (كلوريد الفينايل) الملدن في انتاج الجلد الصناعي المستعمل في صناعة المعاطف المطرية والحقائب [3]. ان التركيب الكيميائي للفينايل كلورايد هو $CH_2=CHCl$ وهو من مشتقات غاز الاثيلين $CH_2=CH_2$ اذ تم احلال ذرة كلور محل احد ذرات الهيدروجين. وكما هو الحال مع اغلب البوليمرات فان متعدد (كلوريد الفينايل) يتجزأ عند تعرضه بشكل مباشر الى اشعة الشمس او الاشعة فوق البنفسجيه ، 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 مرورا باللونين البرتقالي والقهوائي ويكون هذا التدرج اللوني متزامنا مع تدهور خواص الميكانيكية للبوليمر [4,5]. تحدث التجزئة الضوئية نتيجه لانفصال جزيئات البوليمر وتحولها الى وحدات أصغر بتأثير الفوتونات ، فضلا عن تغير في الشكل الجزيئي لينتج عنه تحولات لا انعكاسية مثل قنص الهيدروجين من نفس جزيئة البوليمر، او أضافة 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 300–400 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 ضوئيا او حراريا ، او حتى عند التعرض للاوكسجين عند درجة حرارة الغرفة . أن تفاعلات البادئات

تـؤدي الـى تفكـك البـوليمر و الإثـارة التـي ينـتج عنهـا انتـزاع ذرة الهيدروجين من جزيئة البوليمر وتشكيل جذور حرة الكيلية [9,10].

الهدف من الدراسة

يهـدف البحـث المقـدم الـى دراسـة امكانيـة اسـتعمال مـواد كيميائيـة تسـاعد علـى تسـريع تفكـك وتحلـل المـواد البوليمريـة ضـوئياً عند تعرضها لضوء الشمس تحللاً امناً لغرض تقليل الاضرار البيئية الناجمة من كثرة استعمال المواد البوليمرية الى اقل حد ممكن.

الجزء العملي

تنقية متعدد (كلوريد الفينايل) Poly Vinyl Chloride PVC Purification استخدمت طريقـــــــــــــة اعـــــادة الترسيب Re-precipitation لتنقية متعدد كلوريد الفينايل وفق الخطوات التالية :-

1- اذابة 10 غرام من البوليمر في 100 مل من مذيب رباعي هايدرو فيوران THF في دروق زجاجي سعة 250 مل عند درجة حرارة الغرفة مع التحريك المستمر لحين اكتمال الذوبان .
2- يضاف المحلول الى دورق مخروطي سعة 500 مل يحتوي على 150 مل من الايثانول مع مراعاة استمرار التحريك لغرض اعادة ترسيب البوليمر.
3- تعاد الخطوات اعلاه ولمرتين لتأمين نقاوه البوليمر .
4- يرشح المحلول النهائي ويجفف الناتج تحت ضغط متخلخل Vacuum وبدرجة حرارة الغرفة لمدة 48 ساعة.
5- قيس المعدل الوزني الجزيئي اللزوجي وكان مقداره $5.9*10^4$ غرام . مول$^{-1}$

تحضير الرقائق البوليمرية :

حضرت رقائق متعدد (كلورايد الفيانيل) باتباع الخطوات التالية:-

1- اذيب مسحوق متعدد (كلورايد الفيانيل) المنقى في مذيب THF وبتركيز ثابت مقداره 10% غم / مل .
2- اذيب المعقد M1 المحضر في مذيب THF وبنسب وزنية متنوعة (0.025 ، 0.05 ، 0.1 ، 0.2 ، 0.4) %.
3- تم مزج 4 مل من محلول PVC مع 1 مل من محلول المعقد وبنسبة وزنية 0.025 مع مراعاة المزج الجيد وضمان التخلص من الفقاعات داخل المحلول .
4- سكب المحلول النهائي في احواض زجاجية تم اعدادها لضمان حجم مقداره 5 مل لغرض الحصول على رقيقة سمكها 5±70 مايكرون .
5- ترك المحلول المسكوب في الاحواض الزجاجية لمدة 24 ساعة في مكان مظلم وبدرجة حرارة الغرفة لغرض اتمام عملية تبخر المذيب .
6- تكرر الخطوات (3 ، 4) بالنسبة الى باقي النسب الوزنيه فيما يخص المعقد.
7- قطعت الرقائق الى حسب القياس (3.5 X 1.5) سم وبما يتناسب مع ابعاد اجهزة القياسات الطيفية (UV- Visible , FT-IR)

تشعيع النماذج

تم استعمال جهاز تشعيع مصنع محليا لغرض تشعيع النماذج واستخدم مصباح تشعيع ذو قدرة 18 واط وباقصى شدة عند 365 نانومتر. توضع الرقائق بشكل على قاعدة خشبية وتستقر في اسفل الجهاز ويسلط الضوء عليها من الاعلى بشكل عمودي مباشرة ، مع الاستمرار بتغير 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 الفينايل)، 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 الفينايل) 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 200- 600 نانومتر.

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

$$LN(a-x) = LN\,a - K_d\,t \quad \ldots.(1-1)$$

حيث ان :-

a : تركيز المعقد قبل التشعيع .

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

t : زمن التشعيع (ثا) .

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

بربط العلاقة بين الامتصاصية والتركيز فان

$$a = A_\infty - A_0 \quad \ldots\ldots.(a-1)$$

$$x = A_t - A_0$$

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

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

$$LN(A_\infty - A_t) = LN(A_\infty - A_0) - K_d\,t \quad \ldots.(2-1)$$

وبرسم 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 اللزوجي للوزن الجزيئي $\overline{M_v}$

تم حساب المعدل اللزوجي ومنه الحصول على المعدل الوزن الجزيئي للبوليمر. اذ تعتمد هذه الطريقة على حساب مقدار لزوجة محلول البوليمر ومن خلال تطبيق معادلة مارك – هوينك Mark – Houwink [12].

$$[\eta] = k(\overline{M_v})^a \quad \ldots\ldots\ldots (3-1)$$

حيث ان :-

$[\eta]$: اللزوجة الجوهرية Intrinsic Viscosity

$\overline{M_v}$: المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي .

