

دراسة للتخلص من النفايات البلاستيكية لتقليل أضرارها البيئية

م.د. حميد خالد علي الدليمي

جامعة الانبار - كلية العلوم - قسم الكيمياء

E-mail: Hamedj74@yahoo.com

الكلمات المفتاحية: تجزئة ضوئية، رقائق متعدد الستايرين، معقدات النيكل الثنائي.

تاريخ الاستلام: ٢٠٠٩٢/٦/٢

تاريخ القبول: ٢٠٠٩/١٢/٢٣

المستخلص:

تمت في هذا البحث دراسة التجزئة الضوئية لرقائق متعدد الستايرين والمعدل بمحفز ضوئي جديد من أحد معقدات النيكل الثنائي والمشتق من قواعد شف . شخص المعقد بمطيافية I.R و UV ودرجة الانصهار والخواص الفيزيائية الأخرى . تم إضافة المعقد بنسب وزنية (٠.٠٢٥%، ٠.٠٣%، ٠.٠٥%، ٠.٠٧%، ٠.١%) على رقائق متعدد الستايرين . وأجري التشعيع المسرع بأشعة U.V بطول موجي ٣٥٦ نانومتر ولازمان مختلفة وبدرجة حرارة ٤٠ م . وتم احتساب مقدار التفكك بمتابعة قيم (I_{OH}) و (I_{CO}) ، وجانت نتائج هذه الدراسة متطابقة مع ما أظهره سطح البوليمر من استجابة لعوامل التفكك . وأعطت نسبة الإضافة من المعقد (٠.٠٥%) الى الرقائق أعلى نسبة للتفكك ، بينما أعطت نسبة الإضافة (٠.١%) أوطأ قيمة للتفكك ، والذي جرى متابعته باستخدام مطيافية U.V و I.R ، وكان متفقاً مع الأدبيات .

A STUDY ON PLASTIC CONTAINERS TO REDUCE THEIR EFFECT ON THE ENVIRONMENT

Hameed K. Ali Al-Dulaimy

University of Anbar -College Of Science -Dep.Of Chemistry

E-mail: Hamedj74@yahoo.com

Key word : photodegradation, Polysterene films, Nichle (II) Complexes .

Recievd:2009/6/2

Accept:2009/12/23

ABSTRACT:

This study had been carried out on the photo degradation of polystyrene films accelerated by new photosensers derived from Nickel (II) and Schiff bases; the complex was identified by its I.R spectrum, melting point and other physical properties. It was added on the polystyrene films by the following percentages (0.025%, 0.03%, 0.05%, 0.07% and 0.1%) respectively. Then, it was irradiated by accelerated U.V light (350 nm) at 40 C° for different time intervals, and the degree of degradation was estimated by calculating both (I_{OH}) and (I_{CO}). The obtained results are in a good agreement with those of polymers surfaces responded for degradation agents; yet reported. The best degradation results were given by the (0.05%) system while (0.1%) and gave the lowest result as indicated by both I.R and U.V Spectra.

الجذور الحرة (Mckellr and Allen, 1979). استخدمت معقدات قواعد شف الالفاتية والاروماتية كمضافات لزيادة سرعة التجزئة بالأكسدة الضوئية لرقائق متعدد الستايرين ، وأظهرت تلك الدراسة أن هذه المضافات تحث التجزئة بالأكسدة الضوئية في بعض البوليمرات (Mansor AL-Derzi, 2004). اغلب معقدات العناصر الانتقالية هي مركبات ملونة وهذا يعني أن لها القابلية على امتصاص الطاقة في منطقة الأشعة فوق البنفسجية، المنطقة المرئية، ومنطقة الأشعة تحت الحمراء.

الهدف من الدراسة :

يهدف البحث الحالي الى إيجاد طرائق كيميائية وفيزيائية لتفكيك المواد البلاستيكية ذات الاستعمال الواحد (جفن الزراعة النسيجية) وحاويات المبيدات الزراعية والمواد المساعدة

المقدمة :-

تعد التجزئة الضوئية وسيلة مهمة للحد من مشكلة التلوث البيئي الناجمة من بقايا المواد البوليمرية (البلاستيكية)، لذلك بذلت جهود كبيرة لزيادة قابلية المواد البوليمرية ذات الاستعمال الواحد على التجزئة بمساعدة ضوء الشمس لكي نحصل على مركبات ذات وزن جزيئي واطيء، والتي بدورها تتفكك بفعل الكائنات الحية الدقيقة (Pospisil, 1994). تكون المحفزات اما في هيئة مضافات (Additives) فعالة ضوئياً تمتص الضوء في منطقة الأشعة فوق البنفسجية القريبة، او تمتزج هذه المضافات مع السلاسل البوليمرية ، او في هيئة مجاميع ممتصة للون ومتحدة كيميائياً في الهيكل البنائي للمادة البوليمرية (Rabek, 1987). إن عملية التجزئة بالأكسدة الضوئية للمواد البوليمرية التي تتضمن قطع العمود الفقري للسلسلة البوليمرية وقطع التشابك (Cross-linking)، وتفاعلات الأكسدة الثانوية تحدث بألية

للزراعة باستنباط طرق لتفككها بضوء الشمس دون أضرار بيئية

٢-٥- تشيع النماذج

شععت النماذج المحضرة باستخدام جهاز تشيع (معجل) مصنع مختبرياً بمصباح مجهز بقدرة (١٢٥ واط) وفلتر مرشح بطول موجي ٣٥٦ نانومتر، ولمدة (٧٠) ساعة ولعدة مراحل.

