



وزارة التعليم العالي والبحث  
العلمي  
جامعة ديالى  
كلية العلوم  
قسم الكيمياء



تأثير قواعد شف ومعداتها في التجزئة الضوئية للبولي ستايرين والبولي فاينيل كلورايد

رسالة

مقدمة الى مجلس كلية العلوم - جامعة ديالى

وهي جزء من متطلبات الحصول على شهادة  
ماجستير

في علوم الكيمياء

من قبل

مصطفى نجم عبدعون كاظم

بكالوريوس علوم كيمياء - جامعة بغداد 2011

بإشراف

أ.د. عامر فاضل داود

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

قُلْ أَفَغَيْرَ اللَّهِ تَأْمُرُونَنِي أَعْبُدُ أَيُّهَا  
الْجَاهِلُونَ

صدق الله العلي العظيم

سورة الزمر الآية {64}

## الإهداء

إلى من جرع الكأس فارغاً ليسقيني قطرة حب  
إلى من كُتت أنامله ليقدّم لنا لحظة سعادة  
إلى من حصد الأشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم  
إلى القلب الكبير (والدي العزيز)

إلى من أروضتني الحب والحنان  
إلى رمز الحب وبلسم الشفاء  
إلى القلب الناصع بالبياض الى التي حتى بعد لقائها بخالقها لا زالت عطاء  
لي بكل لحظة (والدي الحبيبة) رحمها الله واسكنها جناته.  
إلى رفيقة دربي نبض قلبي التي تحملت الصعاب خلال فترة دراستي.  
(زوجتي)

إلى من أستنشق منهم رحيق عطري و أرى النور عندما ينظرون في  
عيوني و أستجمع طاقتي من خلال وجودهم حولي و أستمد قوتي من  
خلال ضمهم لصدري.  
(أولادي)

إلى القلوب الطاهرة الرقيقة والنفوس البريئة إلى رياحين حياتي.  
( إخوتي وأخواتي )

إلى الأرواح التي سكنت روحي  
الآن تفتح الأشرعة وترفع المرساة لتنتقل السفينة في عرض بحر واسع  
مظلم هو بحر الحياة وفي هذه الظلمة لا يضيء إلا قنديل الذكريات ذكريات  
الأخوة البعيدة إلى الذين أحببتهم وأحبوني. (أصدقائي)

مصطفى

## شكر و تقدير

أشكر الله رب العالمين الذي خلق وهدى وسدد الخطى فخرج هذا العمل بعونه وتوفيقه نحمده حمدا كثيرا في المبتدى والمنهى.

وانطلاقا من قوله تعالى: "ومن شكر فإنما يشكر لنفسه" (النمل:40) ومن قول المولى خاتم الأنبياء والمرسلين (صلى الله عليه واله وسلم) " من لم يشكر الناس لم يشكر الله عز وجل".

فإنني أتقدم بالشكر الجزيل والعرفان بالجميل لكل من مد يد العون لي والمساعدة وفي مقدمتهم الاستاذ الفاضل الدكتور عامر فاضل داوود النعيمي الذي تشرفت بأشرافه على هذا العمل البحثي، إذ كانت لملاحظاته القيمة وتوجيهاته السديدة وأخلاقه الطيبة ومعاملته الكريمة الأثر الكبير في وصل البحث الى هذه الصورة فله عظيم شكري وتقديري وجزاه الله عني خير الجزاء.

كما أقدم شكري الى الدكتور أحمد عبد الاله أحمد لما قدمه لي من مساعدة علمية في البحث.

وأشكر عمادة كلية العلوم ورئاسة قسم الكيمياء ومنتسبيه وزملائي طلبة الدراسات العليا على ما أبدوه من روح التعاون.

تضمنت هذه الدراسة تحضير بعض قواعد شف ومنها تحضير مركبات عضوية فلزية (معقدات) ودراسة تأثيرها في التجزئة الضوئية لمتعدد كلوريد الفايثيل و متعدد الستايرين وهذه المركبات هي :

1 - قاعدة شف (L1) المحضرة من تفاعل الأمين الثنائي (Ethylene diamine) مع (Salicylaldehyde) والمعقدات المحضرة منها (Zn-L1(C1),Ni-L1(C2),Cu-L1(C3),CO-L1(C4),Mn-L1(C5),Fe-L1(C6))

2 - المعقد (C7) المشتق من (1,10 Phenanthroline) مع Ni(II) .

3 - قاعدة شف (L2) المحضرة من تفاعل (Izonizide) مع (Salicylaldehyde) والمعقد المشتق منها مع ملح النيكل (C8).

4- قاعدة شف (L3) المحضرة من تفاعل (O-phenylenediamine) مع المادة (Salicyldehyde) والمعقد المحضر منها مع Ni(II) (C9).

5 - حضر متعدد كلوريد الفايثيل المحور مع الأمينات الأولية المختلفة الأتية (P-amino phenol, O-Tolidine, P-bromo aniline, 3-Hydroxy aniline, ) (Phenyl hydrazine). إذا استخدمت هذه المركبات لبيان تأثيرها في التجزئة الضوئية لمتعدد كلوريد الفايثيل .

تم تحضير رقائق متعدد كلوريد الفايثيل و متعدد الستايرين النقية وبوجود المضافات أعلاه (قواعد شف والمعقدات المحضرة منها ) بطريقة الصب بأحواض زجاجية باستعمال رباعي هيدرو فيوران لمتعدد كلوريد الفايثيل والكلوروفورم لمتعدد الستايرين كمذيبات وبسبك (80µm) وبتركيز (0.05%) نسبة وزنية.

تم متابعة التجزئة الضوئية والتثبيت الضوئي للرقائق البوليمرية المحضرة بوجود وعدم وجود المضافات المشعة بواسطة جهاز التشعيع المصنع محليا بالاعتماد على أبعاد جهاز التشعيع المعجل الموجود في الجامعة المستنصرية والذي بلغت شدته ( $4 \times 10^{-5} \text{ einstine.dm}^{-3} \cdot \text{sec}$ ) ، باستخدام امتصاصية الأشعة تحت الحمراء من خلال متابعة نمو مجاميع الهيدروكسيل ( $I_{OH}$ ) والكاربونيل ( $I_{CO}$ ) والبولين ( $I_{PO}$ ) لمتعدد كلوريد الفايثيل و مجاميع الهيدروكسيل ( $I_{OH}$ ) والكاربونيل ( $I_{CO}$ ) لمتعدد الستايرين. مع زمن التشعيع ، فضلا عن امتصاصية الأشعة فوق البنفسجية لحساب ثابت سرعة التفكك الضوئي للرقائق البوليمرية والمعقدات المضافة ، وكذلك حسابات فقدان الوزن والتغيرات الحاصلة على سطح الرقائق البوليمرية وحسابات اللزوجة ومنها حساب معدل قطع السلاسل البوليمرية ودرجة التحلل.

وجد أن قيم معامل الكربونيل والهيدروكسيل والبولين تقل مقارنة مع الرقائق البوليمرية النقية مما يدل على أنها تسلك كمثبتات ضوئية، ويمكن ترتيب فعالية المركبات الكيميائية المضافة (المعقدات) في التثبيت الضوئي لمتعدد الستايرين كالآتي :

**C8 > C9 > C3 > C2 > C4 > C5 > C6 > C8 > C7 > PS Pure**

ويمكن ترتيب فعالية المركبات الكيميائية المضافة (المعقدات) في التثبيت الضوئي لمتعدد كلوريد الفايثيل كالتالي:

**C6 > C9 > C4 > C7 > C5 > C8 > C2 > C1 > C3 > PVC Pure**

وفعالية التثبيت الضوئية للمركبات الكيميائية المضافة (قواعد شف) التي تم الحصول عليها يمكن ترتيبها بالتسلسل الآتي:

**L2 > L3 > L1 > PS Pure**

**L3 > L2 > L1 > PVC Pure**

أما متعدد كلوريد الفايثيل المحور بالأمينات الأولية ، بينت النتائج أن هذه المركبات تسلك كمثبات ضوئية وحسب التسلسل الآتي:

**P-bromo aniline > Phenyl hydrazine > P-amino phenol > 3-hydroxy aniline > O-tolidine > PVC Pure.**

| الفصل الرابع : النتائج و المناقشة |  |         |
|-----------------------------------|--|---------|
| 63                                | تشخيص المركبات العضوية باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء   | 1-4     |
| 63                                | طيف الأشعة تحت الحمراء لقاعدة شف (L1)  | 1-1-4   |
| 63                                | طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المشتقة من قاعدة شف (L1)   | 2-1-4   |
| 64                                | طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد السابع (C7) المشتق من ( 1,10 phenanthroline)   | 3-1-4   |
| 64                                | طيف الأشعة تحت الحمراء لقاعدة شف (L2) والمعقد (C8) المشتق منها   | 4-1-4   |
| 65                                | طيف الأشعة تحت الحمراء لقاعدة شف (L3) والمعقد (C9) المشتق منها   | 5-1-4   |
| 65                                | أطياف الأشعة تحت الحمراء لمتعدد كلوريد الفايثيل المحور بالأمينات الأولية   | 6-1-4   |
| 76                                | الخصائص الفيزيائية للمعقدات المضافة  | 2-4     |
| 78                                | دراسة التجزئة الضوئية لمتعدد الستايرين ومتعدد كلوريد الفايثيل باستخدام قواعد شف والمعقدات المحضرة منها كمضافات والبوليمرات المحورة   | 3-4     |
| 78                                | حسابات أطياف الأشعة تحت الحمراء  | 1-3-4   |
| 102                               | دراسة التجزئة الضوئية لمتعدد الستايرين ومتعدد كلوريد الفايثيل باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية                                  | 2-3-4   |
| 103                               | دراسة التجزئة الضوئية لمتعدد الستايرين ومتعدد كلوريد الفايثيل باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية عند الطول الموجي (313nm)         | 1-2-3-4 |
| 118                               | دراسة التجزئة الضوئية لمتعدد الستايرين ومتعدد كلوريد الفايثيل باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية عند الطول الموجي الأعظم لكل معقد | 2-2-3-4 |
| 132                               | متابعة التجزئة الضوئية للرقائق البوليميرية عن طريق فقدان الوزن   | 3-3-4   |
| 141                               | الشكل السطحي للرقائق البوليميرية   | 4-3-4   |
| 148                               | تحديد المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي للرقائق البوليميرية لكل من PVC و PS   | 5-3-4   |
| 173                               | الميكانيكيات المقترحة لعمل المركبات العضوية المضافة في التثبيت الضوئي لمتعدد الستايرين و كلوريد الفايثيل                             | 6-3-4   |
| 178                               | الاستنتاجات  | 7-3-4   |
| 179                               | التوصيات للعمل المستقبلي   | 8-3-4   |

## قائمة الرموز

| الرمز            | المعنى   |
|------------------|--|
| PE               | متعدد الاثلين                                      |
| PP               | متعدد البروبلين                                    |
| PS               | متعدد الستايرين                                    |
| PVC              | متعدد كلوريد الفايثيل                              |
| Tg               | درجة انتقال الزجاج                                 |
| I <sub>0</sub>   | شدة الضوء الساقط                                   |
| A                | الامتصاصية   |
| V                | الحجم  |
| ε                | معامل الامتصاص المولاري                            |
| t                | وقت التشعيع  |
| A <sub>s</sub>   | امتصاصية الاصرة خلال التشعيع                       |
| A <sub>r</sub>   | امتصاصية الاصرة المرجع                             |
| I <sub>s</sub>   | معامل المجموعة قيد الدراسة                         |
| %T               | النسبة المئوية للنفاذية                            |
| a                | تركيز المثبت قبل التشعيع                           |
| x                | التغيير في تركيز المثبت بعد وقت التشعيع t          |
| A <sub>0</sub>   | امتصاصية رقيقة البوليمر قبل التشعيع                |
| A <sub>t</sub>   | امتصاصية رقيقة البوليمر عند أوقات التشعيع المختلفة |
| A <sub>∞</sub>   | امتصاصية رقيقة البوليمر عند ما لا نهاية            |
| W                | الوزن  |
| k <sub>d</sub>   | ثابت سرعة التفكك                                   |
| C                | التركيز  |
| η <sub>re</sub>  | اللزوجة النسبية                                    |
| η <sub>sp</sub>  | اللزوجة النوعية                                    |
| K,α              | ثوابت  |
| M <sub>v,0</sub> | معدل الوزن الجزيئي قبل التشعيع                     |
| S                | معدل قطع السلاسل البوليمرية                        |
| M <sub>v,t</sub> | المعدل اللزوي للوزن الجزيئي بعد التشعيع            |

المحتويات:

|                             |             |
|-----------------------------|-------------|
| المعدل اللزوي للوزن الجزيئي | $\bar{M}_v$ |
| درجة التحلل                 | $\alpha$    |
| معدل الوزن الجزيئي للمونومر | $M_o$       |
| الطول الموجي                | $\lambda$   |
| اللزوجة الجوهرية            | $[\eta]$    |
| بولي أثلين عالي الكثافة     | HDPE        |
| بولي أثلين واطئ الكثافة     | LDPE        |
| الثايوكسانثون               | TX          |
| البنزوفينون                 | BP          |

## قائمة الأشكال

| الصفحة | اسم الموضوع  | رقم الشكل |
|--------|--|-----------|
| 1      | مونومرات بعض البوليمرات  | 1-1       |
| 2      | الأنواع الثلاثة لتراكيب السلاسل البوليمرية   | 2-1       |
| 19     | الشكل الهيكلي لمتعدد الستايرين   | 1-2       |
| 19     | ترتيب مجاميع الفينيل في التركيب الهيكلي لمتعدد الستايرين                                     | 2-2       |
| 20     | بلمرة الاضافة للستايرين لتكوين متعدد الستايرين   | 3-2       |
| 20     | تكوين مونومر الستايرين   | 4-2       |
| 21     | تكوين الحالة المثارة الثلاثية بعد امتصاص الضوء من قبل حلقة البنزين في متعدد الستايرين        | 5-2       |
| 22     | كسر الاصرة (C6H5-C)  | 6-2       |
| 22     | انتقال طاقة الحالة المثارة الثلاثية الى الأواصر (C-H) و (C-C)                                | 7-2       |
| 23     | الترتيب الفراغي لمتعدد كلوريد الفايثيل   | 8-2       |
| 24     | تحضير متعدد كلوريد الفايثيل بطريقة بلمرة مونومر كلوريد الفايثيل                              | 9-2       |
| 24     | اضافة مونومر كلوريد الفايثيل لسلسلة متعدد كلوريد الفايثيل                                    | 10-2      |
| 28     | عوامل التجوية الطبيعية التي تؤثر على التجزئة الضوئية للبوليمرات                              | 11-2      |
| 33     | يوضح دقائق أسود الكربون  | 12-2      |
| 34     | أمثلة على كاتبات النيكل  | 13-2      |
| 34     | اخماد الحالات المثارة  | 14-2      |
| 35     | التركيب الحلقي للأمينات المعاقة فراغيا   | 15-2      |
| 35     | دائرة دينيزوف التي توضح الميكانيكية الكيميائية لفعالية الأمينات المعاقة واقتناص الجذور الحرة | 16-2      |
| 36     | مثال على مفككات الهيدروبيروكسيدات  | 17-2      |
| 37     | مثال على قانصات الجذور الحرة   | 18-2      |
| 38     | مضادات الأكسدة ميكانيكية كسر السلسلة   | 19-2      |
| 41     | أبعاد منظومة التشعيع محلية الصنع المأخوذة من ابعاد جهاز التشعيع المعجل في الجامعة المستنصرية | 1-3       |

|    |  |      |
|----|--|------|
| 42 | تصميم منظومة التشعيع محلية الصنع   | 2-3  |
| 43 | معادلات تحضير البوليمرات المحورة   | 3-3  |
| 44 | معادلة تحضير قاعدة شف (L1)   | 4-3  |
| 45 | معادلة تحضير المعقد C1 (Zn-L1)   | 5-3  |
| 45 | معادلة تحضير المعقد C2 (Ni-L1)   | 6-3  |
| 46 | معادلة تحضير المعقد C3 (Cu-L1)   | 7-3  |
| 46 | معادلة تحضير المعقد C4 (Co-L1)   | 8-3  |
| 47 | معادلة تحضير المعقد C5 (Mn-L1)   | 9-3  |
| 47 | معادلة تحضير المعقد Fe-L1 (C6)   | 10-3 |
| 48 | معادلة تحضير المعقد C7   | 11-3 |
| 48 | معادلة تحضير قاعدة شف (L2)   | 12-3 |
| 49 | معادلة تحضير C8 (Cl-Ni-L2)   | 13-3 |
| 49 | معادلة تحضير قاعدة شف (L3)   | 14-3 |
| 50 | معادلة تحضير المعقد C9 (Ni-L2)   | 15-3 |
| 54 | أطياف امتصاص افتراضية لمجاميع فعالة تظهر في اطياف الاشعة تحت الحمراء توضح كيفية رسم خطوط الامتصاص وحساب الامتصاص | 16-3 |
| 56 | طيف الأشعة تحت الحمراء لمتعدد الستايرين مع المضاف (L2) في الزمن 0 ساعة   | 17-3 |
| 56 | طيف الأشعة تحت الحمراء لمتعدد الستايرين مع المضاف (L2) في الزمن 30 ساعة  | 18-3 |
| 61 | منحني المعايرة ل FeSO4   | 19-3 |
| 65 | ميكانيكية الهجوم النيوكليوفيلي للأمين الأولي على ذرة الكربون التي تحمل أيون الكلورايد                            | 1-4  |
| 68 | أطياف الاشعة تحت الحمراء لقاعدة شف (L1)  | 2-4  |
| 68 | طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد C1 (Zn-L1)   | 3-4  |
| 69 | طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد C2 (Ni-L1)   | 4-4  |
| 69 | طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد C3 (Cu-L1)   | 5-4  |

|    |   |      |
|----|---|------|
| 70 | طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدن C4 (Co-L1)  | 6-4  |
| 70 | طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدن C5 (Mn-L1)  | 7-4  |
| 71 | طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدن C6 (Fe-L1)  | 8-4  |
| 71 | طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدن C7 (Ni-1,10) (phenanthroline)   | 9-4  |
| 72 | طيف الأشعة تحت الحمراء لقاعدة شف (L2)   | 10-4 |
| 72 | طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدن C8 (Ni-L1)  | 11-4 |
| 73 | طيف الأشعة تحت الحمراء لقاعدة شف (L3)   | 12-4 |
| 73 | طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدن C9 (Ni-L3)  | 13-4 |
| 74 | طيف لأشعة تحت الحمراء لمتعدد كلوريد الفانيليل المحور مع (-P) (amino phenol)   | 14-4 |
| 74 | طيف الأشعة تحت الحمراء لمتعدد كلوريد الفانيليل المحور مع (-O) (tolidine)  | 15-4 |
| 75 | طيف الأشعة تحت الحمراء لمتعدد كلوريد الفانيليل المحور مع (Phenyl hydrazine).  | 16-4 |
| 75 | طيف الأشعة تحت الحمراء لمتعدد كلوريد الفانيليل المحور مع (-p) (bromo aniline)   | 17-4 |
| 76 | طيف الأشعة تحت الحمراء لمتعدد كلوريد الفانيليل المحور مع (-3) (hydroxy aniline).  | 18-4 |
| 81 | مطيافية الأشعة تحت الحمراء لرقيقة متعدد الستايرين مع قاعدة شف الأولى (L1) وتوضح الأرقام على الأطياف الفترات الزمنية المختلفة            | 19-4 |
| 84 | معامل الكربونيل (I <sub>CO</sub> ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين بوجود (0.05 %) وزنا من المضافات وبسبك (80μm)                   | 20-4 |
| 86 | معامل الهيدروكسيل (I <sub>OH</sub> ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين بوجود (0.05 %) وزنا من المضافات (المعدنات) وبسبك (80μm)      | 21-4 |
| 88 | معامل الكربونيل (I <sub>CO</sub> ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفانيليل بوجود (0.05 %) وزنا من المضافات (المعدنات) وبسبك (80μm) | 22-4 |
| 90 | معامل الهيدروكسيل (I <sub>OH</sub> ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفانيليل بوجود (0.05 %) وزنا من المضافات وبسبك (80μm).         | 23-4 |
| 92 | معامل البولين (I <sub>PO</sub> ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفانيليل بوجود (0.05 %) وزنا من المضافات (المعدنات) وبسبك (80μm)   | 24-4 |

|     |   |      |
|-----|---|------|
| 94  | معامل الكربونيل ( $I_{CO}$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين بوجود (0.05 %) وزنا من المضافات (قواعد شف) وبسمك ( $80\mu\text{m}$ )                                 | 25-4 |
| 95  | معامل الهيدروكسيل ( $I_{OH}$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين بوجود (0.05 %) وزنا من المضافات (قواعد شف) وبسمك ( $80\mu\text{m}$ ).                              | 26-4 |
| 96  | معامل الكربونيل ( $I_{CO}$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل بوجود (0.05 %) وزنا من المضافات (قواعد شف) وبسمك ( $80\mu\text{m}$ ).                          | 27-4 |
| 97  | معامل الهيدروكسيل ( $I_{OH}$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل بوجود (0.05 %) وزنا من المضافات (قواعد شف) وبسمك ( $80\mu\text{m}$ ).                        | 28-4 |
| 98  | معامل البولين ( $I_{PO}$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل بوجود (0.05 %) وزنا من المضافات (قواعد شف) وبسمك ( $80\mu\text{m}$ ).                            | 29-4 |
| 100 | معامل الكربونيل ( $I_{CO}$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل المحورة مع الامينات وبسمك ( $80\mu\text{m}$ ).   | 30-4 |
| 101 | معامل الهيدروكسيل ( $I_{OH}$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل المحورة مع الامينات وبسمك ( $80\mu\text{m}$ ).   | 31-4 |
| 102 | معامل البولين ( $I_{PO}$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل المحورة مع الامينات وبسمك ( $80\mu\text{m}$ ).   | 32-4 |
| 103 | تغيير ال ( $\ln (At-A\infty)$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين النقية بسمك $80\mu\text{m}$ .   | 33-4 |
| 104 | تغيير ال ( $\ln (At-A\infty)$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف ( $Zn-L1$ ) بتركيز 0.05% وزنا وسمك $80\mu\text{m}$ عند الطول الموجي ( $313\text{nm}$ )  | 34-4 |
| 104 | تغيير ال ( $\ln (At-A\infty)$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف ( $Ni-L1$ ) بتركيز 0.05% وزنا وسمك $80\mu\text{m}$ عند الطول الموجي ( $313\text{nm}$ )  | 35-4 |
| 104 | تغيير ال ( $\ln (At-A\infty)$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف ( $Cu-L1$ ) بتركيز 0.05% وزنا وسمك $80\mu\text{m}$ عند الطول الموجي ( $313\text{nm}$ ). | 36-4 |
| 105 | تغيير ال ( $\ln (At-A\infty)$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف ( $Co-L1$ ) بتركيز 0.05% وزنا وسمك $80\mu\text{m}$ عند الطول الموجي ( $313\text{nm}$ )  | 37-4 |
| 105 | تغيير ال ( $\ln (At-A\infty)$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف ( $Mn-L1$ ) بتركيز 0.05% وزنا وسمك $80\mu\text{m}$ عند الطول الموجي ( $313\text{nm}$ )  | 38-4 |

|     |  |      |
|-----|--|------|
| 105 | تغيير ال In (At-A∞) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف (Fe-L1) بتركيز 0.05% وزنا وسمك 80μm عند الطول الموجي (313nm)                         | 39-4 |
| 106 | تغيير ال In (At-A∞) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف (Ni-1,10 phenanthroline) بتركيز 0.05% وزنا وسمك 80μm . عند الطول الموجي (313nm)      | 40-4 |
| 106 | تغيير ال In (At-A∞) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف (Ni-L2) بتركيز 0.05% وزنا وسمك 80μm عند الطول الموجي (313nm).                        | 41-4 |
| 106 | تغيير ال In (At-A∞) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف (C9) بتركيز 0.05% وزنا وسمك 80μm عند الطول الموجي (313nm).                           | 42-4 |
| 108 | تغيير ال In (At-A∞) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقي بسمك 80μm عند الطول الموجي (313nm).  | 43-4 |
| 108 | تغيير ال In (At-A∞) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (Zn-L1) بتركيز 0.05% وزنا وسمك 80μm  | 44-4 |
| 108 | تغيير ال In (At-A∞) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (Ni-L1) بتركيز 0.05% وزنا وسمك 80μm عند الطول الموجي (313nm).                  | 45-4 |
| 109 | تغيير ال In (At-A∞) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (Cu-L1) بتركيز 0.05% وزنا وسمك 80μm . عند الطول الموجي (313nm)                 | 46-4 |
| 109 | تغيير ال In (At-A∞) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (Co-L1) بتركيز 0.05% وزنا وبسمك 80μm عند الطول الموجي (313nm).                 | 47-4 |
| 109 | تغيير ال In (At-A∞) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (Mn-L1) بتركيز 0.05% وزنا وسمك 80μm عند الطول الموجي (313nm).                  | 48-4 |
| 110 | تغيير ال In (At-A∞) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (Fe-L1) بتركيز 0.05% وزنا وسمك 80μm  | 49-4 |
| 110 | تغيير ال In (At-A∞) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (Ni-1,10 phenanthroline) بتركيز 0.05% وزنا وبسمك 80μm عند الطول الموجي (313nm) | 50-4 |
| 110 | تغيير ال In (At-A∞) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (Ni-L2) بتركيز 0.05% وزنا وبسمك 80μm عند الطول الموجي (313nm)                  | 51-4 |
| 111 | تغيير ال In (At-A∞) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (Ni-L3) بتركيز 0.05% وزنا وبسمك 80μm عند الطول الموجي (313nm).                 | 52-4 |

|     |  |      |
|-----|--|------|
| 112 | تغيير ال $\ln (At-A\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف (قاعدة شف)(L1) بتركيز %0.05 وزنا وسمك $80\mu\text{m}$ عند الطول الموجي (313nm).        | 53-4 |
| 112 | تغيير ال $\ln (At-A\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف (قاعدة شف)(L2) بتركيز %0.05 وزنا وسمك $80\mu\text{m}$ عند الطول الموجي (313nm).        | 54-4 |
| 113 | تغيير ال $\ln (At-A\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف (قاعدة شف)(L3) بتركيز %0.05 وزنا وسمك $80\mu\text{m}$ عند الطول الموجي (313nm).        | 55-4 |
| 114 | تغيير ال $\ln (At-A\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (قاعدة شف)(L1) بتركيز %0.05 وزنا وبسمك $80\mu\text{m}$ عند الطول الموجي (313nm). | 56-4 |
| 114 | تغيير ال $\ln (At-A\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (قاعدة شف)(L2) بتركيز %0.05 وزنا وسمك $80\mu\text{m}$ عند الطول الموجي (313nm).  | 57-4 |
| 115 | تغيير ال $\ln (At-A\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (قاعدة شف)(L3) بتركيز %0.05 وزنا وسمك $80\mu\text{m}$ عند الطول الموجي (313nm).  | 58-4 |
| 116 | تغيير ال $\ln (At-A\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل المحور مع (P-amino phenol) بسمك $80\mu\text{m}$ عند الطول الموجي (313nm)                   | 59-4 |
| 116 | تغيير ال $\ln (At-A\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل المحور مع (O-Tolidine) بسمك $80\mu\text{m}$ عند الطول الموجي (313nm)                       | 60-4 |
| 117 | تغيير ال $\ln (At-A\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل المحور مع (P-bromo aniline) بسمك $80\mu\text{m}$ عند الطول الموجي (313nm).                 | 61-4 |
| 117 | تغيير ال $\ln (At-A\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل المحور مع (3-hydroxy aniline) بسمك $80\mu\text{m}$ عند الطول الموجي (313nm).               | 62-4 |
| 117 | تغيير ال $\ln (At-A\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل المحور مع (Phenyl Hydrazine) بسمك $80\mu\text{m}$ عند الطول الموجي (313nm).                | 63-4 |
| 119 | تغيير ال $\ln (At-A\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين النقية عند الطول الموجي (313nm) وبسمك $80\mu\text{m}$ .  | 64-4 |
| 119 | تغيير ال $\ln (At-A\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف (Zn-L1) عند الطول الموجي الأعظم له بتركيز %0.05 وزنا وسمك $80\mu\text{m}$ .            | 65-4 |

|     |  |      |
|-----|--|------|
| 120 | تغيير ال In (At-A $\infty$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف (Ni-L1) عند الاطول الموجي الأعمم له بتركيز % 0.05 وزنا وسمك 80 $\mu$ m.                   | 66-4 |
| 120 | تغيير ال In (At-A $\infty$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف (Cu-L1) عند الطول الموجي الأعمم له بتركيز % 0.05 وزنا وسمك 80 $\mu$ m.                    | 67-4 |
| 120 | تغيير ال In (At-A $\infty$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف (Co-L1) عند الطول الموجي الأعمم له بتركيز % 0.05 وزنا وسمك 80 $\mu$ m.                    | 68-4 |
| 121 | تغيير ال In (At-A $\infty$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف (Mn-L1) عند الطول الموجي الأعمم له بتركيز % 0.05 وزنا وسمك 80 $\mu$ m.                    | 69-4 |
| 121 | تغيير ال In (At-A $\infty$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف (Fe-L1) عند الطول الموجي الأعمم له بتركيز % 0.05 وزنا وسمك 80 $\mu$ m.                    | 70-4 |
| 121 | تغيير ال In (At-A $\infty$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف (Ni-1,10 phenanthroline) عند الطول الموجي الأعمم له و بتركيز % 0.05 وزنا وسمك 80 $\mu$ m. | 71-4 |
| 122 | تغيير ال In (At-A $\infty$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف (Ni-L2) عند الطول الموجي الأعمم له و بتركيز % 0.05 وزنا وسمك 80 $\mu$ m.                  | 72-4 |
| 122 | تغيير ال In (At-A $\infty$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف (Ni-L3) عند الطول الموجي الأعمم له بتركيز % 0.05 وزنا وسمك 80 $\mu$ m.                    | 73-4 |
| 123 | تغيير ال In (At-A $\infty$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقي بسمك 80 $\mu$ m .   | 74-4 |
| 124 | تغيير ال In (At-A $\infty$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (Zn-L1) عند الطول الموجي الأعمم له بتركيز % 0.05 وزنا وسمك 80 $\mu$ m.              | 75-4 |
| 124 | تغيير ال In (At-A $\infty$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (Ni-L1) عند الطول الموجي الأعمم له بتركيز % 0.05 وزنا وسمك 80 $\mu$ m.              | 76-4 |
| 124 | تغيير ال In (At-A $\infty$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (Cu-L1) عند الطول الموجي الأعمم بتركيز % 0.05 وزنا وسمك 80 $\mu$ m.                 | 77-4 |
| 125 | تغيير ال In (At-A $\infty$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (Co-L1) عند الطول الموجي الأعمم له بتركيز % 0.05 وزنا وبسمك 80 $\mu$ m.             | 78-4 |

|     |   |      |
|-----|---|------|
| 125 | تغيير ال In (At-A $\infty$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (Mn-L1) عند الطول الموجي الأعظم له بتركيز 0.05% وزنا وسمك 80 $\mu$ m.                  | 79-4 |
| 125 | تغيير ال In (At-A $\infty$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (Fe-L1) عند الطول الموجي الأعظم له بتركيز 0.05% وزنا وسمك 80 $\mu$ m.                  | 80-4 |
| 126 | تغيير ال In (At-A $\infty$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (Ni-1,10 phenanthroline) عند الطول الموجي الأعظم له بتركيز 0.05% وزنا وسمك 80 $\mu$ m. | 81-4 |
| 126 | تغيير ال In (At-A $\infty$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (Ni-L2) عند الطول الموجي الأعظم له بتركيز 0.05% وزنا وسمك 80 $\mu$ m.                  | 82-4 |
| 126 | تغيير ال In (At-A $\infty$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (Ni-L3) عند الطول الموجي الأعظم له بتركيز 0.05% وزنا وسمك 80 $\mu$ m.                  | 83-4 |
| 128 | تغيير ال In (At-A $\infty$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف (قاعدة شف)(L1) عند الطول الموجي الاعظم لها بتركيز 0.05% وزنا وسمك 80 $\mu$ m.                | 84-4 |
| 128 | تغيير ال In (At-A $\infty$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف (قاعدة شف)(L2) عند الطول الموجي الأعظم لها بتركيز 0.05% وزنا وسمك 80 $\mu$ m.                | 85-4 |
| 129 | تغيير ال In (At-A $\infty$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف (قاعدة شف)(L3) بتركيز 0.05% وزنا وسمك 80 $\mu$ m.  | 86-4 |
| 130 | تغيير ال In (At-A $\infty$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (قاعدة شف)(L1) عند الطول الموجي الأعظم لها بتركيز 0.05% وزنا وسمك 80 $\mu$ m.          | 87-4 |
| 130 | تغيير ال In (At-A $\infty$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (قاعدة شف)(L2) عند الطول الموجي الأعظم لها بتركيز 0.05% وزنا وسمك 80 $\mu$ m.          | 88-4 |
| 131 | تغيير ال In (At-A $\infty$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (قاعدة شف)(L3) عند الطول الموجي الأعظم لها بتركيز 0.05% وزنا وسمك 80 $\mu$ m.          | 89-4 |
| 134 | النسبة المئوية للوزن المفقود لرقائق متعدد الستايرين الحاوية على مضافات ( المعقدات) بنسبة وزنية 0.05% وسمك 80 $\mu$ m.   | 90-4 |
| 136 | النسبة المئوية للوزن المفقود لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل الحاوية على المضافات ( المعقدات) بنسبة وزنية 0.05% وسمك 80 $\mu$ m.   | 91-4 |
| 138 | النسبة المئوية للوزن المفقود لرقائق متعدد الستايرين الحاوية على مضافات ( قواعد شف) بنسبة وزنية 0.05% وسمك 80 $\mu$ m.   | 92-4 |

|     |  |       |
|-----|--|-------|
| 139 | النسبة المئوية للوزن المفقود لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل الحاوية على مضافات ( قواعد شف ) بنسبة وزنية % 0.05 وبسمك $80\mu\text{m}$ . | 93-4  |
| 140 | النسبة المئوية للوزن المفقود لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية والمحورة (المتضمنة أمينات) بسمك $(80\mu\text{m})$ .                 | 94-4  |
| 141 | الصور المجهرية لرقائق متعدد الستايرين النقية بسمك 80.  | 95-4  |
| 141 | الصور المجهرية ل (PS+C1(Zn-L1) بتركيز % 0.05 وزنا من المعقد وبسمك $80\mu\text{m}$ .  | 96-4  |
| 142 | الصور المجهرية ل (PS+C2(Ni-L1) بتركيز % 0.05 وزنا من المعقد وبسمك $80\mu\text{m}$ .  | 97-4  |
| 143 | الصور المجهرية ل (PS+C3(Cu-L1) بتركيز % 0.05 وزنا من المعقد وبسمك $80\mu\text{m}$ .  | 98-4  |
| 143 | الصور المجهرية ل (PS+C4(Co-L1) بتركيز % 0.05 وزنا من المعقد وبسمك $80\mu\text{m}$ .  | 99-4  |
| 143 | الصور المجهرية ل (PS+Mn-L1) بتركيز % 0.05 وزنا من المعقد وبسمك $80\mu\text{m}$ .   | 100-4 |
| 144 | الصور المجهرية ل (PS+C6(Fe-L1) بتركيز % 0.05 وزنا من المعقد وبسمك $80\mu\text{m}$ .  | 101-4 |
| 144 | الصور المجهرية ل (PS+C7(Ni-1,10 phenanthroline) بتركيز % 0.05 وزنا من المعقد وبسمك $80\mu\text{m}$ .                                 | 102-4 |
| 144 | الصور المجهرية ل (PS+C8(Ni-L2) بتركيز % 0.05 وزنا من المعقد وبسمك $80\mu\text{m}$ .  | 103-4 |
| 145 | الصور المجهرية ل (PS+C9(Ni-L3) بتركيز % 0.05 وزنا من المعقد وبسمك $80\mu\text{m}$ .  | 104-4 |
| 145 | الصور المجهرية لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية بسمك $80\mu\text{m}$ .  | 105-4 |
| 145 | الصور المجهرية ل (PVC+C1(Zn-L1) بتركيز % 0.05 وزنا من المعقد وبسمك $80\mu\text{m}$ .   | 106-4 |
| 146 | الصور المجهرية ل (PVC+C2(Ni-L1) بتركيز % 0.05 وزنا من المعقد وبسمك $80\mu\text{m}$ .   | 107-4 |
| 146 | الصور المجهرية ل (PVC+C4(Co-L1) بتركيز % 0.05 وزنا من المعقد وبسمك $80\mu\text{m}$ .   | 108-4 |
| 146 | الصور المجهرية ل (PVC+C3(Cu-L1) بتركيز % 0.05 وزنا من المعقد وبسمك $80\mu\text{m}$ .   | 109-4 |
| 147 | الصور المجهرية ل (PVC+C5(Mn-L1) بتركيز % 0.05 وزنا من المعقد وبسمك $80\mu\text{m}$ .   | 110-4 |
| 147 | الصور المجهرية ل (PVC+c6(Fe-L1) بتركيز % 0.05 وزنا من المعقد وبسمك $80\mu\text{m}$ .   | 111-4 |

|     |  |       |
|-----|--|-------|
| 147 | الصور المجهرية ل (PVC+C7(Ni-1,10 phenanthroline) بتركيز % 0.05 وزنا من المعقد وبسمك $80\mu\text{m}$  | 112-4 |
| 148 | الصور المجهرية ل (PVC+C8(Ni-L2) بتركيز % 0.05 وزنا من المعقد وبسمك $80\mu\text{m}$ .   | 113-4 |
| 148 | الصور المجهرية ل (PVC+Ni-L3) بتركيز % 0.05 وزنا من المعقد وبسمك $80\mu\text{m}$ .  | 114-4 |
| 151 | تغيير قيم (Mv) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين التي تحتوي على تركيز (% 0.05) وزنا من المضافات (المعقدات) وبسمك $80\mu\text{m}$ .               | 115-4 |
| 153 | تغيير قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين التي تحتوي على تركيز (% 0.05) وزنا من المضافات (المعقدات) وبسمك $80\mu\text{m}$ .                | 116-4 |
| 154 | تغيير قيم ( $\alpha$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين التي تحتوي على تركيز (% 0.05) وزنا من المضافات (المعقدات) وبسمك $80\mu\text{m}$ .       | 117-4 |
| 158 | تغيير قيم (Mv) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل التي تحتوي على تركيز (% 0.05) وزنا من المضافات (المعقدات) وبسمك $80\mu\text{m}$ .         | 118-4 |
| 160 | تغيير قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل التي تحتوي على تركيز (% 0.05) وزنا من المضافات (المعقدات) وبسمك $80\mu\text{m}$ .          | 119-4 |
| 162 | تغيير قيم ( $\alpha$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل التي تحتوي على تركيز (% 0.05) وزنا من المضافات (المعقدات) وبسمك $80\mu\text{m}$ . | 120-4 |
| 164 | تغيير قيم (Mv) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين التي تحتوي على تركيز (% 0.05) وزنا من المضافات (قواعد شف) وبسمك $80\mu\text{m}$ .               | 121-4 |
| 165 | تغيير قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين التي تحتوي على تركيز (% 0.05) وزنا من المضافات (قواعد شف) وبسمك $80\mu\text{m}$ .                | 122-4 |
| 166 | تغيير قيم ( $\alpha$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين التي تحتوي على تركيز (% 0.05) وزنا من المضافات (قواعد شف) وبسمك $80\mu\text{m}$ .       | 123-4 |
| 167 | تغيير قيم (Mv) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل التي تحتوي على تركيز (% 0.05) وزنا من المضافات (قواعد شف) وبسمك $80\mu\text{m}$ .         | 124-4 |
| 168 | تغيير قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل التي تحتوي على تركيز (% 0.05) وزنا من المضافات (قواعد شف) وبسمك $80\mu\text{m}$ .          | 125-4 |

|     |  |       |
|-----|--|-------|
| 169 | تغيير قيم ( $\alpha$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل التي تحتوي على تركيز (0.05%) وزنا من المضافات (قواعد شف) وبسمك $80 \mu\text{m}$ .                                     | 126-4 |
| 170 | تغيير قيم (Mv) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل المحورة بالأمينات الأولية وبسمك $80 \mu\text{m}$ .  | 127-4 |
| 171 | تغيير قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل المحورة بالأمينات الأولية وبسمك $80 \mu\text{m}$ .   | 128-4 |
| 172 | تغيير قيم ( $\alpha$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل المحورة بالأمينات الأولية وبسمك $80 \mu\text{m}$ .  | 129-4 |
| 173 | الميكانيكية المقترحة لعمل المضافات في التثبيت الضوئي للرقائق البوليميرية كمتصات للأشعة فوق البنفسجية.  | 130-4 |
| 174 | الميكانيكية المقترحة لعمل المضافات في التثبيت الضوئي للرقائق البوليميرية كقنصات للجذور الحرة.  | 131-4 |
| 175 | الميكانيكية المقترحة لعمل المضافات في التثبيت الضوئي للرقائق البوليميرية من خلال امتصاص الأشعة فوق البنفسجية وحدوث انتقال بروتوني بين الجزيئات بما يعرف ( Inter system crossing ) (ISC). | 132-4 |
| 176 | الميكانيكية المقترحة لعمل المضافات في التثبيت الضوئي للرقائق البوليميرية من خلال امتصاص الأشعة فوق البنفسجية وحدوث انتقال بروتوني بين الجزيئات بما يعرف ( Internal conversation IC ).    | 133-4 |
| 177 | الميكانيكية المقترحة لعمل المضافات كمتبئات ضوئية لرقائق متعدد الستايرين ومتعدد كلوريد الفايثيل كقنصات للجذور الحرة.  | 134-4 |
| 177 | الميكانيكية المقترحة لعمل الأمينات الأولية كمتبئات ضوئية لمتعدد كلوريد الفايثيل كمتصات للأشعة فوق البنفسجية.   | 135-4 |