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

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

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

ويمكن حساب درجة التفكك للبوليمر α من العلاقة

$$\propto = \frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0} \quad \ldots\ldots\ldots (5-1)$$

واما المعدل العددي لقطع السلسلة S فيحسب من المعادلة

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

M_{vt} M_{vo}: معدل الوزن الجزيئي اللزوجي 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 4000 – 600 سم$^{-1}$ لغرض متابعة معدل التفكك الضوئي لتلك الرقائق . اختيرت العدد الموجي 1720 سم$^{-1}$ كموقع لحساب امتصاص الكاربونيل ، بينما كان موقع امتصاص الهيدروكسيل عند الموقع ذي العدد الموجي 3440 سم$^{-1}$ [13].

وبأعتماد طريقة معامل الحزمة Band Index Method وباختيار الموقع 1331 سم$^{-1}$ كقمة مرجعية Reference Peak ، اصبح من الممكن ان نجد معامل نمو الكاربونيل Carbonyl Index (I_{CO}) ، وكذلك الحال مع معامل نمو الهيدروكسيل Hydroxyl Index (I_{OH}) ، وبتطبيق المعادلة (2-1)

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

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

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

حيث ان :-

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

A : الامتصاصيه .

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 الهايدروبيروكسيدات او مجاميع الكاربونيل . يتغير طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية للرقائق المحضرة بسمك 5±70 مايكرون المحتوية على التراكيز الوزنية الانفة الذكر على طوال فترات التشعيع المختلفة بالمقارنة مع رقيقة البوليمر النقية . تزداد امتصاصية تلك الرقائق بالاقتران مع زيادة نسبة تراكيز المعقد المضافة اليها بسبب زيادة المجاميع الوظيفية الممتصة للضوء C=C ، OH ، C=O لتصل الى اعلى قيمة لها عند زمن التشعيع 120 ساعة ، اذ تعد هذه الامتصاصية هي الامتصاصية العظمى عند الزمن اللانهاية (A_∞) ومن(الشكل1) الى (الشكل 6) يمكن ان نستخرج قيم الامتصاصية عند الطول الموجي 290 نانومتر فضلاً عن قيمة الامتصاصية عند اللانهاية (A_∞) لرقائق متعدد (كلوريد الفينايل) النقي وايضا المحتوية على تراكيز مختلفة من المعقد Co-L1 وكما موضح في الجدول (رقم 1) ، وذلك لغرض حساب ثابت سرعة التفكك الضوئي Kd للمعقد المضاف . ومن الجدول (1) نلاحظ ان قيم الامتصاصية لرقائق متعدد (كلوريد الفينايل) النقي تكون ذات علاقة طردية مع زمن التشعيع ، اذ ان قيمة الامتصاصية لتلك الرقائق هي 0.112 قبل البدء بعملية التشعيع وتزداد مع زيادة مراحل التشعيع لتصل الى اعلى قيمة لها وهي 0.635 عند زمن تشعيع 120 ساعة . وكذلك الحال ينطبق مع رقائق متعدد (كلوريد الفينايل) 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 المتعدد النقية عند زمن تشعيع 120 ساعة . وكذلك الحال ينطبق مع رقائق متعدد (كلوريد الفينايل) 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 7) الى (الشكل 11) . ومن حساب ميل الخط المستقيم Slop في الاشكال اعلاه يتم حساب قيم ثابت سرعة التفكك الضوئي Kd للمعقد Co-L1 في رقائق متعدد (كلوريد الفينايل) وحسب التراكيز الانفة الذكر ، اذ يتبين ان مقدار ثابت سرعة التفكك الضوئي Kd يتناسب طرديا مع تركيز المعقد في رقائق متعدد (كلوريد الفينايل) اذ كانت قيمة ثابت السرعة 0.385 عند التركيز 0.025% وتزداد لتصل الى اعلى قيمة له اذ بلغت 0.46 عن تركيز 0.4% وكما موضح في الجدول (2) . ولقد استعملت تقنية مطيافية الاشعة تحت الحمراء FT-IR لغرض متابعة التفكك الضوئي لرقائق متعدد (كلوريد الفينايل) النقية والمحتوية على تراكيز مختلفة من المعقدCO-L1 ، خلال فترات التشعيع . تتولد مجاميع الكاربونيل والهيدروكسيل كنتيجة لتفاعل جزئية البوليمر مع الفوتونات ، اذ تعمل تلك المجاميع فضلاً عن الاوكسجين والمعقد المضافة على تفكيك البوليمر ، حيث يسلك المعقد المضاف كمادة معجلة لعملية التفكك ، واما الاوكسجين فيكون كعامل مساعد في تفاعلات تحطيم 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 الكاربونيل I_{CO} و مجاميع الهيدروكسيل I_{OH} قياسا لمتابعة الفعالية الكيميائية في عملية التفكك الضوئي للرقائق البوليمرية النقية والمحتوية على المعقد . اثناء متابعة قياسات طيف الاشعة تحت الحمراء FT-IR لرقاقة متعدد (كلوريد الفينايل) 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 (12) اذ يوضح قياس طيف الاشعة تحت الحمراء لرقائق البوليمر النقية قبل عملية التشعيع ، اما الشكل (13) يوضح قياس طيف الاشعة الحمراء لتلك الرقائق بعد 120 ساعة تشعيع ، اذ نلاحظ التغير الواضح في قمم حزم مجاميع الكاربونيل والهيدروكسيل قبل وبعد عملية التشعيع لتلك الرقاقة . وهذا الامر ينطبق مع الرقائق المحتوية على تراكيز مختلفة من المعقد Co-L1 ولكن بصوره اكثر اذ يمكن ملاحظة هذا التغير في الشكل (14) والذي يوضح طيف الاشعة تحت الحمراء للرقاقة البوليمرية المحتوية على تركيز 0.4% من المعقد Co-L1 بعد 120 ساعة تشعيع . وعند المقارنة بين اشكال طيف الاشعة تحت الحمراء لرقاقة البوليمر النقية وتلك المحتوية على تركيز 0.4% مــن المعقد Co-L1 قبل وبعد عملية التشعيع ، نلحظ ان التغير في قمم الحزم لمجاميع الكاربونيل للرقاقة المحتوية على المعقد اعلى منه في الرقاقة النقية لمرحلة 120 ساعة تشعيع ، اي بمعنى اخر ان المعقد Co-L1 يعجل من عملية التفكك الضوئي لرقائق متعدد (كلوريد الفينايل) . تم حساب قيم معامل امتصاص مجاميع الكاربونيل لرقيقة متعدد (كلوريد الفينايل) النقية فضلاً عن الرقائق المحتوية على تراكيز مختلفة من المعقد Co-L1 وكما موضح في الجدول (3).