٢-٦- الدراسة الطيفية

تم متابعة التفكك الضوئي باستخدام جهاز (Pu I.R Infrared spectrophotometer) 9706، من خلال قياس مقدار نمو (I_{OH}) و (I_{CO}) كأحد مظاهر التفكك لمتعدد الستايرين، باستخدام جهاز: UV-Vis double beam (spectrometer) نوع Cintara5 لغرض معرفة شدة الحزم الممتصة والتي حسبت قبل التشيع وبعده (1998, Kuzina).

النتائج والمناقشة:

ان تشيع متعدد الستايرين النقي باشعة UV عالية الطاقة وبطول موجي ٣٥٦ نانومتر يؤدي الى تغيرات واضحة في أطياف الأشعة تحت الحمراء (الشكل ٧) التغيير في أطياف الأشعة تحت الحمراء لرقائق متعدد الستايرين الخالية من المضافات بسمك (٧٠±٥) مايكرون، وبأزمان تشيع مختلفة، اذ تظهر حزمة واسعة ضمن المدى (٣١٥٠-٣٧٠٠) سم^{-١} والتي تزداد بزيادة زمن التشيع، بسبب تكوين مجاميع الهيدروكسيل والهيدروبيروكسيد البوليمري (Lucki and Ranby, 1979)، والتي هي احد الانواع المتكونة من عملية التفكك لمتعدد الستايرين، علما ان هذا الامتصاص موجود بقيمة قليلة جدا قبل بدء عملية تشيع الرقائق نتيجة الأكسدة الحرارية أثناء عملية تصنيع البوليمر، وتظهر حزمة اخرى للكاربونيل ضمن المدى (١٦٥٠-١٨٠٠) سم^{-١} تشير الى تكوين مشتقات مختلفة من مجاميع الكاربونيل (C=O) وهذا يؤكد تفسير زيادة الامتصاصية عند الاطوال الموجية الاعلى من ٢٧٠ نانومتر، والتي تتداخل مع امتصاص الاواصر المزدوجة المتعددة وتمتد الى اطوال موجية اعلى من ٤٠٠ نانومتر في مطيافية الأشعة فوق البنفسجية- المرئية، (الاشكال ١-٦). ويعزى تحول لون رقائق متعدد الستايرين بعد عملية تشيعها للون الأصفر الى تكوين مجاميع الكاربونيل المختلفة والأواصر المزدوجة المتعددة ونواتج فتح حلقة البنزين وهي نواتج لأكسدة سطح البوليمر. أكدت التغيرات بدراسات سابقة لعملية التجزئة بالأكسدة الضوئية لرقائق متعدد الستايرين من قبل Aliwi وجماعته (2001, Aliwi et al) من خلال متابعة مطيافية الأشعة تحت الحمراء ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لتلك الرقائق بأزمان تشيع مختلفة. وأظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمتعدد الستايرين المحتث بإضافة المعقد (NiBAED). ان التراكيز (٠.٠٢٥ - ٠.٠٥٠) % الواطنة تعمل على زيادة سرعة التجزئة بالأكسدة الضوئية لرقائق متعدد الستايرين، ويمكن ملاحظة ذلك من خلال الزيادة في قيمة الامتصاصية (شكل-٤، ٣، ٢) حيث تظهر الحزم لمتعدد الستايرين

٢- الجزء العملي:-

EXPERIMENTAL

١-٢- المواد الكيميائية: Chemicals

استخدم في هذا البحث متعدد الستايرين التجاري (تركي المنشأ)، واجريت تنقيته بالاذابة بالكلوروفورم وترسيبه بالايثانول، ثم جفف باستخدام مجفف زجاجي تحت ضغط مخلخل. وكان الوزن الجزيئي المقاس بطريقة اللزوجة (1.93*10⁻⁶) غم/مول. وجميع المواد المستخدمة في هذه الدراسة كانت ذات نقاوة عالية جدا.

٢-٢- تحضير العضية N,N - مثنى (انسليدين) - ٢,1 ثنائي امينو ايثان .

[N,N-Bis(Anisalidene)1,2- diaminoethane]

حضرت بإذابة ٠.٠٢٥ مول (١.٥ غم) من الايثيلين- ثنائي أمين في (٣) سم^٣ من الايثانول المطلق وسخن لحين إتمام الإذابة، ثم اضيف ٠.٠٥ مول (٦.٨ غم) من الانيسلديهايد وصعد المزيج لمدة ساعة واحدة، ثم برد المزيج في حمام ثلجي لحين ترسب الناتج، رشحت البلورات، وتم اعادة البلورة من الايثانول المطلق (Ali, 2000) وجففت تحت ضغط مخلخل بدرجة حرارة الغرفة. وشخص الناتج بطيف الأشعة تحت الحمراء.

٢-٣- تحضير المعقد N,N - مثنى (انسليدين) -

٢,1 ثنائي امينو ايثان نيكل (II) . (NiBAED) N,N-Bis (Anisalidene) 1,2[diaminoethane] Nickel(II).

