



حث التجزئة الضوئية لمتعدد (كلوريد الفيناييل) باستعمال كلوريد الكوبالت الثنائي

حميد خالد علي ايمان محمد خلف

جامعة الأنبار / كلية التربية للعلوم الصرفة

الخلاصة:

تطرق البحث الحالي الى دراسة التجزئة الضوئية لرقائق متعدد (كلوريد الفيناييل) خلال تعرضها الى اشعة الضوء فوق البنفسجي عند مزجها مع ملح كلوريد الكوبالت الثنائي ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، حضرت الرقائق البوليمرية بعد مزجها مع محلول ملح كلوريد الكوبالت وينسب وزنيه تراوحت بين (0.025%-0.4%) وبسبك (70 ± 5) مايكرون في مذيب رباعي هايدرو فيوران (THF). التفكك الضوئي بأستعمال ضوء بطول موجي (356nm) وشدة ($1.5 \times 10^{-8} \text{ ein.dm}^3\text{s}^{-1}$) وبدرجة حرارة 40°C وبأزمان تشعيع مختلفة . تمت متابعة التجزئة الضوئية للرقائق المحضرة، بوجود وغياب الملح المضاف كلوريد الكوبالت بأستعمال مطيافية الاشعة تحت الحمراء (FT.IR) من خلال متابعة نمو امتصاص مجموعة الكربونيل (ICO) والهيدروكسيل (IOH) وكذلك مطيافية الاشعة فوق البنفسجية- المرئية (U.V) بأحتساب ثابت سرعة التفكك الضوئي للمضافات البوليمرية. اظهرت النتائج انه بزيادة تراكيز كلوريد الكوبالت المضافة تؤدي الى تزداد التجزئة الضوئية للرقائق البوليمرية مقارنة مع الرقائق الخالية من الملح وصاحب ذلك زيادة في قيم معاملي امتصاص الكربونيل والهيدروكسيل. ولوحظ ان تلك الزيادة كانت اعلى عند تركيز (0.4%)، هذه النتائج تتفق مع قيم ثابت السرعة للتجزئة الضوئية (اعلى قيمة لـ Kd)، كما تم دراسة التجزئة الضوئية للرقائق البوليمرية بوجود وعدم وجود تركيز (0.05%) من الملح المضاف بمتابعة التغير في المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي، درجة التجزئة، معدل قطع السلسلة وقيم منتج الكم حيث وجد انه بوجود الملح (كلوريد الكوبالت) يزداد التناقص في الوزن الجزيئي ويزداد معدل قطع السلسلة والنتائج الأخرى . كما تم دراسته الرقائق البوليمرية المحضرة مورفولوجيا بوجود الملح وعدم وجوده. لمعرفة مقدار الطاقة الممتصة من قبل تلك الرقائق وامكانية حدوث تشققات في سطحها بعد تعرض تلك النماذج الى التشعيع وبزمن مقداره (125 ساعة).

معلومات البحث:

تاريخ التسليم: 2013/05/20
تاريخ القبول: 2013/11/13
تاريخ النشر: 2014 / 11 / 3

DOI: 10.37652/juaps.2013.97179

الكلمات المفتاحية:

التجزئة الضوئية،
pvc،
الكوبالت الثنائي.

المقدمة :

التاسع عشر في عام 1935 وذلك من قبل الباحث ريغانالت والاخرى في عام 1972 من قبل الباحث بومان. وفي كلا الاكتشافين ظهر البوليمر كمادة بيضاء صلبة [3].

وفي مطلع القرن العشرين حاول الباحث الروسي اوستوميلوسكي استعمال متعدد (كلوريد الفيناييل) في المنتجات التجارية لكن الصعوبات التي واجهته في معالجته كانت كبيرة واحيانا كان يحصل على بوليمر هش . وفي عام 1962 طور سيمون طريقة لمعالجة متعدد (كلوريد الفيناييل) بمزجه بالمضافات المختلفة والنتيجة

متعدد (كلوريد الفيناييل): مادة صلبة شائعة الاستعمال وهي من اكثر المنتجات الثمينة للصناعات الكيميائية، في السنوات الاخيرة استبدل متعدد (كلوريد الفيناييل) مكان مواد انشائية كثيرة في العديد من الاستعمالات [1]. يحضر متعدد (كلوريد الفيناييل) من مونيمره كلوريد الفيناييل (Vinyl Chloride) [2]، ان الانتاج العالمي السنوي لكلوريد الفيناييل كان 17مليون طن في عام 1985، واكثر من 26مليون طن في عام 1995 حيث ان اكثر من 64% منه ينتج في اوربا وامريكا وان حوالي 95% من انتاج العالم من كلوريد الفيناييل يستخدم لانتاج متعدد (كلوريد الفيناييل) وقد اكتشف عرضيا في القرن

* Corresponding author at: University of Anbar / College of Education for Pure Sciences;
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5859-6212> .Mobil:777777
E-mail address:

لزيادة قابلية المواد البوليمرية ذات الاستعمال الواحد على التجزئة، بمساعدة ضوء الشمس لكي نحصل على مركبات ذات وزن جزيئي واطئ، والتي بدورها تتفكك بفعل الكائنات الحية الدقيقة [9].

الهدف من الدراسة :

يهدف البحث الحالي إلى إيجاد بدائل كيميائية وفيزيائية وميكانيكية حديثة لتفكيك وتحلل المواد البلاستيكية ذات الاستعمال الواحد في الجوانب الصناعية باستنباط طرق لتفكيكها بفعل ضوء الشمس دون حدوث اي أضرار بيئية تذكر والحفاظ على بيئة نظيفة خالية من الملوثات البلاستيكية .

الجزء العملي :

تنقية المواد الكيميائية:

استعمل في البحث متعدد (كلوريد الفيناييل) التجاري ذو منشأ الماني، وأجريت تنقيته بأذابته في مذيب رباعي هايدرو فيوران (THF) وترسيبه بالايثانول لمرتين، ثم جفف باستخدام مجفف زجاجي تحت ضغط مخلخل، بدرجة حرارة الغرفة لمدة 24 ساعة، وتم قياس الوزن الجزيئي بطريقة اللوزجة فكان مقداره (62812.143) غم/مول. جميع المواد المستخدمة في هذه الدراسة كانت ذات نقاوة عالية جدا، واستخدم ايضا ملح كلوريد الكوبلت ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) و المجهز من شركة (Fluka) الأنكليزية بعد تجفيفها في فرن تجفيف () Vacuum للتخلص من الرطوبة وجميع المواد المستخدمة في هذه الدراسة كانت ذات نقاوة عالية

النمذجة :

حضرت النماذج (Specimens) على شكل رقائق بوليميرية بإذابة متعدد (كلوريد الفيناييل) باستخدام تركيز ثابت (8%w/v) من

كانت مادة اكثر مرونة وسهولة في التصنيع وهذه الطريقة جعلت منه مادة ذات استعمال واسع في كل جوانب الحياة [4].

تستعمل كميات معينة من متعدد (كلوريد الفيناييل) لصناعة الأغشية الرقيقة والصفائح البلاستيكية المستخدمة بكثرة في البيوت الزجاجية، يضاف الى البوليمر المستخدم لهذه الاغراض نسبة من فثالات الثنائي اوكتيل تتراوح بين (20-30%) كمادة ملدنة (Plasticizer). يستخدم متعدد (كلوريد الفيناييل) الملدن في انتاج الجلد الصناعي المستعمل في صناعة المعاطف المطرية والحقائب [5]. وان كميات كبيرة من متعدد (كلوريد الفيناييل) تستخدم لصناعة الانابيب البلاستيكية. تستخدم كميات معينة من مادة متعدد (كلوريد الفيناييل) لصناعة الحاجيات التي تصنع بطريقة القولية بالفذف منها الاغلفة العازلة للاسلاك الكهربائية وهذه تحتوي على مايقارب ال 30% من فوسفات التري بيوتيل و5% من المثبتات وبعض مواد الحشوات والمواد الملونة [6]. تعاني جميع أنواع البوليمرات (الطبيعية، الصناعية وشبه الصناعية) من عملية التجزئة الضوئية خصوصاً عند تعرضها للأشعة ذات الطاقة العالية (U.V)، حيث يصبح اللون مائلاً الى الاصفرار ويحصل اضمحلال وتغير في خصائصها الميكانيكية والفيزيائية والكيميائية عند تعرضها للظروف المحيطة بها [7].