من الجدول (3) نلاحظ ان قيم معامل امتصاص الكاربونيل لرقيقة متعدد (كلوريد الفينايل) النقية تتناسب طردياً مع زمن التشعيع ، اذ كانت 0.18 قبل عملية التشعيع ويزداد معامل امتصاص الكاربونيل مع زيادة زمن التشعيع لتصل الى اعلى قيمة لها والبالغة 0.472 عند زمن تشعيع 120 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 باضطراد مع تركيز المعقد Co-L1 المضاف الى الرقائق ، فمثلا عند زمن التشعيع 100 ساعة نجد ان قيمة معامل الامتصاص للرقاقة النقية هو 0.408 وتزداد عند اضافة تركيز مقداره 0.025% مـن المعقد Co-L1 لتصل الى 0.877 ، وتستمر تلك الزيادة باضطراد مع تركيز المعقد المضاف الى رقائق البوليمر لتصل الى اعلى قيمة لها وهي 1.714 عند تركيز 0.4% من المعقد ولنفس زمن التشعيع. وتسلك الرقائق نفس السلوك مع باقي فترات التشعيع المختلفة ، وكما موضح بالشكل (15) والشكل (16) 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 الكربونيل I_{Co} والتي تؤدي الى زيادة سرعة التفكك بالاكسدة الضوئية لتك الرقائق . ونظرا لوجود الاوكسجين ، اذ يمثل اهم العوامل الفعالة بتفاعله مع البوليمر المشعع والذي ينتج عنه في البداية مجاميع البيروكسيد وبعد ذلك مجاميع الهيدروبيروكسيد مما يؤدي الى زيادة قيم امتصاص الهديروكسيل I_{OH} وكما موضح في الجدول (4) من الجدول اعلاه نلحظ ان قيم معامل امتصاص الهايدروكسيل I_{OH} لرقيقة (متعدد كلوريد الفينايل) النقية تتناسب طرديا مع زمن التشعيع ، اذ كانت ضعيفة جدا لا يمكن قياسها قبل عملية التشعيع ويزداد معامل امتصاص الهايدروكسيل مع زيادة زمن التشعيع لتصل الى اعلى قيمة لها والبالغة 0.082 عند زمن تشعيع 120 ساعة . وهذا الامر نفسه ينطبق مع الرقائق المحتوية على تراكيز مختلفة من المعقد Co-L1 اذ تزداد قيم معامل امتصاص الهايدروكسيل I_{OH} مع زيادة زمن التشعيع ، ومن ملاحظة قيم معامل امتصاص الهايدروكسيل في الجدول (4) بشكل عمودي اي بتثبيت زمن التشعيع يتبين ان قيم معامل امتصاص الهايدروكسيل I_{OH} تتغير باضطراد مع تركيز المعقد Co-L1 المضاف الى الرقائق. ومن الشكل (17) والشكل و (18) نلحظ 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 الهايدروكسيل I_{OH} والتي تؤدي الى زيادة سرعة التفكك بالاكسدة الضوئية لتك الرقائق . وبالمقارنة بين قيم معامل امتصاص مجاميع الكاربونيل I_{Co} ومجاميع الهايدروكسيل I_{OH} ولنفس زمن التشعيع ونفس تركيز المعقد المضاف ، نجد ان قيم معامل امتصاص الكاربونيل هي الاعلى وتكون هي ذات التاثير الاكثر في عملية تفكك البوليمر بسبب الاكسدة الضوئية. درست عملية التفكك الضوئي لرقائق متعدد (كلوريد الفينايل) النقية والمحتوية على المعقدات من حساب معدل الوزن الجزيئي اللزوجي 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 (5) [14] . وباجراء القياسات وجد ان اللزوجة الجوهرية او الحقيقية Intrinsic Viscosity تقل بالاقتران مع زيادة زمن التشعيع اي ان هناك تناسبا 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 0.2% من المعقدات المضافة وبالمقارنة مع رقائق البوليمر النقية كنموذج للنتائج في هذه الدراسة اذ يوضح الجدول (6) القيم المحسوبة من قياسات الوزن الجزيئي اللزوجي لمتعدد (كلوريد الفينايل) النقي من الجدول اعلاه نلحظ 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 (7) النتائج المحسوبة لرقائق متعدد (كلوريد الفينايل) ذات التركيز 0.2% من المعقد Co-L1 . من متابعة القيم المحسوبة في الجدول اعلاه نجد ان سلوك الرقائق البولمرية المحتوية على تركيز 0.2% 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.

[2] آنا اتاكر : ترجمة د. اكرم عزيز محمد " الكيمياء الفيزياوية للبوليمرات " ، جامعة الموصل ، 1984.

[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 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.

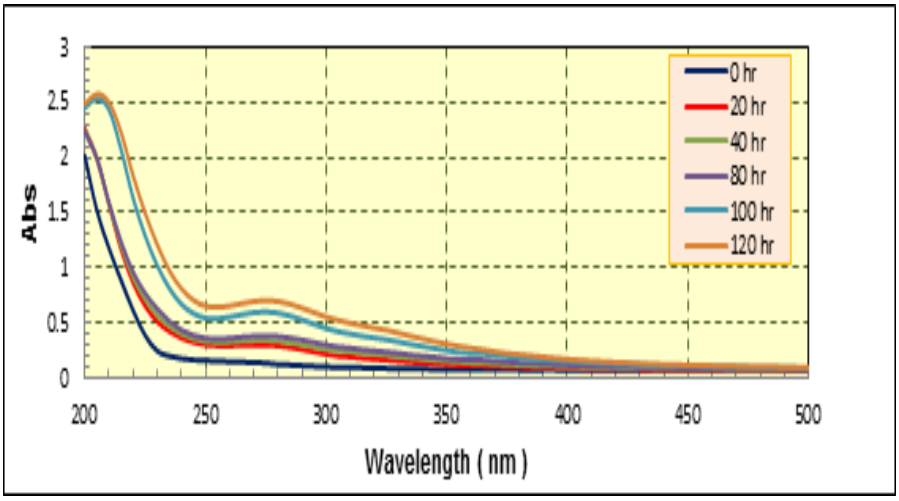
[10] Rabek JF. Polymer Photodegradation of Polymer: Physical Characteristic and Applications. Springer 1996.