## المحتويات:

### المخططات

| الصفحة | اسم الموضوع                                      | رقم المخطط |
|--------|--|------------|
| 25     | يوضح عملية انتاج متعدد كلوريد الفايثيل           | 1-2        |
| 27     | ميكانيكية الأكسدة الضوئية لمتعدد كلوريد الفايثيل | 2-2        |
| 30     | يوضح الاكسدة والتجزئة الضوئية للبوليمرات         | 3-2        |

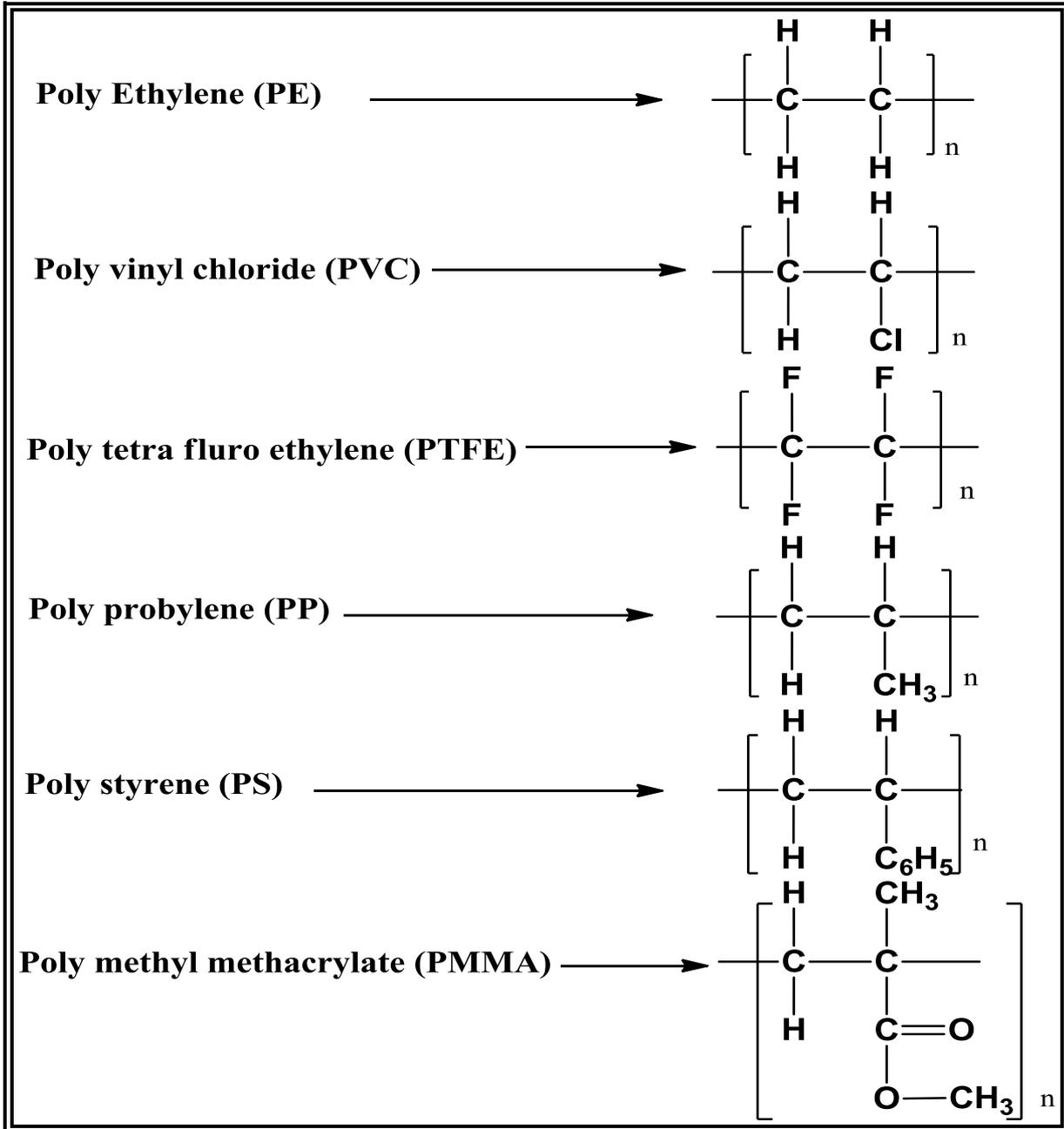
# الفصل الأول

## المقدمة

## Definition of Polymers

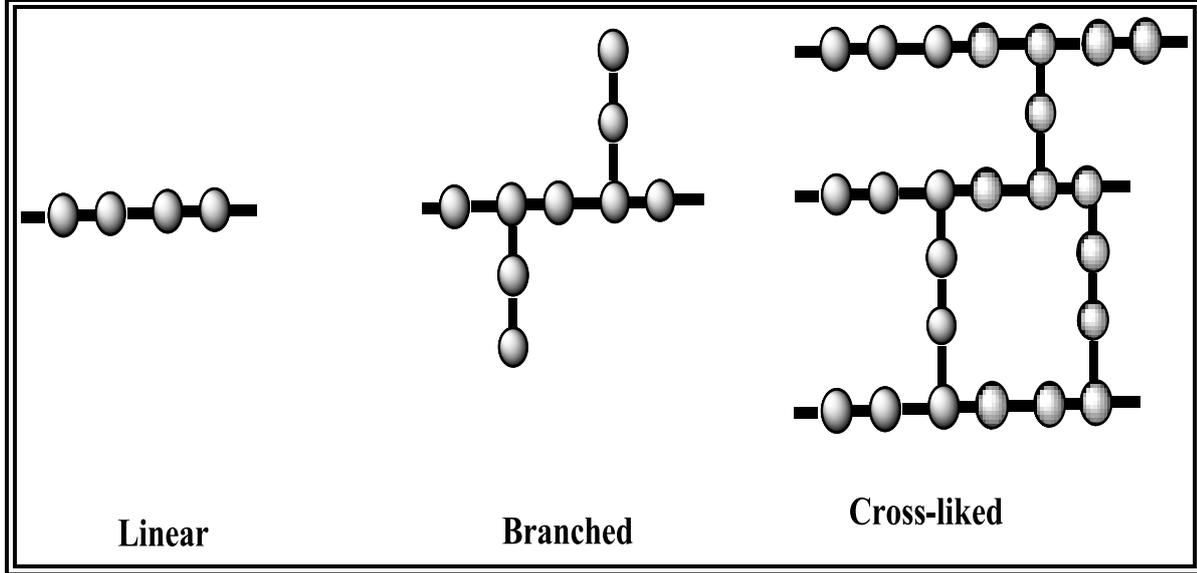
## 1-1 تعريف البوليمرات

بوليمر (polymer) هي كلمة لاتينية تتكون من مقطعين هما (poly) والتي تعني متعدد والأخرى (Mer) وتعني الوحدة أو الجزء، لذلك فان (polymer) تعني لغويا متعدد الوحدات [1,2] ، وعادة ما تعرف بأنها عبارة عن مركبات كيميائية ضخمة متكونة من وحدات صغيرة تدعى (Monomer) متكررة عدة مرات مع بعضها البعض ومرتبطة بأواصر كيميائية مكونة سلاسل جزيئية طويلة [3] ويبين الشكل (1-1) أمثلة على المونومرات (Mer units) لبعض البوليمرات [4] .



الشكل (1-1) مونومرات بعض البوليمرات [4]

وأحيانا تأخذ أشكال مختلفة قد تكون خطية أو متفرعة أو متشابكة، كما موضحة في الشكل أدناه [1]



الشكل (1-2) يمثل الانواع الثلاثة لتراكيب السلاسل البوليميرية [1]

تستخدم البوليمرات بصورة واسعة في العديد من التطبيقات لامتلاكها العديد من الصفات التطبيقية . اذا تعتمد فائدة هذه المواد على قابلية التحلل والتفكك والتجزئة و المتانة والقوة التي تمتلكها ، تؤدي المضافات والمزج بين المواد الكيميائية وغيرها الى تسارع معدل التجزئة أو الى تأثيرها كمثبتات ومقويات لهذه البوليمرات ، مقارنة بالبوليمرات النقية [5] .

تعد المنتجات البترولية هي المصادر الرئيسية للبوليمرات الصناعية ، والبلاستيك هي فئة واحدة من البوليمرات الاصطناعية التي تتكون من وحدات متكررة ، وتكون الأوزان الجزيئية لها كبيرة جدا ولها روابط غير عادية في تركيبها الكيميائي ، يتضمن تركيب المواد البلاستيكية مواد عضوية وغير عضوية مختلفة ، بما في ذلك الكربون والهيدروجين والكلوريد والاكسجين والنيتروجين والفحم والغازات الطبيعية .

متعدد أثلين (PE) ، متعدد كلوريد الفنايل (PVC) ، متعدد بروبيلين (PP) ، متعدد ستايرين (PS) ، هذه الانواع من البوليمرات هي الاكثر استخداما على نطاق واسع من المواد البلاستيكية في الوقت الحاضر ، يمثل اجمالي استخدامهم (90.3%) والباقي (9.7) نسبة استخدام جميع المواد البوليميرية الاخرى ، اذا تستخدم البوليمرات في المنازل والاجهزة والنقل والبناء والملاجئ ومنتجات الرعاية الصحية والصناعات الكيميائية والتخزين والتعبئة والتغليف ، هذه هي القطاعات الرئيسية لاستخدام البوليمرات الصناعية [6] .

## 2-1 الدراسات السابقة:-

في عام (2008) قام عمر وآخرون بدراسة التجزئة الضوئية لمتعدد كلوريد الفايثيل باستخدام معقدات فلزية لمشتقات الثايويوريا التي تم تحضيرها بنسب عالية في محاليل الايثانول لكل من الليكاندات والأملاح ، اذ تم تشخيص المعقدات المحضرة بواسطة أطيف الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية والتحليل الدقيق للعناصر والموصلية لهذه المركبات. حيث لوحظ تغيير كبير في التراكيب الالكترونية لليكاندات المتناسقة مما أعطى دلالات واضحة عن طبيعة تركيب المعقدات المحضرة ، اذ أن مشتقات الثايويوريا عملت كليكاندات متعادلة وقد تم التناسق مع الايونات الفلزية عن طريق ذرة الكبريت والأوكسجين ، وأيضا استخدمت طريقة النسب المولية لمعرفة نسب التناسق بين الايونات الفلزية والليكاندات باستخدام مذيب (THF) . والتي بينت انها (2) ليكاند الى (1) فلز لجميع المعقدات ، كما تم دراسة التثبيت الضوئي للمعقدات المحضرة في رقائق متعدد كلوريد الفايثيل بواسطة متابعة معاملات الكربونيل والبولين مع أوقات التشعيع ، كما تمت متابعة التغير في الوزن الجزيئي لمتعدد كلوريد الفايثيل مع وقت التشعيع باستخدام مذيب (THF) . تم اقتراح ميكانيكيات التثبيت الضوئي للمعقدات المحضرة وبالاعتماد على تركيبها ومنها ميكانيكية امتصاص الأشعة فوق البنفسجية وتحليل البيروكسيد وإزالة الجذور لتفسير التثبيت الضوئي لهذه المضافات [7] .

وفي عام (2008) قام باسم الشمري وآخرون بدراسة التجزئة الضوئية لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل بسمك (80) مايكرون باستخدام معقدات الكروم والحديد الثلاثية لقاعدة شف ، حيث تم تشخيصها باستخدام الطرق الطيفية ( الأشعة تحت الحمراء (IR) و الأطياف الالكترونية ) ، والتحليل الدقيق للعناصر (C,H,N) ، وأيضا تم قياس نسبة الفلز في المعقدات الصلبة باستخدام طيف الامتصاص الذري اللهبى وكذلك قياس الموصلية المولارية في محاليلها ، وتم دراسة تأثير المعقدين بنسب مولية ( % 2-2.5) على التجزئة الضوئية لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل من خلال تعيين المعدل العددي للوزن الجزيئي باستخدام تقنية اللزوجة . وتم متابعة درجة التجزئة الضوئية بتعيين معامل الكربونيل باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء اضافة الى قياس منتوج الكم بواسطة متابعة التغيير بالأطياف الالكترونية ، ومن خلال الدراسة الضوئية والنتائج الحركية الطيفية تم اقتراح ميكانيكية لعمليات التثبيت والتجزئة الضوئية لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل ، وقد استنتجنا ان معقد الكروم يعمل على الاستقرار الضوئي بينما معقد الحديد الثلاثي يعمل على زيادة سرعة التجزئة الضوئية [8] .

وفي عام (2009) قام الباحث رشيد وآخرون بدراسة التثبيت الضوئي لمتعدد كلوريد الفايثيل باستخدام المركب ( 2-(aryl)-5-[4-aryloy]-phenyl]-1,3,4-oxadizole ) كمضاف ، اذ تم انتاج رقائق البوليمر بسمك (30) مايكرو متر باستخدام مذيب (THF) ، اذ ان الرقائق المحضرة تحتوي على تراكيز مختلفة من المركب المضاف من (0.1-0.5) نسب وزنيه، التي تم تحضيرها بطريقة الصب. وتم تحديد فعالية التثبيت الضوئي للمركب المضاف من خلال مراقبة معاملات الكربونيل والبولين مع وقت التشعيع ، كما تم حساب درجة التجزئة الضوئية ومنتوج الكم ، من خلال النتائج تم اقتراح ميكانيكيات التثبيت والتجزئة الضوئية بناء على التركيب الكيميائي للمركبات المضافة [9] .

وفي عام (2009) قام صلاح وآخرون بدراسة التثبيت الضوئي لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل باستخدام المعقدات المحضرة من مفاعلة المركب (2-thioacetic acid-5-phenyl-1,3,4-) مع الأملاح الثنائية (Sn(II), Ba(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II), and Ca(II)) ، حيث تم انتاج الرقائق البوليميرية بإضافة تراكيز مختلفة من المعقدات بنسب وزنيه من (0.1-0.5 %) بطريقة الصب باستخدام المذيب (THF) . حددت فعالية التثبيت الضوئي لهذه المركبات من خلال تسجيل معاملات الكربونيل والبولين مع وقت التشعيع . وأيضاً التغير في معدل الوزن الجزئي واللزوجة للرقائق البوليميرية مع وقت التشعيع . وتم حساب منتج الكم لقطع السلاسل البوليميرية . والنتائج بينت ان سرعة التثبيت الضوئي للمعقدات المضافة حسب الترتيب التالي :  $(\text{Ca}(\text{OX})_2 > \text{OX} > \text{Cu}(\text{OX})_2 > \text{Ni}(\text{OX})_2 > \text{Zn}(\text{OX})_2 > \text{Ba}(\text{OX})_2 > \text{Sn}(\text{OX})_2)$  . [10]

وفي عام (2009) قامت عبير الدوسري وآخرون بدراسة التثبيت الضوئي لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل باستخدام مركبات داينوفلك مثل (*N*-aminophenylmaleimides) ، اذ تم تعيين فعالية التثبيت الضوئي بوساطة متابعة التغير في اللون والتغير في الصفات الميكانيكية للرقائق البوليميرية المعرضة للشعاع . حيث تم مقارنة فعالية التثبيت الضوئي للمادة أعلاه مع فعالية المادة (*phenylsalicylate*) ، حيث تعزى فعالية التثبيت الضوئي للمادة (*N*-aminophenylmaleimides) الى امكانياتها لاقتناص الجذور الحرة المتكونة خلال تقطيع السلاسل البوليميرية ، اضافة الى أنها تقلل من مدى تلون البوليمر خلال المراحل المتقدمة من التجزئة ، وسبب ذلك قدرته على التفاعل مع الاواصر المزدوجة التي تكونت خلال تحلل البوليمر ، بينت النتائج أن مزيج من المواد (*N*-aminophenylmaleimides) و (*phenylsalicylate*) تؤدي الى التثبيت الضوئي للرقائق البوليميرية بصورة أفضل ، كما موضح من قيم معامل الامتصاص المولاري [11] .

وفي عام (2010) قام الباحثان حامد هاشم وزينب نايف بدراسة التجزئة الضوئية لمتعدد الكوبوليمر (كلوريد الفايثيل – أستيتيت الفايثيل) باستخدام بعض المركبات الكربونيلية الاروماتية كمتحسسات ضوئية وهي (1,4-Naphthaquenone) و (Benzophenone) ، اذ تمت الاكسدة الضوئية باستخدام الأشعة فوق البنفسجية بطول موجي (313nm) ، وقد تمت متابعتها بالطرق الطيفية (IR) و (UV) . كانت الاضافة بنسبة وزنية (0.2% w/w) من مركبات الكربونيل الاروماتية ذات الاوزان الجزيئية الواطئة الى الرقائق البوليميرية يؤدي الى زيادة التجزئة الضوئية للبوليمر . تم متابعة التجزئة الضوئية بوساطة الزيادة في امتصاص الهيدروكسيد الذي يتم تحديده باستخدام (IR) . وثابت سرعة التجزئة الضوئية (kd) . ومن النتائج الحركية والطيفية ونتائج التجارب الاخرى تم اقتراح ميكانيكية التجزئة الضوئية للكوبوليمر مع (1,4-Naphthaquenone) هي أسرع من التجزئة الضوئية للكوبوليمر مع (Benzophenone) [12] .

وفي عام (2010) قام الباحثان مصطفى و مؤيد بدراسة التثبيت الضوئي لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل باستخدام قواعد شف المشتقة من تفاعل (1,2,4,5-tetra-[5-amion-1,3,4- thiadiazole-2-yl]-benzene) مع أربع كميات متكافئة من ألديهيدرات أروماتية ، اذ تم تشخيص المركبات المحضرة باستخدام تقنيات الأشعة تحت الحمراء و فوق البنفسجية ، بينت

النتائج أن جميع المضافات عملت كمثبتات ضوئية للـ (PVC) . وتم اقتراح الميكانيكية اعتمادا على التركيب الكيميائي لهذه المضافات [13] .

وفي عام (2010) قام عماد يوسف وآخرون بدراسة التثبيت الضوئي لرقائق متعدد كلوريد الفانيليل بوجود مركبات مشتقة من (-1,3,4-(substituted)-5-Salicylidene-2N-thiadiazole) ، حيث تم تحضير الرقائق البوليمية بإضافة (0.5%) نسب وزنيه من المركبات المضافة الى البوليمر وباستخدام طريقة الصب، مع استخدام تتراهيدروفيوران كمذيب . حددت فعالية التثبيت الضوئي للمركبات المضافة من خلال تسجيل ومراقبة معاملات الكربونيل والبولين والهيدروكسيد مع وقت التشعيع ، ومتابعة التغير في اللزوجة ومعدل الوزن الجزيئي للسلاسل البوليميرية مع وقت التشعيع . وأيضا تم حساب منتج الكم [14] .

في عام (2010) قام خالد العاني وأفراح عيسى باستخدام ملدنات الفثاليت والترفثاليت (Phthalate and terephthalate) كمضافات الى رقائق بوليمر متعدد كلورو ستايرين . بينت النتائج أن هذه المضافات تعمل على زيادة التجزئة الضوئية التي تم تشخيصها من خلال زيادة ملاحظة قيم الامتصاصية لمجاميع الهيدروكسيد والكربونيل في أطياف الأشعة تحت الحمراء [15] .

وفي عام (2010) قام حميد خالد الدليمي بدراسة التجزئة الضوئية لرقائق متعدد الستايرين والمعدل بمحفز ضوئي من أحد معقدات النيكل الثنائي والمشتق من قواعد شف . شخص المعقد بمطيافية (IR) و الـ (UV) ودرجة الانصهار والخصائص الفيزيائية الأخرى . تم اضافة المعقد بنسب وزنية (0.1%-0.025%) الى رقائق متعدد الستايرين، تم حساب كمية التفكك بمتابعة قيم معاملات الكربونيل والهيدروكسيل، اذ بينت النتائج التطابق مما أظهره سطح البوليمر من استجابة لعوامل التفكك [16] .

وفي عام (2011) قام الباحثان ألفت عبد نايف و هناء كانن صالح بتحضير ودراسة التثبيت والاستقرارية الضوئية لبعض البوليمرات المحورة المحضرة من تفاعل (PVC) مع الكربونثيوأميد والثايدايازول و مشتق تريازول في محلول تتراهيدروفيوران كمذيب ، ليعطي بوليمرات جديدة قابلة للذوبان في (THF,DMSO,DMF) . تختلف البوليمرات المحورة بتأثرها بالأكسدة الضوئية مقارنة بالـ (PVC) النقي . والسبب يرجع الى وجود حلقات الثايدايازول والثريازول ، وقد تم تقييمه من خلال قياس المحتوى الهيدروكسيد ، والكربونيل ، والبولين . بينت النتائج أن جميع البوليمرات المحورة أعطت طبيعة أكثر استقرار من الـ (PVC) النقي ، وقد تم تشخيصها باستخدام اطياف الـ (IR) و (UV) ودرجات الانصهار [17] .

وفي عام (2011) قام طارق نجم وآخرون بدراسة التثبيت الضوئي لرقائق متعدد كلوريد الفانيليل باستخدام النواتج الطبيعية مثل (naringin and rhiofoline) كمزيج أيضا استخدام مادة النارنجين النقية وحدها . حضرت الرقائق البوليميرية باستخدام طريقة الصب بسمك (40) مايكرومتر . والتي تحتوي على تراكيز مختلفة من المادة المضافة ضمن المدى (0.1-0.5%) نسبة وزنيه . حددت فعالية التثبيت الضوئي للمركبات المضافة من خلال مراقبة وتسجيل

معاملات الكربونيل والهيدروكسيد والبولين مع وقت التشعيع . وأيضا التغيير في معدل اللزوجة ومعدل الوزن الجزيئي مع أوقات التشعيع المختلفة . وتم حساب منتج الكم . بينت النتائج ان المركبات المضافة تعمل على زيادة التثبيت الضوئي للرقائق البوليميرية ضد الاشعة فوق البنفسجية التي تم التشعيع بها [18] .

وفي عام (2011) قام ليكوين (Liquan Yu) وآخرون بدراسة التجزئة الضوئية لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل التي تحتوي على المركب (FePcCl16) كمادة مضافة ، تم التحقق من التجزئة الضوئية للمادة المضافة في الهواء باستخدام الاشعة فوق البنفسجية ، من خلال مراقبة فقدان وزن الرقائق و استخدام اطياف (IR) و اطياف (UV) ، مقارنة مع رقائق البوليمر النقي . لوحض زيادة كبيرة في فقدان الوزن وزيادة شدة بيكات الكربونيل . هذه النتائج بينت ان البوليمر مع المادة المضافة حدث له تجزئة ضوئية كبيرة [19] .

وفي عام (2012) قام الباحث جان زانك (Jun Zhang) بدراسة التأثير المزوج للأمين المعاق في استقرار الضوء وامتصاص الاشعة فوق البنفسجية على التجزئة الضوئية لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل المحضرة بطريقة الصب ، اذ تم دراسة التجزئة الضوئية بوساطة تغير اللون و اطياف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية و اطياف الاشعة تحت الحمراء و اللزوجة ومعدل تغير الوزن الجزيئي ، بينت النتائج ان مجموعة الامين تعمل على تحفيز عملة ازالة الكلور من البوليمر مما يعجل من عملية الاكسدة الضوئية وأيضا من الممكن ان يعمل على تكوين الجذور الحرة المتكونة ، وكلما زاد وقت التشعيع فان المضافات مثل مشتقات البنزوترايازول تمتص كمية اكبر من الاشعة فوق البنفسجية في المنطقة من (320-400nm) والتي تسبب بصورة رئيسية التجزئة الضوئية للرقائق البوليميرية اكثر من مشتقات البنزوفينون [20] .

وفي عام (2012) قامت نادية صالح وآخرون بدراسة التثبيت الضوئي لرقائق متعدد الستايرين بوساطة المركبات المشتقة من (2-N-salicylidene-5-(substituted)-1,3,4-thiadiazole) ، اذ تحتوي الرقائق على (0.5%) نسبة وزنية من هذه المركبات والتي تم انتاجها بطريقة الصب من الكلوروفورم كمذيب ، تم متابعة فعالية هذه المركبات بوساطة مراقبة قيم معاملات الهيدروكسيد والكربونيل والتغير في اللزوجة ومعدل الوزن الجزيئي مع وقت التشعيع ، وتم حساب منتج الكم للسلاسل المتقطعة ، تم اقتراح الميكانيكيات اعتمادا على التركيب الكيميائي للمضافات [21] .

وفي عام (2012) قام عماد يوسف وآخرون بدراسة التثبيت الضوئي لرقائق متعدد الستايرين باستخدام المعقدات المحضرة من تفاعل (2-thioacetic acid benzothiazol) مع الاملاح الثائية (Sn(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II), and Cu(II)) ، حضرت الرقائق البوليميرية التي تحتوي على (0.5%) نسبة وزنية بطريقة الصب من مذيب الكلوروفورم . فعالية التثبيت الضوئي لهذه المركبات تم تشخيصها ودرستها بوساطة متابعة قيم معاملات الكربونيل والهيدروكسي مع وقت التشعيع ، والتغير في معدل الوزن الجزيئي مع وقت التشعيع أيضا تم متابعته . اضافة الى ذلك تم حساب منتج الكم [22] .

. وفي عام (2012) قام خالد العاني ومي النباتوي بدراسة تأثير الاشعة فوق البنفسجية على التجزئة الضوئية لرقائق ايزومرات متعدد فلوروستايرين بوجود الهواء في درجة حرارة الغرفة

شخصت التجزئة الضوئية عن طريق أطيايف الامتصاصية والفلورة والأشعة تحت الحمراء . اذ تم متابعة تأثير المضافات (phthalate and terephthalate) التي أدت إلى تقليل استقرارية الرقائق المتعرضة إلى الأشعة فوق البنفسجية . وهذا السلوك مشابه إلى سلوك رقائق متعدد الستايرين ، وجدت ميكانيكيات التجزئة الضوئية لرقائق هذه البوليمرات مشابه إلى ميكانيكية متعدد الستايرين [23] .

وفي عام (2013) قامت زينب نايف وآخرون بدراسة ومقارنة التجزئة الضوئية المحنتة لرقائق متعدد فنانيل كلوريد في الهواء بوجود وعدم وجود المتحسس الضوئي صبغة الاليرازين (كصبغة عضوية ) ومعقد البلاديوم (كصبغة لاعضوية) ، وقد تم التشيع بوساطة جهاز المعجل الحاوي على مصابيح فلوريسنت ولمدة 200 ساعة . ان اضافة (0.1% w/v) من الصبغة أو معقد البلاديوم الى رقائق متعدد فنانيل كلوريد بسمك (25 مايكروميتر) يزيد من التجزئة الضوئية للبوليمر . تم متابعة التجزئة الضوئية بوساطة الزيادة في امتصاص مجموعة الكاربونيل باستخدام أطيايف الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية والمرئية . ومن النتائج الطيفية تم اقتراح ميكانيكية لعملية التجزئة الضوئية . وقد بينت النتائج ان الصبغة تزيد من التجزئة الضوئية للبوليمر أسرع من المعقد [24] .

وفي عام (2013) قامت ألفت نايف بتحضير قواعد شف وذلك بتكاثف الالديهيدات الاروماتية (benzaldehyde, salicylaldehyde, p-methoxybenzaldehyde, p-hydroxybenzaldehyde) مع (2-aminopyridine) ، اذ شخصت قواعد شف من خلال مطيافية الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) والأشعة فوق البنفسجية – المرئية ، والتحليل الدقيق للعناصر (C,H,N) . استخدمت قواعد شف كمضافات الى رقائق (PVC) لدراسة تأثيرها في الاستقرارية الضوئية للبوليمر التجاري ، وتم متابعة سرعة التجزئة والتثبيت الضوئي للرقائق بسمك (40) مايكرومتر والحاوية على المضافات المحضرة بنسبة وزنيه (0.3%) مع زمن التشيع بقياس قيم معاملي الكاربونيل والبولين . وايضا تم دراسة تركيز المضافات في المدى بين (0.1-0.5%) على التجزئة والتثبيت الضوئي للرقائق البوليميرية . أظهرت النتائج أن سرعة التثبيت الضوئي تزداد بزيادة تركيز المضاف . وأيضا زيادة سمك الرقائق البوليميرية يقلل من التجزئة الضوئية [25] .

وفي عام (2013) قام بينتو (Pinto) وآخرون بدراسة التجزئة الضوئية لمتعدد الستايرين بوجود متحسسات ضوئية مثل البنزوفينون (BP) والثايوكسانثون (TX) . شخصت التجزئة الضوئية باستخدام مطيافيتي الأشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية – المرئية ، النتائج بينت ان وجود هذه المضافات تزيد من سرعة الاكسدة الضوئية في الرقائق البوليميرية كونها تؤدي الى زيادة وجود الاواصر المزدوجة . لوحظ أن (TX) يعمل كمثبت ضوئي أفضل من (BP) [26] .

وفي عام (2013) قامت سميرة رابي وآخرون بعض مشتقات الامين الثنائي ( maleic diamide) كمثباتات ضوئية لمتعدد الستايرين . درست فعالية هذه المركبات من خلال معرفة النسبة المئوية لفقدان الوزن وتكوين الجيلاتين ، اضافة الى ذلك مقدار التغير في معدل الوزن الجزيئي للقطع المذابة من البولمر المتعرض الى الاشعة . بينت النتائج ان هذه المضافات تعمل على التثبيت الضوئي بصورة جيدة مقارنة مع ممتصات الاشعة فوق البنفسجية التجارية مثل

سلسيلات الفينيل . أطياف الاشعة تحت الحمراء أعطت تفسيرات واضحة عن بعض النواتج التي تحللت ضوئيا من متعدد الستايرين . ميكانيكيات الجذور الحرة الممكنة وضحت ان عمل مشتقات الامينات الثنائية كمثباتات ضوئية [27] .

وفي عام (2013) قام هيساياكي و كينسوكي (Hisayuki,Kensuke) بدراسة التجزئة الضوئية لرقائق متعدد الستايرين التي تحتوي على ( titanium dioxide ) كإضافات ، بعد التشيع لوحظ أن سطح الرقائق البوليميرية التي تحتوي على ثنائي أكسيد التيتانيوم و (PEO) methyl linoleate (ML) /poly(ethylene oxide) (TiO<sub>2</sub>) كإضافات ، بعد تعرض الى التجزئة الضوئية اضافة الى تكون الاواصر المزدوجة المتعاقبة .وحدوث التفاعل المتشابك بين الاواصر المزدوجة المتعاقبة ومتعدد الستايرين والمجاميع الحرة . أما المضاف الأخر وهو (ML) قام بمنع تفاعل التشابك وعجل من سرعة التجزئة الضوئية [28] .

وفي عام (2013) قام جيرى ومارتن (Martin,Jerry) باستخدام ممتصات وعاكسات الاشعة فوق البنفسجية مثل (benzisoxazole 2-oxides) ومشتقاتها التي تحتوي على مجاميع الكترونية ساحبة ، الدراسات الاولية اوضحت ان المضافات المشتقة من (-2-benzisoxazole oxides) عملت على تقليل التجزئة الضوئية للرقائق متعدد الستايرين ، مقارنة مع المادة الاساسية الاولية اعلاه [29] .

وفي عام (2014) قامت زينب حسين وآخرون بدراسة ثابت سرعة التجزئة الضوئية لرقائق بوليمر متعدد كلوريد الفايثيل بوجود قواعد شف المشتقة من سلفاميثوكسازول . تم انتاج الرقائق البوليميرية التي تحتوي على (0.5%) وزنا من قواعد شف بطريقة الصب من مذيب تتراهدروفيوران. حددت فعالية التثبيت الضوئي لهذه المركبات عن طريق حساب ثابت سرعة التحلل الضوئي (kd) ، وتعزى كفاءة هذه المركبات في التثبيت الضوئي لرقائق البوليمر (PVC) الى استبدال ذرة الكلور في سلاسل البوليمر بنهايات اكثر استقرارا من المثبت الضوئي [30] .

وفي عام (2014) قام محمد عادل وآخرون بدراسة تأثير الجزيئات النانوية لأكسيد التيتانيوم المغطى بالكربون كمثبت ضوئي على التجزئة الضوئية لمتعدد كلوريد الفايثيل (PVC) ، اذ تم تحضير المركب النانوي للبوليمر (PVC) المحمول على الدقائق النانوية لثنائي أكسيد التيتانيوم بالذوبان المزدوج (meltblending) ، اذ أدى وجود الجسيمات النانوية لأكسيد التيتانيوم المطلوبة بالكربون الى تحسن في التثبيت الضوئي للمركبات النانوية للبوليمر بالمقارنة مع البوليمر التجاري . تم التحقق من سلوك المركبات النانوية في التجزئة الضوئية عن طريق متابعة التغيرات الهيكلية و الشد السطحي والخصائص الميكانيكية والمورفولوجيا قبل وبعد التعرض الى الاشعة فوق البنفسجية لمدة (700) ساعة ، اذ وجد أن الخواص الفيزيائية والميكانيكية لا تقل بشكل كبير بعد التعرض الى الاشعة فوق البنفسجية في وجود الجسيمات النانوية المطلوبة بالكربون حتى في كونها نسبة صغيرة جدا مقارنة بحجم جزيئات اوكسيد التيتانيوم التجاري . نستنتج أن البوليمر الذي يحتوي على اوكسيد التيتانيوم النانوي ذو المحتوى المنخفض من اوكسيد التيتانيوم النانوي المطلي بالكربون (0.25%) اظهر ثباتا عاليا تحت تعرضه للضوء [31].

وفي عام (2014) قامت ساريا الصافي وآخرون بدراسة التجزئة الضوئية لرقائق متعدد بارا مثيل ستايرين التي تحتوي على الفثاليث والترفتاليث كمضافات بوجود الهواء ، تمت دراسة التجزئة الضوئية مع وقت التشعيع باستخدام مطيافيتي الأشعة فوق البنفسجية – المرئية والأشعة تحت الحمراء . بينت النتائج أن الفثاليث تعمل على زيادة التجزئة الضوئية أكثر من الترفتاليث ، وقم الامتصاص تزداد بعد زيادة وقت التشعيع ، إضافة الى زيادة قيم معاملات الكربونيل والهيدروكسيد [32] .

وفي عام (2014) قام حميد علي و عبد الحميد شاكر بدراسة التجزئة الضوئية المحتثة لرقائق متعدد الستايرين التي تحتوي على معقدات النحاس كمضافات ، بعد تعرضها الى الضوء . صنعت الرقائق باذابة وزن معين من البوليمر مع تراكيز مختلفة من المضافات (-0.025% 0.4%). شخّصت النتائج للرقائق البوليميرية باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء لدراسة قيم معاملات الكربونيل والهيدروكسيد ، واستخدمت مطيافية الأشعة فوق البنفسجية لحساب درجة التحلل الضوئي . النتائج بينت كلما زاد تركيز المضافات كلما قلت التجزئة الضوئية للرقائق البوليميرية [33] .

وفي عام (2014) قامت رغد حداد وآخرون بدراسة اطياف الأشعة فوق البنفسجية لرقائق متعدد الستايرين بوجود بعض معقدات الفلزات الانتقالية مع (-4-amino-5-pyridyl)-4h-1,2,4 triazole-3-thiol كمضافات ، اذا استخدمت في وسط كحولي ، تم مزج متعدد الستايرين مع هذه المضافات بنسبة وزنية (0.5%) وباستخدام الكلوروفورم كمذيب وبعدها تم صب المحلول للحصول على الرقائق البوليميرية، تم تشخيص فعالية المعقدات المضافة بواسطة حساب ثابت سرعة التحلل الضوئي لمتعدد الستايرين النقي مقارنة مع المحور [34] .

وفي عام (2015) قامت نادية صالح وآخرون بدراسة التثبيت الضوئي لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل بوجود مركبات (Epoxidized Oleic acid) ، اذ تحتوي الرقائق على تراكيز (0.5%) نسبة وزنية، والتي تم تحضيرها بطريقة الصب باستخدام تتراهيدروفيوران كمذيب. حددت فعالية التثبيت الضوئي لهذه المركبات من خلال مراقبة معاملات الكربونيل والهيدروكسيل والبولين مع اختلاف وقت التشعيع . التغير في اللزوجة ومعدل الوزن الجزيئي للرقائق البوليميرية مع وقت التشعيع . وايضا تم حساب منتج الكم لهذه المعقدات في الرقائق البوليميرية ، ووفقا للنتائج المتحصلة تم اقتراح الميكانيكيات بالاعتماد على التركيب الكيميائي للمادة المضافة [35] .

وفي عام (2015) قام جمال الهيبي وآخرون بتحضير خمس مشتقات من مادة الثايوفين (Thiophene) واستخدامها كمثبتات ضوئية لمتعدد كلوريد الفايثيل ، جميع هذه المشتقات عملت على اختزال وتقليل التجزئة الضوئية للرقائق البوليميرية التي تحتوي على (0.5%) نسبة وزنيه من هذه المركبات، وأيضا منتج الكم للسلاسل البوليميرية تم حسابه. ومن النتائج المتحصلة تم اقتراح ان هذه المواد المضافة تعمل على زيادة التثبيت الضوئي للرقائق البوليميرية عند تعرضه للأشعة فوق البنفسجية المباشرة [36] .

وفي عام (2015) قام عماد يوسف و رهن محمد بدراسة التثبيت الضوئي لرقائق متعدد كلوريد الفنايل بوجود معقدات فلزية للينكند (2-[4-2)-methyl propyl] phenyl propanoate)

، تم تشخيص هذه المعقدات بوساطة أطياف الأشعة تحت الحمراء وأطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية و درجة الانصهار و التوصيلية والصفات المغناطيسية . تم انتاج الرقائق البوليميرية التي تحتوي على (0.5%) نسبة وزنيه من المعقدات المضافة بطريقة الصب من مذيب تتراهدروفيوران. اثبت النتائج المتحصلة بوساطة أطياف (IR) و أطياف ال (-UV VIS) وأيضا من خلال حساب ثابت تفكك المعقدات المضافة (kd) وللبوليمرات المحورة أن هذه الإضافات تعمل على زيادة التثبيت الضوئي للرقائق البوليميرية [37] .

وفي عام (2015) قام رياض نعمان وآخرون بدراسة التثبيت الضوئي للرقائق البوليميرية المحورة المشتقة من متعدد كلوريد الفايثيل التي تم انتاجها بطريقة الصب من مذيب تتراهدروفيوران . حددت فعالية التثبيت الضوئي للمركبات المضافة بوساطة متابعة معاملات الكربونيل والهيدروكسيل والبولين مع وقت التشعيع ، وأيضا تم تعيين التغير في معدل اللزوجة والوزن الجزيئي للرقائق البوليميرية مع وقت التشعيع باستخدام (THF) كمذيب . وتم حساب منتج الكم للسلاسل البوليميرية المتقطعة . النتائج المتحصلة بينت ان الإضافات تعمل على زيادة التثبيت الضوئي للرقائق البوليميرية [38] .