تعرف عملية تجزئة البوليمرات بأنها عملية تغير الخصائص الفيزيائية، الميكانيكية والكيميائية بفعل مؤثر خارجي ميكانيكي أو حراري فضلاً عن الإشعاع فوق البنفسجي المرئي والإشعاع عالي الطاقة أو بفعل كيميائي مثل الأوكسجين والمعقدات والأملاح الفلزية والماء والحوامض والقواعد إضافة إلى المؤثرات الجوية إذ تعمل هذه المؤثرات بصورة منفردة أو مترابطة [8].

تعد التجزئة الضوئية وسيلة مهمة للحد من مشكلة التلوث البيئي الذي تسببه بقايا المواد البوليمرية (البلاستيكية)، لذلك بذلت جهود كبيرة

حساب ثابت سرعة التجزئة (K_d) للرقائق متعدد (كلوريد الفينيل) مع كلوريد الكوبلت :

تم احتساب ثابت سرعة التجزئة بالأكسدة الضوئية (K_d) متعدد (كلوريد الفينيل) مع كلوريد الكوبلت بأستعمال معادلة قانون المرتبة الأولى :

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

حيث أن:

a : تركيز البوليمر بوجود الملح قبل التشعيع .

x : التغير بتركيز البوليمر بوجود الملح بعد الزمن (t) من التشعيع .

t : زمن التشعيع .

فإذا كانت A_0 تمثل الامتصاصية لرقيقة البوليمر الحاوية على تركيز معين من الملح 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 :

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

وبرسم العلاقة بين $\ln(A_0 - A_t)$ مقابل زمن التشعيع (t) بالثنائي

نحصل على خط مستقيم ميله يمثل ($-K_d$) وهذا يدل على أن تجزئة

المواد المضافة هي من المرتبة الاولى كما مبين في الاشكال (14، 17،

16، 15، و 18) .

تعيين المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي بطريقة اللزوجة :

تم احتساب الوزن الجزيئي للرقائق البوليمرية باعتماد خاصية

اللزوجة باستخدام معادلة (Mark-Houwink) [11]:

$$[\eta] = k(M_v)^a \dots\dots(4)$$

حيث ان : $[\eta]$: اللزوجة الجوهرية

M_v : المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي، $a = 0.77$ ، $k = 1.38 \times 10^{-4}$

عند درجة حرارة 25 °م باستخدام رباعي هايدرو فيوران (THF)

محلول البوليمر المذاب في رباعي هايدرو فيوران بأخذ حجم 3 سم³ منه ويضاف إليه حجم 1 سم³ من محلول الملح المستخدم في الدراسة كمحفزات بنسب وزنيه (0.025%، 0.05%، 0.1%، 0.2%، 0.4%) ثم تم قولبته بطريقة الصب على شرائح زجاجية بسبك (5±70 مايكرون)، وتم قياس السمك للرقائق البوليمرية المستخدمة في البحث باستخدام جهاز مايكروميتر (Q.U. Vtester, Q.panel,) (company, USA)، بعدها قطعت النماذج الى شرائح (3×1.5) سم، لكي يتناسب و الأغراض المطلوبة للقياس.

تشعيع النماذج :

شععت النماذج المحضرة بأستعمال جهاز تشعيع (معجل) مصنع محليا مؤلف من مصباح مجهز بقدرة (125 واط) ومزود بمرشح (Filter) بطول موجي 356 نانومتر، ولمدة 125 ساعة ولعدة مراحل. توضع الرقائق المراد تشعيها في الجهاز بشكل عمودي وموازي للمصباح لضمان سقوط الأشعة فوق البنفسجية بصورة عمودية على الرقائق البوليمرية، وتم تغيير مواقع الرقائق البوليمرية بشكل دوري لضمان تجانس شدة الضوء الساقط على الرقائق البوليمرية كافة.

الدراسة الطيفية :

توبع التفكك الضوئي للرقائق البوليمرية بأستعمال جهاز الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)، من خلال قياس مقدار نمو (I_{OH}) و (I_{CO}) كأحد مظاهر سلوك التفكك لمتعدد (كلوريد الفينيل)، وجهاز الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لغرض معرفة شدة الحزم الممتصة والتي حسبت قبل التشعيع وبعده [10].

المتكونة من عملية التفكك لمتعدد (كلوريد الفيناييل)، علماً أن هذه الحزمة الامتصاصية موجودة بقيمة قليلة جداً قبل بدء عملية تشعيع الرقائق نتيجة الأكسدة الحرارية أثناء عملية تصنيع البوليمر، وتظهر حزمة أخرى للكربونيل ضمن المدى (1620-1700) سم⁻¹ تشير إلى تكوين مشتقات مختلفة من مجاميع الكربونيل (C=O) وهذا يؤكد تفسير زيادة الامتصاصية عند الأطوال الموجية الأعلى من 270 نانومتر، والتي تتداخل مع امتصاص الأواصر المزدوجة المتعددة وتمتد إلى أطوال موجية أطول في مطيافية الأشعة فوق البنفسجية- المرئية (الجدول 1) و(الأشكال 1 و2) يبين ذلك .

أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمتعدد (كلوريد الفيناييل) المحتث بإضافة ملح كلوريد الكوبلت، ان التراكيز العالية (0.1%, 0.2%, 0.4%) تعمل على زيادة سرعة التجزئة بالأكسدة الضوئية لرقائق متعدد (كلوريد الفيناييل)، ويمكن ملاحظة ذلك من خلال الزيادة في قيمة الامتصاصية كما مبين في الأشكال (7، 8، 9) حيث تظهر الحزم لمتعدد (كلوريد الفيناييل) المضاف إليه المعجل أعلى من حزم متعدد (كلوريد الفيناييل) الخالي من المضافات، حيث يعمل الملح المضاف كعامل مساعد للتفكك، بينما أطياف رقائق متعدد (كلوريد الفيناييل) المضاف إليه التراكيز الواطئة (0.025%, 0.05%) تعطي حزم امتصاص واطئة (الأشكال 5، 6)، وهذه بدورها أعلى من حزم امتصاص متعدد كلوريد الفيناييل الخالي من المضافات (شكل 4).

كما أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء انه في حالة التراكيز العالية نلاحظ زيادة قيم معامل امتصاص الهيدروكسيل (I_{OH}) والكربونيل (I_{CO}) كدليل على زيادة التفكك الضوئي لمتعدد (كلوريد الفيناييل)، وكما هو مبين في (الجدول 2، 3) و(الأشكال 10، 11، 12، 13). وهذا مما يشجع استخدام الملح (CoCl₂.6H₂O) كعامل تجزئه جيد

كمنزيب، ومن قياسات اللزوجة احتسب منتج كم قطع السلسلة (∅CS)، درجة التجزئة (α) والمعدل العددي لقطع السلسلة (S) بأعتماد العلاقات الاتية [12] : فأما ناتج الكم لقطع السلسلة ∅CS فقد احتسب بالعلاقة

$$\frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0} = \frac{m}{WN} \quad \text{الاتية:}$$

$$\phi \text{ Cs la t..... (5)}$$

حيث :

W: وزن رقيقة البوليمر المشعة (0.05غم) .

m: الوزن الجزيئي للمونومر (62.50غم/مول) .

N: عدد افوكادرو .

I_a: شدة الضوء الممتص .