[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.

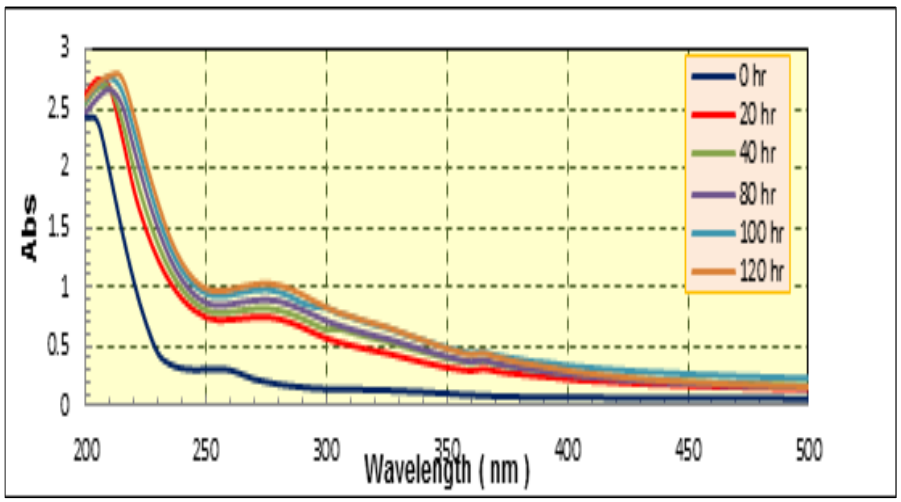
[12] Rabek J, Sanetra J. Macromolecules. 1986; 19: 1679.

[13] Raman N, Ravichandran S. Studies on Schiff base complexes of β-diketones/β-ketoesters with 2,4-dinitrophenylhydrazone and their antimicrobial activities. Polish Journal of Chemistry. 2004; 78(11-12): 2005–2012.

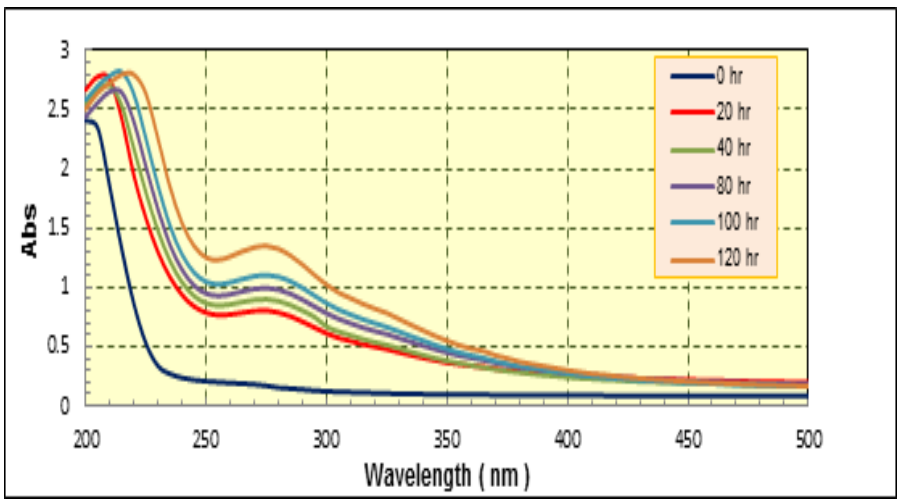
[14] Hoüwink R, Prakt J. Polymer Chemistry. Journal of Polymer science. 1952; 8(4): 353-364.



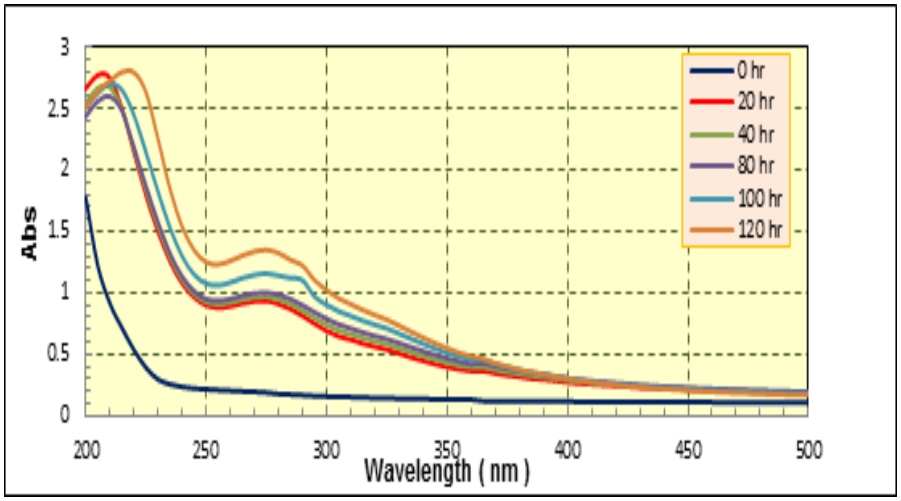
الشكل (1) : التغير في طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمتعدد (كلوريد الفينايل) الخالي من المضافات بسمك (70±5) مايكرون عند ازمان التشعيع