حضر بإذابة ٠.٠٠١ مول (٠.٢٣٦ غم) من كلوريد النيكل في (١٠) سم^٣ من الماء المقطر، ثم اضيف هذا المحلول الى محلول ساخن (مع التحريك المستمر) يحتوي ٠.٠٠٢ مول (٠.٥٩٢ غم) N,N - مثنى (انسليدين) - ٢,1- ثنائي امينو ايثان مذاب في (٣٠) سم^٣ من الايثانول المطلق ثم بعدها محلول من بيكاربونات الصوديوم، صعد المحلول لمدة ساعتين، وترك بعدها المحلول يبرد الى درجة حرارة الغرفة، فصل الراسب الناتج بالترشيح وغسل بالماء المقطر، ثم اعيدت بلورته بالايثانول المطلق، وجفف تحت ضغط مخلخل بدرجة حرارة (٦٠-٧٠) م (Pasgual, 1977). وشخص الناتج بطيف الأشعة تحت الحمراء ودرجة الانصهار (1986, Games).

٢-٤- النمذجة:

حضرت النماذج (Specimens) على شكل رقائق بأذابة متعدد الستايرين في الكلوروفورم النقي وأضيف اليه المعقد (NiBAED) كمحفز بنسب وزنية (٠.٠٢٥) %، (٠.٠٣ %، ٠.٠٥ %، ٠.٠٧ %، ٠.١ %) ثم تم قولبته بطريقة الصب في شرائح زجاجية بسمك (٧٠±٥) مايكرون، بعدها قطعت النماذج الى شرائط لكي يتناسب مع الأغراض المطلوبة للقياس.

تفاعل الفوتونات مع جزيئه متعدد الستايرين بوجود الأوكسجين (Christensen, 2008). ويلاحظ زيادة قيمة معامل الكربونيل (I_{CO}) مع زيادة ساعات التشعيع، فتظهر التراكيز الواطئة (٠.٢٥ - ٠.٠٥ %) حزم امتصاص شديدة وكبيرة الأشكال (11، 10، 9)، بينما تقل قيمة نمو معامل الكربونيل عند التراكيز العالية (٠.٠٧ - ٠.١ %) (الأشكال 7، 8)، وهذا يعطي حزم امتصاص قصيرة و اقل شدة مما يعطي حالة تثبيت مقارنة مع الواطئة. ان الاختلاف في القمم وزيادتها يعود الى تفاعلات الأكسدة الضوئية للبوليمر (متعدد الستايرين) والتي تتأثر بدرجة الحرارة و بسمك النموذج المستخدم ، وهي ناتجة عن الانشطارات للمجاميع المكونة لسلسلة متعدد الستايرين بوجود الأوكسجين الجوي والاشعة فوق البنفسجية UV، والتي تظهر الزيادة في قمم طيف الأشعة تحت الحمراء IR منذ بداية التعرض الى UV (Jellinek, 1977).

٤- الاستنتاجات :

بعد دراسة التجزئة بالأكسدة الضوئية المحتثة لرقائق متعدد الستايرين باستخدام المعقد (NiBAED)، يمكن القول وبصورة جلية ان المعقد يسلك كمحفز لحث سرعة التجزئة بالأكسدة الضوئية ، حيث وجد ان رقائق متعدد الستايرين الحاوية على المعقد تحت التجزئة بسرعة أعلى من رقائق متعدد الستايرين الخالية من المضافات. وجد ان أفضل تركيز يحث عملية التجزئة باستخدام المعقد NiBAED هو (٠.٠٥ %)، ثم تنخفض بعد ذلك كفاءة العملية، وبذلك يمكن استخدام المعقد بنسب واطئة لإنتاج مواد بلاستيكية او حاويات او حقائب التسوق او المواد ذات الاستخدام الواحد، وذلك لتسريع تفككها منعا لتلوث البيئة بالمواد البلاستيكية، وبالعكس فان زيادة تركيز المعقد بنسبة اكثر من ٠.٠٧ % يعمل كمثبث وهذا يفيد في صناعة المواد البلاستيكية ذات الاستخدام الحلقي او لعدة مرات، وجاءت نتائج الدراسة العملية متطابقة مع الادبيات في هذا المجال .

المضاف اليه المعجل اعلى من حزم متعدد الستايرين الخالي من المضافات ، حيث يعمل المعقد المضاف كعامل مساعد للتفكك، بينما أطيايف رقائق متعدد الستايرين عند التركيز (٠.٠٧ - ٠.١ %) من المضاف تعطي حزم امتصاص واطئة شكل (٦، ٥)، وهذه بدورها اوطأ من حزم امتصاص متعدد الستايرين الخالي من المضافات (شكل-١)، مما يعني قيام التراكيز العالية بتثبيت متعدد الستايرين حيث تعمل على :-

حجب الاشعة ومنعها من النفوذ (Screening) منع تكوين الجذور والمواد المتجزئة بسبب تكوين المعقدات (معقدات انتقال الشحنة)، وايقاف تفاعلاته (AllenandMckellar, 1980).

وأظهر طيف الاشعة تحت الحمراء انه في حالة التراكيز الواطئة تزداد قيم معامل امتصاص الهيدروكسيل (I_{OH}) والكربونيل (I_{CO}) كدليل على زيادة التفكك الضوئي لمتعدد الستايرين ، وكما هو مبين في (الجدول -١، ٢). تم احتساب قيم معامل امتصاص الهيدروكسيل (I_{OH}) والكربونيل (I_{CO}) باستخدام طريقة خط الأساس (Index Band) (Springsteen) ، حيث برسم خط مستقيم بين كفتي الحزمة لاستخراج الخط الاساس لحساب الفرق بين نمو القمم وزيادة حدها مع زيادة زمن التشعيع وعلاقته بتركيز المعجل المضاف .