P_t, P₀: المعدل العددي لدرجة البلمرة قبل التشعيع و بعد التشعيع عند

الزمن t على التوالي .

علماً ان درجة البلمرة= الوزن الجزيئي للبوليمر/الوزن الجزيئي

للمونومر . وأما درجة التجزئة (α) فتحسب بالعلاقة الاتية :

$$\alpha = \frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0} \dots\dots (6)$$

وإما المعدل العددي لقطع السلسلة (S) فهو:

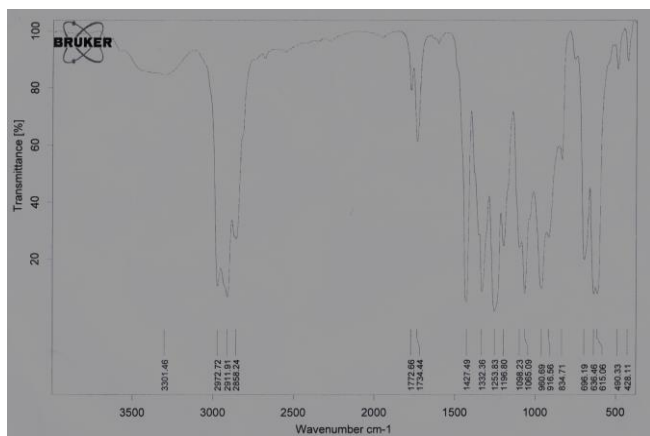
$$S = \alpha P_0 \dots\dots\dots (7)$$

كما تم اخذ صور انعكاسية لسطح البوليمر باستخدام مجهر ضوئي ذو قوة تكبير (100X) نوع (NIKON) ياباني المنشأ .

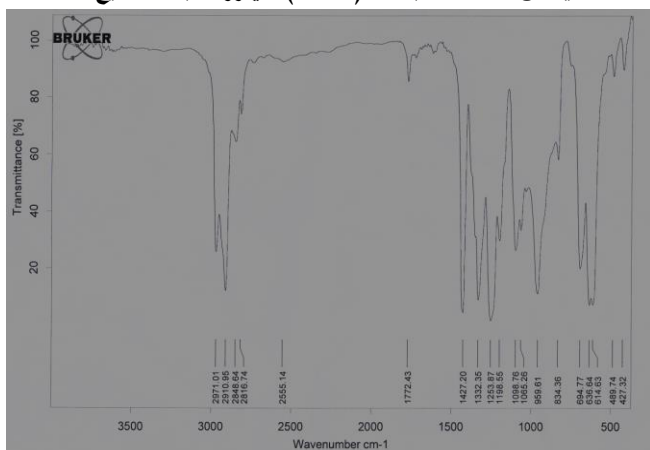
النتائج والمناقشة :

أن تشعيع متعدد (كلوريد الفيناييل) النقي بأشعة UV عالية الطاقة وبطول موجي 356 نانومتر يؤدي إلى تغيرات واضحة في أطياف الأشعة تحت الحمراء واطياف الأشعة فوق البنفسجية [13]. ويوضح (الشكل 1) التغير في طيف الأشعة تحت الحمراء لرقائق متعدد كلوريد الفيناييل الخالية من المضافات بسمك (70±5) مايكرون، وبزمن تشعيع (125) ساعة، إذ تظهر حزمة واسعة ضمن المدى (3200-3600) سم⁻¹، والتي تزداد بزيادة زمن التشعيع، بسبب تكوين مجاميع الهيدروكسيل والهيدروبيروكسيد البوليمري [14]، والتي هي احد الانواع

لرقائق متعدد (كلوريد الفيناييل), ويبين (الجدول 7). إن ناتج كم قطع السلسلة لرقائق متعدد (كلوريد الفيناييل) المحتوية على الملح اعلى من الرقائق الخالية منه, وهذا يتفق مع النتائج المستحصلة من قياسات مطيافية الأشعة تحت الحمراء وقياسات مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية. اما بالنسبة للخواص المورفولوجية فقد تم اخذ صور انعكاسية لسطح البوليمر النقي قبل وبعد التشعيع بزمن 125 ساعة ومقارنته مع الرقائق البوليميرية لمتعدد (كلوريد الفيناييل المملوء بملح كلوريد الكوبالت وبنفس زمن التشعيع وبتركيز (0.4%) حيث لوحظ من خلال الصور المجهرية كيفية توزيع وتجانس الجزيئات بين سطح البوليمر ممايعطي دليلا لأستقبال الضوء الساقط والتفاعل معه بصورة منتظمة وبالتالي احداث تشققات وتباعد لجزيئات الملح وبالتالي حدوث تجزئة اعلى مقارنة مع الرقائق البوليميرية الخالية من المادة المضافة.

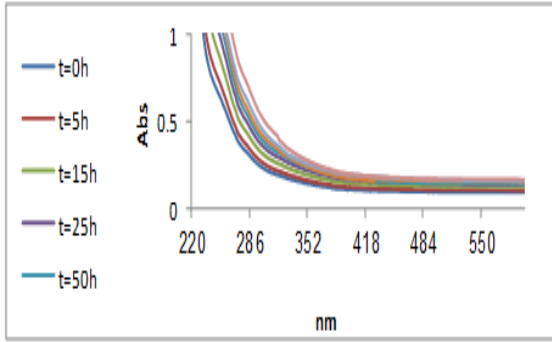


الشكل (1) : طيف الأشعة تحت الحمراء لرقيقة متعدد (كلوريد الفيناييل) الخالية من المضافات بسمك (70±5) مايكرون قبل التشعيع.

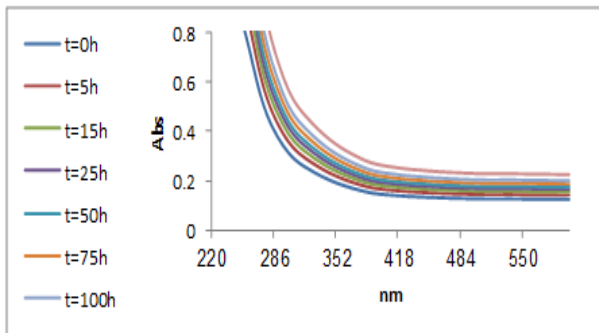


الشكل (2) : طيف الأشعة تحت الحمراء لرقيقة متعدد (كلوريد الفيناييل) بسمك (70±5) مايكرون وبزمن تشعيع (125) ساعة.