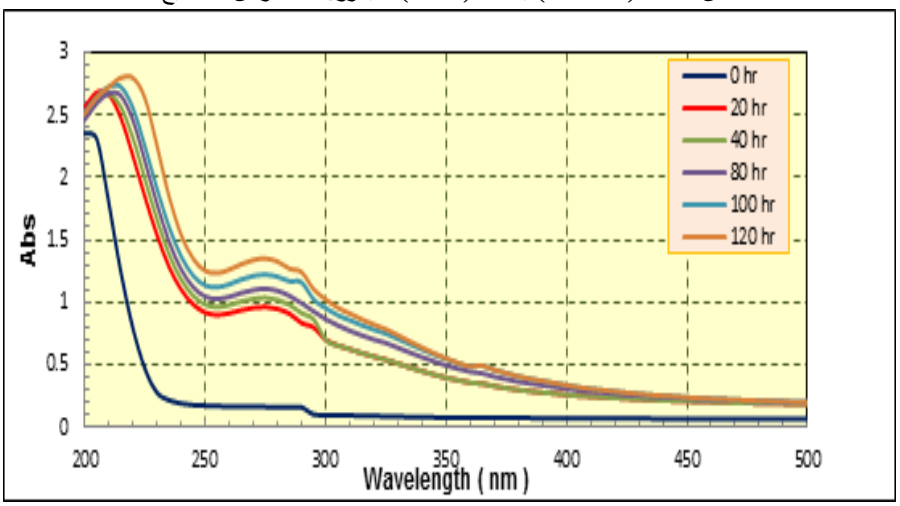
الشكل (2) : التغير في طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمتعدد (كلوريد الفينايل) المحتوية على تركيز 0.025% من المعقد (Co-L1) بسمك (70±5) مايكرون عند ازمان التشعيع



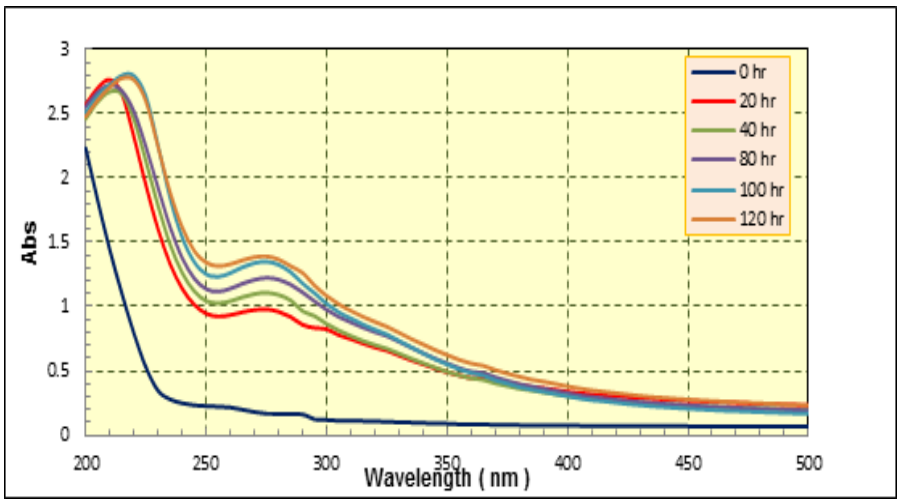
الشكل (3) : التغير في طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمتعدد (كلوريد الفينايل) المحتوية على تركيز 0.05%
من المعقد (Co-L1) بسمك (5±70) مايكرون عند ازمان التشعيع



الشكل (4) :التغير في طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمتعدد (كلوريد الفينايل) المحتوية على تركيز 0.1%
من المعقد (Co-L1) بسمك (5±70) مايكرون عند ازمان التشعيع



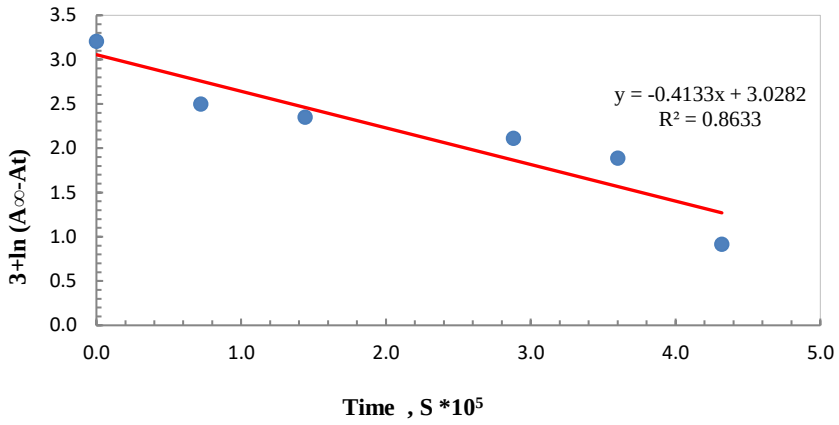
الشكل (5) : التغير في طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمتعدد (كلوريد الفينايل) المحتوية على تركيز 0.2%
من المعقد (Co-L1) بسمك (5±70) مايكرون عند ازمان التشعيع



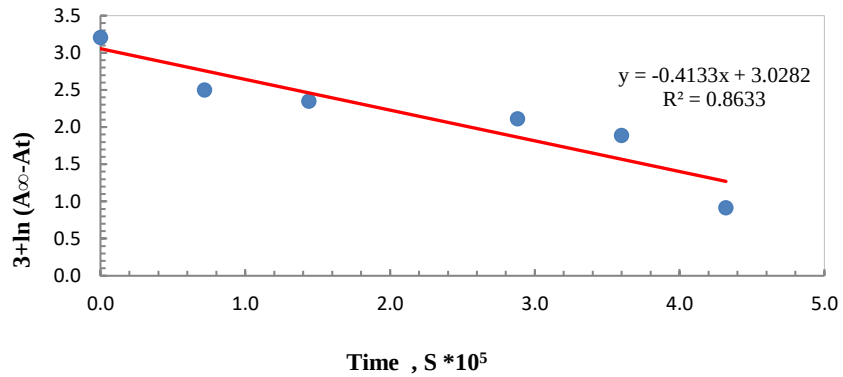
الشكل (6): التغير في طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمتعدد (كلوريد الفينايل) المحتوية على تركيز 0.4%
من المعقد (Co-L1) بسمك (5±70) مايكرون عند ازمان التشعيع

جدول (1): قيم الامتصاصية لرقائق متعدد (كلوريد الفينايل) بسمك (70±5) مايكرون النقية فضلاً عن المحتوية على تراكيز مختلفة من المعقد (Co-L1) والمحسوبة عند الطول الموجي 290 نانومتر من قياسات مطيافية الاشعة فوق البنفسجية – المرئية