وفي عام (2015) قام أحمد عبد الاله وآخرون بدراسة التثبيت الضوئي لمتعدد كلوريد الفايثيل بوجود بعض المركبات العضوية . اذ عينت فعالية المركبات المضافة من خلال متابعة معاملات الكربونيل والهيدروكسيد والبولين ، بينت النتائج ان قيم معاملات الكربونيل والبولين تزداد مع زيادة وقت التشعيع وهذا يعتمد على نوع المادة المضافة . عين التغير في معدل اللزوجة والوزن الجزيئي للسلاسل البوليميرية المتقطعة . وتم حساب منتج الكم لهذه المركبات المضافة في الرقائق البوليميرية [39] .

وفي عام (2015) قام علي الطائي وآخرون بدراسة التثبيت الضوئي لرقائق (PVC) التي تحتوي على قواعد شف المشتقة من سلفاميثوكسازول . والتي تم انتاجها بطريقة الصب ، مع اضافة ن(0.5%) نسبة وزنية من المادة المضافة ، واستخدام تتراهدروفيوران كمذيب . عينت فعالية التثبيت الضوئي للإضافات بوساطة متابعة معاملات الكربونيل والهيدروكسيل والبولين مع وقت التشعيع ، اضافة الى ذلك تم حساب منتج الكم للسلاسل البوليميرية والتغير في معدل اللزوجة والوزن الجزيئي . اقترحت ميكانيكيات التثبيت الضوئي للمركبات المضافة اذ تبينت انها تعمل كمتصات للأشعة فوق البنفسجية وقانصات للجذور الحرة [40] .

وفي عام (2015) قام سيبو (Seppo) وآخرون بدراسة التجزئة الضوئية لرقائق متعدد الستايرين و متعدد البروبيلين ، التي تم تعرضها للضوء لمدة (4-2048 h) وبعدها شخصت باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء ، بينت النتائج ميول الرقائق الى تكسر السلاسل البوليميرية الذي يلاحظ من نقصان في اللزوجة . وتم حساب التغير في معدل الوزن الجزيئي ومتابعة قيم معاملات الكربونيل بوساطة طيف (IR) [41]

وفي عام (2015) قام خالد العاني وأفراح عيسى بدراسة تأثير الأشعة فوق البنفسجية على الاستقرار الضوئية لرقائق متعدد الستايرين النقية ومقارنتها مع رقائق البوليمر المحتوية على الإضافات المشتقة من (الفثاليت و الترفثاليت ) بوجود الهواء . شخصت هذه الدراسة باستخدام أطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية و الفلورة والأشعة تحت الحمراء [42] .

وفي عام (2015) قام كاواجيري (Genichiro Kawajiri) وآخرون بدراسة التجزئة الضوئية لمتعدد الستايرين الذي يحتوي على حامض بولي أكريليك وبوجود الدقائق النانوية لأوكسيد التيتانيوم كمحفز ضوئي ، أظهرت النتائج أن المحفزات الضوئية ذو الوزن الجزيئي الكبير لها قدرة كبيرة على التجزئة الضوئية مما أدى الى تكسر كبير في السلاسل البوليمرية لمتعدد الستايرين ، اضافة الى ذلك استخدام المادة (مثيل لينوليت ) كمضاف أدى الى زيادة التجزئة الضوئية لمتراكب متعدد الستارين [43] .

وفي عام (2016) قامت رعد الحداد وآخرون بدراسة تأثير التجزئة الضوئية المحتثة لمعدد الحديد المستخدم كمادة مضافة الى متعدد كلوريد الفايثيل ، اذ حضرت الرقائق البوليميرية بإذابة متعدد كلوريد الفايثيل في تتراهيدروفيوران مع اضافة (5% W/W) نسبة وزنيه من المعدد ، بعدها صب المحلول في قالب لتكوين الرقائق بسمك (40) مايكرومتر . اذ تم استخدام تراكيز مختلفة من المعدد المضافة (0.01-0.05g) . فعالية التجزئة الضوئية للمعدد المضاف بتراكيز مختلفة تم تشخيصها من خلال متابعة معاملات الكربونيل والهيدروكسيد والبولين و فقدان وزن الرقائق البوليميرية ودراسة مورفولوجيا الشكل مع وقت التشعيع . النتائج المتحصلة بينت ان كلما زاد تركيز المعدد المضاف زادت عملية الاكسدة الضوئية [44] .

وفي عام (2016) قام أحمد خليل وآخرون بتحضير مشتقات الايتاكون أمايد والتي تم استخدامها كمتبئات عضوية لرقائق متعدد كلوريد الفنايل ضد التجزئة الضوئية . اذ شخضت فعالية التثبيت الضوئي بواسطة النسبة المئوية لفقدان الوزن مع كمية الجيلاتين المتكون ، بينت النتائج إمكانية هذه المركبات المشتقة على التثبيت الضوئي للرقائق البوليميرية مقارنة مع ممتصات الأشعة فوق البنفسجية التجارية مثل سلسيات الفنيل . تم التحقق من تغير اللون للرقائق البوليميرية ودراسة الخصائص المورفولوجية [45] .

وفي عام (2016) قامت إسراء إسماعيل الكاتب وآخرون باستخدام بعض المركبات الدوائية ودراسة تأثيرها على التثبيت الضوئي لمتعدد كلوريد الفنايل . اذ تم انتاج الرقائق البوليميرية التي تحتوي على تراكيز مختلفة 1%, 0.5%, 0.25% نسب وزنيه من المركبات الدوائية بطريقة الصب من مذيب رباعي هيدرو فيوران . وحددت فعالية الاستقرارية الضوئية للمركبات عن طريق حساب ثابت سرعة التحلل الضوئي للمتبئات الضوئية . وتبين أن سبب كفاءة التثبيت بالمركبات الدوائية هو استبدال ذرات الكلور في سلاسل متعدد كلوريد الفنايل بمجموعة أكثر استقرارا نسبة للمثبت المستخدم . وتم تحديد فعالية التثبيت الضوئي لهذه المركبات بطريقة فقدان الوزن مع وقت التشعيع [46] .

وفي عام (2016) قام ناصر شعلان وآخرون بدراسة التثبيت الضوئي لبعض بوليمرات متعدد كلوريد الفايثيل والحاوية على مجاميع متديلية من قواعد شف المشتقة من (5-amino-1, 3, 4-thiadiazole-2-thiol) بطريقة الصب الرقائق البلاستيكية وبسمك (40) مايكرومتر والحاوية على قواعد شف في مذيب THF . وتم تحديد فعالية أفلام متعدد كلوريد الفايثيل المحورة في التثبيت الضوئي عن طريق حساب ثابت سرعة التحلل الضوئي للمثبت الضوئي (kd) . يعزى كفاءة هذه البوليمرات في التثبيت الضوئي

لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل المحورة من خلال استبدال ذرة الكلور في متعدد كلوريد الفايثيل بمجاميع فعالة من قواعد شف [47] .

وفي عام (2016) قام زانك (X Zhang) وآخرون بدراسة تأثير ممتصات الأشعة فوق البنفسجية على سلوك الأشعة فوق البنفسجية المطبقة على متعدد كلوريد الفنايل ، باستخدام مطيافيتي الأشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية ، بالإضافة إلى ذلك تشخيص طبيعة الامتصاص في المذيبات القطبية وغير القطبية . إضافة إلى تجارب التحلل الضوئي لتلك الممتصات في المحاليل كالايثانول بوجود وغياب بادئات الجذور الحرة خلال عملية التشعيع بالأشعة فوق البنفسجية . بينت النتائج ان فعالية الاستقرار الضوئي يعتمد على التركيب الكيميائي لممتصات الأشعة فوق البنفسجية خصوصا الأواصر الهيدروجينية البينية [48] .

وفي عام (2016) قامت سميرة رابي ورهام عبد المؤمن بدراسة تأثير مشتقات (Pyridopyrimidine) على التثبيت الضوئي لمتعدد كلوريد الفنايل ، اذ تم تشخيص فعاليتها من خلال حساب النسبة المئوية لفقدان الوزن ومية الجيلاتين المتكونة والتغير في اللزوجة للرقائق البوليميرية . برهنت النتائج ان لهذه المركبات القابلية على الاستقرارية الضوئية بصورة كبيرة [49] .

وفي عام (2016) قامت رعد الحداد وآخرون بتحضير مجموعة من قواعد شف التي تم استخدامها كمنبتات ضوئية لرقائق متعدد الستايرين التي تحتوي على (0.5%) نسبة وزنية من قواعد شف المحضرة، والتي تم تشعيها باستخدام الأشعة فوق البنفسجية عند درجة حرارة الغرفة. شخضت فعالية قواعد شف المستخدمة كمضافات بوساطة العديد من التقنيات. بينت النتائج أن جميع المضافات عملت على التثبيت الضوئي للرقائق البوليميرية من كونها تمتص الأشعة فوق البنفسجية وتعمل على اقتناص الجذور الحرة [50] .

وفي عام (2016) قام أوساجيما (Osajima) وآخرون بدراسة السلوك الحركي لرقائق متعدد الستايرين الحساسة للضوء باستخدام ثيوكسانثون (TX) تحت الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وأشعة زينون . تم التحقق من التغيرات في التركيب الكيميائي الناتج عن الأكسدة الضوئية لرقائق متعدد الستايرين بوساطة أطياف الأشعة تحت الحمراء (IR) . أظهرت النتائج أن مادة الثيوكسانثون تعمل على زيادة قيم مجموعة الكربونيل بالمقارنة مع البوليمر النقي . وعند استخدام الأشعة فوق البنفسجية أظهرت الرقائق البوليميرية النقية والتي تحتوي على مضافات نفس السلوك الحركي [51] .

وفي عام (2016) قام عادل عواد وآخرون بدراسة التثبيت الضوئي لرقائق متعدد الستايرين باستخدام الليكند (4-amino-5-(2-(6-methoxynaphthalen-2-yl)piperidino)-1,2,4-triazole-3-) مع معقداته كمضافات ، اذ تم انتاج الرقائق البوليميرية التي تحتوي على (0.5%) نسبة وزنيه من الليكند بطريقة الصب من مذيب الكلوروفورم، وتم تحديد فعالية هذه المركبات في التثبيت الضوئي عن طريق حساب ثابت سرعة التحلل الضوئي للمثبت الضوئي (kd) واستخدام أطياف الأشعة تحت الحمراء وأطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية [52] .

وفي عام (2017) قامت رفاه محمد وآخرون التثبيت الضوئي لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل بوجود المعقدات المشتقة من (2-(4-isobutylphenyl)propanoate) بنسبة وزنية (0.5%) عند تعرضها للأشعة فوق البنفسجية في درجة حرارة الغرفة لمدة (300 h) ، تم تشخيص التغير في العديد من المجاميع الفعالة واللزوجة ومعدل الوزن الجزيئي ، وحساب منتوج الكم للسلاسل البوليميرية المتكسرة ، إضافة المعقدات المحضرة أصهت نقصان في التجزئة الضوئية لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل ، اذا عملت هذه المعقدات كقنصات للجذور الحرة التي تعزز الاستقرارية الضوئية للرقائق البوليميرية [53] .

وفي عام (2017) قام أحمد خليل و سميرة رابي بدراسة التثبيت الضوئي لمتعدد كلوريد الفايثيل لمتراكب نانوي الذي تم تحضيره وهو ((PVC)/1-vinylimidazole (VI)) المحمل على الدقائق النانوية لفلز الفضة ، اذ شخص بوساطة مطيافية الاشعة تحت الحمراء والتحليل الدقيق للهيدروجين ، وتم تشخيص الخصائص المورفولوجية للمترابك النانوي، بعدها تم تقدير فعالية التثبيت الضوئي له من خلال متابعة تغير اللون له عد تعرضه للأشعة فوق البنفسجية مع وقت التشعيع [54] .

وفي عام (2017) قامت دينا أحمد وآخرون باستخدام ثلاث مركبات من بولي فوسفات كمتبذات للتجزئة الضوئية لمتعدد كلوريد الفنايل . اذ تم اضافة هذه المركبات الى البوليمر بتركيز (0.5%) نسبة وزنيه لتكوين رقائق بوليمرية بسمك (40) مايكرو ميتر، والتي تم تشعيها عند درجة حرارة الغرفة بالأشعة فوق البنفسجية لمدة (300h) تم متابعة التغيرات في الرقائق البوليميرية بعد التشعيع بوساطة مطيافية الاشعة تحت الحمراء وفقدان الوزن والتغير في اللزوجة ومعدل الوزن الجزيئي ، وأيضا باستخدام مجهر القوة الذري . هذه التغيرات تم ملاحظتها بشكل كبير بين رقائق البوليمر النقي مقارنة مع الرقائق البوليميرية التي تحتوي على المضافات . بينت النتائج ان هذه المركبات تعمل على تقليل التجزئة الضوئية للبوليمر كونها تعمل على اى امتصاص الاشعة فوق البنفسجية وتعمل كقنصات للجذور الحرة [55] .

وفي عام (2017) قام مصطفى علي وآخرون بدراسة التجزئة الضوئية لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل التي تحتوي على معقدات القصدير العضوية بسبة وزنيه (0.5%). من خلال النتائج اتضح ان ثابت سرعة التجزئة والتفكك الضوئي انخفض في الرقائق البوليميرية التي تحتوي على المضافات مقارنة مع الرقائق البوليميرية النقية [56] .

وفي عام (2017) قام أياد حميد وآخرون بتحضير وتشخيص ثلاث قواعد شف واستخدامها كمتبذات ضوئية لرقائق متعدد كلوريد الفنايل بسمك (40) مايكرو متر ، الاستقرارية الضوئية للرقائق البوليميرية تم تشخيصها وتوضيحها بوساطة القياسات الطيفية والتحليل المورفولوجي للسطح ، والتغير في المجاميع الفعالة وفقدان الوزن واللزوجة ومعدل الوزن الجزيئي للرقائق البوليميرية ، مع وقت التشعيع . من خلال النتائج تم اقتراح العديد من ميكانيكيات عمل هذه المركبات كمتبذات ضوئية اعتمادا على تركيبها الكيميائي [57] .

وفي عام (2017) قام جمال الهيتي وآخرون بتحضير خمس معقدات فلزية من قاعدة شف (4-amino-5-(pyridine-4-yl)- 4H-1,2,4-triazole- 3-thiol) وتم استخدامها كمتبذات ضوئية لرقائق متعدد الستايرين التي تحتوي على (0.5%) نسبة وزنيه من

المضافات، اذ حضرت هذه الرقائق بطريقة الصب من مذيب الكلوروفورم. فعالية التثبيت الضوئي لهذه المضافات تم تحديدها من خلال متابعة التغيرات في معاملات الكربونيل والهيدروكسيد و فقدان الوزن واللزوجة ومعدل الوزن الجزيئي والتغير في الخصائص المورفولوجيا للسطح وتم حساب منتج الكم أيضا [58].

وفي عام (2018) قام رائد مصلح وآخرون بدراسة التثبيت الضوئي لمتعدد كلوريد الفايثيل بوجود قواعد شف التي تحتوي على الثايدايازول ، اذ استخدمت خمس قواعد شف بتراكيز قليلة مع البوليمر كمضافات ، وتم التحقق من فعاليتها كمثبات ضوئية باستخدام اطياف الاشعة تحت الحمراء والتغير في الوزن الجزيئي وحساب منتج الكم و التحليل المورفولوجي للسطح مع وقت التشعيع ، بينت النتائج ان جميع المضافات عملت على تثبيط التجزئة الضوئية للرقائق البوليميرية [59].

وفي عام (2018) قامت ألفت نايف وحميد لوفاح بتحضير وتشخيص مركبات حلقة غير متجانسة (Oxazepine,tetrazole) المشتقة من (Benzidine) كمثبات ضوئية لمتعدد كلوريد الفايثيل ، عينت فعاليتها من خلال متابعة قيم معاملات الكربونيل والهيدروكسيد مع وقت التشعيع ، والتغير في اللزوجة والوزن الجزيئي مع وقت التشعيع تمت دراستها مع وقت التشعيع باستخدام (THF) كمذيب . بينت النتائج ان الاستقرار الضوئية تزداد بزيادة تركيز المضافات [60].

وفي عام (2018) قامت دعاء غازي وآخرون باستخدام ثلاث من معقدات القصدير العضوية التي تحتوي على (Ciprofloxacin) كليكند ، كمضافات بنسبة وزنيه (0.5%) لتثبيط التجزئة الضوئية للرقائق متعدد كلوريد الفنايل بسمك (40) مايكرو متر المعرضة الى الاشعة فوق البنفسجية. درست الاستقرار الضوئية من خلال متابعة قيم معاملات الهيدروكسيد والكربونيل و التغير في الوزن واللزوجة ومعدل الوزن الجزيئي وتكسر السلاسل البوليميرية ودرجة التحلل الضوئي ، كلها مع وقت التشعيع . وأيضا تم استخدام مجهر القوة الذري والمجهر الالكتروني الماسح . بينت النتائج ان الرقائق البوليميرية التي تحتوي على معقدات القصدير سميكة و اقل تشقق مقارنة مع الرقائق البوليميرية بدون المضافات [61].

وفي عام (2018) قام حسين ناصر سلمان بدراسة التثبيت الضوئي لرقائق متعدد فنايل كلورايد باستخدام مشتقات ثنائي أمين . كانت الافلام تحتوي على نسبة وزنية (0.5%) من المركبات المضافة، اذ حضرت الرقائق بطريقة الصب. تمت دراسة فعالية المركبات في التثبيت الضوئي بواسطة الكشف عن نمو مجموعة الكربونيل مع وقت التشعيع ، وكذلك تم دراسة تأثير المضافات في المدى بين (0.1-0.5 % w/w) على سرعة التجزئة الضوئية للرقائق البوليميرية بينت النتائج ان سرعة التثبيت الضوئي تزداد بزيادة تركيز المضافات. اضافة الى ذلك، تم دراسة تأثير سماكة الفلم لعملية التثبيت الضوئي ، وأظهرت النتائج أن زيادة سماكة الرقائق البوليميرية تزيد من عملية التثبيت الضوئي [62].

وفي عام (2018) قام أحمد عبد الاله أحمد وآخرون بدراسة التثبيت الضوئي لرقائق متعدد كلوريد الفنايل باستخدام مثبات مشتقة من (1,1-Bis (4-aminophenyl)-4-Phenyl ) (Cyclohexane) ، حضرت الرقائق البوليميرية بإضافة تراكيز مختلفة من المضافات الى

وزن معين من متعدد كلوريد الفايثيل وبأسماء مختلفة . درست فعالية التثبيت الضوئي لهذه الإضافات من خلال الكشف عن نمو مجموعة الكاربونيل مع وقت التشعيع ، إضافة الى ذلك متابعة الغير في الزوجة ومعدل الوزن الجزيئي ودرجة التحلل ومعدل السلاسل البوليميرية المنقطعة [63] .

وفي عام (2018) قام عادل كامل بدراسة التثبيت الضوئي لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل باستخدام معقدات ال (phenylphrine HCl acid) ، حيث يتم تفاعل البوليمر مع الليكند لتكوين (PVC-L) الذي يتم مفاعله مع العديد من الايونات الفلزية المختلفة لتكوين معقدات (PVCL-MII) تم تشخيص هذه المعقدات بوساطة (IR) و (UV-VIS) . فعالية التثبيت الضوئي تم تحديدها من خلال متابعة مختلف المعاملات مع وقت التشعيع، والتغير في الزوجة ومعدل الوزن الجزيئي ، وتم حساب منتج الكم للبوليمرات المحورة وأيضا تم دراسة الخصائص الموفولوجية للسطح [64].

وفي عام (2018) قام عامر النعيمي وآخرون باستخدام بعض المركبات الكيميائية ودراسة تأثيرها على التجزئة الضوئية لمتعدد كلوريد الفايثيل . اذ تم انتاج الرقائق البوليميرية التي تحتوي على تركيز (0.05%) وزنا من هذه المركبات وبسمك (80µm) بطريقة الصب من مذيب رباعي هيدرو فيوران THF. تم تحديد نشاط هذه المركبات في التثبيت الضوئي والتجزئة الضوئية بطرق مختلفة منها متابعة معاملات الكاربونيل والهيدروكسيل والبولين مع أوقات التشعيع المختلفة وحساب ثابت سرعة التحلل الضوئي بوساطة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية وحسابات فقدان الوزن وحسابات التغير في الزوجة وحساب معدل الوزن الجزيئي للرقائق البوليميرية النقية والتي تحتوي على الإضافات [65].

وفي عام (2018) قام دينا أحمد بدراسة التثبيت الضوئي لرقائق متعدد الستايرين المحضرة بطريقة الصب والتي تحتوي على تراكيز قليلة من قواعد شف أروماتية ، شععت الرقائق البوليميرية بالأشعة فوق البنفسجية لمدة (300h) . حددت فعالية الإضافات في التثبيت الضوئي باستخدام أطياف الأشعة تحت الحمراء وفقدان الوزن واختزال الوزن الجزيئي للرقائق البوليميرية والتغير في الخصائص المورفولوجيا للسطح ، جميع هذه المتغيرات مع وقت التشعيع ، بينت النتائج أن هذه الإضافات عملت على تقليل واختزال التجزئة الضوئية لرقائق متعدد الستايرين مقارنة مع متعدد الستايرين النقي [66].

وفي عام (2018) قامت أمينة خالد وآخرون باستخدام معوقات اللهب البرومية كمضافات الى رقائق متعدد الستايرين ، عند التشعيع تم استخدام أشعة أحادية الطول الموجي للمقارنة مع التشعيع بأشعة متعددة الاطوال الموجية. شخضت التجزئة الضوئية لسطح الرقائق البوليميرية وللتركيب الداخلي لها باستخدام أطياف الأشعة تحت الحمراء ، وكذلك بالاستخلاص و (HPLC-UV) و، وتم حساب منتج الكم للسلاسل البوليميرية المتكسرة [67].

وفي عام (2018) قام عامر النعيمي وآخرون باستخدام بعض المركبات الكيميائية ودراسة تأثيرها على التجزئة الضوئية لمتعدد الستايرين . اذ تم انتاج الرقائق البوليميرية التي تحتوي على تركيز (0.05%) وزنا من هذه المركبات وبسمك (80µm) بطريقة الصب من مذيب رباعي هيدرو فيوران THF. تم دراسة نشاط هذه المركبات في التثبيت الضوئي والتجزئة

الضوئية بطرق مختلفة منها متابعة معاملات الكربونيل والهيدروكسيل مع أوقات التشعيع المختلفة وحساب ثابت سرعة التحلل الضوئي بواسطة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية وحسابات فقدان الوزن وحسابات التغير في اللزوجة وحساب معدل الوزن الجزيئي للرقائق البوليميرية النقية والتي تحتوي على المضافات [68].

وفي عام (2019) قامت أنغام هادي وآخرون بدراسة التجزئة الضوئية لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل المتعرضة الى كمية كبيرة جدا من الأشعة فوق البنفسجية ، تضمنت هذه الدراسة اختبار معقدات القصدير الثنائية العضوي المشتقة من (naproxen) مع كلوريد القصدير الثنائي ، كمثبتات ضوئية للرقائق البوليميرية التي تم تحضيرها بإضافة (0.5%) نسبة وزنيه من المعقدات ، اذ شععت هذه الرقائق لمدة (300 h) ، شخصت فعالية هذه المركبات بواسطة متابعة قيم معاملات الكربونيل والهيدروكسيد والبولين اضافة الى التغيرات في اللزوجة ومعدل الوزن الجزيئي والخصائص المورفولوجية للسطح وفقدان الوزن مع وقت التشعيع . بينت النتائج أن هذه المعقدات تعزز من الاستقرارية الضوئية للرقائق البوليميرية [69] .

وفي عام (2019) قام محمد العتابي وآخرون بتحضير خمس قواعد شف من الملامين واستخدامها كمضافات لتقلل عملية التجزئة الضوئية لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل .شخص أداء هذه المركبات باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء وفقدان الوزن والتغير في اللزوجة ومعدل الوزن الجزيئي والتغير في الخصائص المورفولوجية للسطح باستخدام مجهر القوة الذري و المجهر الالكتروني الماسح . بينت النتائج ان هذه المضافات تعزز وتقوي من مقاومة الرقائق البوليميرية ضد الاشعة فوق البنفسجية [70] .

وفي عام (2019) قام عماد يوسف وآخرون بدراسة التثبيت الضوئي لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل باستخدام الزيوت النباتية كمضافات ، اذ تم استخدام (epoxidizedoleic acid) ، فعالية التثبيت الضوئي تم دراستها بواسطة تسجيل قيم معاملات الكربونيل والهيدروكسيل والبولين مع وقت التشعيع ، اضافة الى التغير في اللزوجة ومعدل الوزن الجزيئي ، وتم حساب منتج الكم . من خلال النتائج تم اقتراح الميكانيكيات اعتمادا على التركيب الكيميائي للمضافات [71].

وفي عام (2019) قام أياد حميد بتحضير قواعد شف ثم مفاعلتها مع بوليمر متعدد كلوريد الفايثيل لتكوين (PVC-L) والتي شخصت بعدة طرق طيفية . ان تأثير مجاميع الامين المتدللية في بوليمر متعدد كلوريد الفايثيل شخصت بأنها تعمل على التثبيت الضوئي الذي تم تشخيصه من خلال مراقبة قيم معاملات الكربونيل والهيدروكسيد والبولين ، ومعدل فقدان الوزن ، ودراسة الخصائص المورفولوجية للسطح ، تم اقتراح الميكانيكيات اعتمادا على التركيب الكيميائي لقواعد شف المضافة [72] .

وفي عام (2019) قامت أنغام هادي وآخرون بدراسة التثبيت الضوئي لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل باستخدام معقدات القصدير العضوي ، بسمك (40) مايكرو متر والتي تحتوي على نسبة وزنيه (0.5%) من المضافات، حيث شععت بالأشعة فوق البنفسجية في درجة حرارة الغرفة لمدة (300 h)، شخصت فعالية هذه المركبات ن خلال مراقبة قيم معاملات الهيدروكسيد

والبولين والالكين وفقدان الوزن والتغير في معدل الوزن الجزيئي. بينت النتائج أن هذه المعقدات تعمل كمثبتات ضوئية [73].

وفي عام (2019) قام عماد يوسف بتحضير قواعد شف جديدة وتم تشخيصها باستخدام مطيافيتي الأشعة تحت الحمراء والتحليل الدقيق للهيدروجين . اذا استخدمت كمضافات لتحضير بوليمرات محورة (PVC-L) والتي بدورها تم مفاعلها مع كلوريد النحاس لإنتاج (PVCL-Cu(II) . الرقائق المحضرة تم تشيعها بالأشعة فوق البنفسجية ، يتم تشخيص النتائج باستخدام فقدان الوزن والتغير في الخصائص السطحية للرقائق وشخصت ايضا باستخدام المجهر الالكتروني الماسح [74] .

وفي عام (2019) قامت زينب حسين باستخدام معقدات النيكل الثنائي المحضرة من تفاعل ملح النيكل الثنائي مع ( 4-amino-5-(pyridyl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol ) ، للسيطرة على التجزئة الضوئية لرقائق متعدد الستايرين التي تحتوي على (0.5%) نسبة وزنية من المضافات بطريقة الصب من مذيب الكلوروفورم. فعالية التثبيت الضوئي تم تشخيصها من خلال مقارنة ثابت سرعة التجزئة الضوئية للرقائق البوليميرية بدون المضافات مع الرقائق البوليميرية مع المضافات [75] .

## 3-1 الهدف من الدراسة

## Aim of study

تهدف هذه الدراسة الى تحضير قواعد شف ومعداداتها، ودراسة تأثيرها في التجزئة الضوئية لمتعدد كلوريد الفايثيل و متعدد الستايرين. اذ صناعيا يتم اضافة مواد تعمل على زيادة التثبيت الضوئي للبوليمرات تجاه الأشعة فوق البنفسجية لأزدياد عمرها وبالتالي لها أهمية اقتصادية كبيرة . وفي هذا البحث تم استخدام المركبات الكيميائية الآتية :

1 - قاعدة شف (L1) المحضرة من تفاعل الأمين الثنائي (Ethylene diamine) مع (Salicylaldehyde) والمعقدات المحضرة منها (Zn-L1(C1),Ni-L1(C2),Cu-L1(C3),Co-L1(C4),Mn-L1(C5),Fe-L1(C6))

2 - المعقد المشتق من (1,10 Phenanthroline) (C7).

3 - قاعدة شف (L2) المحضرة من تفاعل (Izonizide) مع (Salicylaldehyde) والمعقد المشتق منها (C8).

4- قاعدة شف (L3) المحضرة من تفاعل (O-phenylenediamine) مع المادة (Salicyldehyde) والمعقد المحضر منها (C9).

5 – حضر متعدد كلوريد الفايثيل المحور مع الأمينات الأولية المختلفة الآتية ( P-amino phenol, O-Tolidine, P-bromo aniline, 3-Hydroxy aniline, Phenyl hydrazine). اذا استخدمت هذه المركبات لبيان تأثيرها في التجزئة الضوئية والتثبيت الضوئي لمتعدد كلوريد الفايثيل .

متابعة التجزئة الضوئية أو التثبيت الضوئي لمتعدد كلوريد الفايثيل و متعدد الستايرين بوساطة استخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء لمتابعة معاملات الكربونيل والهيدروكسيل والبولين لمتعدد كلوريد الفايثيل ومعاملات الكربونيل والهيدروكسيل لمتعدد الستايرين، واستخدام الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لتحديد ثابت سرعة التجزئة الضوئية للمعدادات ( $k_d$ ). وقياس اللزوجة لمتابعة التغير في معدل الوزن الجزئي و معدل قطع السلاسل البوليمرية ودرجة التحلل أثناء عملية التشعيع.

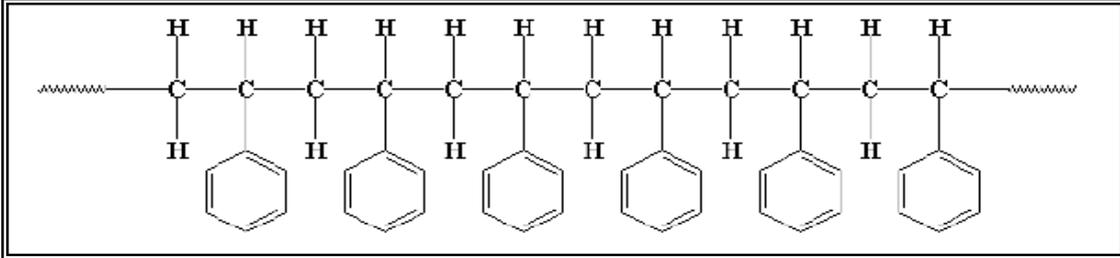
# الفصل الثاني

## الجزء النظري

## Polystyrene

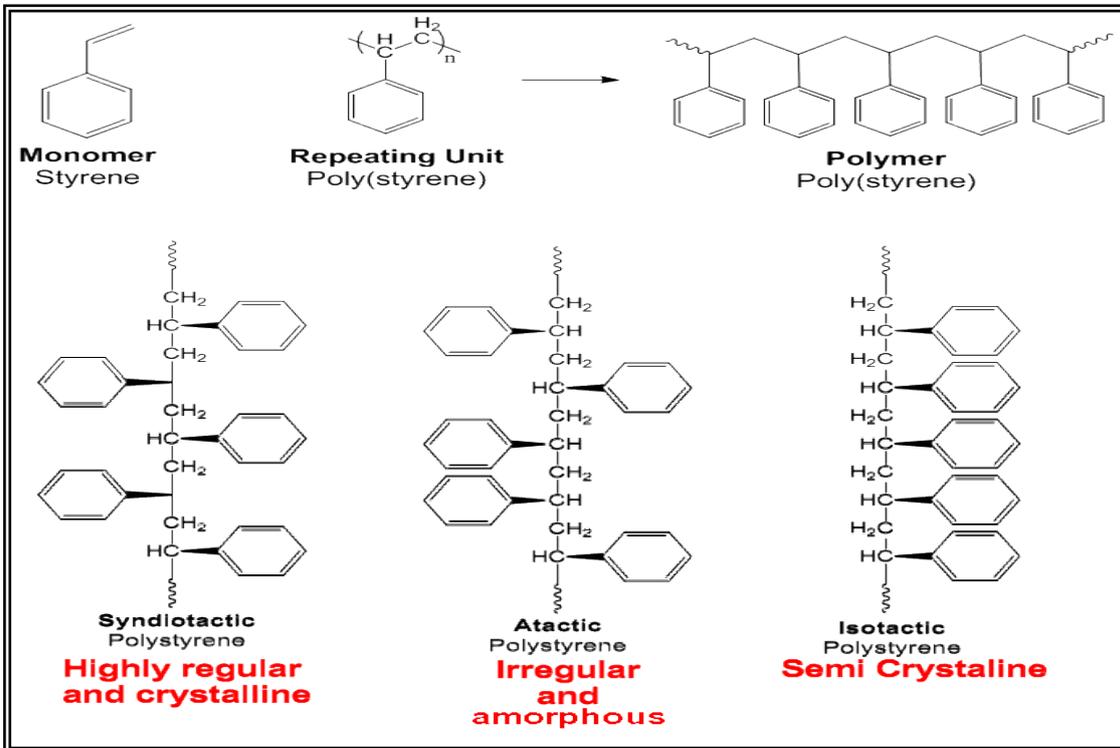
## 1-2 متعدد الستايرين

يتكون متعدد الستايرين من التركيب البنائي الهيدروكربوني الذي يتضمن حلقة فنيل ( $C_6H_5$ ) متصلة بكل ذرة كربون اخرى مجاورة في هذه السلسلة كما هو مبين في الشكل (1-2) ويمكن أن يبلغ طوله الى عدة الاف وحدة مونمر التي تم ربطها بواسطة تفاعل البلمرة ، تصور مجاميع الفينيل عادة على شكل سداسي في المخططات الهيكلية .



الشكل (1-2) يوضح الشكل الهيكلية لمتعدد الستايرين

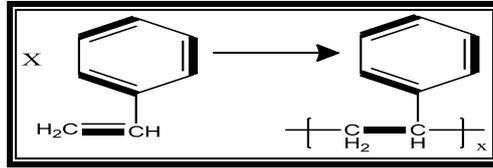
ان مجاميع الفينيل تترتب بثلاث أشكال على التركيب البنائي الكاربوني لمتعدد الستايرين كأن يكون عشوائي وغير بلوري يسمى (Atactic) أو يكون باجاه واحد وشبه متبلور فيسمى (Syndiotactic) أو يكون متساوي على الجهتين عالي الانتظام وبلوري فيسمى (Isotactic) كما موضح في الشكل (2-2) [78] .



الشكل (2-2) يوضح ترتيب مجاميع الفينيل في التركيب الهيكلية لمتعدد الستايرين [78]

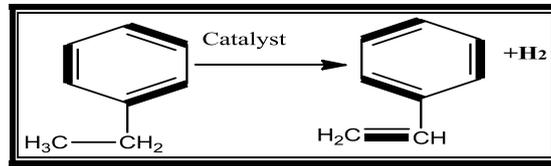
بصورة عامة يستخدم في التعبئة والتغليف والمختبرات والألكترونيات وشماعات المعاطف وأقراص (DVD) وكادرجات الطابعات ومصابيح اشارات السيارات وأغطيتهها [76,2]. ويعتبر من البوليمرات المطاوعة للحرارة ويقاوم فعل الكثير من المواد الكيميائية كالقواعد والحوامض ويذوب في الكثير من المذيبات ، أما درجة حرارة انتقال الزجاج له فتتراوح من (60-100°C) التي تعتمد على معدل الوزن الجزيئي للبوليمر ، ويعد متعدد الستايرين من أهم البوليمرات المستخدمة في الوقت الحالي وذلك بسبب امتصاصيته الواطئة للماء وخصائصه الفيزيائية مثل صلابته وكلفته الواطئة . اذ تم استخدامه في الكثير من التطبيقات الصناعية والمنزلية والدوائية وتوسعت استخداماته في تحضيره كبوليمر موصل عند خلطه مع أنابيب الكربون النانوية [1,77].

ويحضر متعدد الستايرين بواسطة بلمرة الاضافة للوحدة الاساسية (Monomer) الستايرين عند درجة حرارة الغرفة [3,79].



الشكل (3-2) يمثل بلمرة الاضافة للستايرين لتكوين متعدد الستايرين .

اذ أن الطريق الرئيسي لتصنيع مونومر الستايرين هو تحفيز ازالة الهيدروجين من ايثيل بنزين كما موضح في الشكل أدناه [3,79]



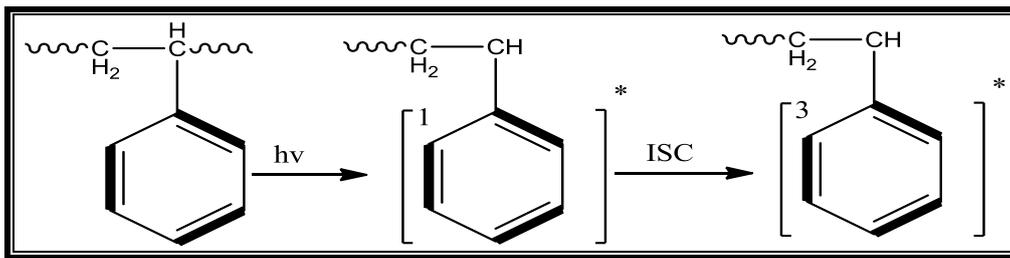
الشكل (4-2) يوضح تكوين المونومر (الستايرين )

## Photodegradation of Polystyrene

## 2-2 التجزئة الضوئية لمتعدد الستايرين

تؤدي هذه الظاهرة الى حدوث تغيرات في الرقائق البوليميرية كتغير اللون (يميل الى الاصفر) والتشابك وتكسر السلاسل البوليميرية نتيجة الاكسدة ، اذ تبين أطياف (IR) أن التجزئة الضوئية لرقائق متعدد الستايرين تؤدي الى تكون جذور البيروكسي والهيدروبيروكسايد كمركبات وسطية ، والتفاعل الكيميائي الضوئي يؤدي الى تفكك جذور البولي ستايريل بوساطة خلق حالة مثارة الكتروكيميائية .وتتحول جذور البولي ستايريل الى جذور البيروكسي بتفاعلها مع الاوكسجين .وبالتالي فان جذور البيروكسي تعاني من تكسر وانفصال السلسلة مما يؤدي الى تكوين مركبات الكاربونيل [1,3]. اذ تتحلل وتتجزء وتتفكك جميع المواد البوليميرية العضوية في الهواء عند تعرضها لأشعة الشمس لأن ضوء الشمس كافي لانهياب وتكسر الاواصر البوليميرية (C-C) والذي يعقبه هو تجزئة البوليمر . اذ يؤدي الى تكوين أجزاء صغيرة لا تساهم بشكل فعال في الخصائص الميكانيكية وبالتالي فان البوليمر يصبح هش لذلك يصبح عمر الملدنات في التطبيقات الخارجية قليلة وذلك بسبب تأثيرها بالتجزئة الخارجية [3,80] . وتم التحقق والتأكد من التجزئة الضوئية والأكسدة الضوئية لمتعدد الستايرين ، اذ ان التفاعلات الرئيسية التي تلاحظ هي تكسر الأواصر وتشابك السلاسل البوليميرية والتجزئة المؤكسدة ، وعلى الرغم من التأثير الكبير للتجزئة الضوئية على متعدد الستايرين لا يزال مثيرا للجدل ، عدد من الشوائب فيه مثل الهيدروبيروكسيدات و مجاميع الكاربونيل الأروماتية والأواصر الأوليفينية وسلاسل الاواصر البيروكسيدية والتي من الممكن ان تكون مسؤولة عن بدأ الاكسدة الضوئية وتكوين الجذور الحرة في متعدد الستايرين [81].