وجاءت نتائج تشعيع متعدد الستايرين بضوء ذي طول موجي (٣٥٦ نانومتر) وباستخدام تراكيز مختلفة تأثيرا واضحا في اطيف الاشعة تحت الحمراء I.R ، حيث تظهر التراكيز الواطئة (٠.٠٥ - ٠.٢٥ %) (الأشكال 11، 10، 9) حزمة واسعة ضمن المدى (٣١٥٠ - ٣٧٠٠ سم^{-١}) والتي تفسر بانها عائدة الى مجاميع الهيدروكسيل والهيدروبيروكسيد البوليمري المتكون اثناء التشعيع، بينما تقل قيمة معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) عند التراكيز العالية (٠.٠٧ - ٠.١ %) (الأشكال-8، 7) ويظهر ذلك من نقصان شدة الحزمة وظهورها بشكل حزم اضعف من حزم التراكيز الواطئة وهذه بدورها اوطأ من حزم امتصاص متعدد الستايرين الخالي من المضافات (شكل-١٢).

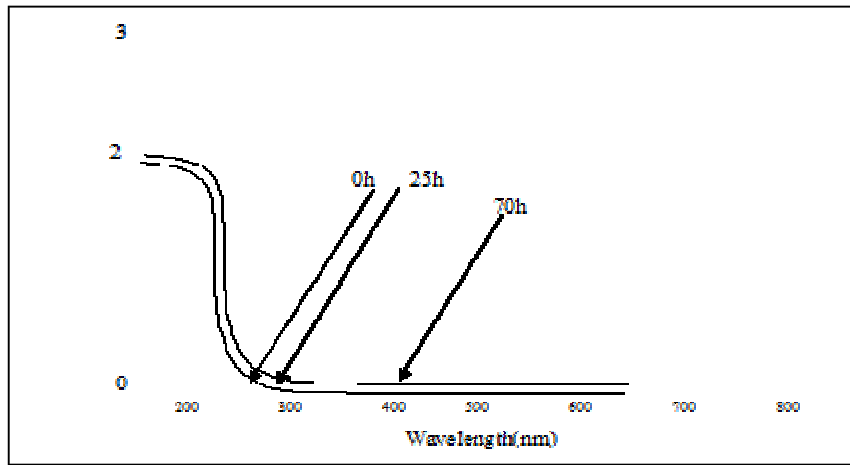
كما تظهر هذه الاطيايف حزم امتصاص ضمن المدى (١٨٠٠ - ١٦٠٠ سم^{-١}) تعود الى مجاميع الكربونيل المتكونة اثناء

جدول-١: قيم معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع زمن التشعيع

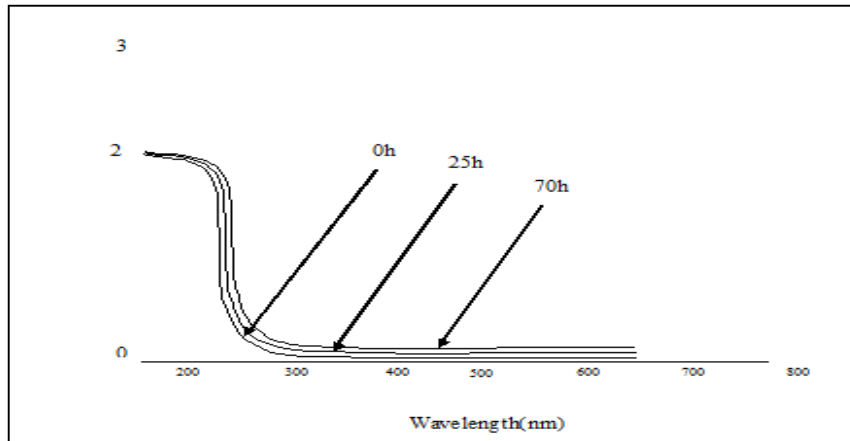
النسبة الوزنية للمضافات W%	زمن التشعيع (t) ساعة		
	0.0	25	70
PS	0.0	0.045	0.252
PS + 0.025	0.023	0.055	0.283
PS + 0.03	0.063	0.091	0.397
PS + 0.05	0.105	0.132	0.442
PS + 0.07	0.081	0.113	0.329
PS + 0.1	0.069	0.091	0.250

جدول ٢- قيم معامل الكربونيل (ICO) مع زمن التشعيع

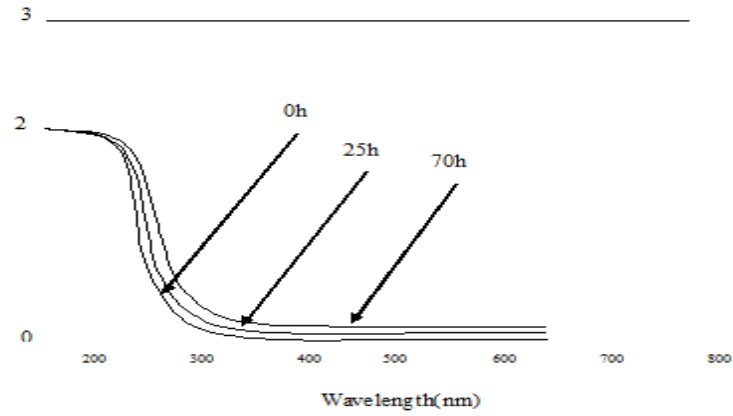
النسبة الوزنية للمضافات W%	زمن التشعيع (t) ساعة		
	0.0	25	70
PS	0.201	0.211	0.252
PS+ 0.025	0.235	0.259	0.283
PS+0.03	0.352	0.374	0.397
PS+0.05	0.419	0.430	0.442
PS+0.07	0.285	0.306	0.329
PS + 0.1	0.212	0.248	0.250