زمن التشعيع (ساعة) / نوع الرقائق	الامتصاصية					
	0.0	20	40	80	100	120
PVC	0.112	0.26	0.302	0.344	0.528	0.635
PVC + 0.025 % Co-L1	0.137	0.66	0.734	0.808	0.866	0.937
PVC + 0.05 % Co-L1	0.139	0.712	0.804	0.897	0.997	1.192
PVC + 0.1 % Co-L1	0.161	0.815	0.857	0.899	1.103	1.222
PVC + 0.2 % Co-L1	0.158	0.833	0.912	0.992	1.158	1.240
PVC + 0.4 % Co-L1	0.162	0.859	0.966	1.111	1.18	1.263

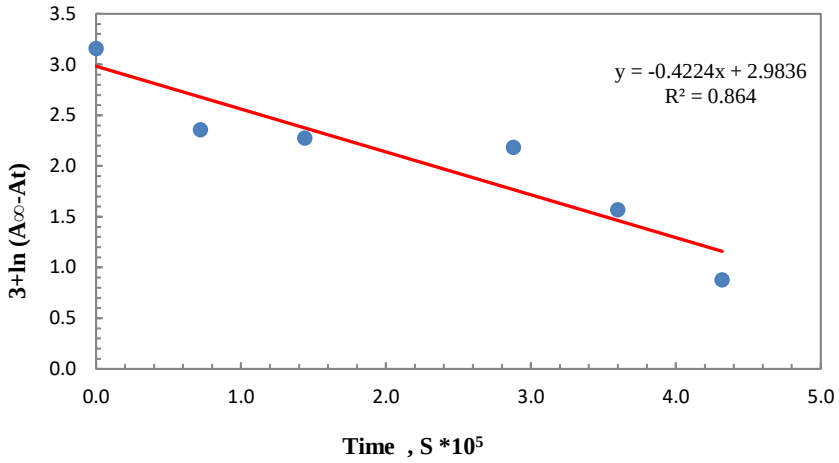


الشكل (7): العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي لامتصاصية المعقد (Co-L1) بتركيز 0.025% في رقائق متعدد (كلوريد الفينايل) ذات السمك (70±5) مايكرون مع زمن التشعيع

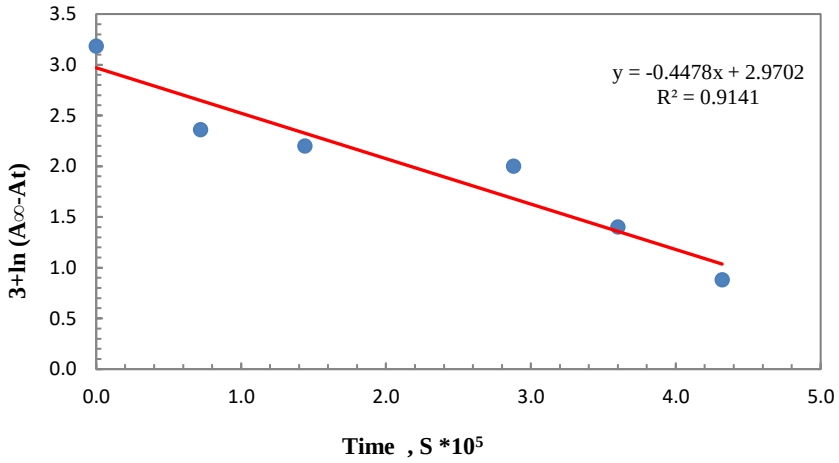


الشكل (8) : العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي لامتصاصية المعقد (Co-L1) بتركيز 0.05% في رقائق

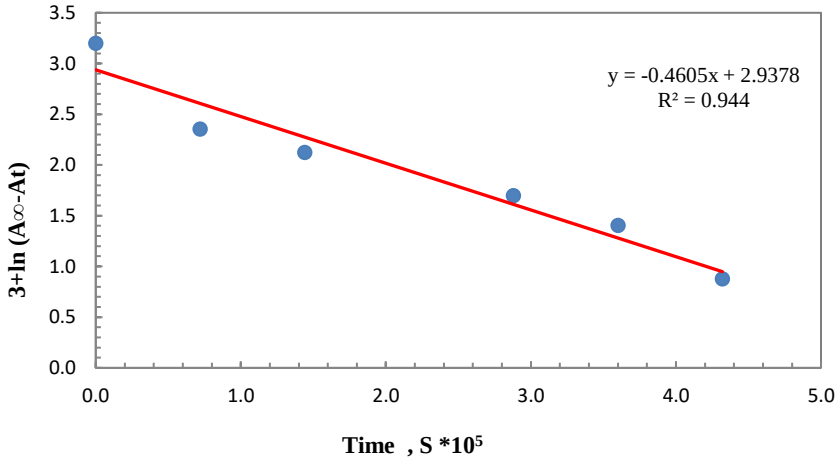
متعدد (كلوريد الفينايل) ذات السمك (70±5) مايكرون مع زمن التشعيع



الشكل (9) : العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي لامتصاصية المعقد (Co-L1) بتركيز 0.1% في رقائق متعدد (كلوريد الفينايل) ذات السمك (70±5) مايكرون مع زمن التشعيع



الشكل (10) :العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي لامتصاصية المعقد (Co-L1) بتركيز 0.2% في رقائق متعدد (كلوريد الفينايل) ذات السمك (70±5) مايكرون مع زمن التشعيع

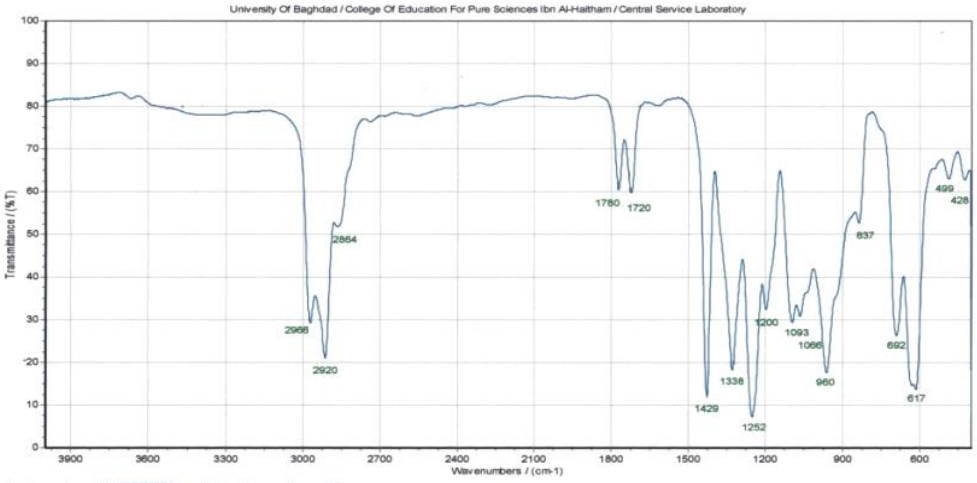


الشكل (11): العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي لامتصاصية المعقد (Co-L1) بتركيز 0.4% في رقائق