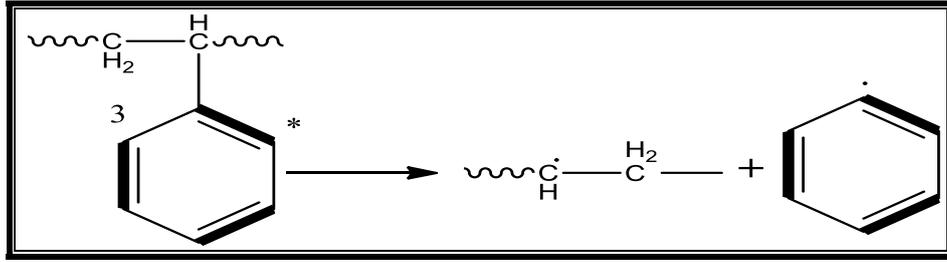
ان عملية امتصاص كم معين من الضوء بوساطة حلقات البنزين هو الخطوة الاولى لإنتاج وتكوين حلقات البنزين المثارة في الحالة الاحادية (Excited singlate state) والتي من الممكن أن تتحول بوساطة عملية العبور ما بين الأنظمة (Inter system crossing ISC) الى الحالة المثارة الثلاثية كما موضح في الشكل (2-5) أدناه [3]:



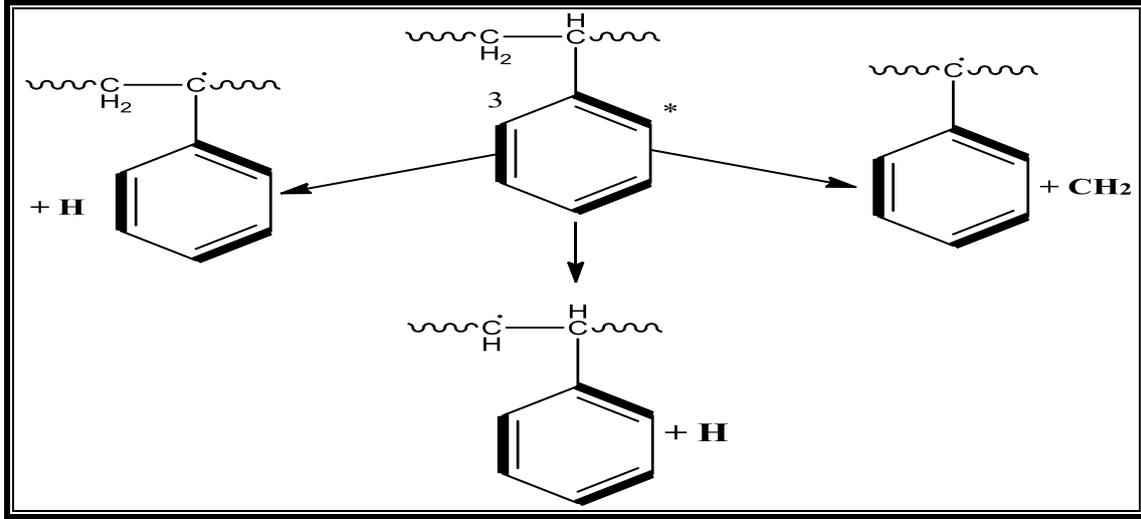
الشكل (2-5) تكوين الحالة المثارة الثلاثية بعد امتصاص الضوء من قبل حلقة البنزين في متعدد الستايرين .

والخطوة الثانية هي تفاعل الحالة الثلاثية المثارة لحلقة البنزين والتي تحدث باحدى الخطوات الاتية :

- طاقة الحالة المثارة الثلاثية لحلقة البنزين من الممكن ان سبب كسر الاصرة (C-C) (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C) كما موضح في الشكل (2-6):

الشكل (6-2) كسر الاصرة (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C)

- طاقة الحالة المثارة الثلاثية من الممكن أن تنتقل الى الاواصر (C-H) أو (C-C) كما موضح في الشكل (7-2):



الشكل (7-2) انتقال طاقة الحالة المثارة الثلاثية الى الاواصر (C-H) و (C-C).

## Poly vinyl chloride

## 3-2 متعدد كلوريد الفايينيل

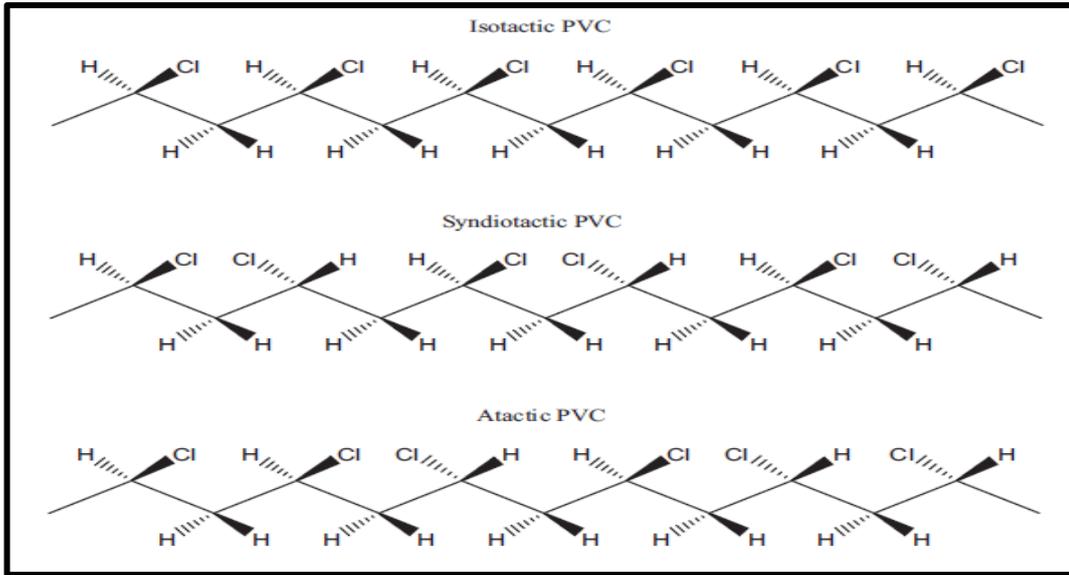
يعرف هذا البوليمر بشكل أفضل باختصار (PVC) وهو من أكثر المواد البلاستيكية تنوعا واستخداما ، وهو ثاني أكبر راتنج مصنع من حيث الحجم في العالم [82-85]. وهو ثاني متعدد اوليفين من بين المواد البلاستيكية الخمسة المستخدمة على نطاق واسع في العالم في الصناعات بما فيها الهندسة المعمارية والألكترونية والهندسة الكيميائية والتعبئة والتغليف [86,88]. ويوما بعد يوم يحل مكانة بعض المواد الطبيعية نظرا لخصائصه الخاصة والتميز التي توفر مزيجا من التعديل السهل والبسيط في معالجة البلاستيك بالحرارة ، إضافة الى صلابته متوافقا مع عدد كبير من المنتجات الأخرى ، وايضا مقاومته للتآكل ، وسهولة تكلفة الحصول عليه . أدت التكلفة البسيطة للحصول على هذا البوليمر الى زيادة استخدامه في البناء وخاصة التطبيقات الخارجية مثل جوانب النوافذ وهياكل الهياكل البلاستيكية .

وهو عبارة عن سلسلة بوليمرية خطية تحتوي على مجاميع الكلور الجانبية و يكون بصورتين عند درجة حرارة الغرفة اما مرن أو صلب ، متعدد كلوريد الفايينيل المستقسم يكون عديم اللون ومرن ، ويكون ذو كثافة عالية ونقطة تليين منخفضة. وجود ذرة الكلور تسبب زيادة في التجاذبات الداخلية وبالتالي زيادة في الصلابة والقوة. ويعد متعدد كلوريد الفايينيل أيضا بوليمر قطبي بسبب وجود ثنائي القطب للاصرة (C-Cl) . هذه الخصائص تجعل البوليمرات

البلاستيكية كمرشح جيد في التطبيقات التي تحتاج الى ترددات عالية كون هذه البوليمرات لديها ثابت عزل كهربائي عالي وقيمة معامل القدرة له أعلى من متعدد الاثيلين بسبب اصرة كاربون - كلور القطبية [82].

ان عملية بلمرة مونومر كلوريد الفايثيل معروفة منذ 1872. كان بومان (Buman) هو أول من أنتج متعدد كلوريد الفايثيل عن طريق الصدفة ، اذ كشف مونومر كلوريد الفايثيل (VCM) الى ضوء الشمس وحصل على مادة صلبة بيضاء من الممكن تسخينها الى 130°C بدون ان تتفكك [83,87].

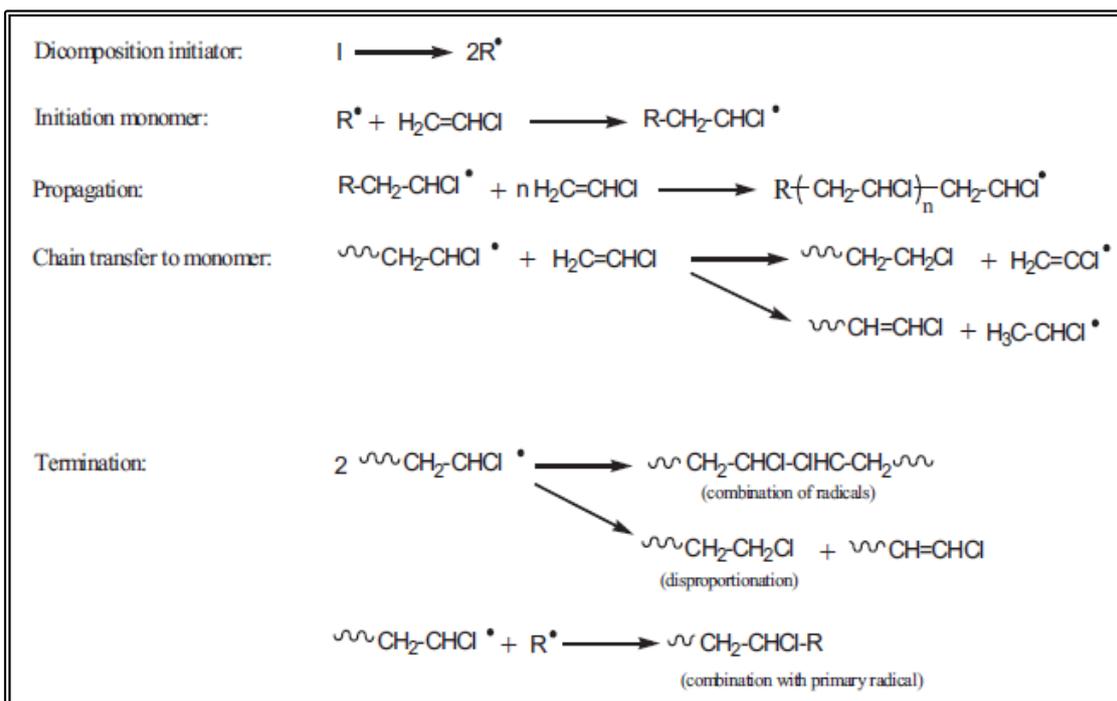
يشير نظام الترتيب الفراغي (Tacticity) لأيزومرات متعدد كلوريد الفايثيل المكانية ويوضح ترتيب المجاميع حول الجانب التماثل للوحدة البوليمرية المتعددة (-CH<sub>2</sub>-CHR-). وبالتالي هنالك ثلاث أشكال مختلفة للسلاسل البوليمرية تنتج في اللدائن الحرارية وهي (atactic, isotactic, syndiotactic). كما موضح في الشكل (8-2) الذي يبين الترتيب المنتظم لمجموعة الكلور الجانبية في متعدد كلوريد الفايثيل في (isotactic) والتي تكون في نفس الجانب في كل وحدة بوليمرية من السلسلة البوليمرية و (syndiotactic) تترتب مجاميع الكلور بانتظام على جانبي السلسلة من كل وحدة بوليمرية. و (atactic) تترتب مجاميع الكلور عشوائيا حول السلسلة البنائية البوليمرية [83,88].



الشكل (8-2) الترتيب الفراغي لمتعدد كلوريد الفايثيل [83]

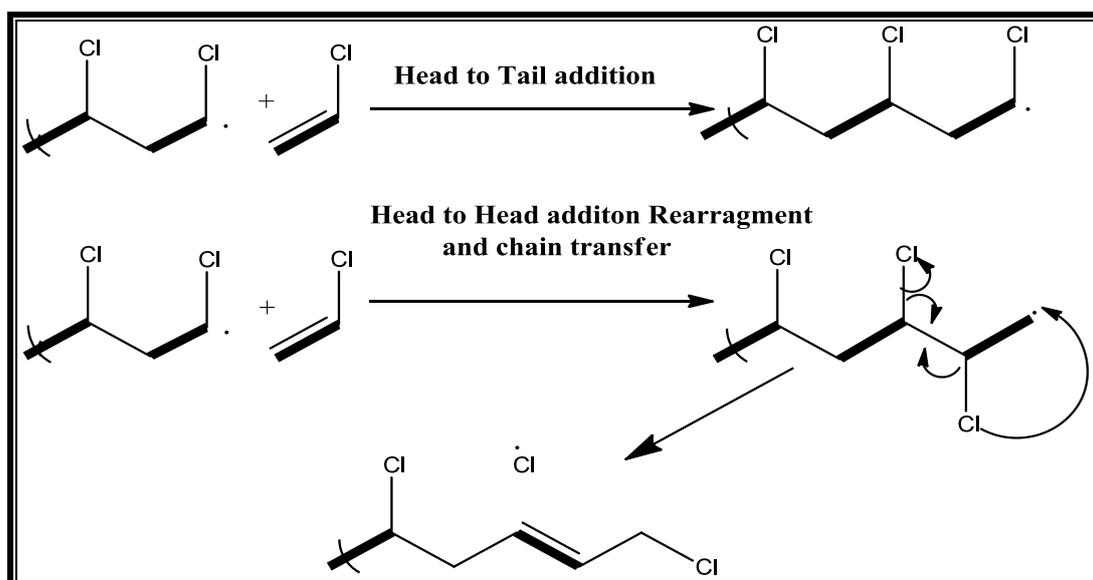
## 4-2 تحضير متعدد كلوريد الفايثيل Preparation of poly vinyl chloride

يحضر متعدد كلوريد الفايثيل بثلاث طرق مختلفة والذي يمكن أن يكون على شكل عالق أو كتلة صلبة أو بلمرة مستحلبة ، العملية التي يكون بها البوليمر على شكل عالق تشمل بحدود 80% من عمليات الانتاج التجارية لمتعدد كلوريد الفايثيل [89] ، وعملية بلمرة مونومر كلوريد الفايثيل تحدث من خلال اضافة جذور المونومر الحرة والتي تتضمن عدة خطوات وهي الابتدء والنمو والانتها [90]. والموضحة في الشكل (9-2).



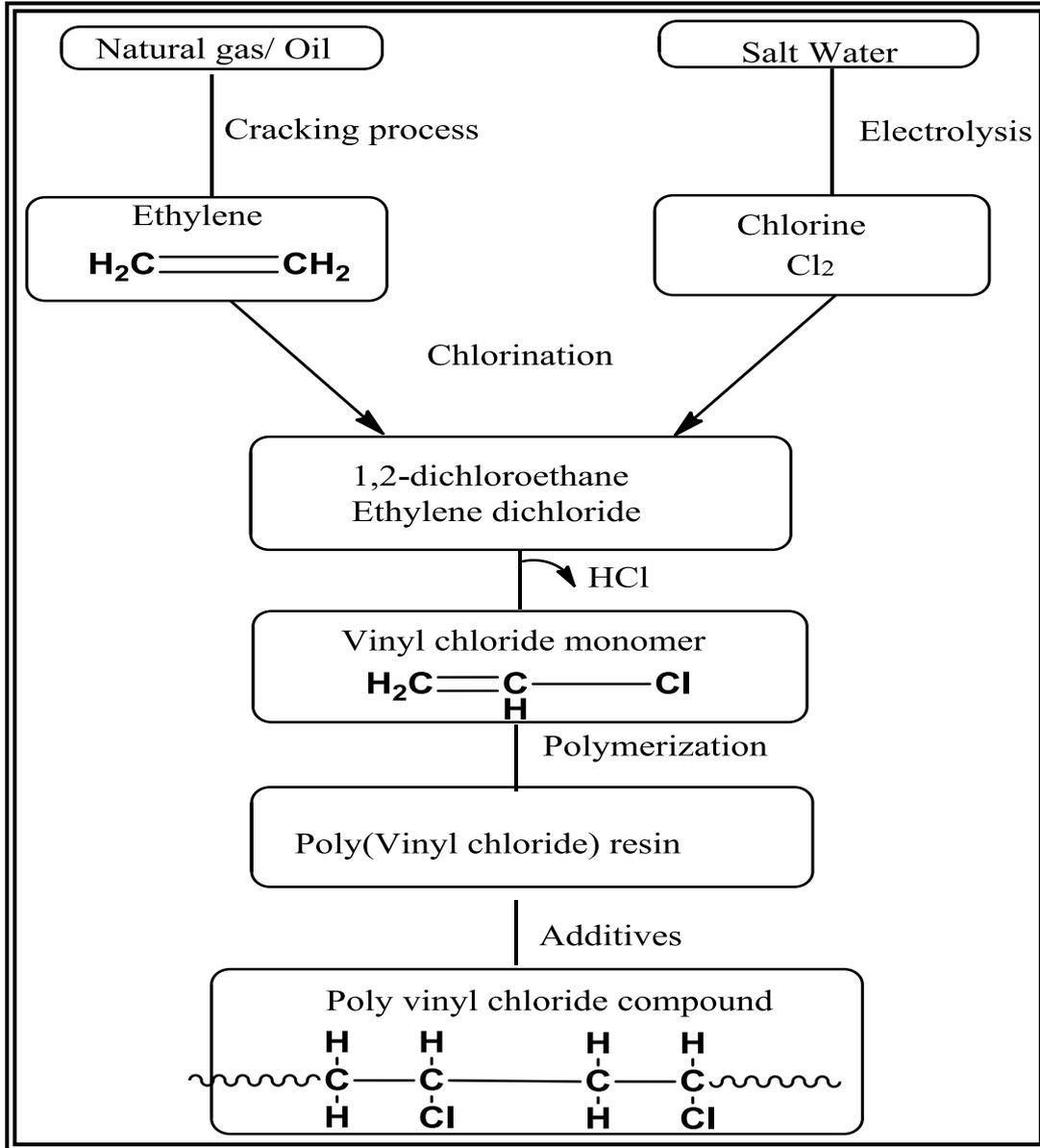
الشكل (9-2) تحضير متعدد كلوريد الفايثيل بطريقة بلمرة مونومر كلوريد الفايثيل [90]

ومن الممكن أن تكون الاضافة لوحداث المونومير هي الرأس الى الذيل (-CH<sub>2</sub>-CHCl-) ، واذا تكونت الأضافة الرأس الى الرأس فإنه يعاد ترتيب النهاية غير المستقرة للسلسلة النامية لانتاج اصرة مزدوجة طرفية وذرة كلور . وبما أن ذرة الكلور هي جذر حر لذلك تبدأ منه البلمرة لتكوين سلاسل بوليمرية أخرى كما موضح في الشكل (10-2) .



الشكل (10-2) اضافة مونومر كلوريد الفايثيل لسلسلة متعدد كلوريد الفايثيل النامية

اذ أن المواد الأساسية الداخلة في تصنيع متعدد كلوريد الفايثيل ، هي كلوريد الصوديوم والغاز الطبيعي والنفط ، اذ يتم انتاج غاز الكلور بطريقة التحل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم (NaCl) ، بينما النفط أو الغاز يخضع أحدهما لعملية تكسير لانتاج غاز الاثلين ، أما الخطوة التي التالية هي تفاعل بين الغازين لانتاج ثنائي كلوريد الاثلين ، ثم تخضع لعمليات تكسير أخرى ، لانتاج كلوريد الفايثيل الاحادي ، بعدها تتم عملية البلمرة للجزيئات معا لانتاج متعدد كلوريد الفايثيل ، اذ يتم فصلها وتجفيفها للحصول على متعدد كلوريد الفايثيل على هيئة مسحوق أبيض، كما موضح في المخطط (1-2) الذي يوضح عملية انتاج متعدد كلوريد الفايثيل [91,92].



المخطط (1-2) الذي يوضح عملية انتاج متعدد كلوريد الفايثيل .

## 5-2 ميكانيكية التجزئة الضوئية لمتعدد كلوريد الفايثيل.

### Mechanism of photo-oxidative degradation of poly(vinyl chloride)

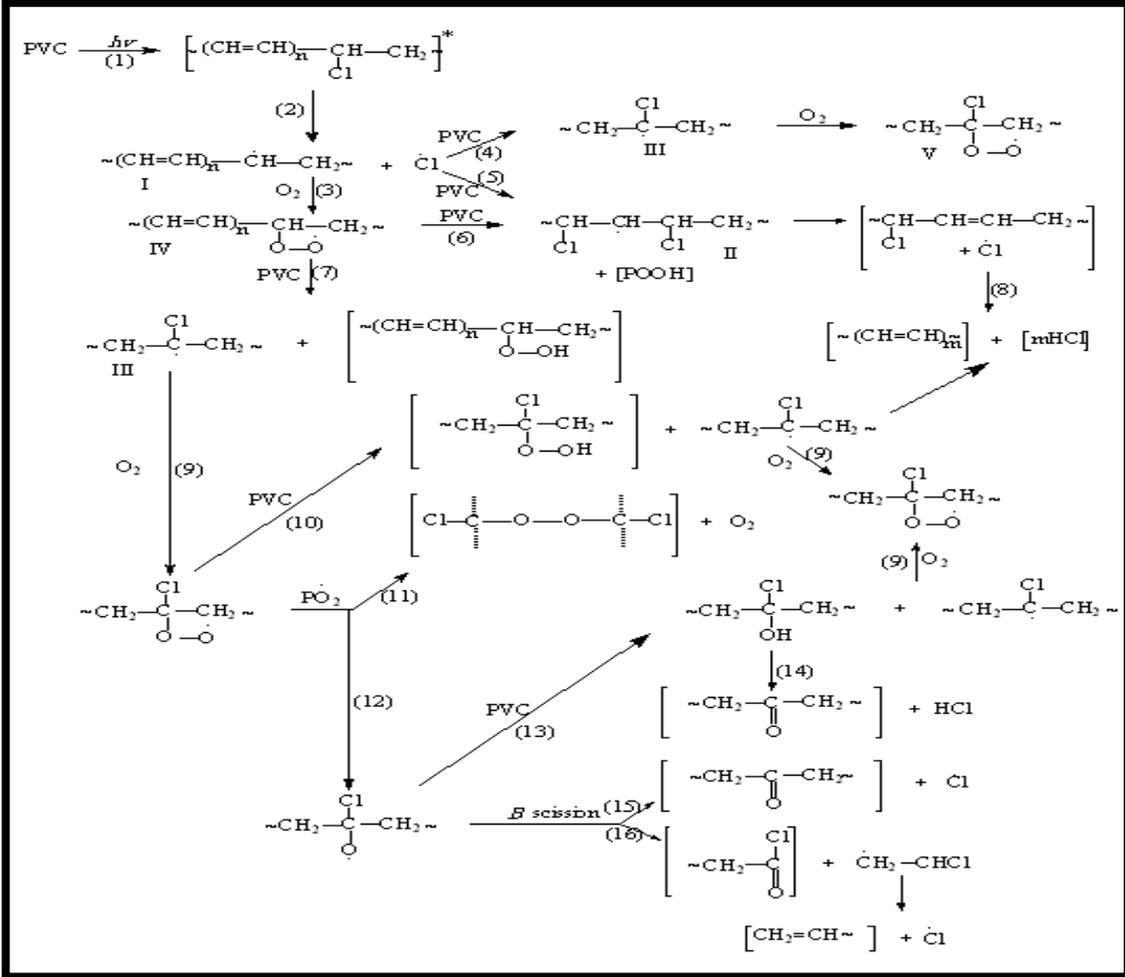
هنالك اهتمام كبير جدا في الوقت الحاضر في التجزئة الضوئية التي تحدث على الأنظمة البوليمرية ولهذا تجد عدد البحوث العلمية كبير جدا بخصوص هذا الموضوع ، والسبب الرئيسي هو استخدام المواد البوليمرية تجاريا على نطاق واسع جدا وعلى نحو متزايد لذلك فان المتانة الخارجية على التطبيقات المستخدمة فيها المواد البوليمرية مهمة جدا، وفي هذا السياق فان جميع المواد العضوية البوليمرية تتحلل عند تعرضها لأشعة الشمس وهنالك مجموعة واسعة من ميكانيكيات الأكسدة الضوئية ، اذ أن امتصاص الأشعة فوق البنفسجية في الأطوال الموجية القريبة يؤدي الى تفاعلات تكسر الاواصر وبالتالي خسارة الخصائص الفيزيائية المفيدة للمواد البوليمرية اضافة الى تغيير اللون [83,93]. اذ انه بوجود الأشعة فوق البنفسجية والأكسجين والرطوبة فان متعدد كلوريد الفايثيل يعاني عملية ازالة (HCl) سريعة جدا و عملية أكسدة مع تكوين البولينات [94].

اذ ان تعرض متعدد كلوريد الفايثيل الى الضوء عند الأطوال الموجية من (250-350nm) يؤدي الى حدوث تغيرات فيه منها [95]:

- تغيير اللون من الطبيعي الى البني الأسود أو الأسود .
- تكسير السطح .
- تقصف العمر أو تليين المواد.
- تغيير الصفات الميكانيكية (قوة الشد والاستطالة وقوة التأثير ومعامل المرونة ) .
- تغيير الشفافية .
- تكوين البقع والاخاديد والفجوات على سطح المواد البوليمرية .

تحدث عملية الاكسدة أو التجزئة أو التحلل الضوئي في الاجواء الطبيعية بوجود الاوكسجين وأشعة الضوء والتي تعرف تقنيا ب التأكسد الضوئي ، لذلك فان المواد التي تتعرض الى الاوكسجين تتجزء وتتحلل أسرع بوجود أشعة الضوء مقارنة بغيابه والعكس بالعكس ، يؤدي معامل الانتشار المنخفض للبوليمرات مثل ( polyolefins, polyamides, and polycarbonate) الى التجزئة والتحلل الضوئي من السطح وصولا الى الكتلة الداخلية . كان التأكسد الضوئي والتحلل الحراري للبولي أوليفينات موضوع دراسات مكثف جدا منذ التقدم التجاري لها . تزداد مقاومة الاكسدة مع زيادة كثافة البولي أوليفينات لأن البوليمرات الاقل تفرعا لها قابلية نفاذية منخفضة للغازات وعدد أصغر من ذرات الكربون الثلاثية في الجزيئات الكبيرة (والتي تشكل نقاط حساسة للهجوم ) .متعدد كلوريد الفايثيل (PVC) يتجزء عند تعرضه للعوامل الجوية الطبيعية ويصبح ملون وهش بشكل متزايد كلما زاد وقت تعرضه للاجواء الطبيعية ، مع انخفاض ثابت في الخواص الميكانيكية مثل قوة الشد والمرونة ومقاومته للصدمات ، وبسبب الاستخدامات الخارجية الكبيرة له يجب حمايته من التحلل الضوئي ، والعوامل الرئيسية التي تؤدي الى تدهور منتجات متعدد كلوريد الفايثيل تشمل الرطوبة والاكسجين والضوء والاجهاد الميكانيكي والوسائط العدوانية والاشعاع المؤين ، اذ تزداد جميع هذه العوامل في تأثيرها بزيادة درجة الحرارة . في وجود الاشعة فوق البنفسجية فان الاوكسجين يهاجم سلاسل متعدد كلوريد

الفانيل بشكل عشوائي أو في المواقع التي لا تحدث فيها الية التدهور الحراري ، يتم التحديد والتقليل من تأثير الاجواء الطبيعية على متعدد كلوريد الفانيل هو استخدام المدندات البلاستيكية التي تؤدي الى استقرار حالة الاكسدة فيه . وقد تكون المثبتات ممتصات الاشعة فوق البنفسجية أو أصباغ أو التلوين [82]. ويتم توضيح ميكانيكية الاكسدة الضوئية لمتعدد كلوريد الفانيل في المخطط الاتي [96] :



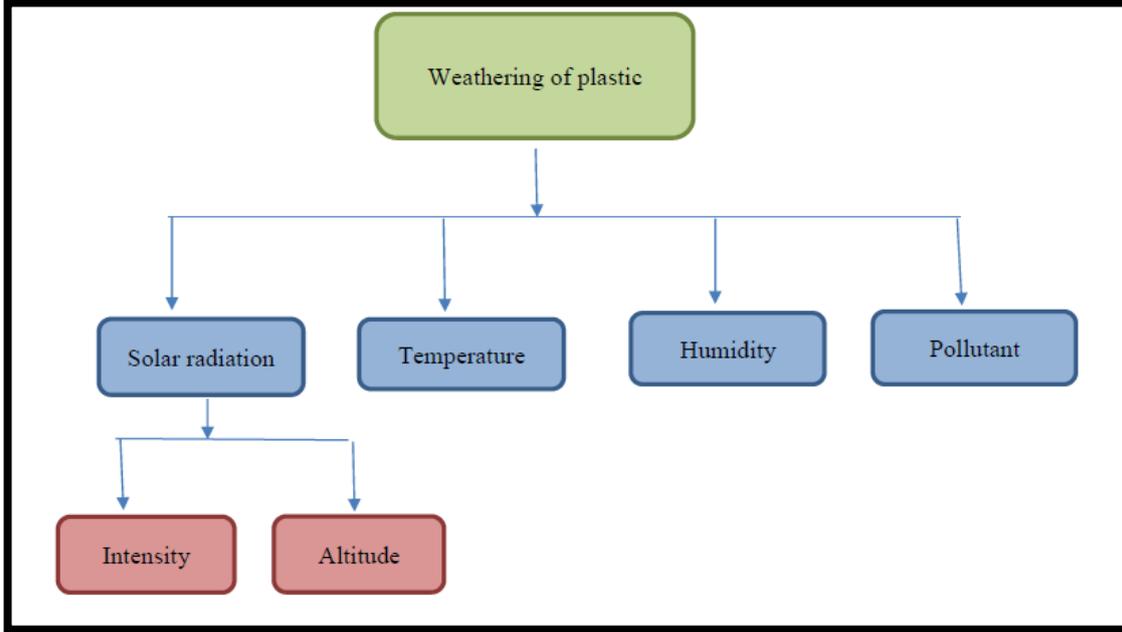
### المخطط (2-2) ميكانيكية الأكسدة الضوئية لمتعدد كلوريد الفانيل [27]

يوجد نوعان من متعدد كلوريد الفانيل هما الصلب والمرن و (PVC) الصلب يقاوم التدهور التحلل الضوئي بشكل أفضل من (PVC) المرن وهو أكثر مقاومة للمواد الكيميائية مثل الاحماض والقواعد والمياه والنار والطقس [13] ، على سبيل المثال إضافة المدندات كالفثالات الى متعدد كلوريد الفانيل يعطي (PVC) مرن [97]. والميزات الجيدة للبلاستيك هي كلفتها المنخفضة والمقاومة الميكانيكية لها، وبصورة عامة يعطي متعدد كلوريد الفانيل نواتج غير مرغوب فيها في الخواص الفيزيائية كتغير اللون والهشاشة والتغيرات الكيميائية كالتشابك والتفرع في التركيب ،ويقلل من متانة البوليمر عند تعرضه الى الأشعة فوق البنفسجية [98] . وفي حالات اخرى يمكن تعزيز وتحفيز الاكسدة الضوئية للبوليمرات من خلال اضافة المواد القلوية بوجود الاوكسجين في درجات الحرارة العالية ، ولزيادة العمر الافتراضي لمتعدد كلوريد

الفاينيل يجب تثبيط عملية التجزئة الضوئية باستخدام المثبتات الحرارية وممتصات الأشعة فوق البنفسجية وقانصات الجذور الحرة وخامدات الحالات المثارة [99,100].

## 6-2 تأثير التجوية على المواد البلاستيكية [96] Effect of weathering on plastic

تحدث العديد من التحورات والتعديلات على البوليمرات التجارية عند تعرضها للتجوية الطبيعية كأشعة الشمس ودرجة الحرارة والرطوبة والملوثات كما موضح في الشكل (2-11) للعوامل التي تؤثر على التجزئة الضوئية للبوليمرات التجارية [101]:



الشكل (2-11) عوامل التجوية الطبيعية التي تؤثر على التجزئة الضوئية للبوليمرات

### 1-6-2 أشعة الشمس Solar radiation

يحتوي ضوء الشمس على كمية كبيرة من الأشعة فوق البنفسجية بأنواعها الثلاث (UVA, UVB, UVC) حسب الأطوال الموجية (280-320nm), (320-400nm), (100-280nm) and (320nm) بالتعاقب، تصل إلى الأرض نوعان من الأشعة فوق البنفسجية (UVA, UVB) ويتم امتصاصه من قبل البلاستيك والمواد البوليميرية، بينما يتم حصر (UVC) بواسطة طبقة الأوزون [101].

### 2-6-2 درجة الحرارة Temperature

تعتمد عملية التحلل والتجزئة الضوئية على درجة الحرارة، والقاعدة العامة أنه لكل عشرة درجات مئوية حرارية يكون معدل وسرعة التفاعل مضاعفا [101].

### 3-6-2 الرطوبة Humidity

في الظروف البيئية الاعتيادية يكون للماء اثار فيزيائية و كيميائية مختلفة ، فقد يؤدي الماء الى تآكل الطبقات المؤكسدة وتكسر الاواصر في السلاسل البوليميرية المكونة للمواد التي تؤدي الى استخراج المواد المضافة التي تقوم بامتصاص الماء ، وقد تؤدي المياه السائلة أو الغازية

أيضا الى التحلل والأكسدة الوسطية أو النهائية للمنتجات . وتكون معظم العمليات أبطأ في الظروف الجوية ذات المناخ الجاف الحار منها في المناخ الرطب الحار [102] .

### Pollutants

### 4-6-2 الملوثات

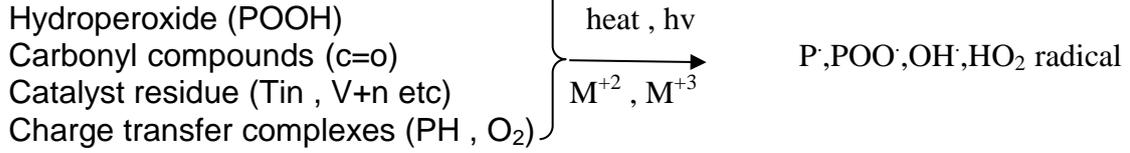
الملوثات الجوية المتفاعلة في الهواء مثل أكسيد الكبريت وأكاسيد النيتروجين وأكسدة المواد الكيميائية الضوئية تؤثر على التجزئة والتحلل لمتعدد كلوريد الفايثيل الصلب وفقدان في خواصه عند تعرضه لهذه الملوثات [103,104] .

### 7-2 التجزئة الضوئية للبوليمرات . Photo degradation of polymers.

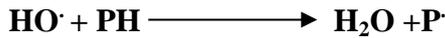
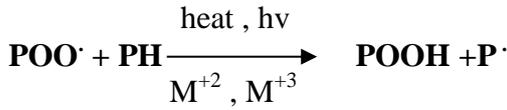
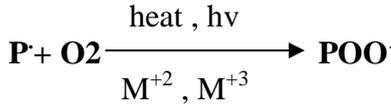
مصطلح التجزئة يطلق على جميع العمليات التي تؤدي الى انخفاض وتدهور في خصائص البوليمرات ( الجزيئات الكبيرة ) الفيزيائية والكيميائية والميكانيكية ، وقد تتضمن العمليات المادية مثل إعادة بلورة البوليمر ، والعمليات الكيميائية المتعلقة بالتجزئة تؤدي الى انخفاض في معدل الوزن الجزيئي بسبب تكسر السلاسل الجزيئية . أو يؤدي الى زيادة الوزن الجزيئي بسبب التشابك مما يؤدي الى جعل البوليمر غير قابل للذوبان . ان مصطلح العمر الكبير للبوليمر (Ageing of polymers) مرتبط بتغيرات كبيرة الاجل لخصائص البوليمر في ظل الظروف الجوية التي من الممكن ان تتضمن العمليات المذكورة أعلاه [3,105] . اذ تعاني جميع أنواع البوليمرات ( الطبيعية والصناعية وشبه الصناعية ) من عملية التجزئة الضوئية خصوصا عند تعرضه للأشعة فوق البنفسجية ذات الطاقة العالية حيث يصبح لونها مائلا للاصفرار وتغيير في خصائصها عند تعرضها للظروف المحيطة [3,106] . ومن جانب اخر تعد التجزئة الضوئية وسيلة مهمة للحد من التلوث البيئي الذي تسببه بقايا المواد البوليميرية المتحللة ، لذلك بذلت جهود كبيرة لزيادة قابلية البوليمرات ( البلاستيك ) على التجزئة بمساعدة ضوء الشمس لكي نحصل على مركبات بسيطة ذات وزن جزيئي واطئ والتي بدورها تتفكك بفعل الكائنات الحية الدقيقة .

وميكانيكية الاكسدة الضوئية للبوليمرات تتضمن ثلاث مراحل ، مرحلة الابتدء ومرحلة التكاثر ومرحلة الانتهاء ، اذ أن عملية التحلل لا تنطوي على التجزئة الضوئية فقط بل يحدث تغيير في التركيب الجزيئي للمادة وبالتالي يؤدي الى تفكك البلاستيك وبعدها يختفي تماما دون ترك أي أجزاء أو مخلفات سامة ، بل وبدلا من ذلك فانه يتحول الى ثنائي أوكسيد الكربون والماء والكتلة الحيوية ، مما يؤدي الى نهاية التركيب السام للبلاستيك [107] ، والتي من الممكن توضيحها في المخطط التالي [1,108] .

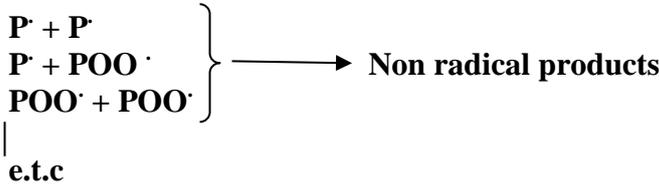
**(i) Chain initiation: خطوة الابتداء**



**(ii) Chain propagation: خطوة التكاثر**



**(iii) Chain termination: خطوة الانتهاء**



علما أن  $\text{P}^\cdot$  هو الجذر الحر للبوليمر و  $\text{M}^{+}$  هو ايون الفلز و  $\text{PH}$  هو جزئية البوليمر.

**المخطط (3-2) يوضح الاكسدة والتجزئة الضوئية للبوليمرات [1,108].**

ومن العوامل التي تؤثر على التجزئة الضوئية للبوليمرات والتي تقسم الى قسمين [3,109]:

**Internal Impurities**

**1 – الشوائب الداخلية**

وهي المواد التي تحتوي على مجاميع كروموفورية (حاملة اللون) التي تم ادخالها خلال عملية البلمرة والتخزين والتي تتضمن (هيدروبيروكسيدات، الكاربونيل، الاصرة المزدوجة  $\text{C}=\text{C}$ ، وبقايا العوامل المساعدة، ومعقدات انتقالات الشحنة مع الاوكسجين).

## 2 – الشوائب الخارجية

## External Impurities

والتي من الممكن أن تحتوي على مجاميع كروموفورية وهي:

- بقايا واثار المذيب والعوامل المساعدة وغيرها ... الخ.
- المركبات من الأجواء الملوثة في المناطق الحضرية والدخان كالهيدروكربونات متعددة الحلقات مثل النافثالين والأنتراسين في متعدد البروبلين ومتعدد البيوتاديين .
- المضافات كالأصباغ والمثبتات الحرارية والألوان والمثبتات الضوئية .
- بقايا و اثار الفلزات وأكاسيد الفلزات من المعدات والحاويات كالحديد والنيكل والكروم .

## 2-8 استراتيجيات وميكانيكات التثبيت ضد الأشعة فوق البنفسجية UV stabilization mechanisms and strategies

ان التركيز الابتدائي في استخدام مثبتات الأشعة فوق البنفسجية كان لتثبيت عملية البدء للأكسدة الضوئية ، اذ يتم استخدام مضافات الى البوليمر أو استخدام أصباغ أو طلاء والتي دورها تقوم اما بامتصاص الأشعة فوق البنفسجية أو تعمل على قنص الحالات المثارة الضوئية ، في الحالة الاولى فان المضافات تتنافس مع المجاميع حاملة اللون على الطاقة المضرة للأشعة فوق البنفسجية ، والتي يتم امتصاصها بشكل تفضيلي بوساطة هذه المضافات وبالتالي تتبدد بشكل غير ضار كالحرارة [110]. وفي ميكانيكات الامتصاص التنافسية هذه فان المضافات يجب ان يكون لها القابلية الكبيرة على الامتصاص الاطوال الموجية للأشعة فوق البنفسجية التي تكون البوليمرات حساسة لها ، وفي الحالة الثانية فان الخادمت تجعل الحالات المثارة تعود الى الحالة الارضية بوساطة عمليات انتقال الطاقة ، في كلتا الحالتين يتم تثبيت عمليات تكوين الجذور الحرة لذلك فان عمر البوليمر يكون أطول بالاعتماد على فعالية المواد المضافة في التثبيت الضوئي . اضافة الى ذلك فان مثبتات الضوء تم تطويرها لتثبيت عمليات الاكسدة المتعاقبة باستخدام قانصات الجذور الحرة و ميكانيكات تفكيك الهيدروبيروكساييد ، اذ ان جزيئات المثبت الضوئي تخضع لتفاعلات كيميائية مع المركبات الوسيطة المتكاثرة في عمليات الاكسدة الضوئية للبوليمر . وفي بعض الحالات فان المثبت الضوئي يتم استهلاكه تدريجيا ، وفي حالات أخرى يتم تجديد مجاميع الاسـتقرار الضوئي [111]. والحالـة الثالثـة هي الجمع بين ممتصات الأشعة فوق البنفسجية وقانصات الجذور الحرة أو مفككات الهيدروبيروكساييد لتوفير وتجهيز أكثر كفاءة ونشاط كمثبتات للأشعة فوق البنفسجية [112]. وفي النهاية كجزء من هذه الاستراتيجيات ، يمكن اضافة مضادات الاكسدة الى عملية تكوين البوليمر لتقليل تكوين مجاميع حاملات اللون للأشعة فوق البنفسجية من الاكسدة الحرارية خلال العملية .