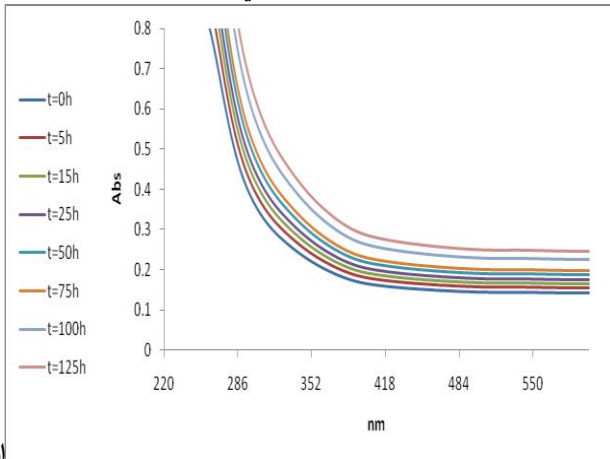
تم احتساب قيم معامل امتصاص الكربونيل (I_{CO}) والهيدروكسيل (I_{OH}) باستخدام طريقة خط الأساس (Index Band) [15], حيث يرسم خط مستقيم بين كتفي الحزمة لاستخراج الخط الأساس لحساب الفرق بين نمو القمم وزيادة حدثها مع زيادة زمن التشعيع وعلاقته بتركيز المعجل المضاف. إن الاختلاف في القمم وزيادتها يعود إلى تفاعلات الأكسدة الضوئية للبوليمر (متعدد كلوريد الفيناييل) والتي تتأثر بدرجة الحرارة وبسمك النموذج المستخدم، وهي ناتجة عن الانشطارات للمجاميع المكونة لسلسلة متعدد (كلوريد الفيناييل) بوجود الأوكسجين الجوي والأشعة فوق البنفسجية UV، والتي تظهر الزيادة في قمم طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR منذ بداية التعرض إلى UV [17]. هذه النتائج تتطابق مع قيم ثابت التفكك المحسوبة من ميل الخط المستقيم في (الأشكال 14-18) حيث أعطت نسبة الإضافة من الملح (0.4%) إلى الرقائق أعلى نسبة لثابت التفكك، بينما أعطت نسبة الأضافة (0.025%) أوطأ قيمة لثابت التفكك كمايبين في الجدول (4). اما بالنسبة لقياسات اللزوجة اظهرت قياسات اللزوجة ان معدل الوزن الجزيئي اللزوجي يقل بزيادة زمن التشعيع بسبب تجزئة السلاسل البوليميرية كمايبين في الجداول (5,6), ويوضح الشكل (20) حدوث تناقص في الوزن الجزيئي اللزوجي بوجود الملح. ويظهر الشكل ان الوزن الجزيئي يتناقص سريعا في بداية التشعيع ثم يتباطأ بعد ذلك ويعزى النقصان السريع إلى كسر الأواصر عند الارتباطات الضعيفة [13]. يوضح الشكل (21) أن سرعة التناقص في معدل الوزن الجزيئي اللزوجي تتناسب مع مربع الوزن الجزيئي اللزوجي عند زمن محدد, وان الارتباطات تتوزع بصورة عشوائية على طول السلسلة البوليميرية وثبت ذلك من خلال العلاقة الخطية لمعدل قطع السلسلة ودرجة التجزئة الاشكال (22,23) على التوالي [16], وهما يعطيان دليلا آخر على مدى كفاءة الملح في زيادة التجزئة الضوئية



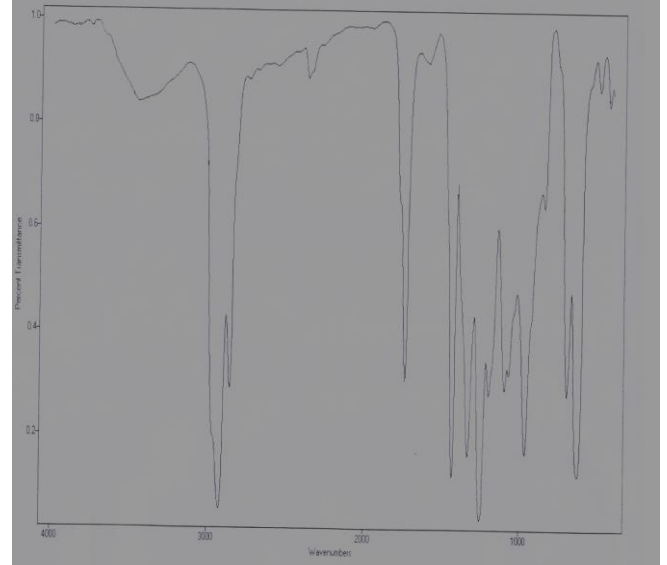
الشكل (4) : التغير في طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لمتعدد(كلوريد الفيناييل) الخالي من المضافات بسلك (70 ± 5) مايكرون عند أزمان التشعيع الموضحة على الطيف عند الطول الموجي 286 نانومتر .



الشكل (5) : التغير في طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لمتعدد(كلوريد الفيناييل) الحاوية على تركيز (0.025%) من الملح (CoCl2) بسلك (70 ± 5) مايكرون عند أزمان التشعيع الموضحة على الطيف عند الطول الموجي 286 نانومتر



شكل (6) : التغير في طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لمتعدد(كلوريد الفيناييل) الحاوية على تركيز (0.05%) من الملح (CoCl2) بسلك (70 ± 5) مايكرون عند أزمان التشعيع الموضحة على الطيف عند الطول الموجي 286 نانومتر



الشكل (3) : طيف الأشعة تحت الحمراء لرقيقة متعدد (كلوريد الفيناييل) بسلك (70 ± 5) مايكرون الحاوية على تركيز (0.4%) من الملح (CoCl2.6H2O) وبزمن تشعيع (125) ساعة .

الجدول (1) قيم أمتصاصية رقائق متعدد(كلوريد الفيناييل) بسلك (70 ± 5) مايكرون والحوية على تراكيز مختلفة من الملح 6H2O . (CoCl2) والمحسوبة عند الطول الموجي 286 نانومتر من قياسات

مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية

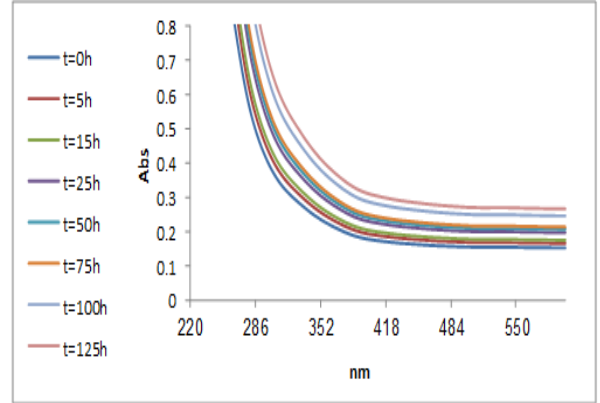
التركيز % / زمن التشعيع (ساعة)	الامتصاصية							
	0.0	5	15	25	50	75	100	125
PVC	0.301	0.364	0.419	0.464	0.501	0.559	0.604	0.673
PVC + 0.025	0.416	0.451	0.518	0.543	0.573	0.625	0.668	0.761
PVC + 0.05	0.473	0.509	0.573	0.607	0.621	0.645	0.750	0.811
PVC + 0.1	0.490	0.559	0.592	0.648	0.681	0.705	0.801	0.877
PVC + 0.2	0.551	0.591	0.659	0.681	0.701	0.777	0.865	0.953
PVC + 0.4	0.603	0.667	0.705	0.818	0.851	0.889	0.976	1.102

الجدول (2) قيم معامل امتصاص الكاربونيل (ICO) مع زمن التشعيع لمتعدد كلوريد الفينائل الحاوية على تراكيز مختلفة من كلوريد الكوبلت .

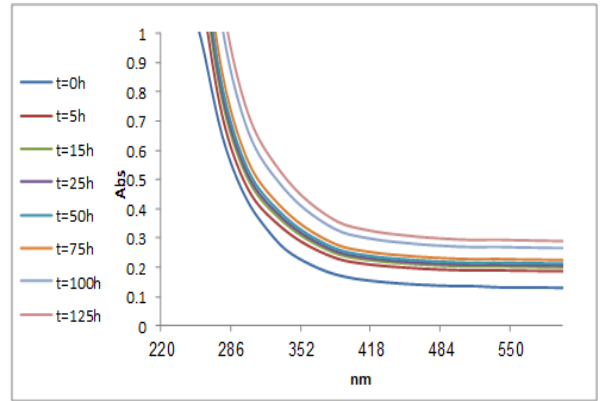
النسبة المئوية للمضافات W% النسبة المئوية للمضافات W%	Ico					
	0.0	25	50	75	100	125
PVC	0.436	0.628	0.711	0.837	0.954	1.067
PVC + 0.025 CoCl2	0.487	0.739	0.826	0.914	1.010	1.167
PVC + 0.05 CoCl2	0.503	0.844	0.903	1.008	1.117	1.234
PVC + 0.1 CoCl2	0.540	0.915	0.986	1.145	1.204	1.308
PVC + 0.2 CoCl2	0.612	1.036	1.187	1.258	1.320	1.416
PVC + 0.4 CoCl2	0.674	1.191	1.270	1.339	1.389	1.552