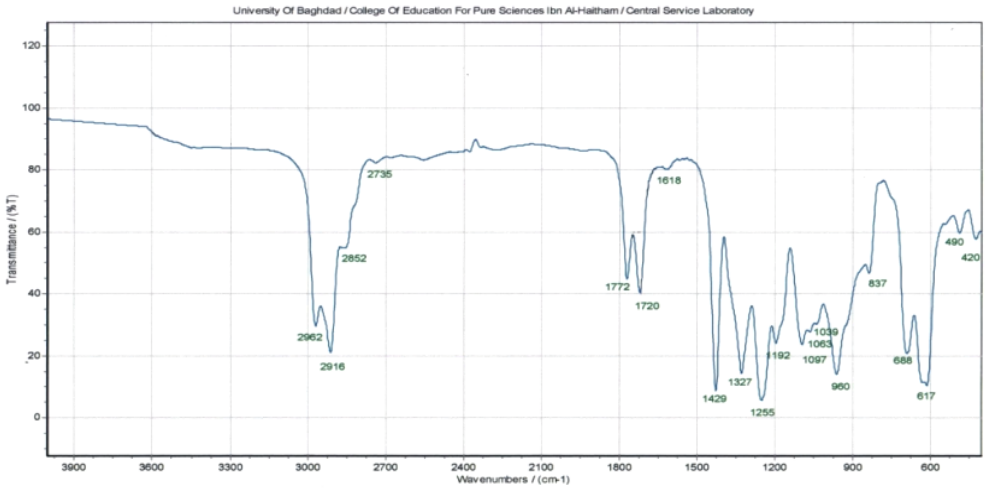
متعدد (كلوريد الفينايل) ذات السمك (5±70) مايكرون مع زمن التشعيع

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

التركيز %	ثابت سرعة التفكك K_d (Sec.)$^{-1}$*10^{-5}
0.025	0.385
0.5	0.410
0.1	0.422
0.2	0.447
0.4	0.460



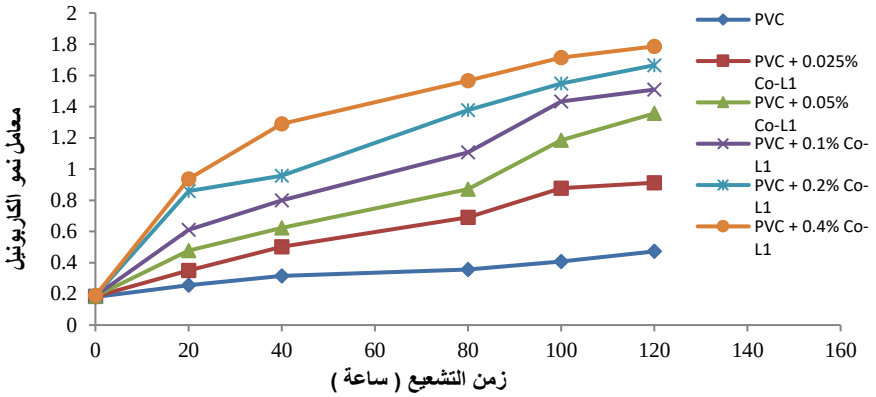
شكل (12): طيف الاشعة تحت الحمراء لرقائق متعدد (كلوريد الفينايل) النقية قبل التشعيع



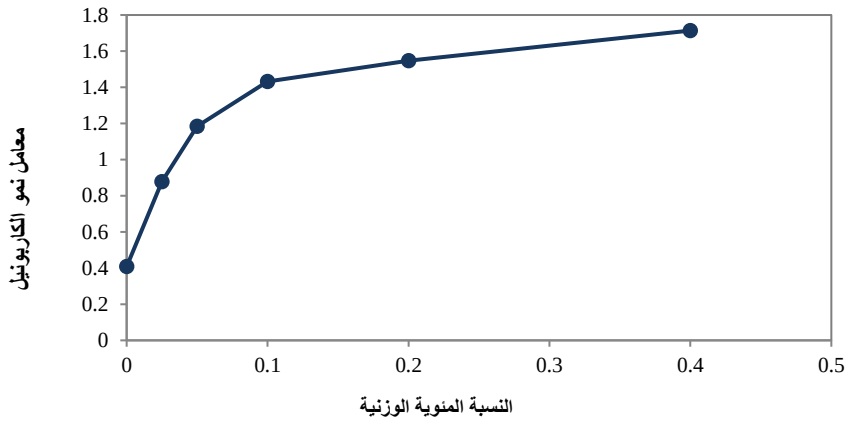
الشكل (13) : طيف الاشعة تحت الحمراء لرقائق متعدد (كلوريد الفينايل) النقية بعد 120 ساعة التشعيع

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

زمن التشعيع (ساعة) / نوع الرقائق	I_{Co}					
	0.0	20	40	80	100	120
PVC	0.180	0.256	0.316	0.357	0.408	0.472
PVC + 0.025 % Co-L1	0.183	0.356	0.502	0.691	0.877	0.912
PVC + 0.05 % Co-L1	0.185	0.478	0.622	0.870	1.185	1.356
PVC + 0.1 % Co-L1	0.187	0.610	0.800	1.106	1.432	1.509
PVC + 0.2 % Co-L1	0.188	0.858	0.957	1.378	1.548	1.665
PVC + 0.4 % Co-L1	0.189	0.936	1.290	1.567	1.714	1.786