تحتاج المثبتات الضوئية الى عدد من التقنيات فضلا عن المتطلبات التجارية التي تشمل :

- يجب ان تكون قابلية امتصاص الاشعة فوق البنفسجية قوية على امتصاص الاشعاع في منطقة الاشعة فوق البنفسجية العريضة النطاق .
- ذات ذوبانية جيدة وتوازن مع بوليمر المادة الأصلية .
- ذات تقلبات منخفضة وان تكون امكانية استخلاصها من البوليمر قليلة .
- ذات رائحة ولون قليل.
- لها حد أدنى من امكانية التفاعل مع نظام ومكونات اخرى .
- ذات استقراريه جيدة عند التخزين .

وبالإضافة الى التثبيت الاولي للضوء فانه يتم استخدام بعض المجاميع الفعالة لأداء الامور الاتية :

- لتغيير الوزن الجزيئي ، وتغيير التقلبات وقابلية الذوبان – توازن الهجرة ، والاستخلاص .
- لتغيير التفاعلية الكيميائية للمجاميع الفعالة .
- لتعزيز امتصاص الاشعة فوق البنفسجية والضوء الكامن .
- لإضافة مجاميع متفاعلة لتحسين ودوام الأداء [113] .

**1-8-2 المثبتات الضوئية للمواد البلاستيكية [113] :**

### Light stabilizers for plastic materials

لتوفير وتجهيز حماية مناسبة ضد الاشعة فوق البنفسجية ، يمكن استخدام العديد من أنظمة التثبيت في المواد البلاستيكية وأهم أنواع المثبتات الضوئية هي ممتصات الاشعة فوق البنفسجية وناقلات الطاقة و مخمدات الحالات المثارة والأمينات المعاقدة فراغيا ، وبصورة عامة سوف يتم توضيح هذه المثبتات الضوئية باختصار :

**2-1-8-1 ممتصات الاشعة فوق البنفسجية UV light absorbers**

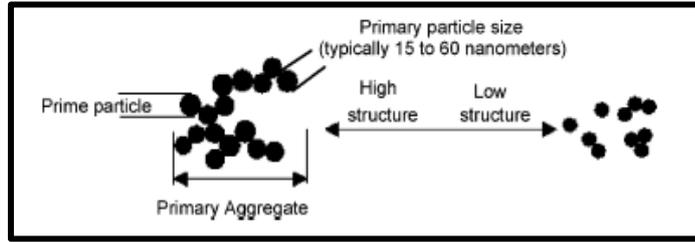
هذه المواد تعمل على تحويل طاقة الاشعة فوق البنفسجية الضارة الى الاشعة تحت الحمراء غير المضرة أو طاقة حرارية والتي تنبدد من خلال مصفوفة البوليمر ، والتي تكون بشكل شفاف مثل هايدروكسي بنزوفينون أو غير شفاف مثل أسود الكربون [113].

### Carbon black

### a- أسود الكربون

وهو النوع الأكثر شيوعا في الاستخدام لحماية المواد البوليميرية ضد الاشعة فوق البنفسجية ، والذي يكون على شكل جسيمات من الكربون الصناعي التي تتكون من جزيئات دقيقة (الجزيئات الاولية) التي تنصهر معا لتشكيل المجاميع الاولية ، ويوضح الشكل (2-12) التركيب المجهرى لأسود الكربون . ان كفاءة وفعالية اسود الكربون في امتصاص الاشعة فوق البنفسجية يحددها معدل حجم وتركيب الدقائق والجسيمات الاولية ، فاذا كانت المجاميع الاولية تتكون من جسيمات دقيقة ذات مساحة سطحية عالية تكون قادرة على الامتصاص أفضل من المجاميع الاولية

المتكونة من جسيمات ذات حجم أكبر ، وبالتالي يزداد امتصاص الأشعة فوق البنفسجية كلما نقص حجم الدقائق الأولية المكونة لمادة أسود الكربون ، ومع ذلك إذا كان حجم الدقائق الأولي بحدود (20nm) فإن قابلية امتصاص الأشعة فوق البنفسجية يكون مقبول إضافة الى ذلك فإنه كلما قل حجم الدقائق الأولية يؤدي الى تشتت الأشعة [113,114].  
 إذ ان حجم دقائق أسود الكربون المستخدمة في التثبيت الضوئي للحماية من الأشعة فوق البنفسجية للبوليمرات المستخدمة في الصناعات الجيولوجية عادة ما يكون ضمن المدى (22nm-25nm) ، ويستخدم أسود الكربون كمثبت ضوئي في البلاستيك والأنابيب الخارجية وأفلام البولي أوليفين الزراعي وقطع غيارات السيارات وتغليف الكابلات الخارجية .



الشكل (2-12) يوضح دقائق أسود الكربون [113,114]

### Titanium dioxide

### b- ثنائي أكسيد التيتانيوم

يضاف حاجبات الأشعة فوق البنفسجية للمواد البوليميرية غير السوداء لحمايتها من التجزئة الضوئية ، والتي يكون عملها مشابه لعمل الاسود الكربون والتي تقوم بامتصاص الأشعة فوق البنفسجية وتحويلها الى طاقة حرارية غير مضره .والمادة الأكثر استخداما من هذا النوع هي ثنائي أكسيد التيتانيوم [113,115].  
 تبين أن إضافة (1%) من ثنائي أكسيد التيتانيوم ممكن ان يقلل التجزئة لمتعدد البرولين باستخدام جهاز فلورة الأشعة فوق البنفسجية المكثف .  
 والمجاميع الأخرى لحاجبات الأشعة فوق البنفسجية غير ملونة .

### c- هيدروكسي بنزوفينون و هيدروكسيل فنييل بنزوتريازول Hydroxybenzophenone and hydroxyl phenyl benzotriazole

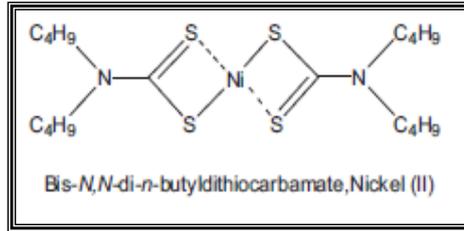
هذه الانواع من ممتصات الأشعة فوق البنفسجية معروفة جيدا وذات فائدة مناسبة في التطبيقات التجارية والطبيعية ، لتوفير حماية جيدة للمواد البلاستيكية .  
 إذ انه يجب ان يكون هنالك عمق معين ( سمك محدد ) وبالتالي تكون هذه المواد غير فعالة في الرقائق الأقل من (100) مايكرومتر [113,116] .

### Excited state quenchers

### 2-1-8-2 خامدات الحالات المثارة

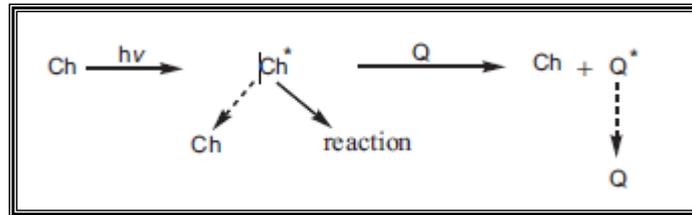
هنالك طريقة لجعل الاستقرار الضوئية في نظام السلاسل البوليميرية بمدى طويل وهي من خلال إضافة كميات قليلة من مركبات تعمل على اخماد طاقة الحالات المثارة المصاحبة للمجاميع

الكروموفورية نتيجة لامتصاص الفوتونات . الكاربونيل و بيروكسيد الهيدروجين والأوكسجين ذو الحالة الاحادية المثارة ، مجاميع كروموفورية شائعة يعتقد انها تشارك في ميكانيكيات التجزئة الضوئية للبوليمرات [107] . اذ يعمل هذا النوع من المثبتات الضوئية على جلب الجزيئات البوليميرية في الحالات المثارة والحاوية على المجاميع الكروموفورية وتحويلها الى الحالة الأرضية ، وبالتالي تمنع تكسر الاواصر وتكوين الجذور الحرة . اذا الطاقة نقلت الى جزيئة وتشتت بدون أضرار هذا يعني أن الجذور الحرة لن تتكون ، ومثال على هذه المواد المستخدمة كخامدات للحالات المثارة هي كليئات النيكل [113,117] . الأوكسجين في الحالة الأحادية المثارة ممكن اخمادها باستخدام مضافات مناسبة لكن لا يوجد دليل على أن لها مساهمة كبيرة في عملية الأكسدة الضوئية للبوليمر . اضافة الى ذلك فان فعالية التثبيت الضوئي للبوليمرات الهيدروكربونية تحتاج الى مفككات ومحللات الهيدروبيروكسيدات وقانصات الجذور الحرة [107] . معظم مثبتات النيكل للأشعة فوق البنفسجية وجدت لتعمل ك محللات للهيدروبيروكسيدات وقانصات للجذور الحرة . اذ أن اضافة كليئات النيكل تعطي لون أسمر أو أخضر الى البوليمر . ومن الأمثلة عليها :



الشكل (2-13) يمثل أمثلة على كليئات النيكل

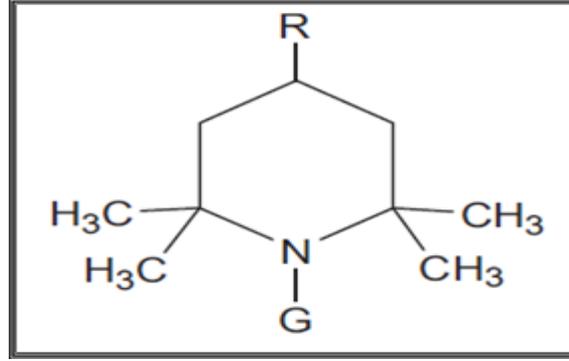
اذا كان نقل الطاقة بوساطة المخمدات من الممكن ان يحدث معها تنافس من خلال التفاعل أو التحلل الخ . وبوساطة الهيدروكربون ، واذا كان المخمد قادر على نقل الطاقة بصورة غير مضره فمن الممكن ان يستقر النظام البوليميري ، وعملية نقل الطاقة تحدث بفعالية فقط اذا كان مستوى طاقة المخمد ادنى من طاقة المجموعة الكروموفورية [117] كما موضح في الشكل الاتي



الشكل (2-14) اخماد الحالات المثارة

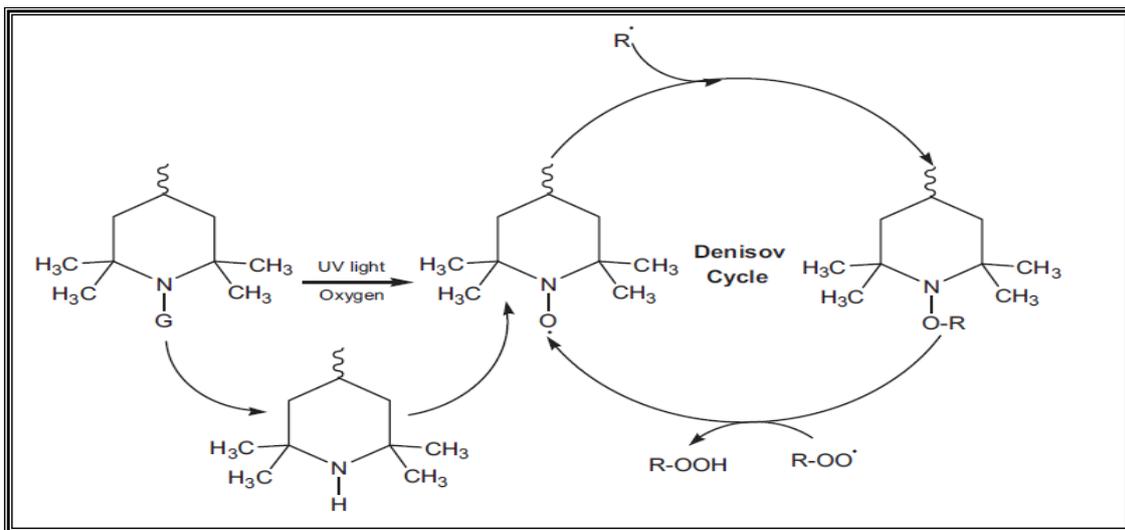
**3-1-8-2 الأمينات المعاقة فراغيا كمثبتات ضوئية Hindered amine light stabilizers (HALS)** تم اكتشاف الامينات المعاقة فراغيا قبل أكثر من (29) لتكون أكثر مواد تستخدم في التثبيت الضوئي لعدد كبير من البوليمرات ، وبشكل خاص لحماية البولي أوليفينات ضد تأثير التجزئة الضوئية . وتزايد استخدام الامينات المعاقة فراغيا كمثبتات ضوئية لبولي بروبيلين

المستخدم في صناعة السيارات . وأيضاً تستخدم هذه المواد كمثبتات حرارية للمواد البلاستيكية عند درجات الحرارة الأقل من (130°C) ، وعلى الرغم من وجود الكثير من الاختلافات في التركيب الهيكلي للأمينات المعاقفة فراغياً فإن جميعها تشترك في تركيب حلقة رباعي مثيل باي بيريدين كما في الشكل الآتي :



الشكل (2-15) التركيب الحلقي للأمينات المعاقفة فراغياً

ان جذر النيتروكسيد لهذا الامين الحلقي هو المثبت الضوئي الفعال. اذ يتم توليده في المواقع التي تحدث فيها عمليات الاكسدة الضوئية والتحلل الضوئي بالاعتماد على المجاميع المعوضة على ذرة النيتروجين [113,118]. تم دراسة حركيات توليد جذر النيتروكسايد و استهلاكه في مصفوفات الطلاء باستخدام الرنين البرمي الالكتروني (ESR) ، اذ ان استهلاك النيتروكسايد في الطلاء تم استخدامه لقياس سرعة ابتداء الضوء والشعاع في الاكسدة الضوئية . في سلسلة من التفاعلات المعروفة باسم دائرة دينيزوف (Denisov Cycle) ، اذ يقوم جذر النيتروكسايد بالاتحاد مع المجاميع الجذرية الاخرى الموجودة في مصفوفة الطلاء لتكوين المركبات الوسيطة الايثرية الأمينية ، والتي تتفاعل مع المجاميع الحرة لإعادة توليد جذر النيتروكسايد وتكوين نواتج كيميائية غير جذرية ، ولذلك فان جذر النيتروكسايد بايبيريدينيل من الممكن أن يسلك كقنص مساعد للجذور الحرة [119] كما موضح في الشكل الآتي :



الشكل (2-16) دائرة دينيزوف التي توضح الميكانيكية الكيميائية لفعالية الأمينات المعاقفة فراغياً و اقتناص الجذور الحرة .

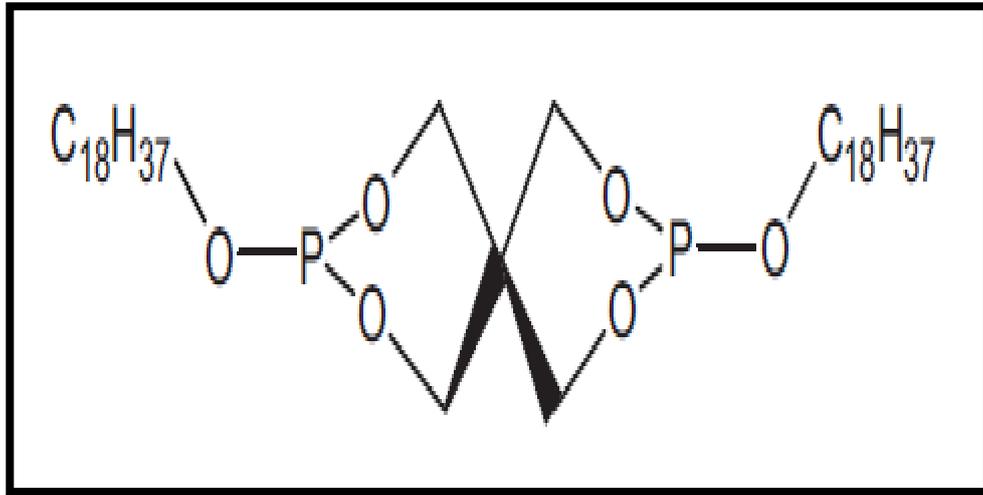
## 4-8-2 بعض أنواع المثبتات الضوئية الأخرى [113] Other light stabilizer types

بالإضافة الى ممتصات الاشعة فوق البنفسجية و خامدات الحالات المثارة و الأمينات المعاقة فراغيا ، توجد أنواع أخرى من المثبتات الضوئية للأشعة فوق البنفسجية التي تعمل على تثبيط عمليات التجزئة الضوئية المتعاقبة ، والتي تتضمن مفككات الهيدروبيروكساييد و قانصات الجذور الحرة و الأصباغ :

### Hydro peroxide decomposers

### 1 - مفككات الهيدروبيروكسيدات

وجدت الهيدروبيروكسيدات لتكون مفتاح للمجاميع الكروموفورية الممتصة للأشعة فوق البنفسجية و تكون كمركبات وسطية في ميكانيكات التجزئة الحرارية و الأكسدة الضوئية لعدد من البوليمرات ، لذلك يقلل الهيدروبيروكساييد الى الكحول المستقر ، اذ وجدت أن تشضي الهيدروبيروكساييد الى أجزاء جذرية صغيرة مفيد جدا في الاستقرار الضوئية للبوليمر . الفوسفات داي ثايوكاربامات النيكل ، ثنائي فوسفات الكوبلت ، أميدو ثايوفوسفات ، نيكل ثايو بس فينولات ، جميع هذه المواد قادرة على أن تعمل على تفكيك الهيدروبيروكسيدات لتعطي فعالية جيدة في التثبيط الضوئي . وبما ان تحلل الهيدروبيروكسيدات بوساطة الحرارة أو الضوء يؤدي الى توليد جذور حرة صغيرة تساهم في عملية التجزئة الضوئية للبوليمر ، لذلك من الضروري أن يتم تحويلها الى نواتج غير جذرية . ومن الأمثلة على هذه المواد الموضحة في الشكل الاتي [113]:



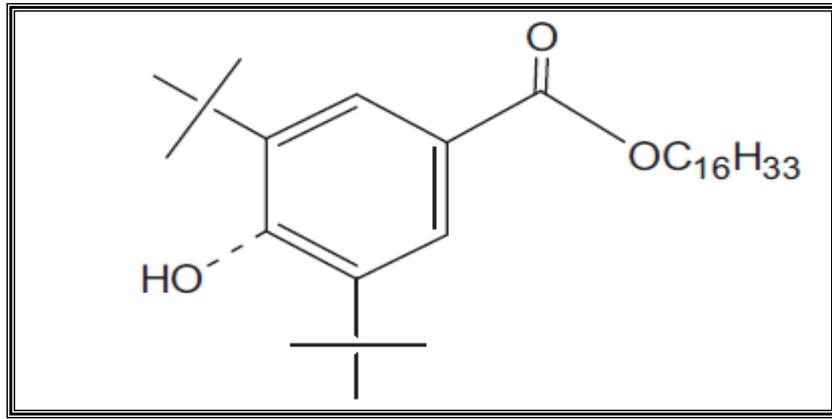
الشكل (2-17) مثال على مفككات الهيدروبيروكسيدات Di-stearyl pentaerythritol diphosphate

### Radical scavengers

### 2- قانصات الجذور الحرة

تلعب الجذور الحرة دور رئيسي في العديد من العمليات الكيميائية ، الطريقة المباشرة للكشف عنها هي باستخدام الرنين المغناطيسي الالكتروني ( Electron Paramagnetic Resonance ) أو المجهر البصري ، وأحيانا تكون غير ممكنة بسبب الفعالية العالية لها أو انخفاض مستويات الحالة الاضطرابية لهذه المجاميع ، لذلك عادة يتم

الكشف عنها بطريقة غير مباشرة بوساطة قانصات أو أفخاخ للجذور الحرة والتي تتفاعل بسرعة معها لتكوين نواتج أكثر استقرارية [120]. لذلك فإن التفاعل مع الجذور الحرة المتولدة من الحالات المثارة قبل أن تتفاعل مع الأوكسجين أو التفاعل مع جذر البروكسيد قبل أن يزيل الهيدروجين من البوليمر ، تكون مفيدة جدا في عمليات التثبيت . تطورت قانصات الجذور الحرة لتعمل على التثبيت الحراري للبوليمرات والتي وجدت أنها توفر فعالية قليلة في التثبيت الضوئي مثل (Hindered phenolic antioxidant) ، تم اكتشاف صنف بنزوات المعاقلة فراغيا الفريدة كقنصات للجذور الحرة كما موضحة في الشكل الاتي، والتي لا يعاد ترتيبها ضوئيا الى ممتص الاشعة فوق البنفسجية البنزوفينون لكنها تعرض فعالية في التثبيت الضوئي عالية جدا وحدها أو بالاتحاد مع أصناف أخرى من المثبتات الضوئية [113,121].



الشكل (2- 18) مثال على قانصات الجذور الحرة -4-3,5-Di-tert-butyl- hydroxybenzoic acid, hexadecyl ester

### Pigments and fillers

### 3- الأصباغ والمائات

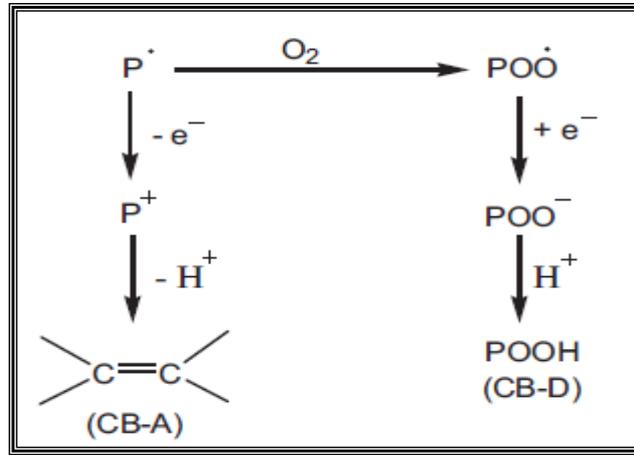
هنالك عوامل أخرى تؤثر على فعالية التثبيت الضوئي للأشعة فوق البنفسجية مثل المقطع العرضي للنواتج بالاعتماد على نوع العمليات الكيميائية وعمل الميكانيكية . في الحقيقة أسود الكربون وبعض الأصباغ البيضاء مثل أوكسيد التيتانيوم وأوكسيد الزنك ، وجودها بتركيز معينة يحد من اختراق طاقة الأشعة فوق البنفسجية ويوفر استقراره عالية ضدها . وفي حالات أخرى التداخلات الغير مرغوبة بين الاصباغ والمائات و مثبتات الأشعة فوق البنفسجية تقلل من استقراره التثبيت الضوئي . ان تأثير الأصباغ في التثبيت الضوئي للبوليمرات غير مفهومة تماما ، إذ أنه إذا تم ادخال الاصباغ الى البوليمر ، فإنها تعمل كحاجب داخلي لنواتج الأكسدة الضوئية ، لذلك إذا هذه النواتج لم تدخل ضمن الأكسدة الضوئية فإنها تتراكم في مصفوفة البوليمر ، لذلك فإن الأصباغ تعمل كمضافات ممتصة للأشعة بصورة كبيرة وتحد من ظاهرة الأكسدة الضوئية لأسطح العينات [122] .

#### 4- مضادات الأكسدة

#### Antioxidants

تضاف مضادات الأكسدة الى البوليمرات لمنع تفاعلات السلسلة للجذور الحرة وبالخصوص في نواتج البولي أوليفينات [123]. وتصنف بصورة عامة الى مجموعتين اعتمادا على ميكانيكية الحماية لكل منهما :

- مضادات الاكسدة الحركية لكسر السلاسل (انتهاء السلسلة ، قانصات السلسلة ) والتي لها القابلية على قنص بعض أو جميع الجذور الحرة ذات الوزن الجزيئي المنخفض (  $P\cdot$ ,  $PO\cdot$ ,  $POO\cdot$  ) الخ . والجذور البوليميرية (  $R\cdot$ ,  $RO\cdot$ ,  $ROO\cdot$ ,  $HO\cdot$  ) بواسطة عملية ميكانيكية منح الالكترونات لكسر السلاسل . يوضح الشكل التالي ميكانيات كسر السلسلة المانح (CB-D) و ميكانيكية كسر السلسلة المستقبل (CB-A) كما موضح في الشكل الاتي [122].



الشكل (19-2) مضادات الأكسدة ميكانيكية كسر السلسلة.

#### - مفككات البيروكسيد

#### Peroxide decomposers

والتي تعمل على تحلل وتفكك مجاميع الهيدروبيروكسي ( $HOO-$ ) الموجودة في السلسلة البوليميرية .

# الفصل الثالث

## الجزء العملي

Experimental work

3- طرق العمل

Chemical materials used

1-3 المواد الكيميائية المستخدمة

استخدمت المواد الاتية والتي تم تجهيزها من قبل الشركات المؤشرة ازاء كل مادة منها وكما في الجدول (1-3).

الجدول (1-3) المواد الكيميائية المستخدمة في العمل المختبري

| ت  | اسم المادة الكيميائية                                  | طور المادة | الشركة المجهزة | النقاوة % |
|----|--|------------|----------------|-----------|
| 1  | 3-hydroxy aniline                                      | صلب        | Fluka          | 98        |
| 2  | P-amino phenol   | صلب        | Fluka          | >97       |
| 3  | Dimethylglyoxime                                       | صلب        | CDH            | >97       |
| 4  | p-bromo aniline  | صلب        | Fluka          | 97        |
| 5  | p-amino dimethyl benzaldehyde                          | صلب        | CDH            | 98        |
| 6  | O-Tolidine   | صلب        | Fluka          | 97        |
| 7  | 1,10-Phenanthroline                                    | صلب        | Riedehenag     | 98        |
| 8  | Izoniazide   | صلب        | Samara         | 97        |
| 9  | Phenyl hydrazine                                       | سائل       | Thomas Baker   | 99        |
| 10 | O- phenylene diamine                                   | سائل       | Alfa aiser     | 99        |
| 11 | KOH  | صلب        | CDH            | 98        |
| 12 | NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O                   | صلب        | CDH            | 98        |
| 13 | CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O                   | صلب        | CDH            | 98        |
| 14 | Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O | صلب        | CDH            | 98        |
| 15 | MnCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O                   | صلب        | CDH            | 99        |
| 16 | ZnCl <sub>2</sub>                                      | صلب        | CDH            | 98        |
| 17 | CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O                   | صلب        | CDH            | 99        |
| 18 | FeCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O                   | صلب        | CDH            | 99        |
| 19 | Tetrahydrofuran  | سائل       | Merk           | 99        |
| 20 | Chloroform   | سائل       | Romil          | 99.5      |
| 21 | Absolute ethanol                                       | سائل       | Haymankimia    | 99.9      |
| 22 | PVC  | صلب        | Sigma-Aldridge | -----     |
| 23 | PS   | صلب        | Sigma-Aldridge | -----     |

### Instruments Used

### 2-3 الأجهزة المستخدمة

تم استخدام الاجهزة الاتية في مراقبة ومتابعة سرعة التحلل الضوئي للرقائق البوليميرية علما أن أغلب القياسات تم اجراءها في مختبرات جامعة ديالى – كلية العلوم – قسم الكيمياء .

#### 1 – جهاز قياس طيف الاشعة تحت الحمراء Infrared spectrophotometer

سجلت قياسات أطيف الأشعة تحت الحمراء للرقائق البوليميرية وباستعمال جهاز (Perkin Elmer Spectrum 65) ذو المدى  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  والمجهز من شركة JASCO .

#### 2 – جهاز قياس الأشعة فوق البنفسجية UV-Vis spectrophotometer

تم قياس أطيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية باستخدام جهاز (UV-Visible Spectrophotometer-V-650) والمجهز من شركة JASCO .

#### 4 – الميزان حساس Sensitive Balance

أستخدم ميزان حساس نوعه Sartorius BL- 2214 ذي أربع مراتب عشرية لوزن المواد.

#### 5 – المسخن Magnetic heater

أستخدم مسخن كهربائي مزود بمحرك مغناطيسي.

#### 6 - المجهر Microscope

أستخدم مجهر لدراسة سطح الرقائق البوليميرية من نوع (MEIJI TECHNO (Japan).

#### 7 - مقياس السمك Micrometer

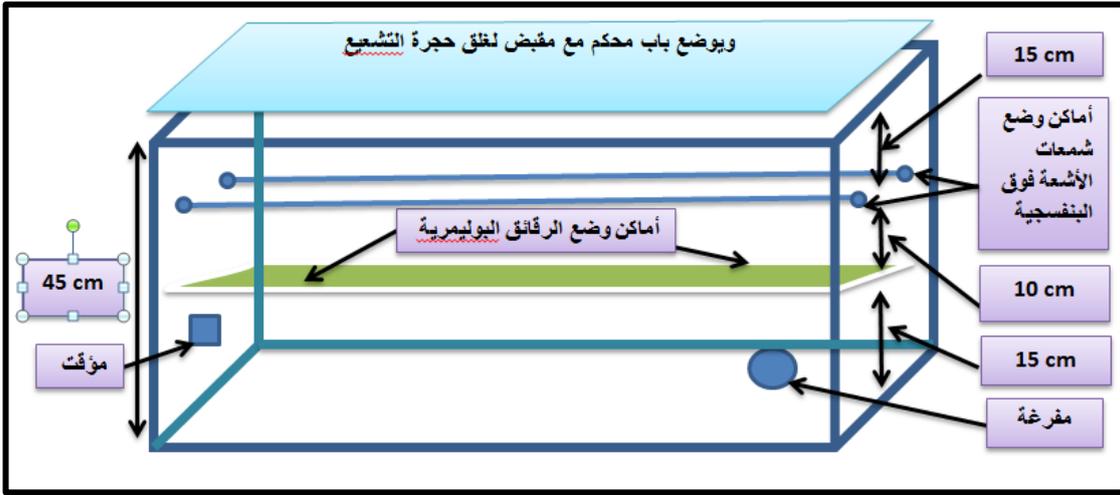
أستخدم مقياس السمك نوع 2610A ألماني الصنع، لقياس سمك الرقائق البوليميرية.

#### 8 – جهاز قياس درجة الانصهار Melting point

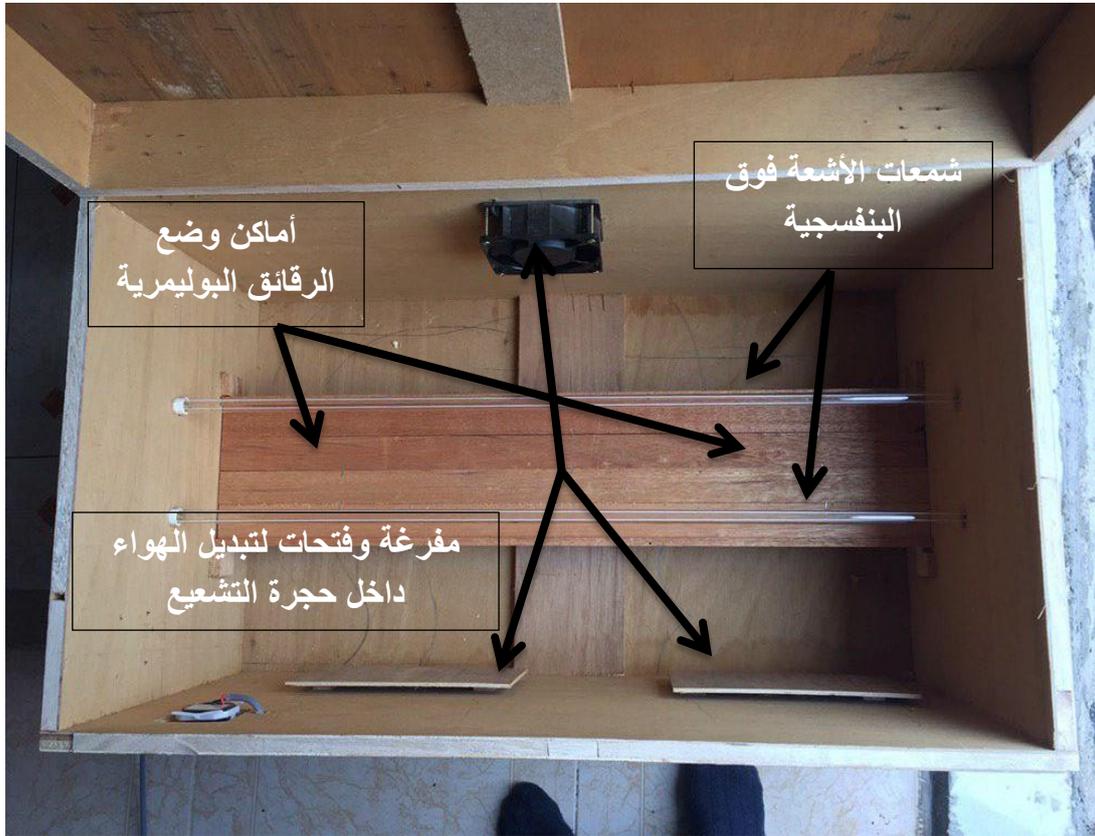
سجلت درجات الانصهار باستخدام جهاز ألماني المنشأ (KPPNRAPLS) الموجود في جامعة ديالى كلية العلوم.

#### 9 – جهاز التشعيع

تم استخدام منظومة تشعيع بسيطة محلية الصنع تم تصميمها استناداً إلى أبعاد جهاز الإشعاع المعجل في الجامعة المستنصرية. تم استخدام الأشعة فوق البنفسجية لتشعيع الرقائق البوليميرية ، ضمن نطاق طول موجي يتراوح بين (250-380nm) ، وتم تثبيت عينات الرقائق البوليميرية عمودياً على الأشعة الصادرة من مصباح الأشعة فوق البنفسجية. إذ كانت المسافة بين أفلام البوليمر والمصدر (10cm). تم تثبيت عينات الرقائق البوليميرية عمودياً بالتوازي مع المصابيح للتأكد من أن إشعاع الأشعة فوق البنفسجية العمودي على العينات. تم تدوير وقلب العينات البوليميرية التي تم تشعيها من وقت لآخر للتأكد من أن شدة الضوء الساقط على جميع العينات هي نفسها. والأشكال (1-3) و (2-3) يوضحان تصميم المنظومة:



الشكل (1-3) أبعاد منظومة التشعيع محلية الصنع المأخوذة من ابعاد جهاز التشعيع المعجل في الجامعة المستنصرية .





الشكل (2-3) تصميم منظومة التشعيع محلية الصنع

### Purification of PS and PVC

### 3-3 تنقية البولييمرات [124]

تم تنقية متعدد الستايرين وذلك بأخذ (10) غرام منه وإذابته في (100ml) من مذيب الكلوروفورم و بعد إذابته بشكل كامل يتم وضعه في بيكر ثاني يحتوي على مذيب الايثانول حيث يتكون راسب أبيض من البوليمر وبعدها يتم ترشيحه وتجفيفه في درجة حرارة الغرفة . أما متعدد كلوريد الفايثيل ، فتم تنقيته وذلك بأخذ (10) غرام منه وإذابته في (100ml) من مذيب تتراهيدروفيروان و بعد إذابته بشكل كامل يتم وضعه في بيكر ثاني يحتوي على مذيب الايثانول حيث يتكون راسب أبيض من البوليمر وبعدها يتم ترشيحه وتجفيفه في درجة حرارة الغرفة.

### 4-3 تحضير الرقائق البوليميرية [125] Preparation of polymers film

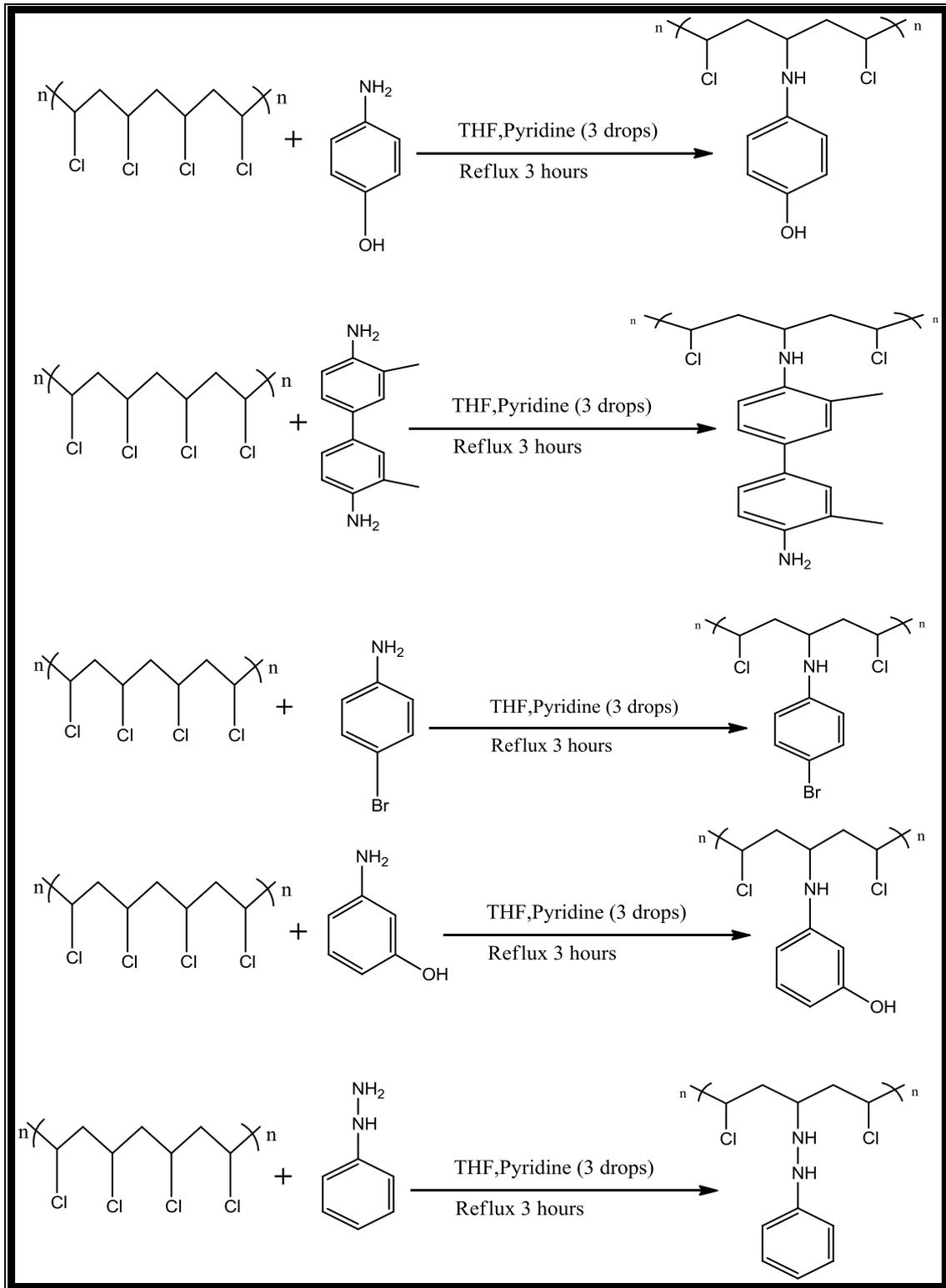
تم انتاج الرقائق البوليميرية بإذابة (1 غم) من البوليمر في المذيب المناسب ، اذ يذاب متعدد الستايرين في الكلوروفورم ويذاب متعدد كلوريد الفايثيل في تتراهيدروفيوران ، ثم تتم القولبة بوضع الحجم المناسب من المحلول البوليميري حسب سمك الرقائق المطلوبة ، في قوالب زجاجية صنعت محليا وتركت في درجة حرارة الغرفة لمدة (24h) ، وبعد انتهاء عملية التبخير تزال الرقائق من الاطباق ثم يقاس لها سمكها بواسطة جهاز مايكرومتر نوع (2610A) وتلصق على أوراق كارتونية تحتوي على فتحة ذات أبعاد (3x2) سم .