الجدول (3) قيم معامل امتصاص الهيدروكسيل (IOH) مع زمن التشعيع لمتعدد كلوريد الفينائل الحاوية على تراكيز مختلفة من كلوريد الكوبلت

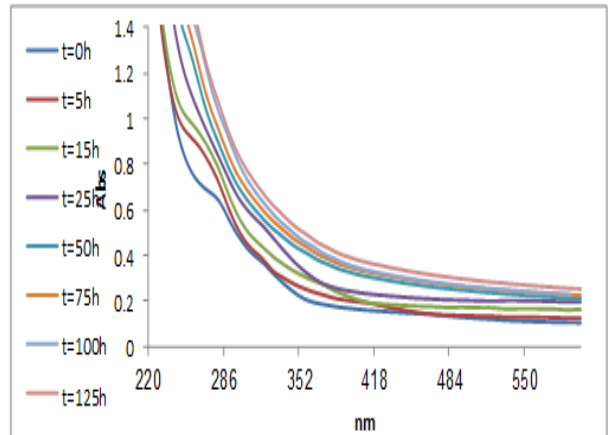
النسبة المئوية للمضافات W% النسبة المئوية للمضافات W%	زمن التشعيع (t) ساعة					
	0.0	25	50	75	100	125
PVC	0.000	0.259	0.287	0.316	0.352	0.396
PVC + 0.025 CoCl2	0.000	0.293	0.317	0.355	0.405	0.431
PVC + 0.05 CoCl2	0.000	0.322	0.368	0.412	0.440	0.472
PVC + 0.1 CoCl2	0.000	0.356	0.391	0.456	0.489	0.520
PVC + 0.2 CoCl2	0.000	0.406	0.472	0.508	0.537	0.566
PVC + 0.4 CoCl2	0.000	0.458	0.519	0.540	0.582	0.628



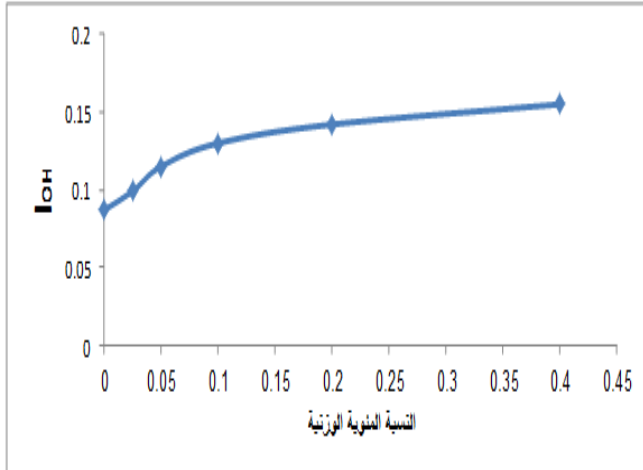
الشكل (7) : التغير في طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لمتعدد (كلوريد الفينائل) الحاوية على تركيز (0.1%) من الملح (CoCl2) بسمك (70 ± 5) مايكرون عند أزمان التشعيع الموضحة على الطيف عند الطول الموجي 286 نانومتر



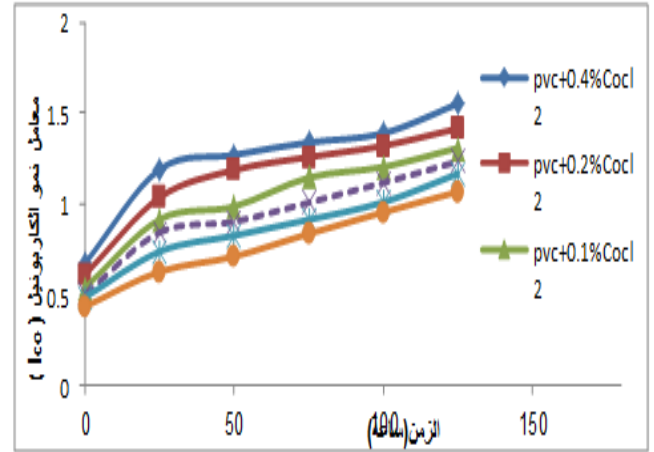
الشكل (8) : التغير في طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لمتعدد (كلوريد الفينائل) الحاوية على تركيز (0.2%) من الملح (CoCl2) بسمك (70 ± 5) مايكرون عند أزمان التشعيع الموضحة على الطيف عند الطول الموجي 286 نانومتر



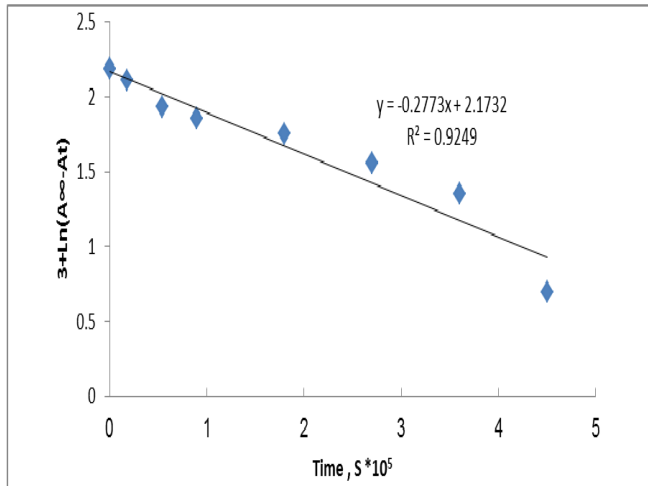
الشكل (9) : التغير في طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لمتعدد (كلوريد الفينائل) الحاوية على تركيز (0.4%) من الملح (CoCl2) بسمك (70 ± 5) مايكرون عند أزمان التشعيع الموضحة على الطيف عند الطول الموجي 286 نانومتر



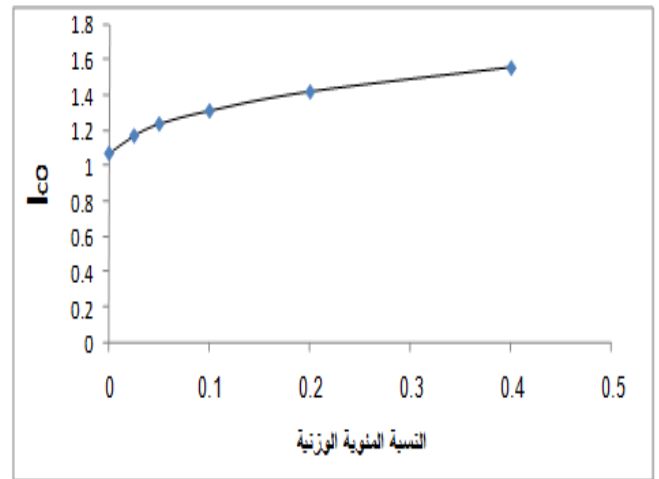
الشكل (13) التغير في معامل امتصاص الهيدروكسيل مع تركيز الملح لرقائق متعدد (كلوريد الفيناييل) بزمان (125) ساعة



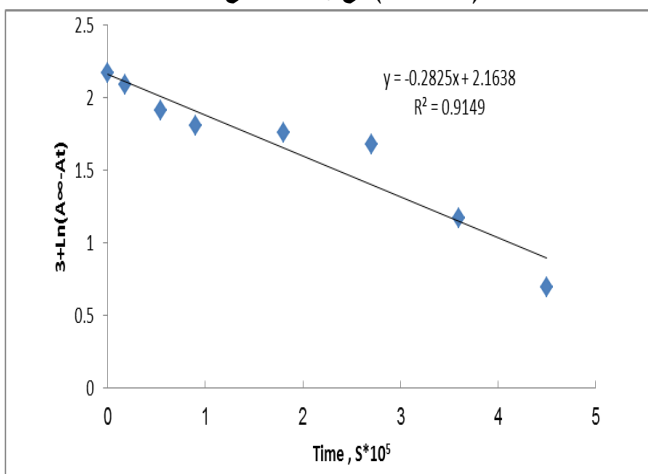
الشكل (10) العلاقة بين معامل أمتصاص الكربونيد و زمن التشعيع للنتائج المدونة في الجدول (2)