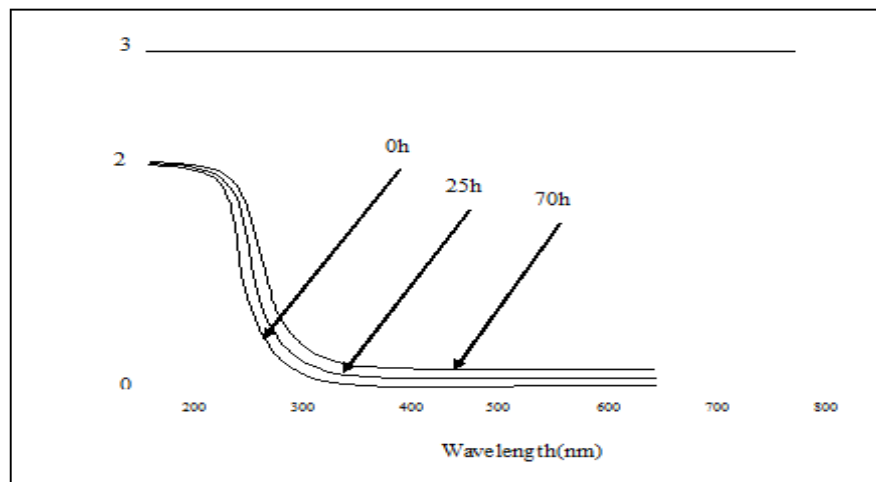
شكل ١: طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمتعدد الستايرين بدون مضاف والمشع بأزمان مختلفة



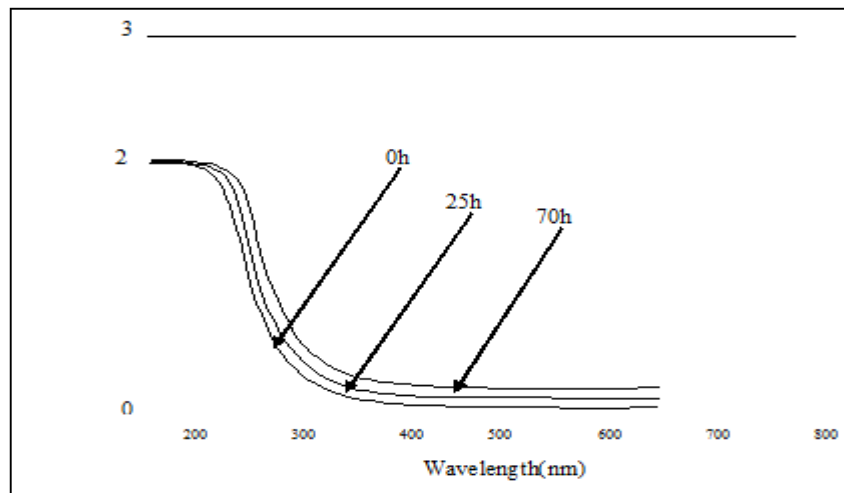
شكل ٢: طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمتعدد الستايرين المضاف إليه المعقد بنسبة 0.025 والمشع بأزمان مختلفة



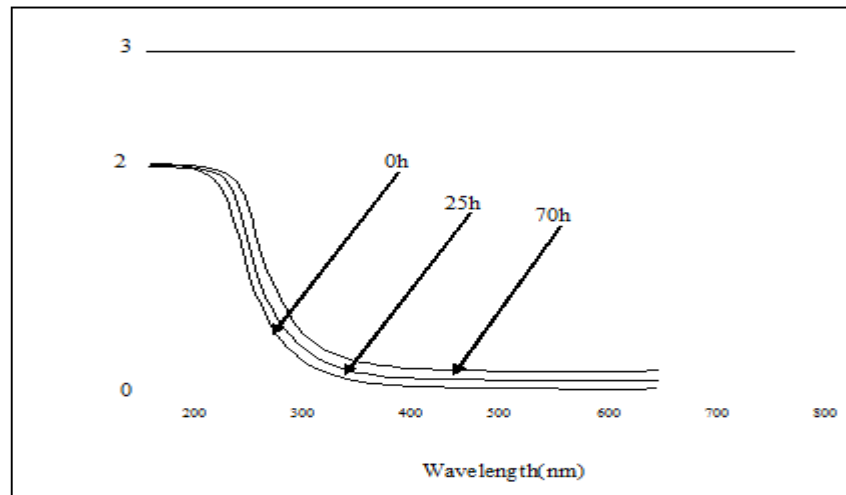
شكل ٣- طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمتعدد الستايرين المضاف اليه المعقد بنسبة 0.03 والمشع بأزمان مختلفة