### 5-3 تحضير البولييمرات المحورة Preparation the modified polymers

حضرت رقائق متعدد كلوريد الفايثيل المحورة كما يلي [126]:

- اذابة (0.95g) من بوليمر متعدد كلوريد الفايثيل (PVC) في 25ml من تتراهيدرو فيروان كمذيب .
- اذابة (0.05 g) من الامين المناسب في 5 ml من تتراهيدرو فيوران كمذيب .
- في دورق دائري حجم (250ml) مزج المحلولان أعلاه وتم اضافة (5) قطرات من البيريدين للمزيج .
- تم التصعيد الارجاعي لمدة من (3h) حسب الأمين المضاف .

- بعد اكمال التصعيد برد المحلول وصب في قوالب زجاجية محلية الصنع للحصول على الرقائق البوليميرية المحورة بالأمينات.  
ويمكن توضيح معادلات التحضير بالشكل (3-3).



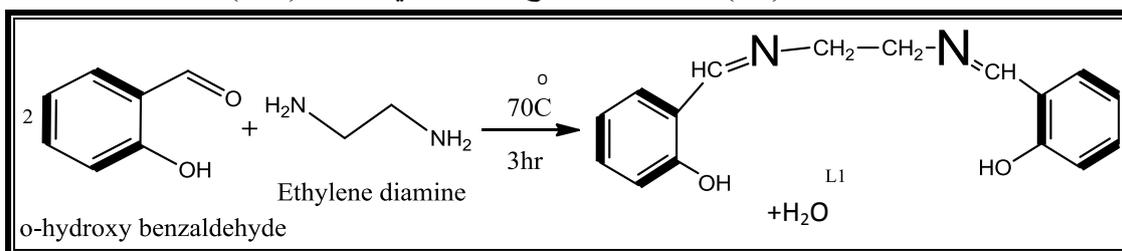
الشكل (3-3) معادلات تحضير البوليمرات المحورة

### Preparation of ligands and complexes

### 6-3 تحضير الليكندات والمعقدات

#### 1-6-3 تحضير قاعدة شف (L1) والمعقدات المشتقة منها [127]:

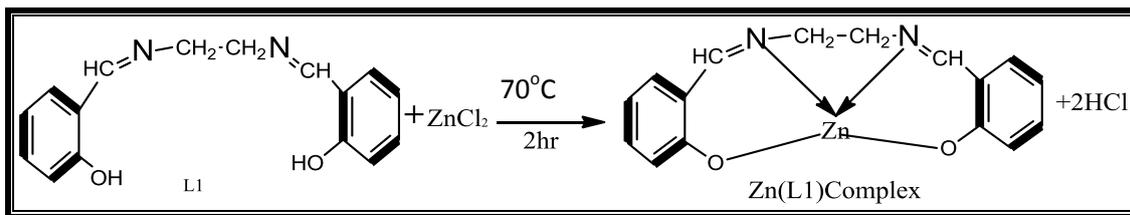
- حضر محلول مكون من اذابة (0.3005g, 0,0025mole) من مادة (Ethylene di amine) في (25ml) من الايثانول المطلق (Absolute ethanol).
- حضر محلول اخر باذابة (2.442g, 0.005mole) (2Eq) من (salicylaldehyde) في (25ml) من الايثانول المطلق.
- مزج المحلولان أعلاه في ورق دائري حجم (250ml) مع اضافة بضع قطرات من حامض الخليك الثلجي كعامل مساعد ، بعدها تم اجراء التصعيد لمدة (2h-3h) عند درجة حرارة (60-70°C)، وبعد انتهاء التصعيد برد المزيج الى أن تكون الراسب الاصفر لقاعدة شف ، ثم رشح وغسل بالايثانول البارد وتم وزنه (1g) . وأخذ له طيف الاشعة تحت الحمراء (IR) . ويمكن توضيح التفاعل في الشكل (3-4).



الشكل (3-4) معادلة تحضير قاعدة شف (L1)

#### 1- تحضير المعقد الاول (C1) المشتق من قاعدة شف الاولى (Zn-L1) [127]:

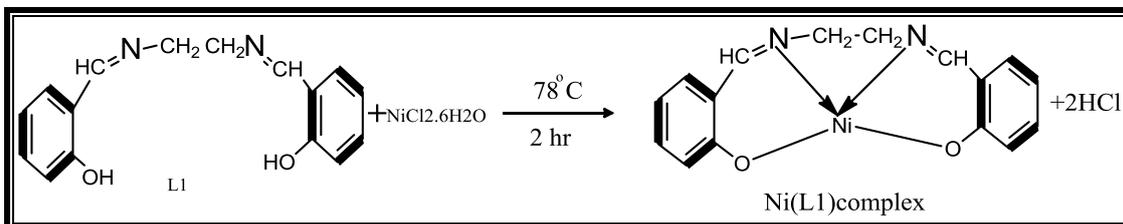
- حضر محلول مكون من اذابة (0.002mole, 0.536g) من قاعدة شف (L1) في (25ml) من الايثانول المطلق.
- حضر محلول مكون من اذابة (0.002mole, 0.272g) من ملح كلوريد الزنك الثنائي (ZnCl<sub>2</sub>) في (25ml) من الايثانول المطلق.
- مزج المحلولان اعلاه تدريجيا في ورق دائري حجم (250 ml) مع اضافة بضع قطرات (KOH) الكحولية للحصول على الاس الهيدروجيني المناسب (pH=7.5).
- في بداية التصعيد الارجاعي تحول لون المزيج الى الاصفر وبعد اكماله لمدة (2h) في درجة حرارة (78°C) تكون راسب أصفر من المعقد وزنه (0.2g)، بعدها ترك المحلول ليبرد في درجة حرارة الغرفة ورشح الراسب وغسل، تم تشخيصه باستخدام (IR). ويمكن توضيح التفاعل في الشكل (3-5).



الشكل (5-3) معادلة تحضير المعقد (Zn-L1) C1

2- تحضير المعقد الثاني (C2) من قاعدة شف الاولى [127](Ni-L1) :

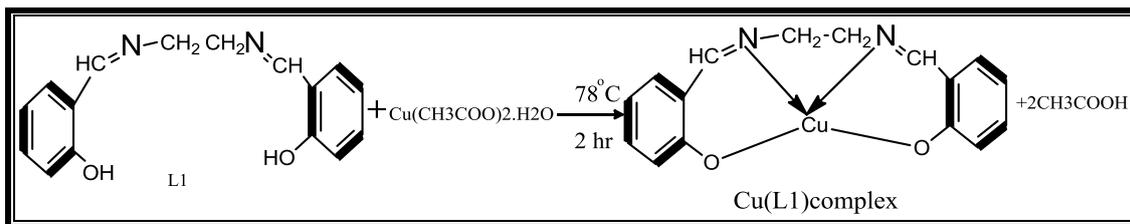
- حضر محلول مكون من اذابة (0.002mole, 0.536g) من قاعدة شف (L1) في (25ml) من الايثانول المطلق.
- حضر محلول مكون من اذابة (0.002mole, 0.47g) من ملح كلوريد النيكل المائي (NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) في (25ml) من الايثانول المطلق.
- مزج المحلولان أعلاه تدريجيا في دورق دائري حجم (250 ml) مع اضافة بضع قطرات للحصول على الاس الهيدروجيني المناسب (pH=8.5) ، وتم اجراء التصعيدي الارجاعي لمدة (2h) عند درجة حرارة (78°C) وباستخدام المحرك المغناطيسي ، علما أنه عند مزج المحلولان تكون راسب برتقالي مباشرة ، وبعد نهاية التصعيد تم تبريد المحلول عند درجة حرارة الغرفة ، ثم رشح الراسب وغسله بالايثانول البارد ، وتم وزنه (1g) . شخص باستخدام (IR). ويمكن توضيح التفاعل ففي الشكل (6-3).



الشكل (6-3) معادلة تحضير المعقد (Ni-L1) C2

3- تحضير المعقد الثالث (C3) من قاعدة شف الاولى [127](Cu-L1) :

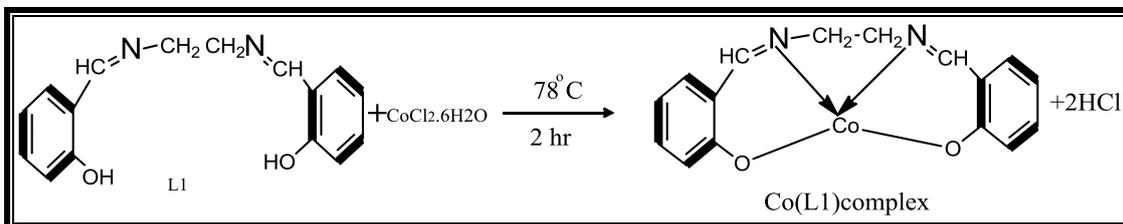
- حضر محلول مكون من اذابة (0.002mole, 0.536g) من قاعدة شف (L1) في (25ml) من الايثانول المطلق.
- حضر محلول مكون من اذابة (0.002mole, 0.399g) من ملح خلات النحاس (Cu) في (25ml) من الايثانول المطلق .
- مزج المحلولان أعلاه تدريجيا في دورق دائري حجم (250 ml) مع اضافة بضع قطرات للحصول على الاس الهيدروجيني المناسب (pH=8.5) ، وتم اجراء التصعيدي الارجاعي لمدة (2h) عند درجة حرارة (78°C) وباستخدام المحرك المغناطيسي ، علما أنه عند مزج المحلولان تكون راسب أخضر مباشرة ، وبعد نهاية التصعيد تم تبريد المحلول عند درجة حرارة الغرفة ، ثم رشح الراسب وغسله بالايثانول البارد ، وتم وزنه (1.5g) . شخص باستخدام (IR). ويمكن توضيح التفاعل ففي الشكل (7-3).



الشكل (7-3) معادلة تحضير المعقد (Cu-L1) C3

4- تحضير المعقد الرابع (C4) من قاعدة شف الأولى (Co-L1)[127] :

- حضر محلول مكون من اذابة (0.002mole, 0.536g) من قاعدة شف (L1) في (25ml) من الايثانول المطلق.
- حضر محلول مكون من اذابة (0.002mole, 0.475g) من ملح كلوريد الكوبلت المائي (CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) في (25ml) من الايثانول المطلق.
- مزج المحلولان أعلاه تدريجيا في دورق دائري حجم (250 ml) مع اضافة بضع قطرات للحصول على الاس الهيدروجيني المناسب (pH=8.5) ، وتم اجراء التصعيدي الارجاعي لمدة (2h) عند درجة حرارة (78°C) وباستخدام المحرك المغناطيسي ، علما أنه عند مزج المحلولان تحول لون المحلول الى الاسود مباشرة ، وبعد نهاية التصعيد تم تبريد المحلول عند درجة حرارة الغرفة ، ثم رشح الراسب وغسله بالايثانول البارد ، وتم وزنه (1.2g) . شخص باستخدام (IR) . ويمكن توضيح التفاعل ففي الشكل (8-3).

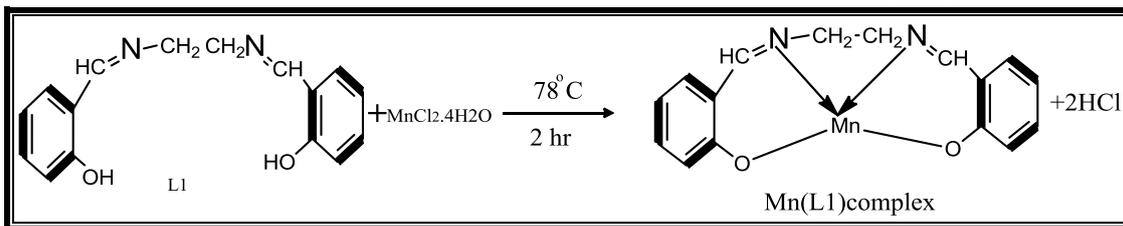


الشكل (8-3) معادلة تحضير المعقد (Co-L1) C4

5- تحضير المعقد الخامس (C5) من قاعدة شف الأولى (Mn-L1)[127] :

- حضر محلول مكون من اذابة (0.002mole, 0.536g) من قاعدة شف (L1) في (25ml) من الايثانول المطلق.
- حضر محلول مكون من اذابة (0.002mole, 0.395) من ملح كلوريد المنغنيز المائي (MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O) في (25ml) من الايثانول المطلق.
- مزج المحلولان أعلاه تدريجيا في دورق دائري حجم (250 ml) مع اضافة بضع قطرات للحصول على الاس الهيدروجيني المناسب (pH=8.5) ، وتم اجراء التصعيدي الارجاعي لمدة (2h) عند درجة حرارة (78°C) وباستخدام المحرك المغناطيسي ، علما أنه عند مزج المحلولان تحول لون المحلول الى الجوزي مباشرة ثم بعد فترة من التصعيد تحول الى اللون الأسود ويعد فترة من التصعيد الارجاعي تكون راسب أصفر ، وبعد نهاية التصعيد تم تبريد المحلول عند درجة حرارة الغرفة ، ثم رشح الراسب وغسله

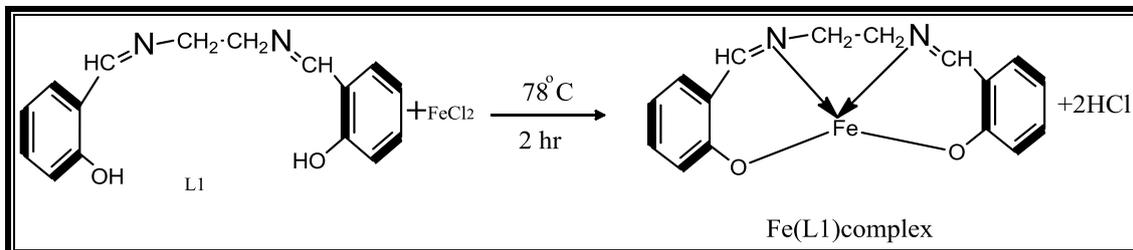
بالإيثانول البارد، وتم وزنه (1.5g). شخص باستخدام (IR) ويمكن توضيح التفاعل ففي الشكل (9-3).



الشكل (9-3) معادلة تحضير المعقد C5 (Mn-L1)

### 6- تحضير المعقد السادس (C6) من قاعدة شف الأولى [127](Fe-L1) :

- حضر محلول مكون من اذابة (0.002mole, 0.536g) من قاعدة شف (L1) في (25ml) من الايثانول المطلق.
- حضر محلول مكون من اذابة (0.002mole, 0.324) من ملح كلوريد الكوبلت المائي (FeCl<sub>3</sub>) في (25ml) من الايثانول المطلق.
- مزج المحلولان أعلاه تدريجيا في دورق دائري حجم (250 ml) مع اضافة بضع قطرات للحصول على الاس الهيدروجيني المناسب (pH=8.5) ، وتم اجراء التصعيدي الارجاعي لمدة (2h) عند درجة حرارة (78°C) وباستخدام المحرك المغناطيسي ، علما أنه عند مزج المحلولان تحول لون المحلول الى الأسود ، وبعد نهاية التصعيد تم تبريد المحلول عند درجة حرارة الغرفة ، ثم رشح الراسب وغسله بالإيثانول البارد ، وتم وزنه (1.5g) . شخص باستخدام (IR) . ويمكن توضيح التفاعل ففي الشكل (10-3).

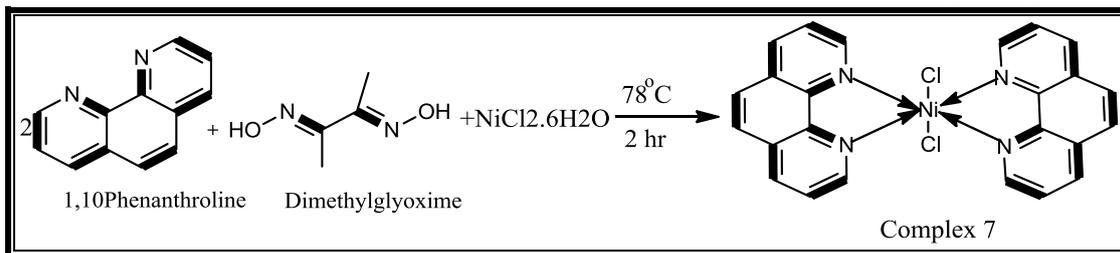


الشكل (10-3) معادلة تحضير المعقد (C6) Fe-L1

### 3-6-2 تحضير المعقد السابع (C7) المشتق من [128](1, 10-phenanthroline) :

- حضر محلول مكون من اذابة (0.004mole, 0.464g) من داي مثيل كلايوكسيم (DMG) في (10 ml) من الايثانول المطلق.
- حضر محلول مكون من اذابة (0.004mole, 1.44g) من (1,10-phenanthroline) في (10 ml) من الايثانول المطلق .
- حضر محلول مكون من (0.004mole, 0.9g) من ملح كلوريد النيكل المائي (NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) في (20 ml) من الايثانول المطلق.
- مزج المحاليل الثلاثة المحضرة أعلاه دورق دائري حجم (250 ml) في حمام مائي بدرجة حرارة (80°C) ، وتم التصعيد الارجاعي لمدة ساعتين ، اذ تكون راسب وردي وزنه (1.5g)، بعدها ترك المحلول ليبرد في درجة حرارة الغرفة ثم رشح الراسب وتم

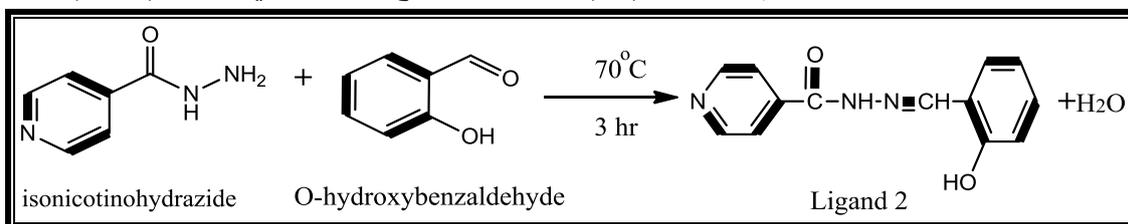
غسله ثم تجفيفه، شخص بواسطة أطياف (IR) ويمكن توضيح التفاعل في الشكل (11-3).



الشكل (11-3) معادلة تحضير المعقد C7

### 3-6-3 تحضير قاعدة شف (L2) المشتق من (Isonicotinohydrazide) (Izonizide) [129]:

- حضر محلول مكون من اذابة (0.01mole, 1.371g) من مادة (Izonizide) في (20 ml) من الايثانول المطلق.
- حضر محلول مكون من اذابة (0.01mole, 1.221g) من مادة (2-hydroxy benzaldehyde) في (20 ml) من الايثانول المطلق.
- مزج المحلولان تدريجيا في دورق دائري حجم (250 ml) في حمام مائي مع اضافة بضع قطرات من حامض الخليك الثلجي عامل مساعد ، تم التصعد الارجاعي (Reflux) في درجة حرارة (78°C) لمدة (2h-3h) ، بعدها برد المحلول في درجة حرارة الغرفة حتى تكون راسب أبيض وزنه (2g) ، تم ترشيحه وغسله بالايثانول البارد . شخص باستخدام طيف ال (IR). ويمكن توضيح التفاعل ففي الشكل (12-3).

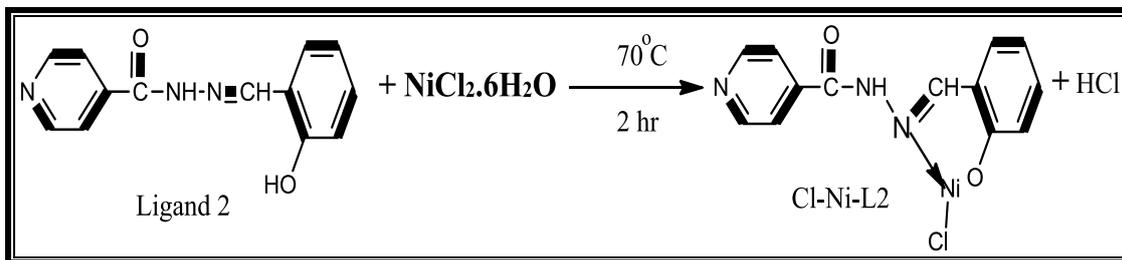


الشكل (12-3) معادلة تحضير قاعدة شف (L2)

### 4-6-3 تحضير المعقد الثامن (C8) المشتق من قاعدة شف (L2) [129]:

- حضر محلول مكون من اذابة (0.003mole, 0.72g) من (L2) في (15ml) من الايثانول المطلق.
- حضر محلول مكون من اذابة (0.003mole, 0.71g) من ملح كلوريد النحاس المائي (NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) في (15ml) من الايثانول المطلق.
- تم مزج المحلولان أعلاه في دورق دائري حجم (250ml) مع اضافة بضع قطرات (KOH) الكحولية للحصول على الرقم الهيدروجيني المناسب لإتمام التصعيد في درجة حرارة (78°C) بوجود المحرك المغناطيسي . اذ انه بعد مزج المحلولان مباشرة تكون راسب برتقالي . بعدها تم اكمال التصعيد الارجاعي (Reflux) لمدة ساعتين . ثم برد

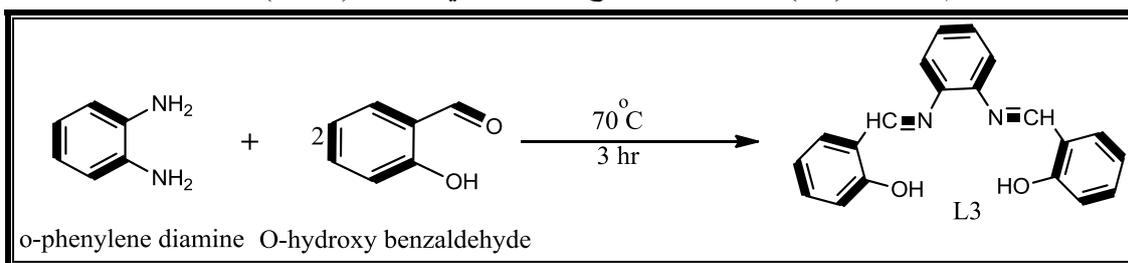
المحلول في درجة حرارة الغرفة الى اكمال ترسب المعقد ثم رشح وغسل بالإيثانول .  
فكان وزن الراسب (1.5g) . شخص بواسطة أطياف (IR) . ويمكن توضيح التفاعل ففي  
الشكل (3-13) .



الشكل (3-13) معادلة تحضير C8 (Cl-Ni-L2)

### 3-6-5 تحضير قاعدة شف (L3) المشتق من [130](O-phenylenediamine) :

- حضر محلول مكون من اذابة مكافئ واحد (0.01mole, 1.08g) من مادة (O-phenylenediamine) في (20ml) من الايثانول المطلق.
- حضر محلول مكون من اذابة مكافئين (2.44g, 0.02mole) من مادة (salicyldehyde) في (20ml) من الايثانول المطلق.
- في دورق دائري حجم (250ml) تم مزج المحلولان أعلاه مع اضافة بضع قطرات من حامض الخليك الثلجي كعامل مساعد ، بعدها تم اجراء التصعيد الارجاعي في حمام مائي بدرجة حرارة (78°C) باستخدام المحرك المغناطيسي . اذ انه تكون راسب برتقالي بعد فترة قليلة من التصعيد ، وبعد اكماله ، برد المحلول في درج حرارة الغرفة لإكمال ترسيب الليكند ، ثم رشح وغسل بالإيثانول وتم وزنه فكان (1.25g) . شخص باستخدام أطياف (IR) . ويمكن توضيح التفاعل ففي الشكل (3-14) .

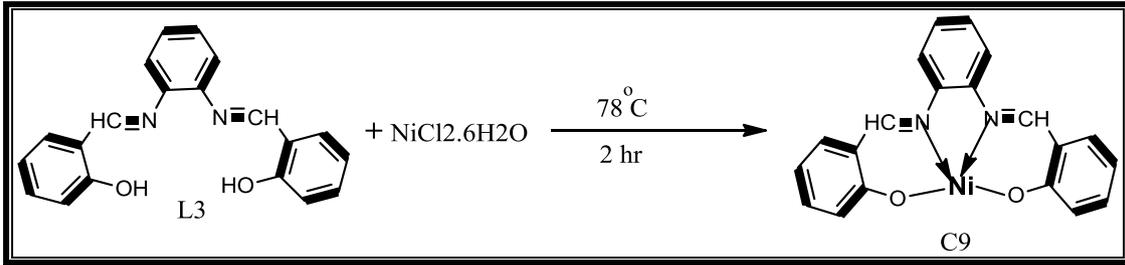


الشكل (3-14) معادلة تحضير قاعدة شف (L3)

### 3-6-6 تحضير المعقد التاسع (C9) المشتق من قاعدة شف (L3) [130] :

- حضر محلول مكون من اذابة (0.002mole, 0.632g) من (L3) في (20ml) من الايثانول المطلق.

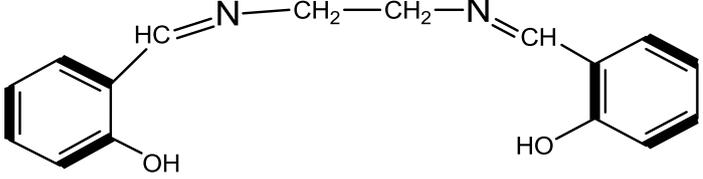
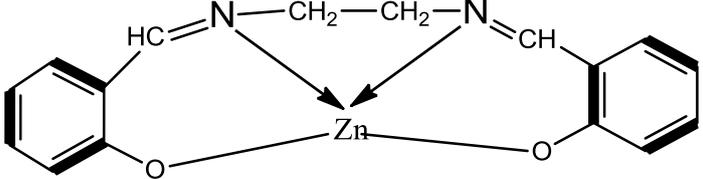
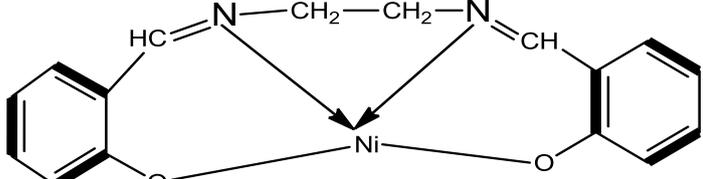
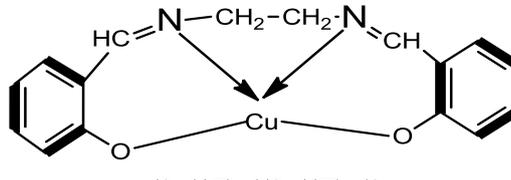
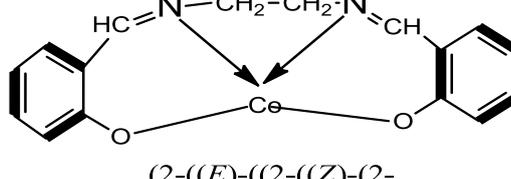
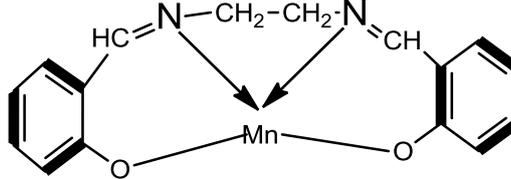
- حضر محلول مكون من اذابة (0.002mole, 0.47g) من ملح كلوريد النحاس المائي (NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) في (20ml) من الايثانول المطلق.
- تم مزج المحلولان أعلاه في دورق دائري حجم (250ml) مع اضافة بضع قطرات (KOH) الكحولية للحصول على الرقم الهيدروجيني المناسب (PH=8.5) لإتمام التصعيد في درجة حرارة ( 78<sup>o</sup>C ) بوجود المحرك المغناطيسي . اذ انه بعد مزج المحلولان مباشرة تكون راسب لونه ماروني - سماكي . بعدها تم اكمال التصعيد الارجاعي (Reflex) لمدة ساعتين . ثم برد المحلول في درجة حرارة الغرفة الى اكتمال ترسب المعقد ثم رشح وغسل بالإيثانول . فكان وزن الراسب (1.3g). شخص بواسطة أطياف (IR). ويمكن توضيح التفاعل في الشكل (15-3).



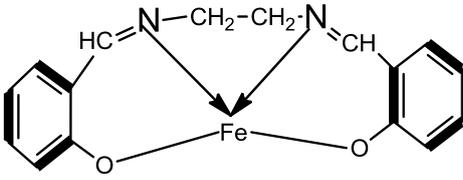
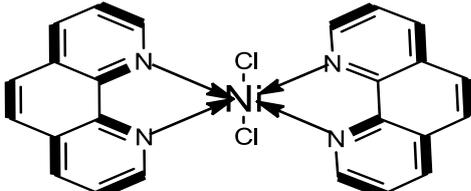
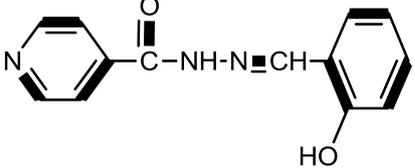
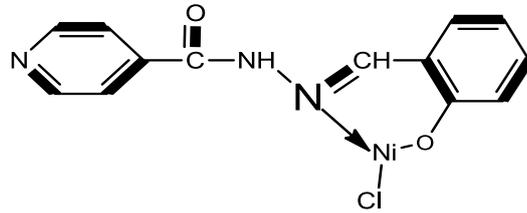
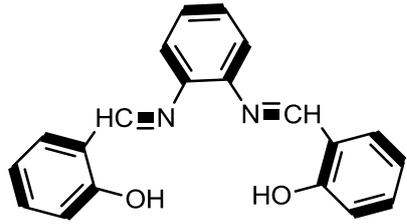
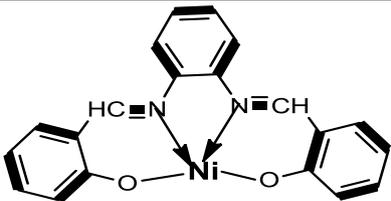
الشكل (15-3) معادلة تحضير المعقد C9 (Ni-L2)

ويوضح الجدول الاتي أسماء قواعد شف المحضرة والمعقدات المشتقة منها بشكل مبسط :

الجدول (a 2-3) رموز وأسماء المركبات العضوية المحضرة

| Symbol      | Structure and Name Of complex  |
|-------------|--|
| L1          |  <p>2,2'-((1Z,1'E)-(ethane-1,2-diylbis(azanylylidene))bis(methanylylidene))diphenol</p>  |
| C1<br>ZN-L1 |  <p>(<i>N</i><sup>1</sup><i>E</i>,<i>N</i><sup>2</sup><i>Z</i>)-<i>N</i><sup>1</sup>,<i>N</i><sup>2</sup>-bis(2-methoxybenzylidene)ethane-1,2-diamine, zinc II</p> |
| C2<br>Ni-L1 |  <p>(2-((<i>E</i>)-((2-((<i>Z</i>)-(2-methoxybenzylidene)amino)ethyl)imino)methyl)phenoxy)nickel (II)</p>   |
| C3<br>Cu-L1 |  <p>(2-((<i>E</i>)-((2-((<i>Z</i>)-(2-methoxybenzylidene)amino)ethyl)imino)methyl)phenoxy)copper II</p>  |
| C4<br>Co-L1 |  <p>(2-((<i>E</i>)-((2-((<i>Z</i>)-(2-methoxybenzylidene)amino)ethyl)imino)methyl)phenoxy)cobalt II</p>  |
| C5<br>Mn-L1 |  <p>(2-((<i>E</i>)-((2-((<i>Z</i>)-(2-methoxybenzylidene)amino)ethyl)imino)methyl)phenoxy)manganese II</p>   |

الجدول (b 2-3) رموز وأسماء المركبات العضوية المحضرة

|  |   |
|--|---|
| <p>C6<br/>Fe-L1</p>                      |  <p>(2-((E)-((2-((Z)-(2-methoxybenzylidene)amino)ethyl)imino)methyl)phenoxy)iron(II)</p>          |
| <p>C7<br/>Ni-1,10<br/>phenanthroline</p> |  <p>1,10 Phenanthroline Complex</p>   |
| <p>L2</p>                                |  <p>N'-(2-hydroxybenzylidene)isonicotinohydrazide</p>  |
| <p>C8<br/>Ni-L2</p>                      |  <p>(E)-2-((2-isonicotinoylhydrazono)methyl)phenoxy nickel(II) chloride</p>                     |
| <p>L3</p>                                |  <p>2,2'-((1E,1'E)-(1,2-phenylenebis(azanylylidene))bis(methanylylidene))diphenol</p>           |
| <p>C9<br/>Ni-L3</p>                      |  <p>2,2'-((1E,1'E)-(1,2-phenylenebis(azanylylidene))bis(methanylylidene))diphenol nickel(II)</p> |

**7-3 طرق قياس التجزئة الضوئية Photodegradation measuring methods**

**1-7-3 قياس معدل التحلل الضوئي للرقائق البوليميرية باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء Measuring the photo degradation rate of polymer films using infrared spectrophotometry**

تمت متابعة التجزئة الضوئية للرقائق البوليميرية باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) ، اذ تم تسجيل أطيف الامتصاص لعينات الرقائق البوليميرية التي تم تشعيها ضمن المدى (400-4000cm<sup>-1</sup>) ، ويتم تحديد موقع امتصاص المجاميع التي تظهر في متعدد الستايرين وهي مجموعة الكربونيل عند (1750cm<sup>-1</sup>) وموقع امتصاص مجموعة الهيدروكسيد عند (3450cm<sup>-1</sup>) ، ثم حسبت معاملات الكربونيل والهيدروكسيل بالمقارنة مع قمة امتصاص المرجع لمتعدد الستايرين (1450cm<sup>-1</sup>) التي تعود الى مجموعة (CH2) وتدعى هذه الطريقة بطريقة معامل الاصرة [131] .

وتم متابعة التحلل الضوئي لمتعدد كلوريد الفايثيل من خلال تحديد مواقع امتصاص الكربونيل عند (1740cm<sup>-1</sup>) ومجموعة الهيدروكسيد عند (3460cm<sup>-1</sup>) ومجموعة البولين عند (1629cm<sup>-1</sup>) ، مع تحديد القمة المرجع عند (1328cm<sup>-1</sup>) وبعدها متابعة التغيير في حزم مواقع الامتصاص لهذه المجاميع [132]. كما موضح أدناه:

$$Is = \frac{As}{Ar} \dots \dots \dots (3 - 1)$$

=As = امتصاصية القمة للنموذج خلال التشيع.

=Ar = امتصاصية قمة المرجع التي لا تتغير تبقى ثابتة قبل وبعد التشيع.

=Is = معامل المجموعة الفعالة قيد الدراسة.

ويتم تحويل النسبة المئوية للنفاذية (%T) باستخدام قانون لامبرت - بيرر الموضح في المعادلة الاتية :

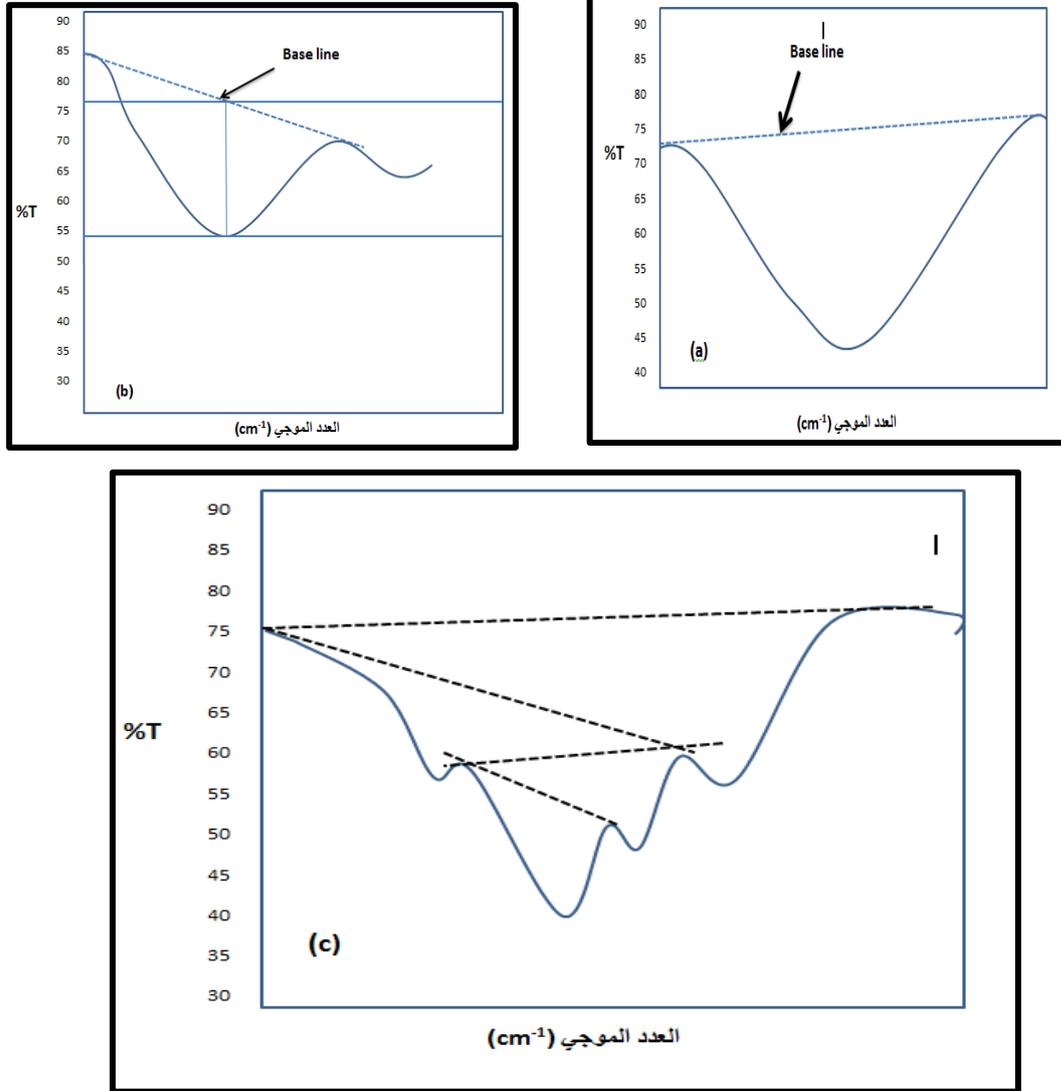
$$A = \log (100/\%T)$$

$$A = \log 100 - \log \%T$$

$$A = 2 - \log \%T \dots \dots \dots (3-2)$$

اذ أن الامتصاصية الفعلية تمثل الفرق بين الامتصاصية للخط الاساس و أعلى قمة ( A top ) ( peak-A base line ) .

ففي هذه الطريقة يرسم خط الاساس (Base line) يمر بكتف المنحني العائد لحزمة الامتصاص الشكل (15-3a,b) وفي الحالة التي يوجد فيها أكثر من كتف يجب تثبيت اسلوب واحد ( أي اختيار أحد الخطوط المنقططة بصورة دائمة لجميع الحسابات في جميع أوقات التشيع كما موضح في الشكل (15-3 c)



الشكل (15-3) أطياف امتصاص افتراضية لمجاميع فعالة تظهر في اطياف الأشعة تحت الحمراء توضح كيفية رسم خطوط الامتصاص وحساب الامتصاص

وتبين الأشكال (3-16 - 3-17) التغير في مطيافية الأشعة تحت الحمراء لمتعدد الستايرين ذات سمك (80µm) التي تحتوي على (0.05%) وزنا من المضاف (L1) ويوضح خطوط الاساس المختارة بحسب الامتصاصية عند الاعداد الموجية  $1750\text{cm}^{-1}$  لمجموعة الكاربونيل و  $3450\text{cm}^{-1}$  لمجموعة الهيدروكسيل و  $1450\text{cm}^{-1}$  للقيمة المرجع . وبالتالي حساب معامل الكاربونيل  $I_{CO}$  و معامل الهيدروكسيل  $I_{OH}$  ، وعلى ضوء التغير في أطياف الأشعة تحت الحمراء قبل وبعد 30 ساعة من التشيع الموضحة في الجدول (3-3) كنموذج للحسابات.