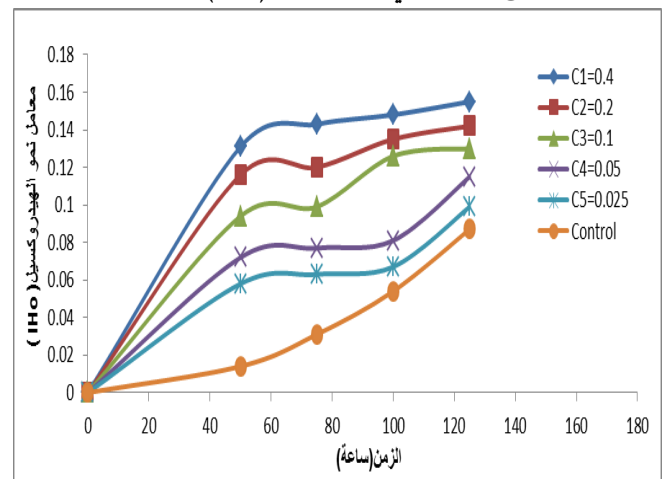
الشكل (14)العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي للملح (CoCl2) في رقائق متعدد (كلوريد الفيناييل) بسمك (70±5) مايكرون وبتكريز (0.025%) مع زمن التشعيع.



الشكل (11) التغير في معامل امتصاص الكربونيد مع تركيز الملح لرقائق متعدد كلوريد الفيناييل بزمان (125) ساعة



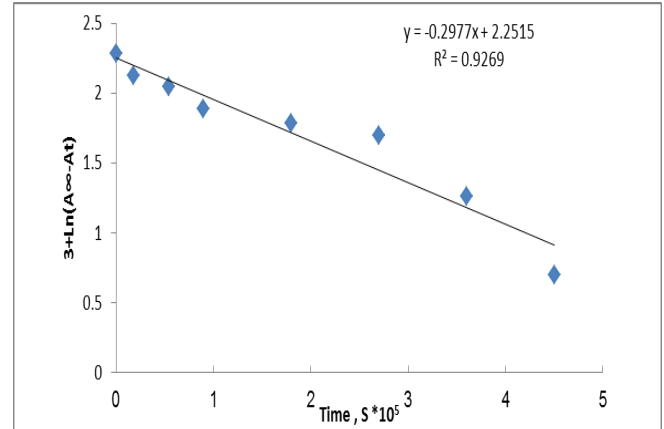
الشكل (15) العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي للملح (CoCl2) في رقائق متعدد(كلوريد الفيناييل) بسمك (70±5) مايكرون وبتكريز (0.05%) مع زمن التشعيع.



الشكل (12) العلاقة بين معامل أمتصاص الهيدروكسيل و زمن التشعيع للنتائج المدونة في الجدول (3)

الجدول (4) قيم ثوابت سرعة التفكك للرقائق متعددة (كلوريد الفيناييل)

مع ملح كلوريد الكوبلت	
التراكيز	$K_d(\text{sec})^{-1} \times 10^{-5}$
0.025	0.277
0.05	0.282
0.1	0.297
0.2	0.308
0.4	0.329

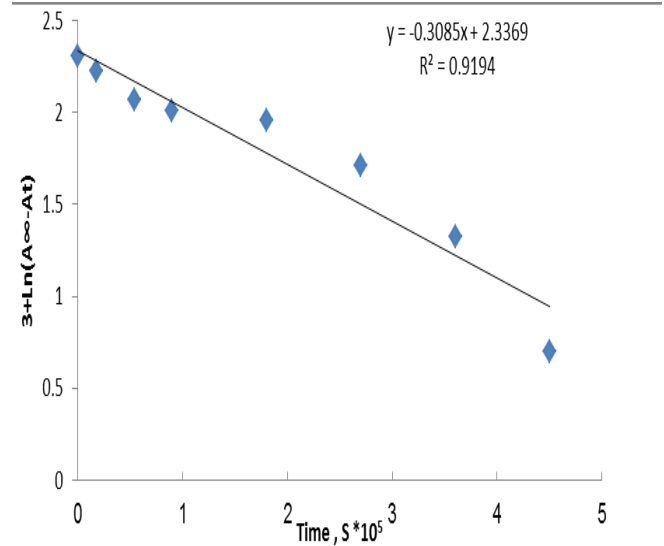


الشكل (16) العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي للملح (CoCl2) في رقائق متعددة (كلوريد الفيناييل) بسمك (70±5) مايكرون وبتراكيز (0.1%) مع زمن التشعيع.

الجدول (5) القيم المحسوبة من قياسات الوزن الجزيئي اللزوجي

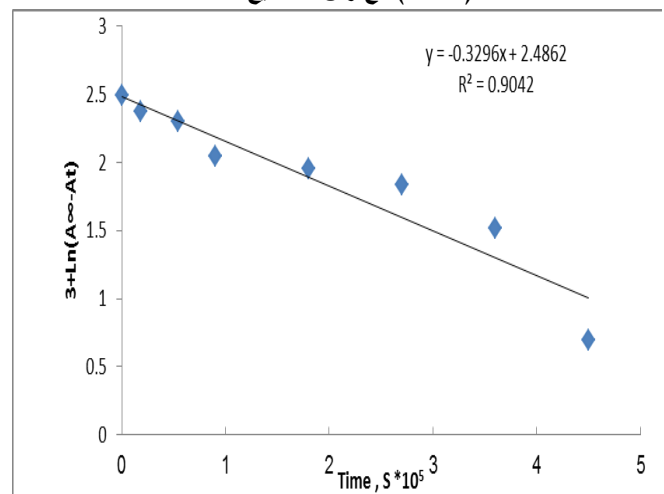
لمتعدد (كلوريد الفيناييل) الخالي من المضافات

زمن التشعيع (ساعة)	(Mv)	$(Mv)^2 \times 10^9$	$\frac{dMv}{dt} = \frac{Mv_0 - Mv_t}{t}$	درجة البلمرة P	$\frac{1}{P} \times 10^{-4}$	درجة التجزئة $\alpha \times 10^{-3}$	معدل قطع السلسلة (S)
0.0	62812.143	3.945	∞	1004.994	9.950	0.0	0.0
25	46789.572	2.189	0.178	748.633	13.300	0.335	0.336
50	35831.023	1.283	0.149	573.296	17.400	0.745	0.748
75	30642.816	0.938	0.119	490.285	20.300	1.035	1.040
100	26934.752	0.725	0.099	430.956	23.200	1.325	1.331
125	23753.306	0.564	0.086	380.052	26.300	1.635	1.643

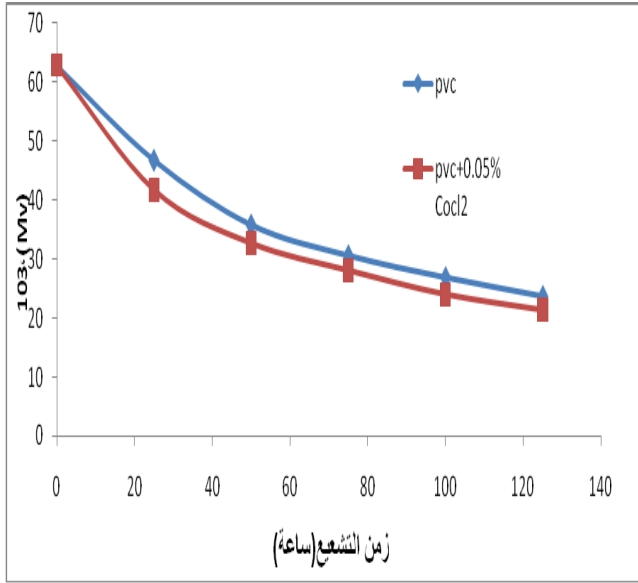


الشكل (17) العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي للملح (CoCl2) في رقائق متعددة (كلوريد الفيناييل) بسمك (70±5) مايكرون وبتراكيز (0.2%) مع زمن التشعيع.