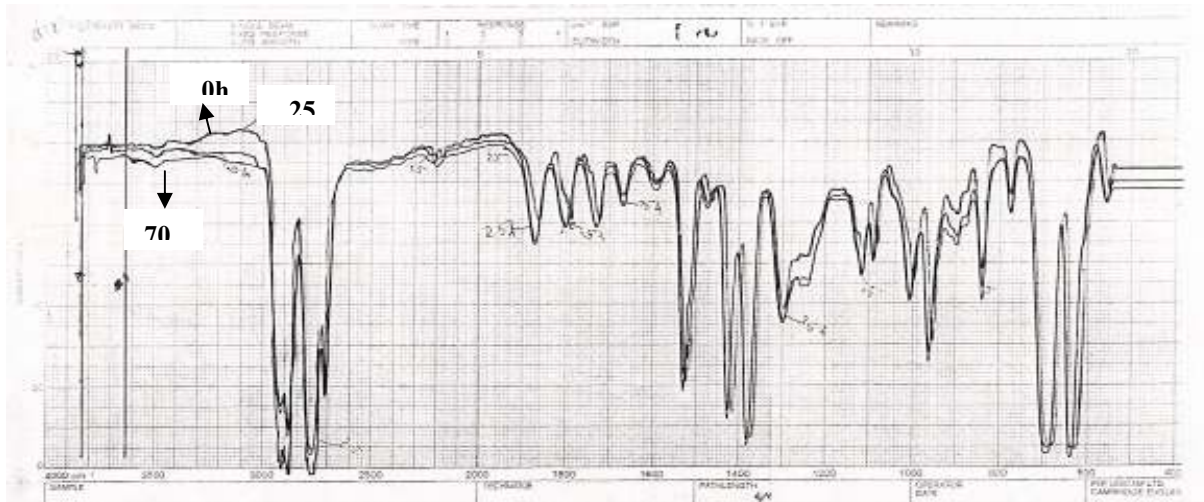
شكل ٤- طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمتعدد الستايرين المضاف اليه المعقد بنسبة 0.05. والمشع بأزمان مختلفة



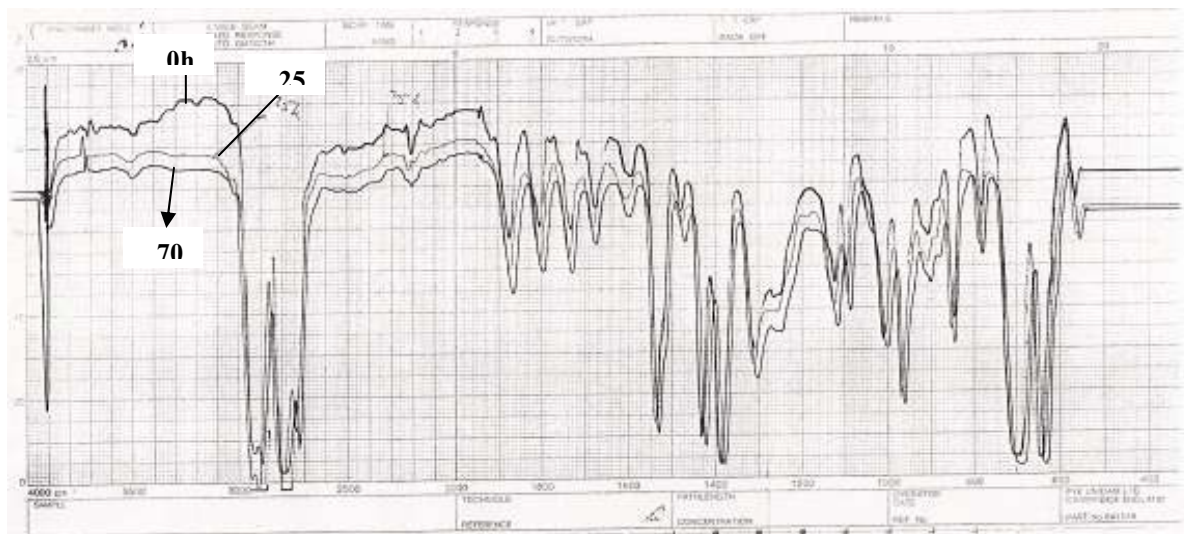
شكل-٥: طيف الاشعة فوق البنفسجية- المرئية لمتعدد الستايرين المضاف اليه المعقد بنسبة ٠.٠٧ والمشع بأزمان مختلفة



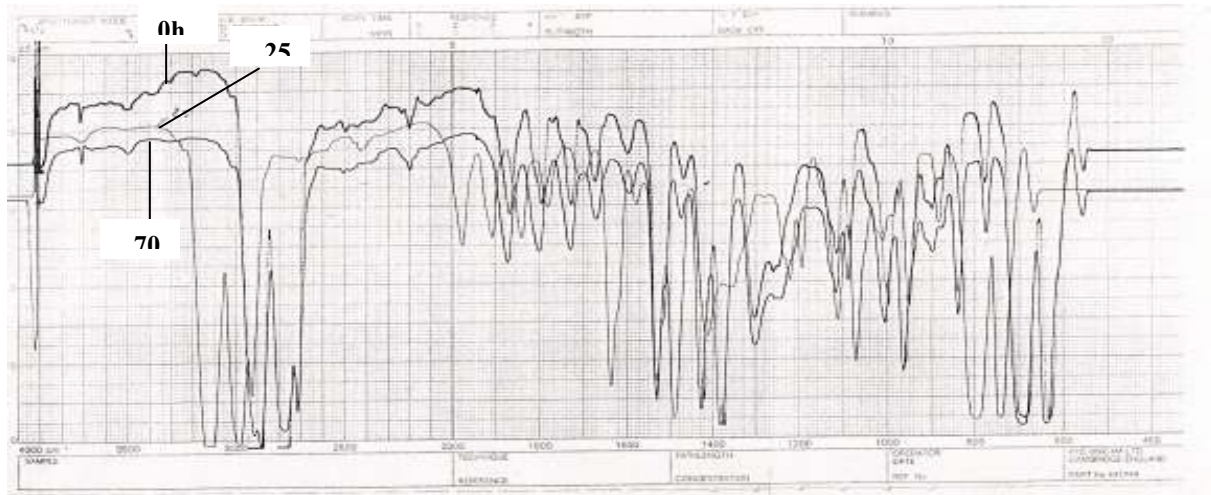
شكل ٦: طيف الاشعة فوق البنفسجية- المرئية لمتعدد الستايرين المضاف اليه المعقد بنسبة ٠.١ و المشع بأزمان مختلفة