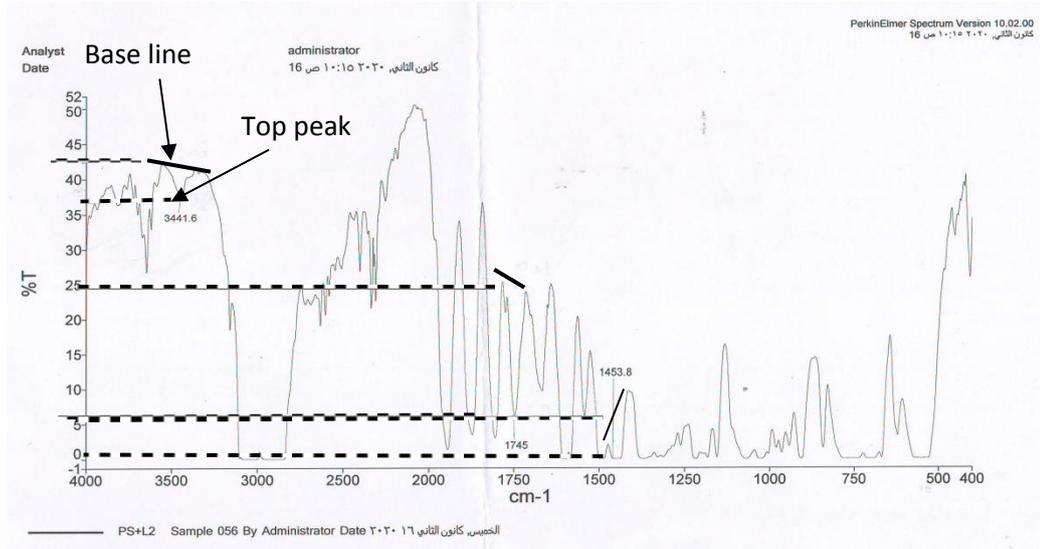
الجدول (3-3) (حسابات معاملات الكربونيل والهيدروكسيل لأوقات التشعيع المختلفة)

| نوع<br>الحزمة<br>وموقعها   | زمن<br>التشعيع<br>(ساعة) | قمة الحزمة |               | خط الأساس |               | الإمتصاص الفعلي<br>A top peak-A<br>base line |
|----------------------------|--------------------------|------------|---------------|-----------|---------------|--|
|                            |                          | %T         | A=2-log<br>%T | %T        | A=2-log<br>%T |  |
| C=O<br>1750                | 0                        | 25         | 0.6020        | 6         | 1.2218        | 0.6198                                       |
|                            | 30                       | 24         | 0.6191        | 5         | 1.3010        | 0.6831                                       |
| OH<br>3450                 | 0                        | 42.5       | 0.3716        | 37.5      | 0.4259        | 0.0543                                       |
|                            | 30                       | 36.5       | 0.4377        | 32        | 0.4948        | 0.0571                                       |
| الحزمة<br>المرجعية<br>1450 | 0                        | 5          | 1.3010        | 1         | 2             | 0.6989                                       |
|                            | 30                       | 5          | 1.3010        | 1         | 2             | 0.6989                                       |

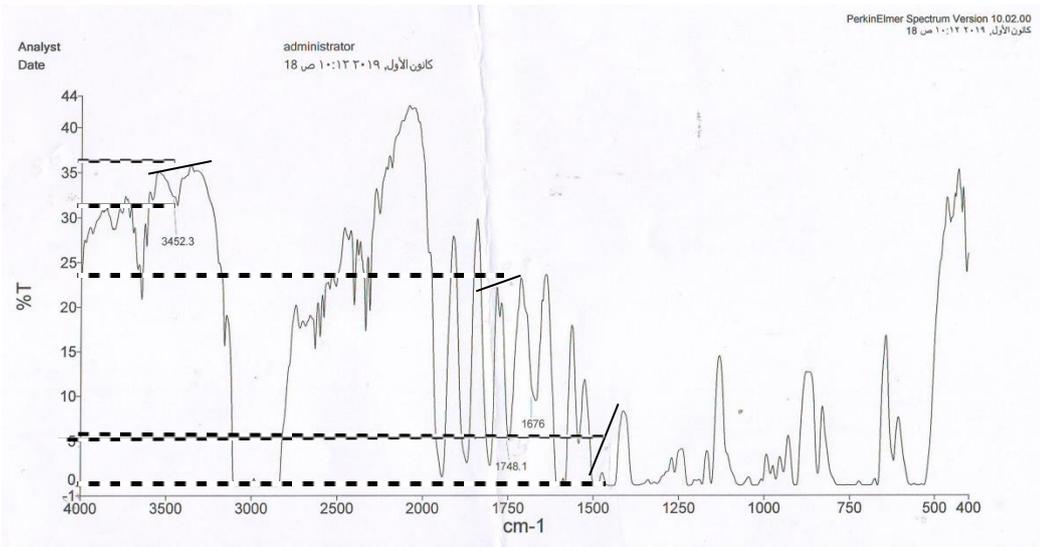
ويتم حساب  $I_{OH}$  و  $I_{CO}$  بتطبيق المعادلة :

$$I_{OH} = \frac{A_{3450}}{A_{1450}} \quad I_{CO} = \frac{A_{1750}}{A_{1450}}$$

| زمن التشعيع (ساعة) | $I_{CO}$ | $I_{OH}$ |
|--------------------|----------|----------|
| 0                  | 0.8868   | 0.07769  |
| 30                 | 0.97739  | 0.08169  |



الشكل (3-16) طيف الأشعة تحت الحمراء لمتعدد الستايرين مع المضاف (L2) في الزمن 0 ساعة.



الشكل (3-17) طيف الأشعة تحت الحمراء لمتعدد الستايرين مع المضاف (L2) في الزمن 30 ساعة.

### 2-7-3 قياس معدل التجزئة الضوئية للرقائق البوليميرية لكل من (PVC, PS) باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية [133] Measuring the photo degradation rate of polymer films (PVC, PS), using ultraviolet spectrometry.

استخدم جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية نوع V-650-JASCO لقياس التغيرات في أطيف هذه الأشعة خلال أوقات التشعيع لكل مركب عند أقصى حزمة امتصاص ( $\lambda_{max}$ ) ، إذ تم قياس طيف الامتصاص لمدى الأطوال الموجية من (200-400nm) وتم تسجيل ( $\lambda_{max}$ ) عند كل امتصاص في كل مرة لأوقات مختلفة من التشعيع ، وتم افتراض

الامتصاصية ما لانهاية بعد وقت التشعيع ما لانهاية . ولتحديد ثابت سرعة التجزئة الضوئية استخدمت معادلة من المرتبة الأولى الموضحة كالآتي :

$$\ln(a-x) = \ln a - kdt \dots\dots\dots (3-3)$$

اذ أن **a** : يمثل تركيز المثبت قبل التشعيع .

**x** : التغيير في تركيز المثبت بعد وقت التشعيع **t** .

**A<sub>o</sub>** : تمثل امتصاصية رقيقة البوليمر الذي يحتوي على المضاف قبل التشعيع .

**A<sub>t</sub>** : تمثل امتصاصية رقيقة البوليمر بعد وقت التشعيع .

**A<sub>∞</sub>** : تمثل امتصاصية ما لانهاية .

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

$$x = A_o - A_t$$

$$a - x = A_o - A_{\infty} - A_o + A_t = A_t - A_{\infty} \dots\dots\dots (3-4)$$

وبالتعويض عن **a** و **(a-x)** من المعادلة (3-3) في المعادلة (3-4) نحصل على

$$\ln(A_t - A_{\infty}) = \ln(A_o - A_{\infty}) - kat \dots\dots\dots (3-5)$$

وبالتالي فان الرسم بين  $\ln(A_t - A_{\infty})$  على المحور الصادي و الزمن (**t**) على المحور السيني يعطي خط مستقيم ، ويكون الميل مساويا ل (**k<sub>d</sub>**) وهذا دليل على ان التجزئة الضوئية للمضافات هو من الدرجة الأولى .

### 3-7-3 قياس التجزئة الضوئية للرقائق البوليميرية بطريقة فقدان الوزن [134].

## Measuring the photo degradation of polymer films by weight loss method

ان التجزئة الضوئية للرقائق البوليميرية نتيجة تعرضها للأشعة فوق البنفسجية يؤدي الى انخفاض في معدل الوزن الجزيئي وبالتالي هذه العملية تؤدي الى زيادة فقدان في وزن الرقائق بزيادة وقت التشعيع ، وللتحقق من تدهور وفقدان وزن الرقائق البوليميرية التي تم تشعيها نستخدم المعادلة الاتية (2-6) :

$$\text{Weight loss (\%)} = [(W1 - W2)/W1] \times 100 \dots\dots\dots (3-6)$$

4-7-3 قياس التجزئة الضوئية للرقائق البوليميرية بواسطة دراسة التغيرات في الشكل [135]

**Measuring the photo degradation of polymer films by morphology study**

تم استخدام جهاز المجهر الإلكتروني لدراسة شكل وتركيب سطح الرقائق البوليميرية المشعة بالأشعة فوق البنفسجية ومقارنتها مع شكل وتركيب أسطح الرقائق البوليميرية غير المشعة لكل من متعدد كلوريد الفايثيل ومتعدد الستايرين .

**5-7-3 تحديد معدل اللزوجي للوزن الجزيئي باستخدام طريقة قياس اللزوجة [1] :**  
**Determination of viscosity average molecular weight using viscosity measurement method (viscometry)**

يعد قياس لزوجة المواد البوليميرية في المحاليل طريقة شائعة تستخدم لتقدير الوزن الجزيئي للرقائق البوليميرية، إذ أنه من المتوقع ان تتناقص اللزوجة للرقائق البوليميرية بعد تعرضه للأشعة فوق البنفسجية نتيجة حدوث التشابك والتفردات في السلاسل البوليميرية [110] لذلك فان رقائق متعدد كلوريد الفايثيل تذوب في الكلوروفورم بعد التشعيع [111] ومتعدد الستايرين يذوب في التولوين . وتقاس اللزوجة من المعادلة (3-7) :

$$[\eta] = K \bar{M}^\alpha \nu \dots\dots\dots (3-7)$$

$$[\eta] = (\sqrt{2}/C)(\eta_{sp} - \ln \eta_{re})^{1/2} \dots\dots\dots (3-8)$$

$\bar{M} \nu$  = المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي.

$[\eta]$  = اللزوجة الجوهرية.

$K, \alpha$  = ثوابت تعتمد على نظام مذيب البوليمر في درجة حرارة معينة.

$C$  = تركيز محلول البوليمر (غم/100مل).

اذ حضر المحلول عن طريق اذابة البوليمر في المذيب (1غم/100مل) ، اذ كان وقت نزول محلول البوليمر والمذيب النقي هي  $t_0, t$  على التوالي . ويتم حساب اللزوجة النوعية كالآتي :

$$\eta_{re} = t/t_0 \dots\dots\dots (3-9)$$

$\eta_{re}$  = اللزوجة النسبية.

$$\eta_{sp} = \eta_{re} - 1 \dots\dots\dots (3-10)$$

$\eta_{sp}$  = اللزوجة النوعية.

ومن تطبيق المعادلة (3-8) يمكن حساب اللزوجة الجوهرية ومن المعادلة (3-7) يمكن حساب الوزن الجزيئي للبوليمر المتجزئ وغير المتجزئ .

اذ تم حساب الاوزان الجزيئية لمتعدد كلوريد الفايثيل بوجود وعدم وجود المضافات في محلول تترهيدروفوران كمذيب عند درجة حرارة (25°C) ، باستخدام المعادلة الاتية :

$$[\eta] = 1.38 \times 10^{-4} (\bar{M}_v)^{0.77} \dots\dots\dots (3-11)$$

وأيضاً تم حساب الاوزان الجزيئية لمتعدد الستايرين في محلول التلوين عند درجة حرارة (30°C) بوجود وبدون وجود المضافات من اللزوجة الجوهرية ، باستخدام المعادلة الاتية :

$$[\eta] = 3.7 \times 10^{-4} (\bar{M}_v)^{0.62} \dots\dots\dots (3-12)$$

### 6-7-3 حساب معدل القطع للسلاسل البوليميرية Calculating the average scission of polymeric chain

تم حساب معدل قطع السلاسل البوليميرية باستخدام العلاقة الاتية [1] :

$$S = [\bar{M}_{v,0} / \bar{M}_{v,t}] - 1 \dots\dots\dots (3-13)$$

$\bar{M}_{v,0}$  = المعدل اللزوي للوزن الجزيئي قبل التشعيع .

$\bar{M}_{v,t}$  = المعدل اللزوي للوزن الجزيئي بعد التشعيع لازمان مختلفة متمثلة بالرمز t .

S = معدل قطع السلاسل البوليميرية .

### 7-7-3 حساب درجة التجزئة للبوليمر Calculating the degree of polymer degradation

تم حساب درجة التحلل ( التجزئة ) للبوليمر من خلال العلاقة الاتية [1] :

$$\alpha = \bar{M}_{v,0} \cdot S / \bar{M}_{v,t} \dots\dots\dots (3-14)$$

$\alpha$  = درجة التحلل ( التجزئة )

$\bar{M}_{v,0}$  = المعدل اللزوي للوزن الجزيئي .

$\bar{M}_{v,t}$  = المعدل اللزوي للوزن الجزيئي بعد التشعيع لازمان مختلفة متمثلة بالرمز t .

### Incident light intensity measurement

### 8-3 قياس شد الضوء الساقط [124]

#### Actinometer potassium ferrioxalate طريقة استخدمت طريقة

التي تتطلب تحضير Potassium trisoxalatoferriate(III)trihydrate كالتالي:

1 – تحضير محلول مكون من اذابة (5g) من  $FeSO_4$  في 20ml من الماء المقطر ثم اضافة 1ml من  $H_2SO_4$  الى المحلول.

2 – تحضير محلول مكون من اذابة (2.5g) من حامض الأوكزاليك ( $H_2C_2O_4$ ) في 25ml من الماء المقطر و اضافته الى المحلول المحضر في الخطوة الأولى. وتسخينه حتى الغليان بوجود محرك مغناطيسي ثابت.

3 – نرفع المحلول من على مصدر الحرارة ليتكون راسب أصفر من  $FeC_2O_4$ .

4 – يتم عزل المحلول السائب عن المادة الصلبة وغسل المادة الصلبة المتكونة بالماء المقطر الساخن 5ml.

5- تحضير محلول مكون من 10ml من الماء المقطر الساخن يحتوي على (3.5g) من  $K_2C_2O_4$  يضاف الى الراسب المتكون في خطوة 4 وبعدها تحريك مستمر مع التسخين الى درجة حرارة  $40^\circ C$  وعندما تكون درجة الحرارة عند  $40^\circ C$  يضاف مباشرة 8ml من  $H_2O_2$  بصورة متقطعة مع التحريك المستمر، مع الحرص على ثبات درجة الحرارة عند  $40^\circ C$  وليس أكثر من  $50^\circ C$  خلال اضافة  $H_2O_2$ ، عندها يلاحظ راسب بني  $Fe(OH)_3$ .

6 – المحلول الناتج يسخن حتى الغليان ويضاف 20ml من  $H_2C_2O_4$  (يحضر من خلال اضافة 1g الى 30ml من الماء المقطر. وبالتحريك المستمر وبعدها تضاف 10ml الأخيرة تدريجياً، علماً يجب بقاء درجة الحرارة قريبة من الغليان، اذ يلاحظ تحول المحلول الى الأخضر.

7 – يضاف 20ml من الايثانول الى المحلول. عندما تتكون بلورات تذاب بحمام مائي مع الحرارة.

8 - المحلول المكون يترك لمدة 24 ساعة في الظلام.

9 – يرشح المحلول تحت ضغط مخلخل ويغسل ب 10ml من محلول 1:1 من الايثانول والماء المقطر.

10 – الراسب المتكون (potassium ferrioxalate) يغسل ب 10ml من الأسيتون.

اذ يتطلب قياس شدة الضوء الساقط الخطوات التالية:

1 – تحضير المحلول الذي يمتص الضوء الساقط عليه بنسبة 100% عند الطول الموجي 510nm وهو محلول الأكتينوميتر الذي يتكون من اذابة (3g) من (potassium

ferrioxalate) في 800ml من الماء المقطر ثم يضاف 100 ml من  $H_2SO_4$  (1N)، ثم يكمل المحلول إلى 1L بالماء المقطر.

2 - منحنى المعايرة لـ ( $Fe^{+2}$ ) يتم رسمه باتتباع الخطوات التالية:

a - 0.1 % w/v من فينانثرولين أحادي الماء في الماء.

b - ( $4 \times 10^{-4} \text{ mol-L}^{-1}$ ) من  $FeSO_4$  في  $H_2SO_4$  0.1N.

c - تحضير محلول بفر المكون من مزج 600ml من 1N خلات الصوديوم (Sodium acetate) مع 300 ml من  $H_2SO_4$  1N ثم يخفف إلى 1L ماء مقطر.

3 - تحضير تراكيز مختلفة باستخدام حجوم مختلفة من محلول b في الخطوة رقم 2 في قنينة حجمية سعة 25L تحوي كل واحدة على:

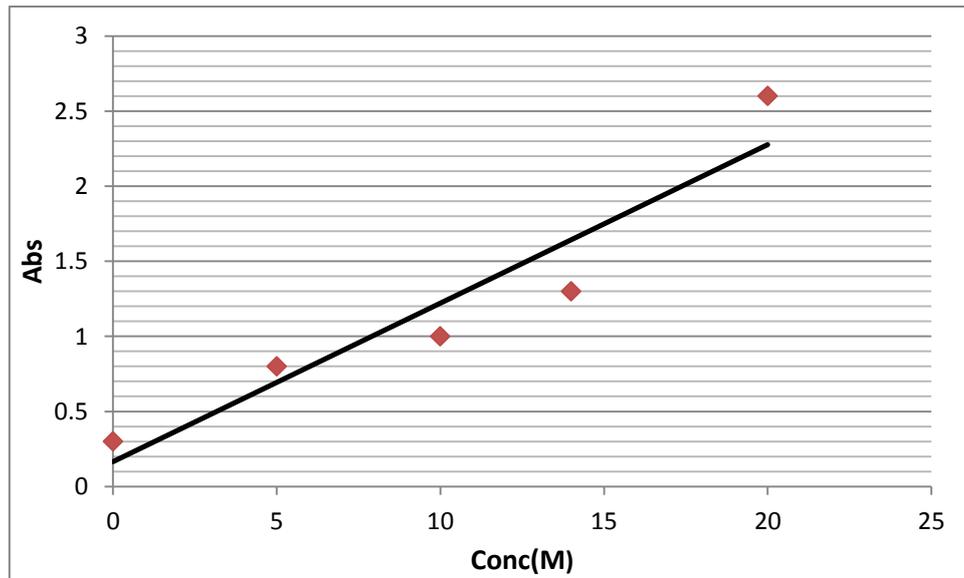
- 5ml من محلول بفر

- 2ml من محلول فينانثرولين.

- تضاف أحجام مختلفة من ( $H_2SO_4$  0.1N) للحصول على التوازن إلى 10ml من ( $H_2SO_4$  0.1N) ويخفف كل المحلول إلى 25ml بالماء المقطر.

بعدها تغطى القناني الحجمية برقائق الالمنيوم وتحفظ في الظلام لمدة 30min ثم تقاس الكثافة البصرية (الامتصاصية) عند الطول الموجي 510nm.

إذا ان محلول البلانك يتكون من جميع المحاليل ما عدا محلول أيون الحديدوز ( $Fe^{+2}$ ). أعطى رسم الامتصاصية مقابل تركيز أيون الحديدوز خطا مستقيما والميل يساوي معامل الامتصاص المولاري لمحلول  $FeSO_4$  ويساوي ( $\epsilon = 1.4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )



الشكل (18-3) منحنى المعايرة لـ  $FeSO_4$

ومن أجل تحديد شدة الضوء الساقط 100ml من محلول الأكتينوميتر تم تشعيه في أماكن وضع الرقائق البوليمرية للتشعيع. 1ml من المحلول المشع تم أخذه في قنينة حجمية سعة 25ml ثم يضاف لها 0.5ml من محلول بفر و 2ml من محلول الفينانثرولين، ثم يخفف المزيج الى 25ml بالماء المقطر.

تم تحضير محلول البلائك بمزج 1ml من محلول الأكتينوميتر غير المشع مع المكونات الأخرى. ثم قياس الامتصاصية عند الطول الموجي 510nm. وتم حساب شدة الضوء الساقط من العلاقة الآتية [124]:

$$I_{0} = \frac{(A \times V_1 \times 10^{-3} \times V_3)}{(Q_y \times \epsilon \times V_2 \times t)} \dots \dots \dots 3-15$$

اذ أن:

- $I_0$  = شدة الضوء الساقط ( $\text{Einstein dm}^{-3} \text{ses}^{-1}$ ).
- $A$  = الامتصاصية عند الطول الموجي 510nm.
- $V_1$  = الحجم الأولي (100ml).
- $V_3$  = الحجم النهائي (25ml).
- $V_2$  = الحجم المستخدم من محلول الأكتينوميتر (1ml).
- $Q_y$  = منتوج الكم عند 365nm والذي يساوي (1.21)
- $\epsilon$  = معمل الامتصاص المولاري لمحلول الحديدوز ( $\text{Fe}^{2+}$ ) من منحنى المعايرة.
- $t$  = وقت التشعيع بالثواني.

ويوصى قياس شدة الضوء شهريا وذلك لاختلاف شدة الضوء شهريا .

# الفصل الرابع

## النتائج و المناقشة

## 4- النتائج والمناقشة

يتضمن هذا الفصل عرض وتفسير لأطياف الأشعة تحت الحمراء للمركبات العضوية التي تم تحضيرها المتمثلة بقواعد شف ومعقداتها التناسقية، ومن ثم استخدام المركبات المحضرة كمضافات لاختبار تأثيرها في التجزئة الضوئية لمتعدد كلوريد الفايثيل ومتعدد الستايرين عند تعرضها الى الأشعة فوق البنفسجية. إذ استخدمت أطياف الأشعة تحت الحمراء في متابعة التغيرات الحاصلة على معاملات الكربونيل والهيدروكسيل لمتعدد الستايرين إضافة الى معامل البولين لمتعدد كلوريد الفايثيل، وأيضا استخدمت أطياف الأشعة فوق البنفسجية في حساب ثابت معدل التجزئة الضوئية للمعقدات المضافة. وقياسات اللزوجة وفقدان الوزن والتغير الحاصل على شكل سطح البوليمر.

## 4-1 تشخيص المركبات العضوية باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء

## 4-1-1 طيف الأشعة تحت الحمراء لقاعدة شف L1 FTIR Spectra for Schiff base L1

لم يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لقاعدة شف L1 المبين في الشكل (4-2) أي حزمة امتصاص لمجموعة الكربونيل. في حين ظهرت حزمة امتصاص عريضة تؤكد على وجود مجموعة الهيدروكسيل (OH phenolic) بنمط (Sts, Vib) تتضمن ترابطات هيدروجينية لمجاميع الهيدروكسيل مع بعضها البعض أو مع (C-H) المؤثرة في المركب تكون القمة ذات مساحة أكبر بين (2500-3600cm<sup>-1</sup>)، وكذلك تظهر حزمة رئيسية أخرى عند (1637 cm<sup>-1</sup>) تعود الى نمط (Sts, Vib) لمجموعة الازوميثين (C=N) [135,136] إضافة الى مجاميع كثيرة مبينة في الجدول (4-1).

## 4-1-2 أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المشتقة من قاعدة شف (L1) FTIR Spectrum for complexes derived from Schiff base L1

أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة من (L1) الموضحة في الاشكال من (3-4) - (8-4) تظهر ازاحة في موقع حزمة الاصرة (C=O) من (1283.6cm<sup>-1</sup>) الى (1280.6cm<sup>-1</sup>)، (1293.6cm<sup>-1</sup>)، (1192cm<sup>-1</sup>)، (1290.6cm<sup>-1</sup>)، (1293.6cm<sup>-1</sup>)، (1269.7cm<sup>-1</sup>) لكل من Fe-L1، Mn-L1، Co-L1، Cu-L1، Ni-L1، Zn-L1 على التوالي وهذا دليل على حدوث التناسق بين الاوكسجين في مجموعة الهيدروكسيل الفينولية والفلز [137,138]. وأيضا هنالك ازاحة واضحة في موقع حزمة مجموعة الازوميثين C=N من (1637 cm<sup>-1</sup>) الى (1640cm<sup>-1</sup>)، (1628 cm<sup>-1</sup>)، (1649 cm<sup>-1</sup>)، (1616 cm<sup>-1</sup>)، (1625 cm<sup>-1</sup>)، (1643.2 cm<sup>-1</sup>) لكل من المعقدات Cu-L1، Ni-L1، Zn-L1، Fe-L1، Mn-L1، Co-L1، L1 على التوالي [137,139]. وهذا ايضا دليل على حدوث التناسق بين النيتروجين في مجموعة الازوميثين و الفلز. وفي منطقة الترددات الضئيلة يلاحظ في المعقدات من (415-490cm<sup>-1</sup>) التي تعود الى الاصرة (Metal-O)، وفي المنطقة (490-600cm<sup>-1</sup>) تعود الى الاصرة (Metal-N)، وهذا يدل على ان التناسق حدث مع الأوكسجين في الهيدروكسيل الفينولية و نيتروجين مجموعة الأمين [137,140].

الجدول (1-4) مواقع القمم المميزة في أطياف قاعدة شف (L1) والمعقدات المشتقة منها.

| Compound  | $\nu(\text{C}=\text{N})$<br>$\text{cm}^{-1}$ | $\nu(\text{C}-\text{O})$<br>Phenolic<br>$\text{cm}^{-1}$ | $\nu(\text{M}-\text{N})$<br>$\text{cm}^{-1}$ | $\nu(\text{M}-\text{O})$<br>$\text{cm}^{-1}$ | $\nu(\text{C}-\text{N})$<br>$\text{cm}^{-1}$ |
|-----------|--|--|--|--|--|
| L1        | 1637   | 1238.6   | -----  | -----  | 1196.8                                       |
| Zn-L1(C1) | 1640   | 1280.6   | 570.74                                       | 448  | 1208.8                                       |
| Ni-L1(C2) | 1628.3                                       | 1293.6   | 540  | 477  | 1212   |
| Cu-L1(C3) | 1649.2                                       | 1192   | 570  | 468  | 1141.1                                       |
| Co-L1(C4) | 1616.3                                       | 1290.6   | 603  | 474  | 1204   |
| Mn-L1(C5) | 1625.3                                       | 1293.6   | 580  | 465.75                                       | 1201   |
| Fe-L1(C6) | 1628.3                                       | 1269.7   | 585.9  | 453.8  | 1245.7                                       |

#### 3-1-4 طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (C7) المشتق من FT IR for complex derived from 1,10Phenanthroline

يظهر الشكل (9-4) طيف الأشعة تحت الحمراء لليكند (1,10-phenanthroline) وطيف المعقد (Ni-1,10 Phenanthroline)، إذ أنه من الواضح جدا ازاحة موقع حزمة الازوميثين الموجودة في الليكند (1,10-phenanthroline) من ( $1645\text{cm}^{-1}$ ) الى ( $1624\text{cm}^{-1}$ ) في المعقد دليل على حدوث التناسق من النيتروجين في مجموعة الأمين مع فلز النيكل، وفي نفس الوقت لا نرى أي اصرة موجودة في (DMG) تتضمن وجودها في المعقد مثلا ( $3205\text{cm}^{-1}$ ) التي تعود الى HO و ( $2930\text{cm}^{-1}$ ) التي تعود الى C-H و ( $980\text{cm}^{-1}$ ) والتي تعود الى C-O الكحولية. وهذا يدل على أن الليكند (1,10Phenanthroline) ليكند تناسقي أقوى من (DMG) [141,142].

#### 4-1-4 طيف الأشعة تحت الحمراء لقاعدة شف (L2) والمعقد (C8) المشتق منه FT IR for L2 and complex (C8) derived from it.

الاشكال (10-4)، (11-4) تمثل أطياف الأشعة تحت الحمراء لقاعدة شف (L2) و المعقد المشتق منه (C8) على التوالي، ومن الواضح أن طيف قاعدة شف يحتوي حزمة امتصاص عند ( $1682\text{cm}^{-1}$ ) تعود الى مجموعة الكاربونيل و ( $1613\text{cm}^{-1}$ ) تعود الى مجموعة الازوميثين، وحزمة امتصاص حادة عند ( $1291\text{cm}^{-1}$ ) تعود الى مجمعة الهيدروكسيل الفينولية (OH bending)، وحزم امتصاص أخرى تظهر عند ( $1210\text{cm}^{-1}$ ) تعود الى اصرة (C-O) Bending الفينولية ومجاميع أخرى. ومن الواضح أن طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد يوضح حدوث ازاحة في مواقع جميع المجاميع المذكورة أعلاه الى ( $1600\text{cm}^{-1}$ ) لمجموعة الكاربونيل و ( $1548.5$ ) لمجموعة الازوميثين وهذا دليل على تناسق ذرة النيروجين مع فلز النيكل و

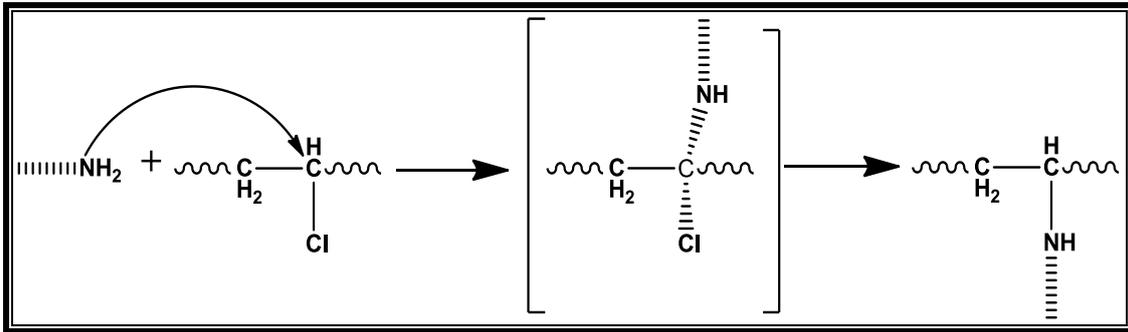
(1313.6cm<sup>-1</sup>) لمجموعة (C-O bend) الفينولية وهذا دليل على تناسق الاوكسجين في الهيدروكسيل الفينولية مع فلز النيكل [135,136].

**5-1-4 طيف الاشعة تحت الحمراء لقاعدة شف (L3) والمعقد (C9) المشتق منه FT IR for L2 and complex (C9) derived from it.**

الاشكال(13-4)-(14-4) تمثل أطيف الاشعة تحت الحمراء للينكد (L3) والمعقد (C9) على التوالي ، اذ يحتوي طيف اللينكد على حزمة عريضة (2000-3500cm<sup>-1</sup>) تعود الى مجموعة الهيدروكسيل الفينولية وموقع حزمة الهيدروسيل الفينولية نوع (bending) عند (1275.6cm<sup>-1</sup>) وأيضا يحتوي على موقع حزمة مجموعة الازوميثين (C=N) عند (1613.6cm<sup>-1</sup>)، اضافة الى ذلك موقع حزمة الاصرة (C-O) نوع bending عند (1192cm<sup>-1</sup>). ويبين طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (C9) ازاحة في مواقع حزم الى (1604.4cm<sup>-1</sup>) ، (1338.4cm<sup>-1</sup>) ، (1195cm<sup>-1</sup>) لكل من مجموعة الازوميثين و مجموعة الهيدروكسيل الفينولية نوع (bending) و الاصرة (C-O) نوع bending وهذا دليل على حصول التناسق بين نيتروجين مجموعة الازوميثين و أوكسجين مجموعة الهيدروكسيل الفينولية مع فلز النيكل . وأيضا ظهور حزم جديدة عند (543.4cm<sup>-1</sup>)، (459.77cm<sup>-1</sup>) تعود الى الاواصر (M-N) و (M-O) على التوالي [143,144].

**6-1-4 أطيف الأشعة تحت الحمراء لمتعدد كلوريد الفايثيل المحور بالأمينات الأولية: FT-IR for modified PVC with first amines.**

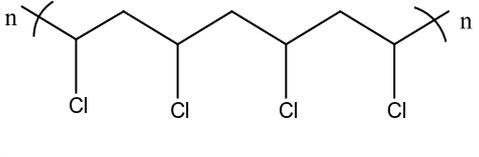
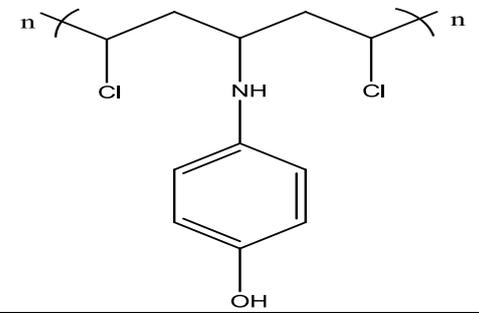
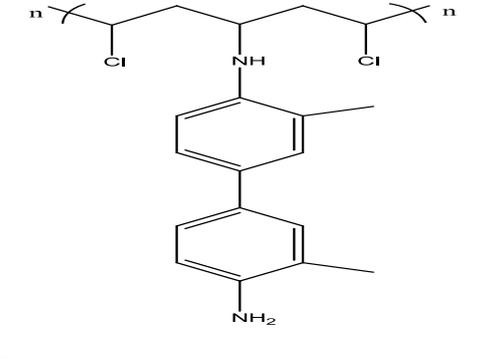
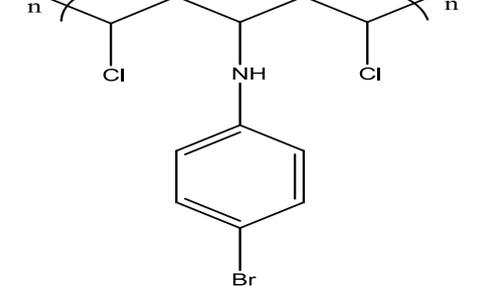
يبدأ تفاعل تحضير متعدد كلوريد الفايثيل المحور بالأمينات الأولية بواسطة الهجوم النيوكليوفيلي لذرة النيتروجين على ذرة الكربون التي تحمل الكلورايد في السلسلة البوليميرية ،اذ يقوم ايون الكلورايد السالب بالمغادرة كونه مجموعة مغادرة جيدة ، ويمكن توضيح هذه العملية بالميكانيكية الموضحة في الشكل (1-4).

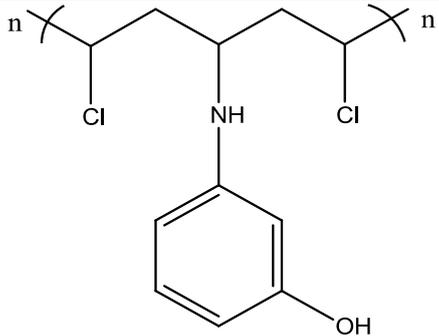
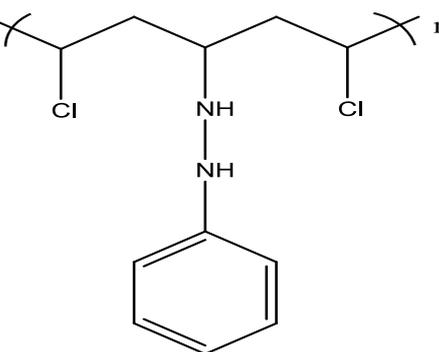


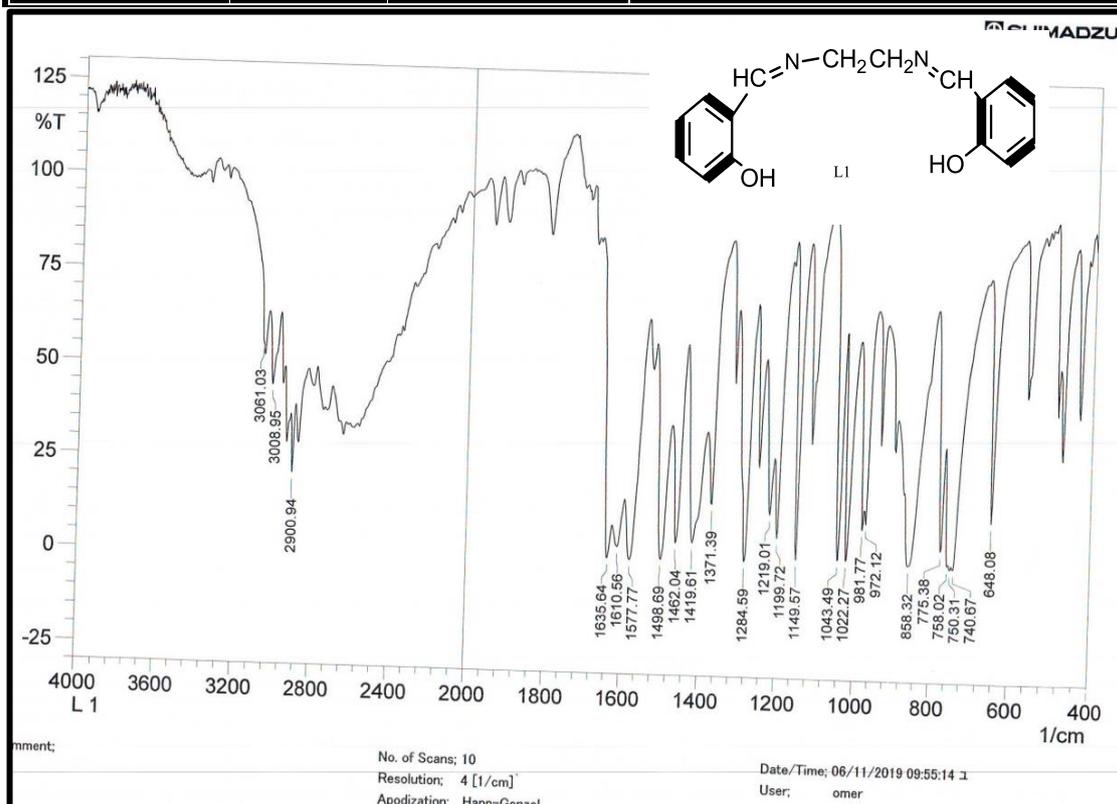
الشكل (1-4) ميكانيكية الهجوم النيوكليوفيلي للأمين الأولي على ذرة الكربون التي تحمل أيون الكلورايد.

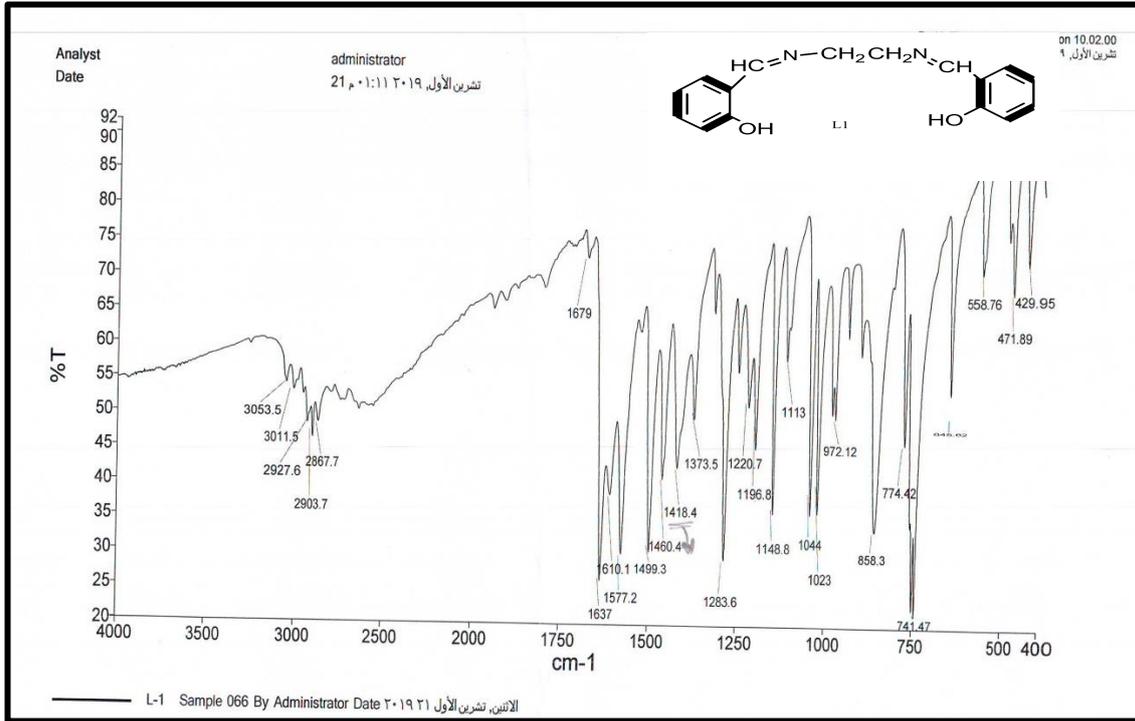
ويمكن التأكد من نجاح عملية تحضير متعدد كلوريد الفايثيل المحور بواسطة أطياف الأشعة تحت الحمراء . فان غياب قمم الامتصاص التي تعود الى مجموعة (NH<sub>2</sub>) في الأمين ، دليل واضح على التفاعل الناجح بين متعدد كلوريد الفايثيل والأمين الأولي ، اذ تكون هذه النتائج متعلقة باهتزازات مختلفة تعود الى C=N و N-H [145]. وأغلب القمم الظاهرة تم توضيحها في الجدول (2-4). وأطياف الأشعة تحت الحمراء موضحة في الاشكال من (14-4) - (18-4).