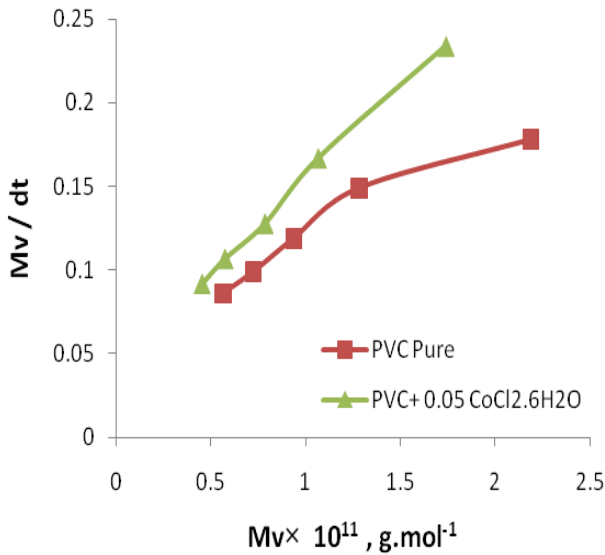
الجدول (6) القيم المحسوبة من قياسات الوزن الجزيئي اللزوجي لمتعدد (كلوريد الفيناييل) بوجود (0.05%) من الملح كلوريد الكوبلت



الشكل (18) العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي للملح (CoCl2) في رقائق متعددة (كلوريد الفيناييل) بسمك (70±5) مايكرون وبتراكيز (0.4%) مع زمن التشعيع.



الشكل(20) علاقة معدل الوزن الجزيئي اللزجي مع زمن التشعيع لرقائق متعدد (كلوريد الفيناييل) بسمك (70±5) مايكرون بوجود وعدم وجود تركيز (0.05%) من الملح كلوريد الكوبلت .

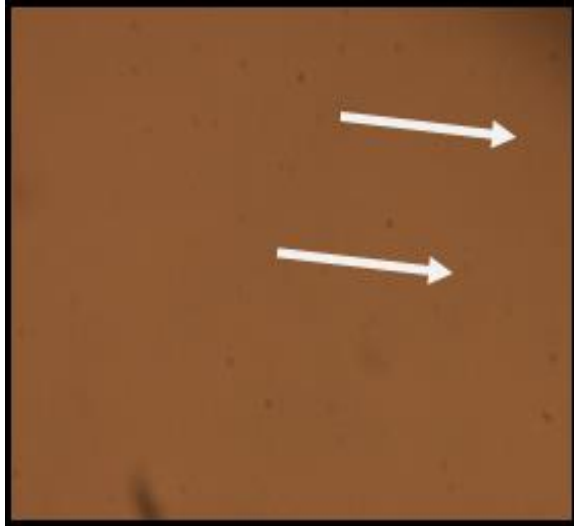


الشكل(21) العلاقة بين سرعة النقصان في معدل الوزن الجزيئي (كلوريد الفيناييل) ومربع معدل الوزن الجزيئي اللزجي لرقائق متعدد (كلوريد الفيناييل) بسمك (70±5) مايكرون بوجود وعدم وجود تركيز (0.05%) من الملح كلوريد الكوبلت

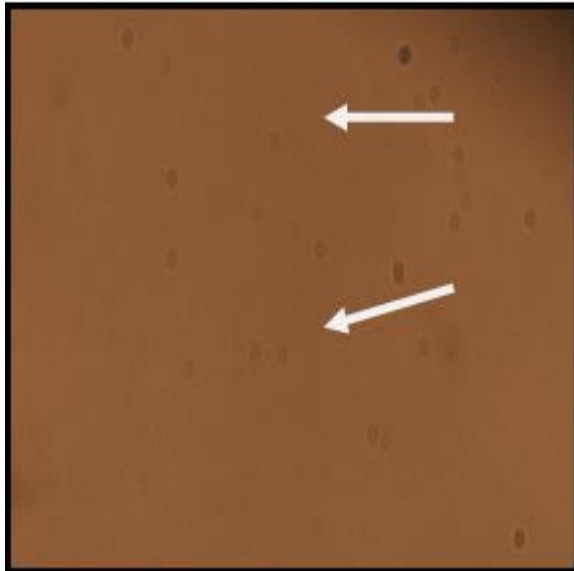
زمن التشعيع (ساعة)	(Mv)	(Mv) ² ×10 ⁹	$\frac{dMv}{dt} = \frac{Mv_0 - Mvt}{t}$	درجة البلمرة P	$\frac{1 \times 10^{-4}}{P}$	درجة التجزئة $\alpha \times 10^{-3}$	معدل قطع السلسلة (S)
0.0	62812.143	3.945	∞	1004.994	9.950	0.0	0.0
25	41726.909	1.741	0.234	667.630	14.978	0.502	0.504
50	32667.865	1.067	0.167	522.685	19.131	0.936	0.940
75	28045.643	0.786	0.128	448.730	22.285	1.233	1.239
100	23980.805	0.575	0.107	383.692	26.062	1.611	1.619
125	21327.866	0.454	0.092	341.245	29.304	1.935	1.994

الجدول (7) قيم منتج كم قطع السلسلة لرقائق متعدد (كلوريد الفيناييل) بسمك (70±5) مايكرون الخالية من الحاوية على تركيز (0.05%) من كلوريد الكوبلت، عند زمن تشعيع (100) ساعة وبشدة اشعاع $IO=1.5 \times 10^{-8} \text{ ein.dm}^{-3}\text{s}^{-1}$.

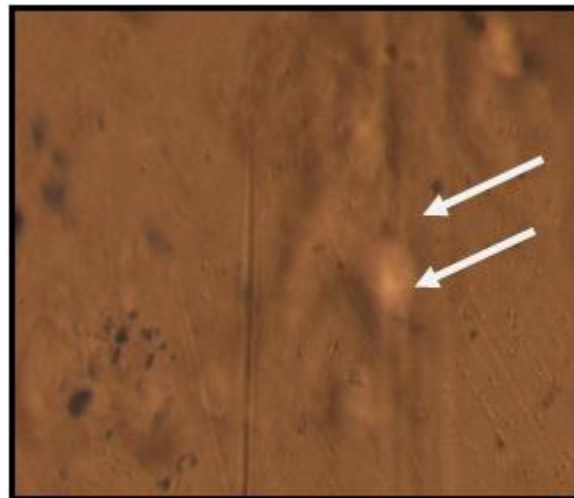
المضافات	$\phi_{CS} \times 10^{-4}$
متعدد (كلوريد الفيناييل)	1.962
متعدد (كلوريد الفيناييل) + $\text{CoCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$	2.386



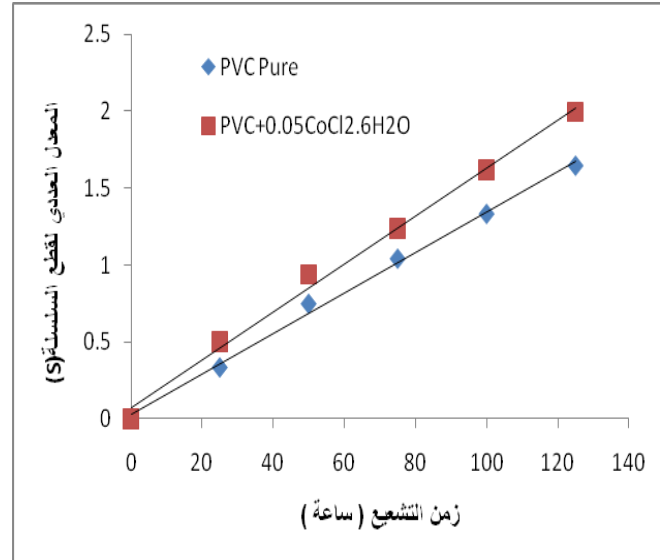
متعدد كلوريد الفيناييل النقي قبل التشعيع