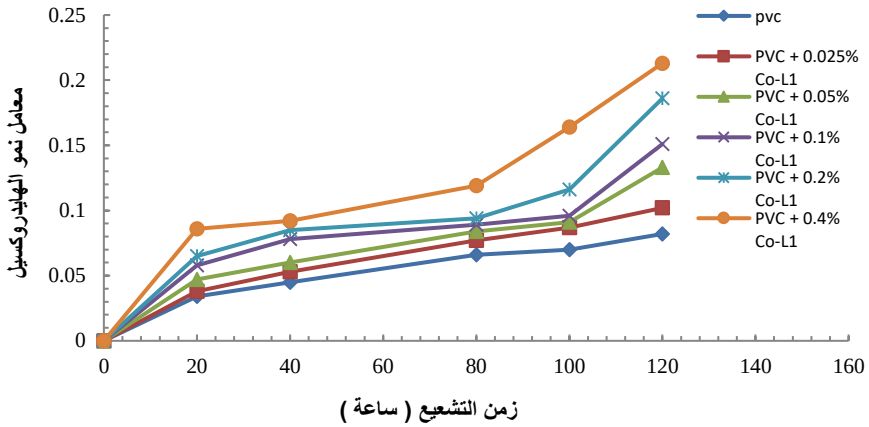
الشكل (15): العلاقة بين معامل امتصاص الكاربونيل وزمن التشعيع لرقيقة متعدد (كلوريد الفينايل) النقية والرقائق المحتوية على تراكيز مختلفة من المعقد Co-L1



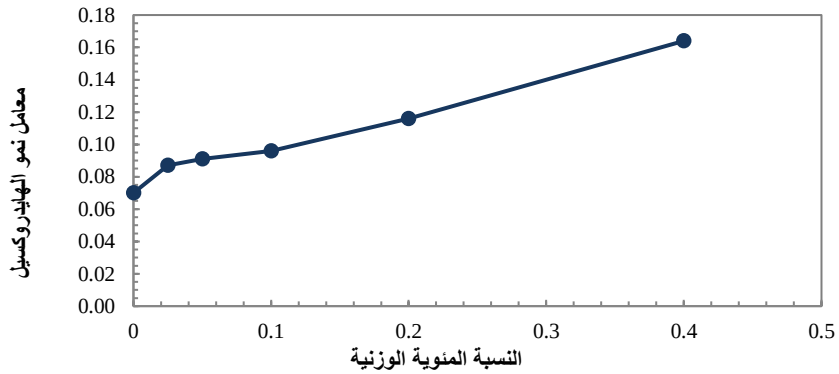
الشكل (16): التغير في معامل امتصاص الكاربونيل I_{Co} مع تركيز المعقد Co-L1 لرقائق متعدد (كلوريد الفينايل) ولزمن تشعيع 100 ساعة

جدول (4): قيم معامل امتصاص الهايدروكسيل I_{OH} مع زمن التشعيع لرقائق متعدد (كلوريد الفينايل) النقية والمحتوية على تراكيز مختلفة من المعقد Co-L1

زمن التشعيع (ساعة) / نوع الرقائق	I_{OH}					
	0.0	20	40	80	100	120
PVC	0.000	0.034	0.045	0.066	0.070	0.082
PVC + 0.025 % Co-L1	0.000	0.038	0.053	0.077	0.087	0.102
PVC + 0.05 % Co-L1	0.000	0.047	0.060	0.084	0.091	0.133
PVC + 0.1 % Co-L1	0.000	0.058	0.078	0.089	0.096	0.151
PVC + 0.2 % Co-L1	0.000	0.065	0.085	0.094	0.116	0.186
PVC + 0.4 % Co-L1	0.000	0.086	0.092	0.119	0.164	0.213



الشكل (17): العلاقة بين معامل امتصاص الهايدروكسيل I_{OH} وزمن التشعيع لرقيقة متعدد(كلوريد الفينايل) النقية والرقائق المحتوية على تراكيز مختلفة من المعقد Co-L1



الشكل (18) :التغير في معامل امتصاص الهايدروكسيل I_{OH} مع تركيز المعقد Co-L1 لرقائق متعدد(كلوريد الفينايل) ولزمن تشعييع 100 ساعة

جدول (5): الثوابت المعتمدة في حساب المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي لمتعدد (كلوريد الفينايل)

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

جدول (6): القيم المحسوبة من قياسات الوزن الجزيئي اللزوجي لرقائق متعدد (كلوريد الفينايل) النقية

زمن التشعيع (ساعة)	$\overline{(M_v)} * 10^{-4}$	$(M_v)^2 * 10^9$	$\frac{dM_v}{dt} = \frac{M_{v0} - M_{vt}}{t}$	درجة البلمرة P	$\frac{1}{P} * 10^{-4}$	درجة التجزئة $\alpha * 10^{-3}$	معدل قطع السلسلة (S)
0	58.985	3.479	∞	928.897	10.770	0	0
20	47.046	2.213	0.165	740.885	13.500	0.273	0.253
40	41.985	1.762	0.118	661.182	15.120	0.435	0.404
80	37.249	1.387	0.075	586.609	17.050	0.628	0.583
100	34.701	1.204	0.067	546.485	18.300	0.753	0.699
120	31.385	0.985	0.063	494.266	20.230	0.946	0.879

جدول (7): القيم المحسوبة من قياسات الوزن الجزيئي اللزوجي لرقائق متعدد (كلوريد الفينايل) المحتوية على تركيز 0.2% من المعقد Co-L1

زمن التشعيع (ساعة)	$\overline{(M_v)} * 10^{-4}$	$(M_v)^2 * 10^9$	$\frac{dM_v}{dt} = \frac{M_{v0} - M_{vt}}{t}$	درجة البلمرة P	$\frac{1}{P} * 10^{-4}$	درجة التجزئة $\alpha * 10^{-3}$	معدل قطع السلسلة (S)
0	58.985	3.479	∞	928.897	10.770	0	0
20	33.241	1.104	0.357	523.486	19.100	0.833	0.774
40	29.376	0.862	0.205	462.617	21.620	1.085	1.007
80	25.153	0.632	0.117	396.118	25.240	1.447	1.345
100	22.654	0.513	0.100	356.759	28.030	1.726	1.603
120	20.899	0.436	0.088	329.125	30.380	1.961	1.822

Induced Photodegradation of Poly (Vinyl Chloride) by using Cobalt (II) – Complex $[Co(C_{20}H_{26}N_6O_4)]Cl_2$

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 M1 = $[Co(C_{20}H_{26}N_6O_4)Cl_2$ added to the poly (vinyl chloride) films which made with 70±5 µm 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.