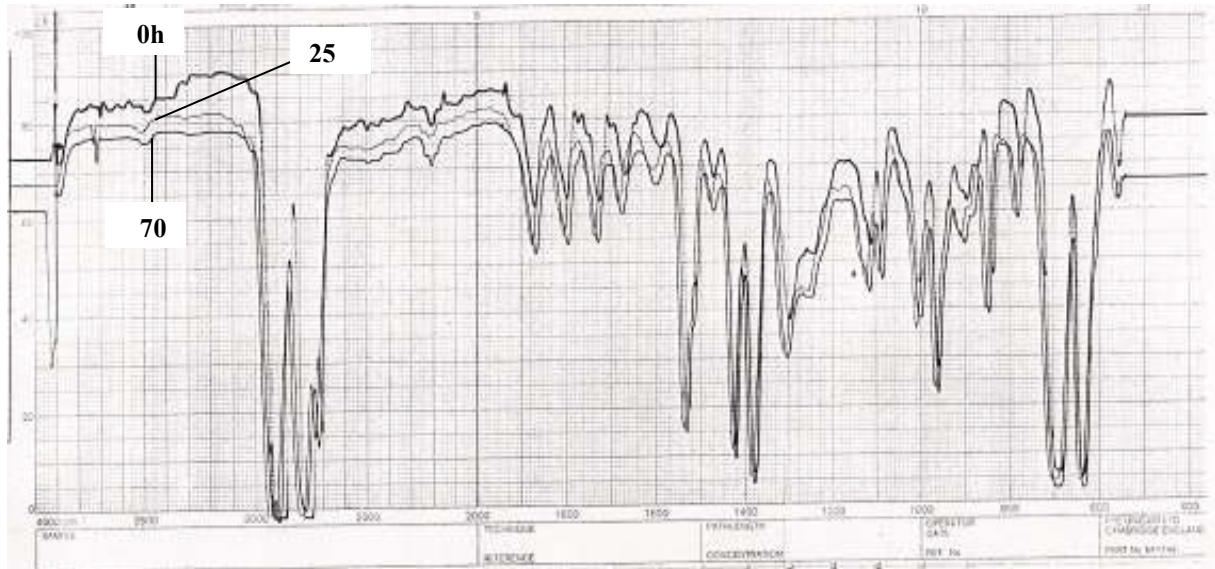
شكل ٧: طيف الاشعة تحت الحمراء لمتعدد الستايرين المضاف اليه المعجل بتركيز ٠.١% و المشع بأزمان مختلفة



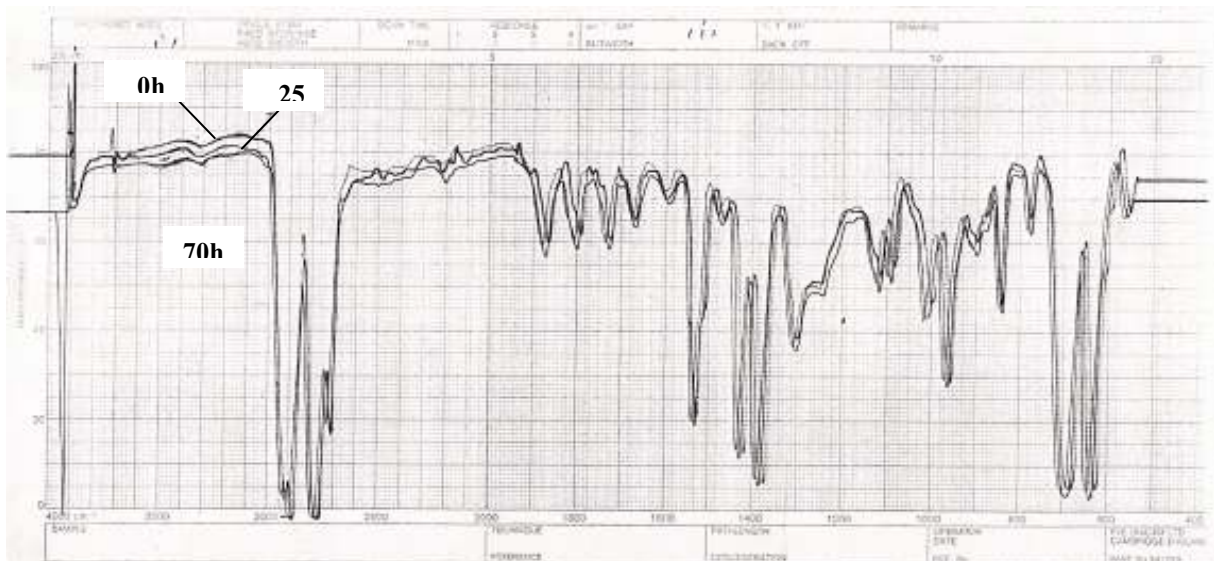
شكل ٨: طيف الاشعة تحت الحمراء لمتعدد الستايرين المضاف اليه المعجل بتركيز ٠.٠٧% و المشع بأزمان مختلفة