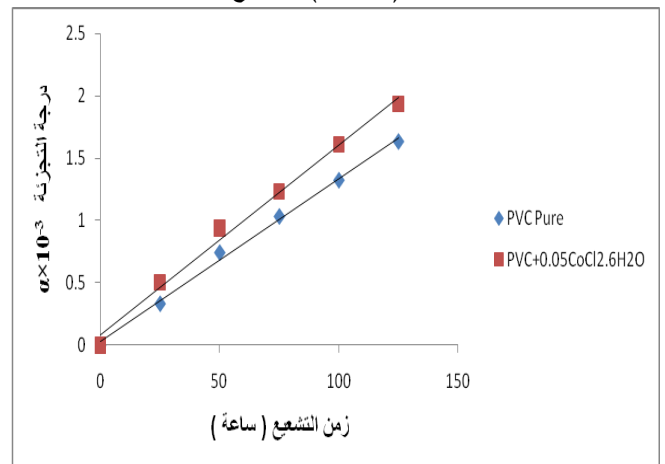
متعدد كلوريد الفيناييل مع ملح كلوريد الكوبالت قبل التشعيع



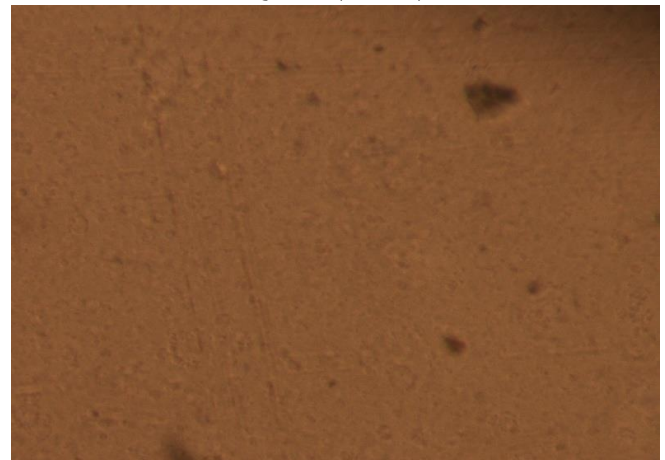
متعدد كلوريد الفيناييل مع ملح كلوريد الكوبالت بعد التشعيع
(شكل 23): يبين صور مجهرية انعكاسية لبعض النماذج لمتعدد
كلوريد الفيناييل النقي والمضاف بكلوريد الكوبالت قبل وبعد التشعيع
بزمن 125 ساعة



الشكل (22) علاقة المعدل العددي لقطع السلسلة مع زمن التشعيع
لرقائق متعدد (كلوريد الفيناييل) بسمك (70 ± 5) مايكرون بوجود وعدم
وجود تركيز (0.05%) من الملح



الشكل (23) علاقة درجة التجزئة مع زمن التشعيع لرقائق متعدد (كلوريد
الفيناييل) بسمك (70 ± 5) مايكرون بوجود وعدم وجود
تركيز (0.05%) من الملح



متعدد (كلوريد الفيناييل) بعد التشعيع وبزمن ساعة

- المصادر
- 11- R. Balogiu and M. Fisch, *polym. Deg. Stab.* 45(1994)30.
 - 12- M.H.AL-MALACK, S.Y. Sheikheldin, n.m.Fayad, and N.Khaja, *Water, Air and Soil pollution*, 120(2000)195,
 - 13- SMITH, C. G., AND OTHERS, "Analysis of Synthetic Polymers and Rubbers," *Analytical Chemistry*, 65 (1993),
 - 14- Chiantore, O., Camino, G., Costa, L. and Grassie, N." Weak links in poly(vinyl chloride)". *Polym. Deg. Stab.*, Vol. 3. P. 209-219,(1981).
 - 15- Chandra, R. and Handa, S. P. (1982). Sensitized photodegradation of polyisobutylene film by addition of tris(2-thiopicolinanilide) cobalt(III). *Appl. Polym. Sci.*, Vol. 27. No. 6. P. (1958).
 - 16- Ranby, B. and Rabek, J. F." Photo degradation, Photo oxidation, Photo stabilization of Polymers", Wiley Inter science Publication, London,(1975).
 - 17- Mckellr, J. F. and Allen, N.S. *Photo Chemistry of Man-Made polymers*, Applied Sciences, Published, Ltd. London. . (1979).
 - 18- Hameed K. AII, Ph.D. Thesis, Al-Anbar University. p41-43(2006).
 - 1- B.Radu, and Michael, "J. Polym. Degrad. and Stabili.", 47,1,57, (1995).
 - 2- J. V Koleste and L. H. Warimam, "Poly(Vinyl chloride)" London (1969).
 - 3- P. Coghlan "A Discussion of Some the Scientific Issues Concerning the Use of PVC", CSIRO Molecular Science, Australian National University (2000).
 - 4- H. Kaczmarek and J.Kowalonek, *Polym. Deg and Stab. j*, 79,231-240 (2003).
 - 5- M. H. Al-Malack, S. Y. Sheikheldin, N. M. Fayad, and N. Khaja, *Water, Air and Soil Pollution*, 120,195 (2000).
 - 6- M. H. Al-Malack, *J. Hazardous Materials, B*, 82, 363,(2001).
 - 7- M. H. Al-Malack and S. Y. Sheikheldin, *Water. Res.*, 35,3283, (2001).
 - 8- T. Ayako and H. Hirose, *Polymer Deg. Stab.*, 63,441, (1999).
 - 9- G. Scott, *Polymer Deg. Stab.*, 68,1,(2000).
 - 10- AL.Andrady, S.H.Hamid, X.Hu and A.Torikai. *J.photochem.photobiol.B*, 46(1998)96

INDUCED PHOTO-DEGRADATION OF POLY (VINYL CHLORIDE) BY USING COBALT (II) CHLORIDE.

HAMEED KHALID ALI

EMAN MOHAMMED KHALAF

ABSTRACT:

This research has been studied the photodegradation for poly(vinyl Chloride) when expose it to the light rays as it mixed with cobalt chloride duo ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), polymer films had been prepared after mixing them with polymer solution by proportions grains ranged between (0.025% - 0.4%) and thickness was around (70 ± 5) microns in tetrahydrofuran (THF) as a solvent. Specimens were observing degradation of polymer films by using light intensity ($1.5 \times 10^{-8} \text{ ein.dm}^3\text{s}^{-1}$) at wavelength (356nm) at 40°C at different radiation times. This was occurring in the absence and presence OF Cobalt (II) Chloride by using Fourier trans form infrared spectroscopy (FTIR). During the observation of the growth of the carbonyl Index (ICO) and hydroxyl (IOH), as well as using spectroscopy UV - visible (UV), as Speed optical dissociation constant of polymeric additives, the results has showed that when the concentration of Cobalt (II) Chloride increased, the degradation of polymer films increased compare to free of salt polymer films. As this accompanied increased in the values of absorption of carbonyl and hydroxyl. It has been noticed that when this increase was a little bit higher when the concentration around 0.4% , which these results have an agreement with optical speed dissociation constant. Moreover, at the absence and presence of Moreover, at the absence and presence of concentration (0.05%) polymer film's photo degradation was studied from salt added as observing the average viscosity of molecular weight, degree of degradation which found out Cobalt (II) Chloride decreased in the molecular weight as the rate chain increased. Finally, polymer films that had been prepared by morphology was studied in the absence and presence of the salt. This study was investigated to find out the amount of energy absorbed by those films and the possibility of cracks in the surface after exposing of those models to irradiation and time of 125 hours.