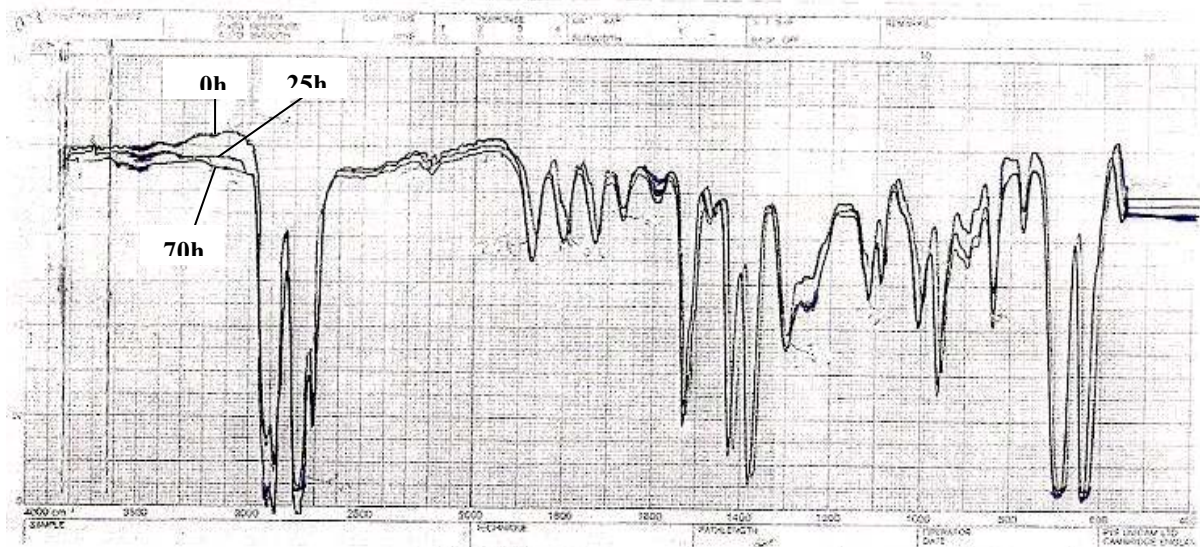
شكل ٩: طيف الأشعة تحت الحمراء لمتعدد الستايرين المضاف اليه المعجل بتركيز % ٠.٠٥ والمشع بأزمان مختلفة



شكل ١٠: طيف الأشعة تحت الحمراء لمتعدد الستايرين المضاف اليه المعجل بتركيز % ٠.٠٣ والمشع بأزمان مختلفة



شكل ١١: طيف الأشعة تحت الحمراء لمتعدد الستايرين المضاف اليه المعجل بتركيز % ٠.٠٢٥ والمشع بأزمان مختلفة



شكل ١٢: طيف الأشعة تحت الحمراء لمتعدد الستايرين المشعع بأزمان مختلفة بدون مضاف (معجل)

References

- 1-Aliwi, S. M. ; Al-Ani, R.R. and Awad(2001).Photostabilization and Induced hotodegradation of Polystyrene Films by some Transition Elements Tetradenate Schiff Base Complexe, Iraqi. J. Polymers,P. 5, 107.
- 2-Ali,H.H.2000.Synthesis and Study of Biological Activity of some Anisaldehyde and Salcyaldehyde Derivatives .M.sc. Thesis ALAnbar University, College of Science.
- 3-Allen,N.S and Mckellar,J.F 1980 .Photo chemistry of Dyed and Pigmented .Applied Science Publishers,Ltd.,London , P.247.
- 4-Jellinek,H.H.G 1978.Aspect of Degradation and Stabilization of Poymers .Amsterdam, Oxford, ,N.Y.,198.
- 5-Kuzina,S.I and Mikhailovm A.I 1998 Eur Polymer . J.P.34,1157.
- 6-Lucki, J and Ranby,B 1979.Deg-tab.J.Poly,1,1.
- 7-MansorAL-erzi,N.W2004 .Induced Photodegradation Thermo Plastic Polymers by Molybdenum Complexes ,Ph.D. Thesis, Technology University.
- 8-Mckellr, J. F. and Allen, N.S.1979. Photo Chemistry of Man-Made polymers , Applied Sciences, Published, Ltd.
- 9-Pasgual, M.; Marchetti, F. and Floriani, J., (1977). J. Chem. Soc., Dalton. I.
- 10-Pospisil, J. DieAngewandte, (1994) .Polymer Co.
- 11-mposites. Makrolekulare Chemie , 216, 135.
- 12-Rabek, J.F1987. Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers.John Wiley and sons,New ork.P.P.478,571.
- 13-Springsteen ,K.R.M 1977 . Inorg. chem. Acta.P.23,13.