الجدول (2-4) تشخيص البوليمرات المحورة بواسطة أطياف الأشعة تحت الحمراء .

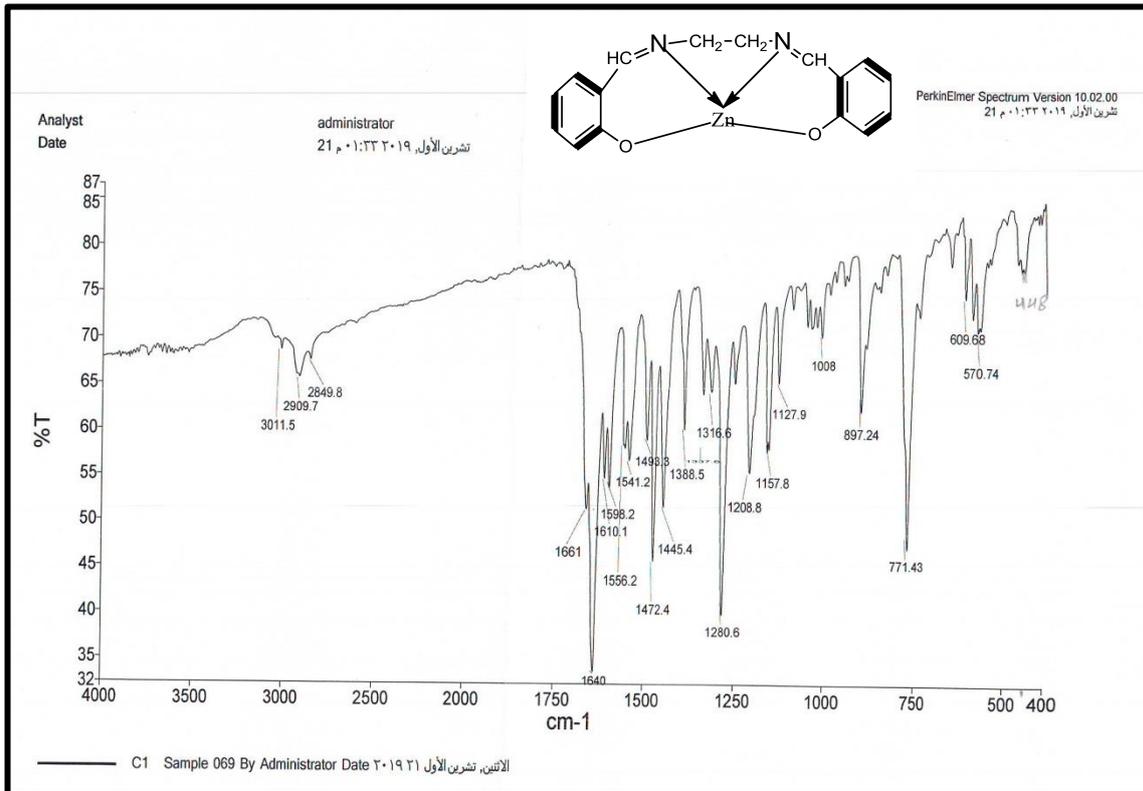
| Compound            | FT-IR (cm <sup>-1</sup> )                                    | Assignments   | Suggested Structure  |
|---------------------|--|---|--|
| PVC Pure            | 2978<br>836  | C-H<br>C-Cl   |    |
| PVC+P-amino phenol  | (2500-3500)<br>3110<br>2950<br>3287<br>1613<br>753.46<br>980 | O-H<br>C-H aromatic<br>C-H aliphatic<br>(N-H)<br>(C=C)<br>(C-Cl)<br>(C-O)       |   |
| PVC+O-Tolidine      | 3233<br>3900<br>3356<br>3356<br>3460<br>1525<br>700          | C-H aromatic<br>C-H aliphatic<br>(N-H)<br>(NH <sub>2</sub> )<br>(C=C)<br>(C-Cl) |  |
| PVC+P-bromo aniline | 3233<br>3900<br>3356<br>1550<br>650                          | C-H aromatic<br>C-H aliphatic<br>(N-H)<br>(C=C)<br>(C-Cl)                       |  |

|                                      |  |   |  |
|--------------------------------------|--|---|--|
| <p><b>PVC+3-hydroxy aniline</b></p>  | <p>(2500-3500)<br/>3120<br/>2930<br/>3294<br/>1595<br/>450</p> | <p><b>O-H</b><br/><b>C-H aromatic</b><br/><b>C-H aliphatic</b><br/><b>(N-H)</b><br/><b>(C=C)</b><br/><b>(C-Cl)</b><br/><b>(C-O)</b></p> |  |
| <p><b>PVC + phenyl hydrazine</b></p> | <p>3031<br/>3085<br/>2912.2<br/>3330<br/>1601<br/>609</p>      | <p><b>C-H aromatic</b><br/><b>C-H aliphatic</b><br/><b>(N-H)</b><br/><b>(C=C)</b><br/><b>(C-Cl)</b></p>                                 |  |

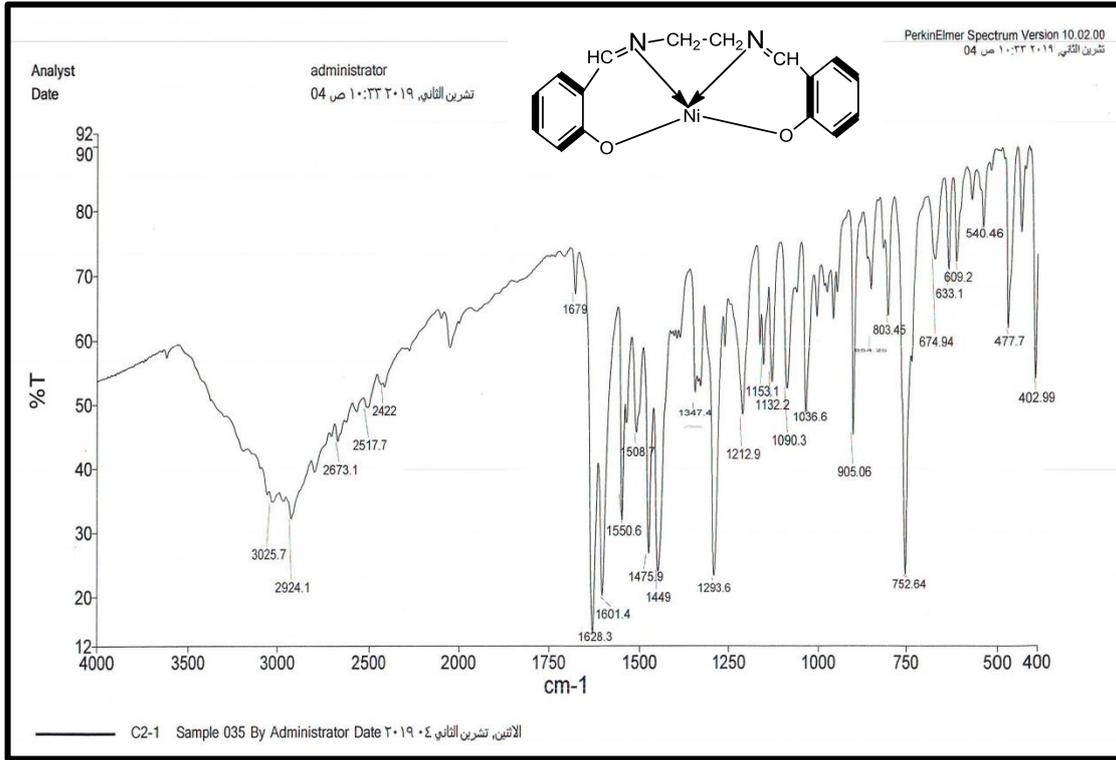




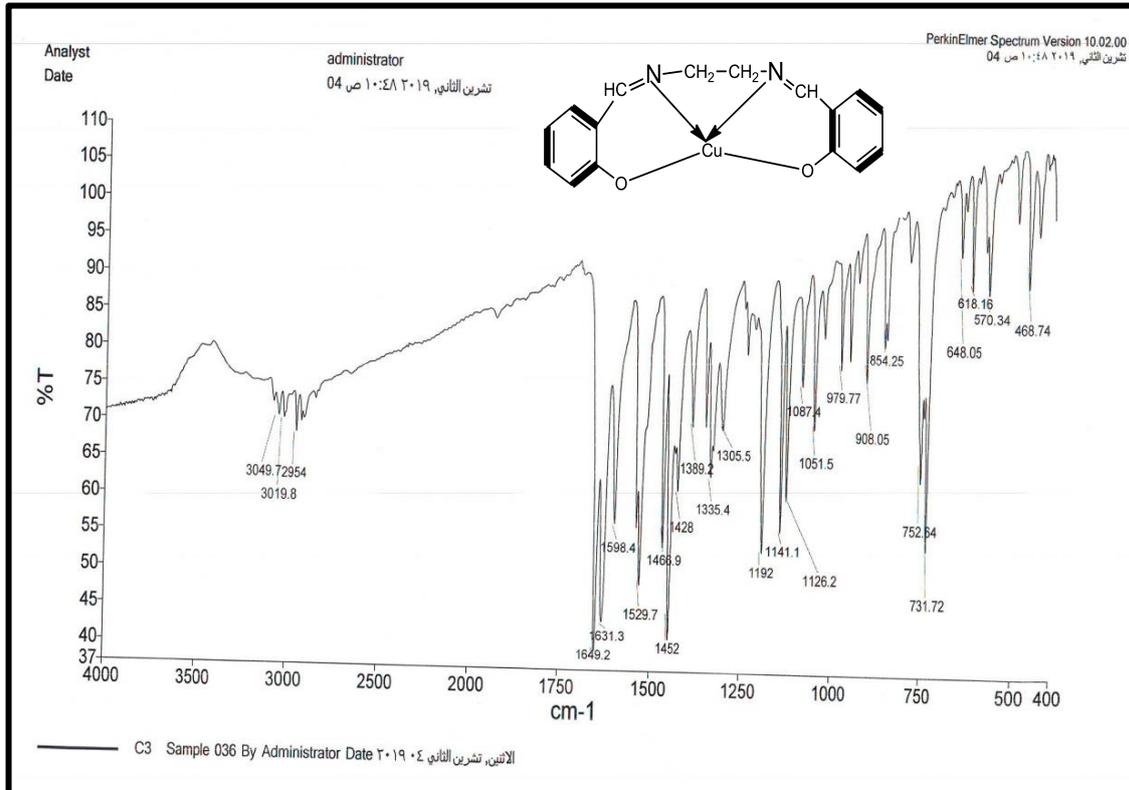
الشكل (2-4) أطياف الاشعة تحت الحمراء لقاعة شف (L1)



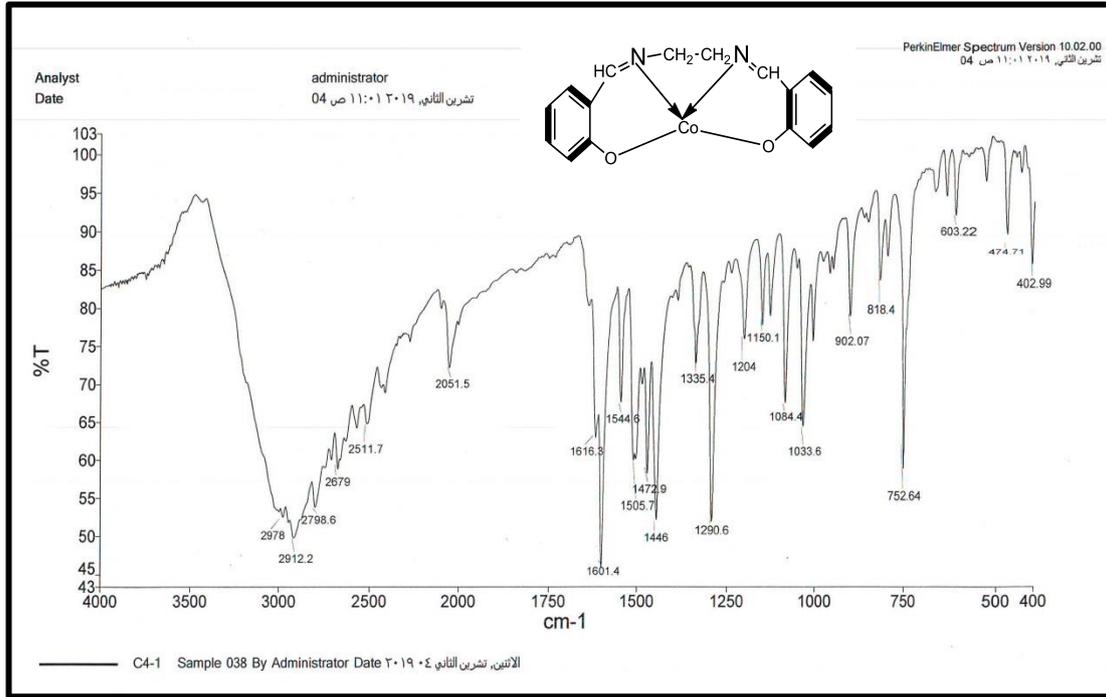
الشكل (3-4) طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد (Zn-L1) C1



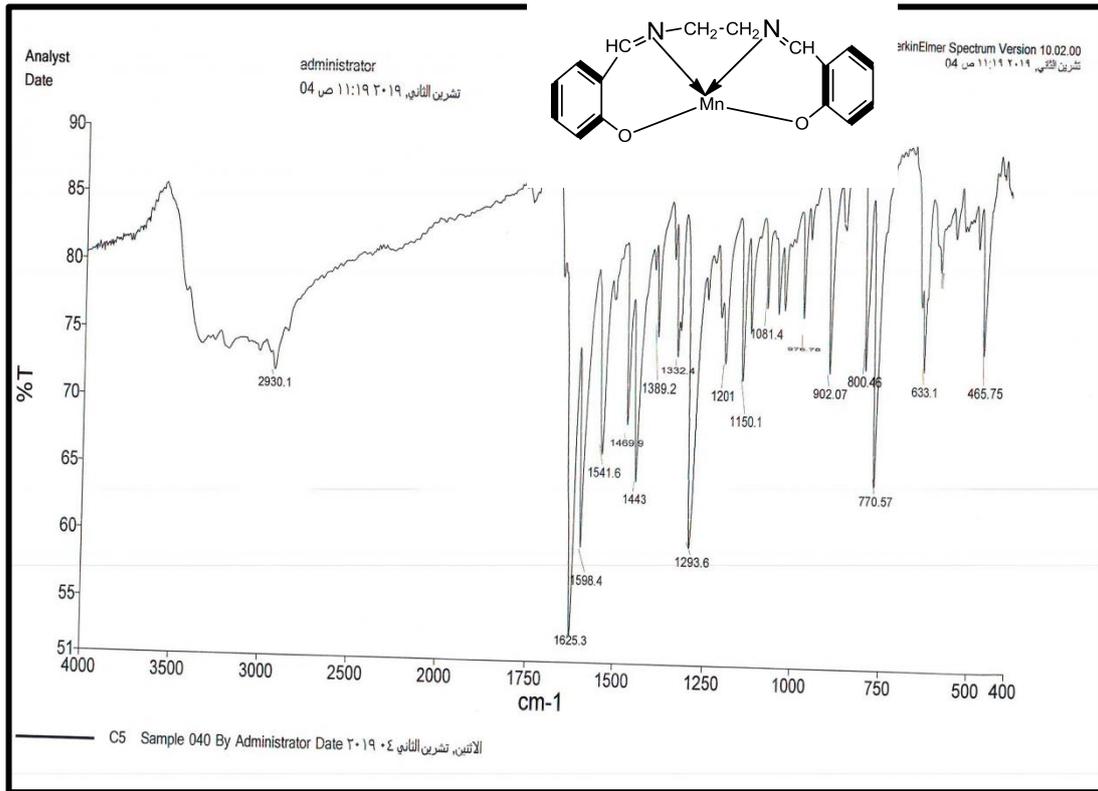
الشكل (4-4) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد C2 (Ni-L1)



الشكل (5-4) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد C3 (Cu-L1)

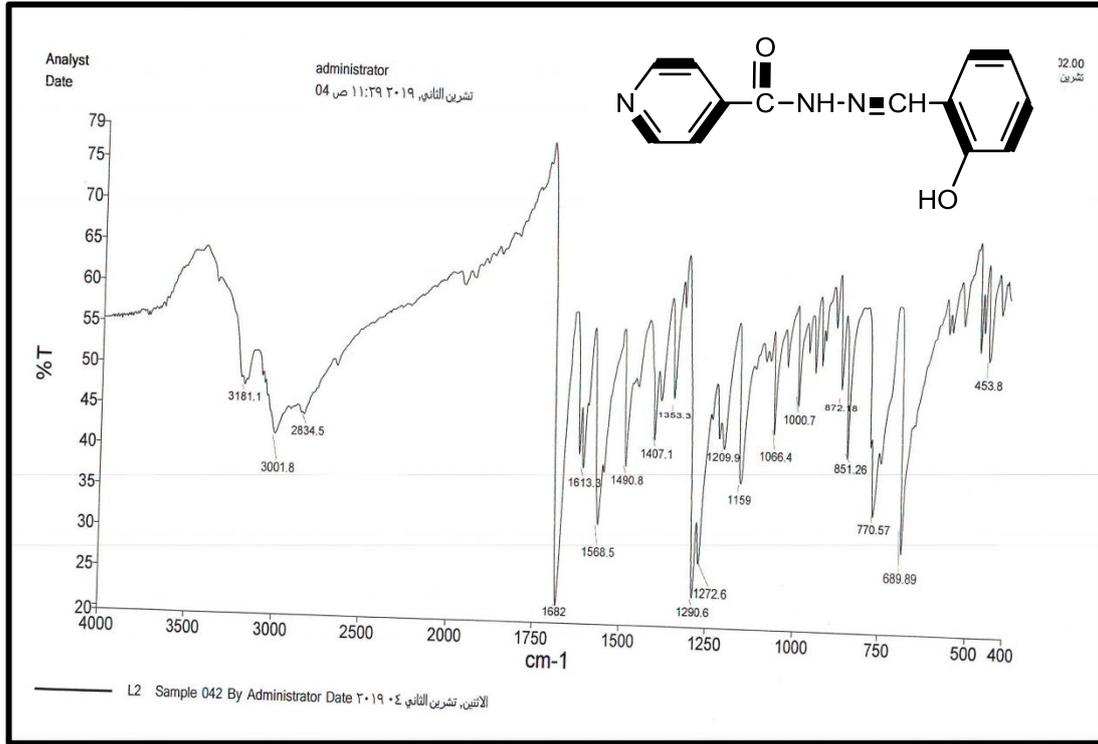


الشكل (6-4) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (Co-L1)C4

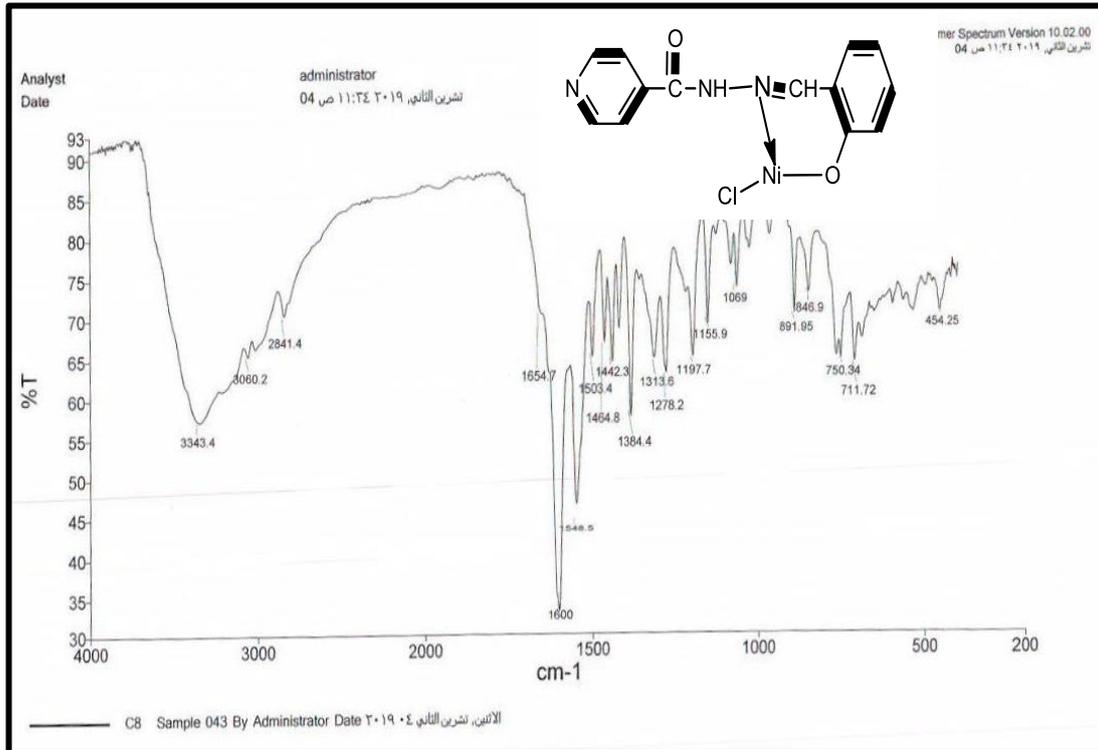


الشكل (7-4) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (Mn-L1)C5

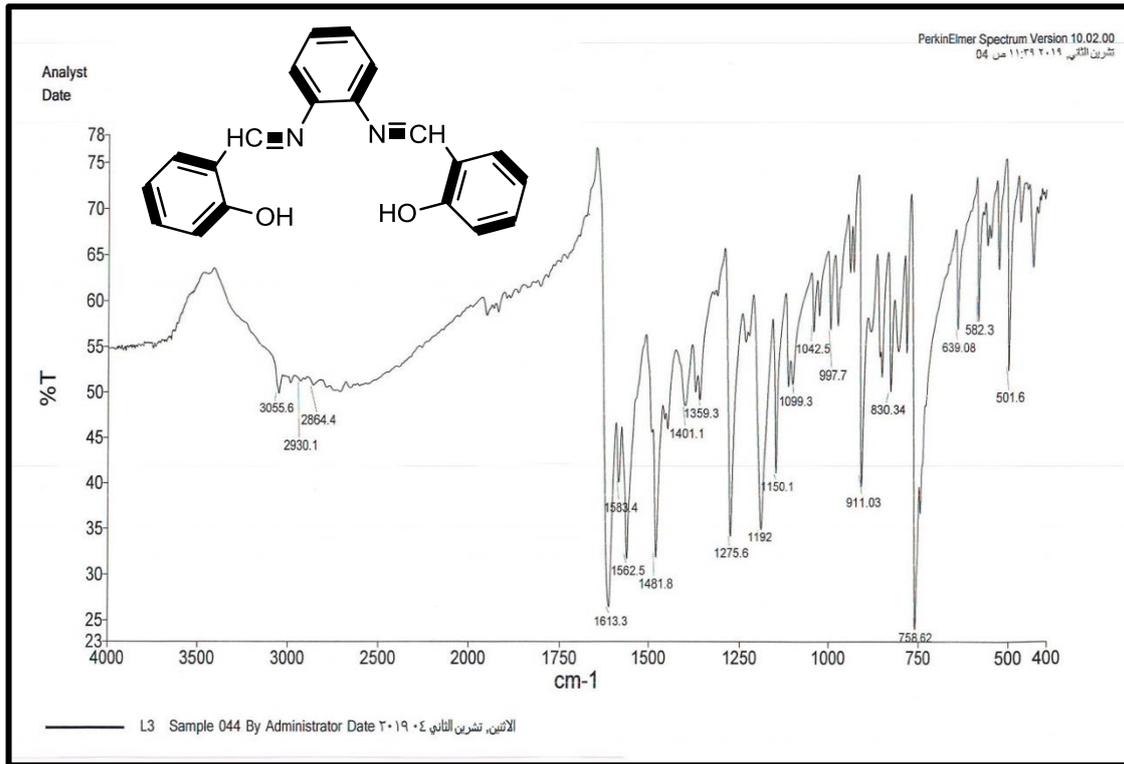




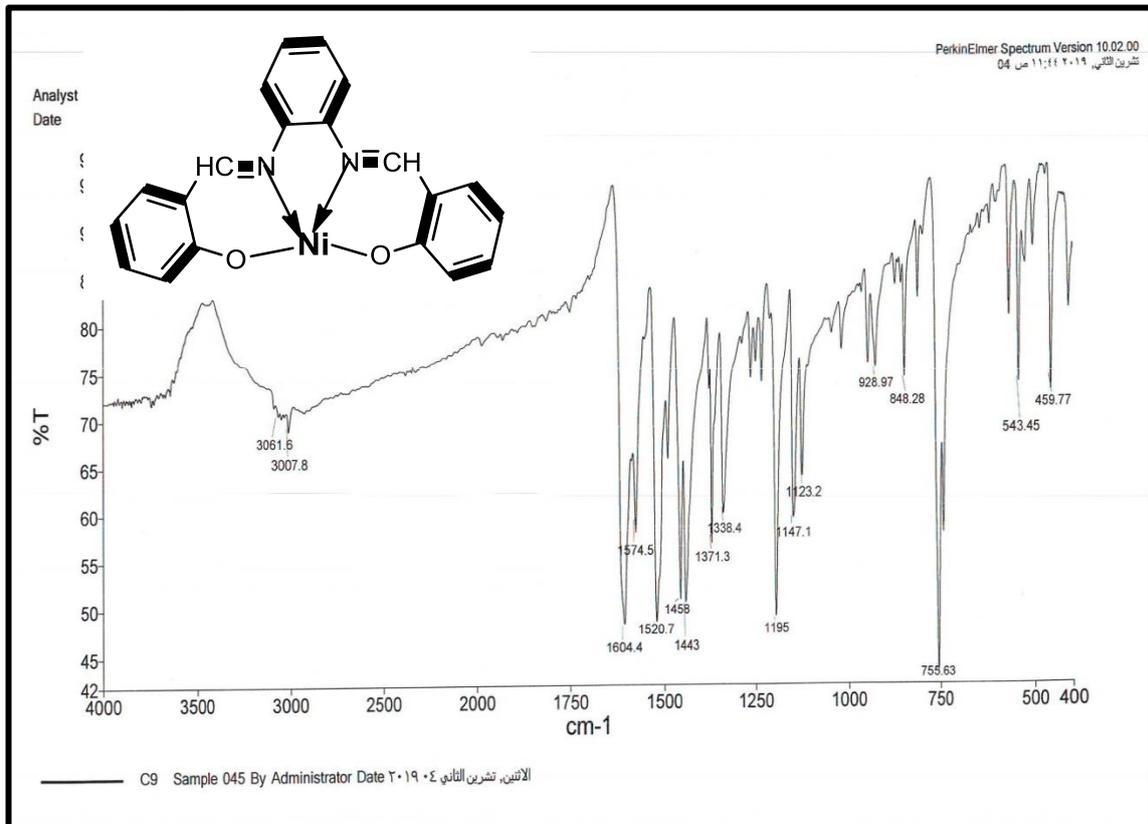
الشكل (10-4) طيف الأشعة تحت الحمراء لقاعدة شف (L2)



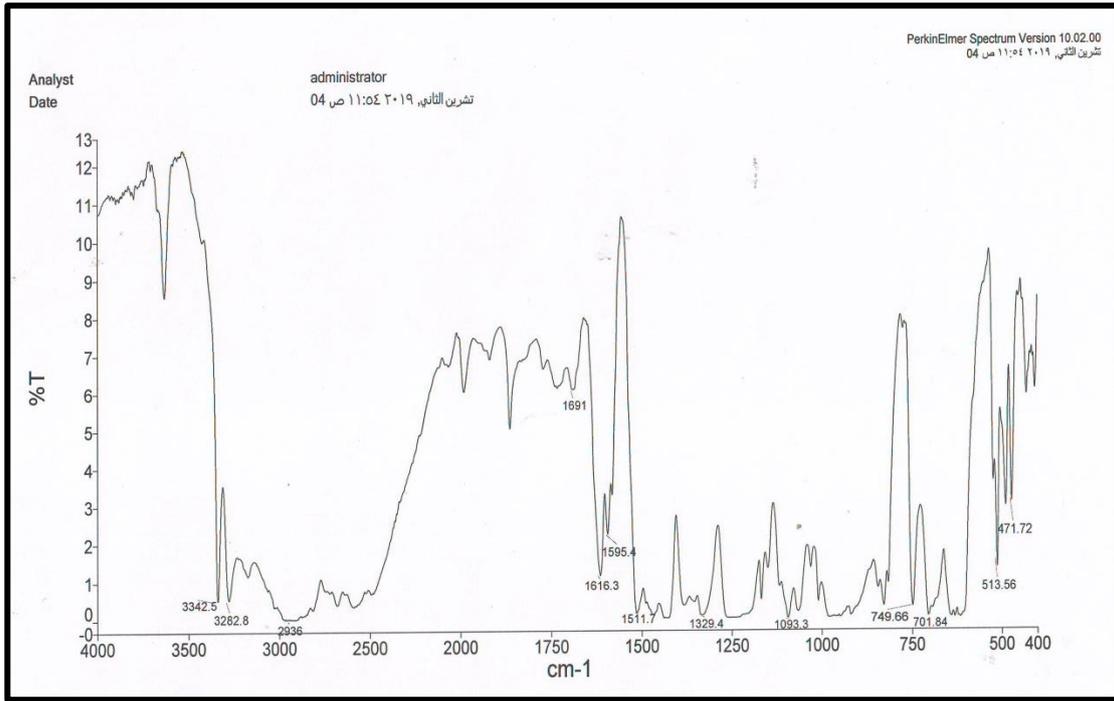
الشكل (11-4) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (Ni-L1) C8



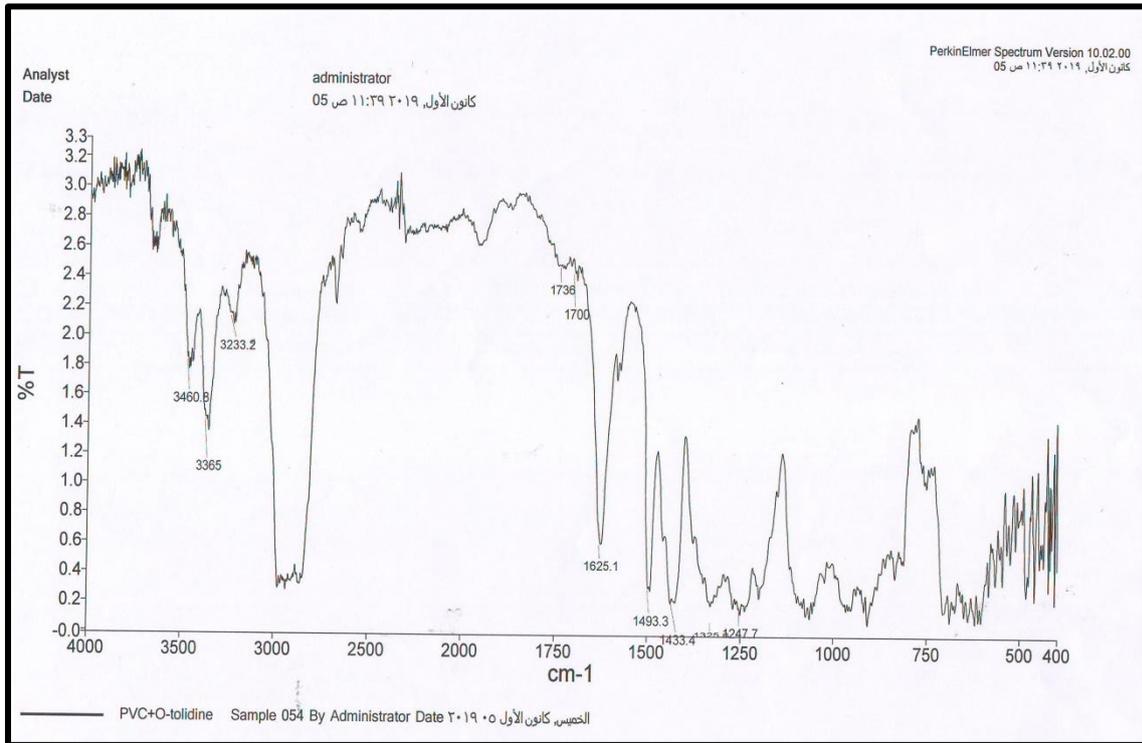
الشكل (12-4) طيف الأشعة تحت الحمراء لقاعدة شف (L3).



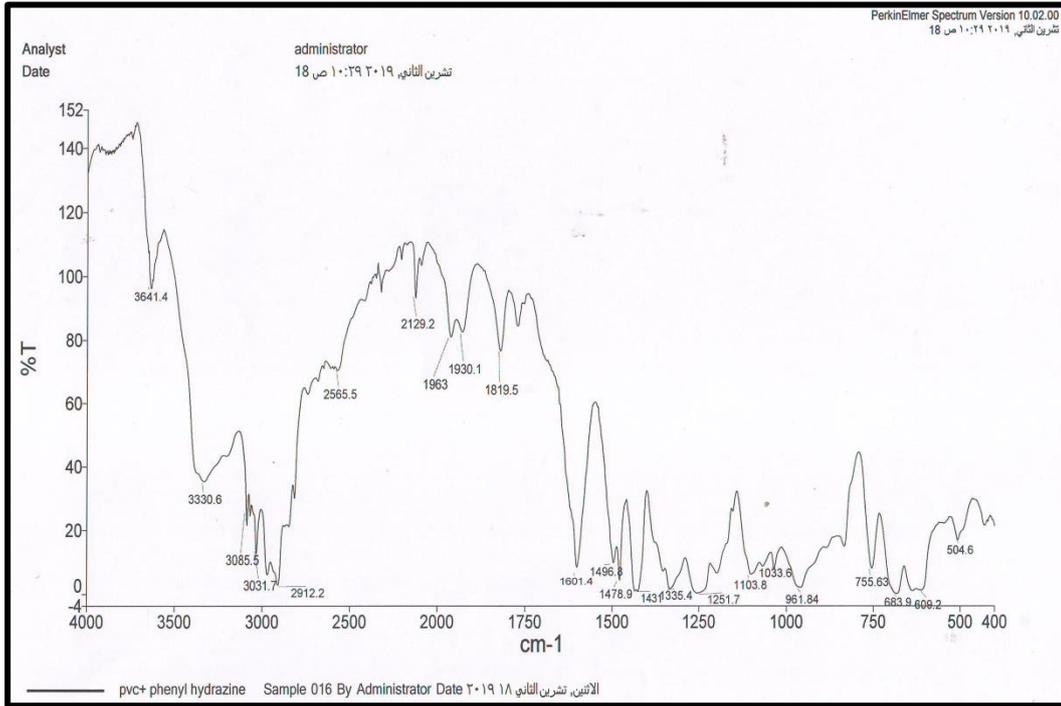
الشكل (13-4) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (Ni-L3) C9



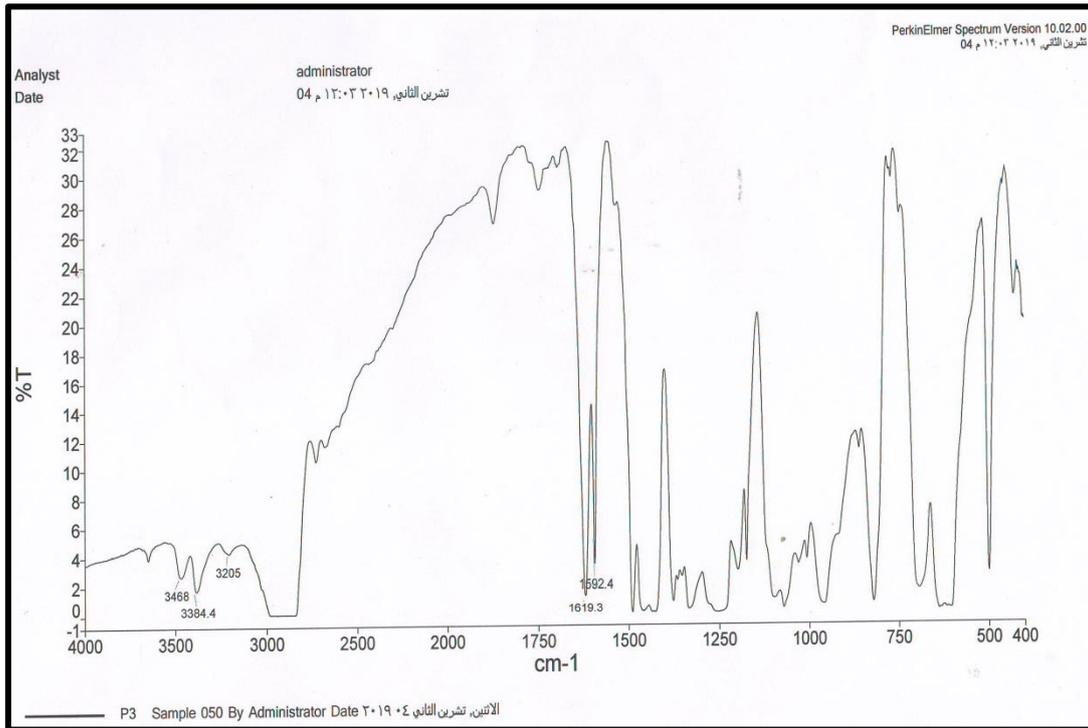
الشكل (14-4) طيف لأشعة تحت الحمراء لمتعدد كلوريد الفايثيل المحور مع ( P-amino phenol)



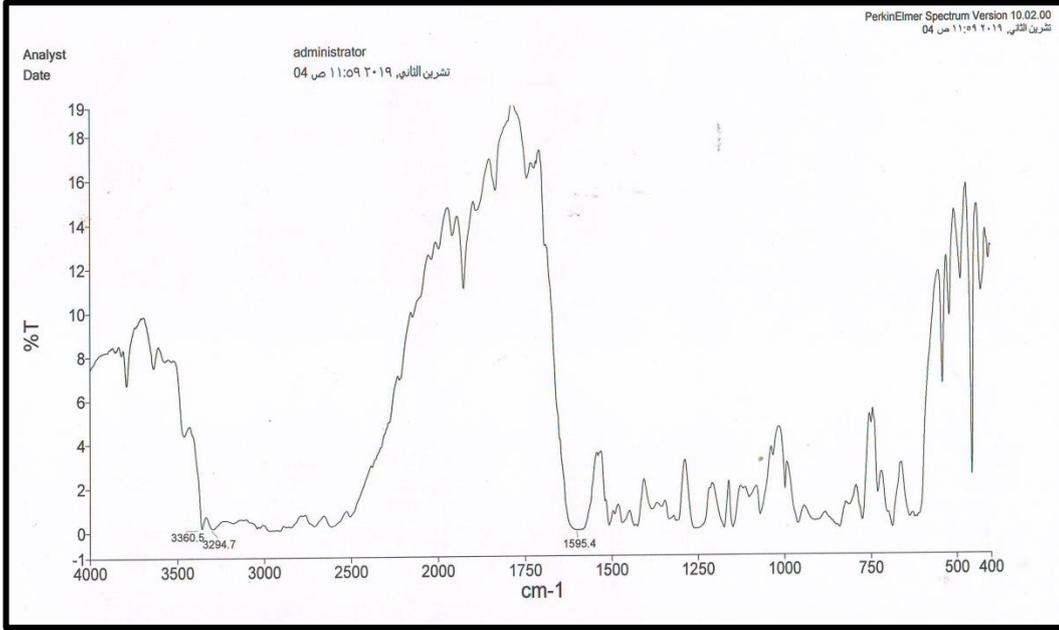
الشكل (15-4) طيف الأشعة تحت الحمراء لمتعدد كلوريد الفايثيل المحور مع (O-tolidine).



الشكل (4-16) طيف الأشعة تحت الحمراء لمتعدد كلوريد الفايثيل المحور مع ( Phenyl hydrazine).



الشكل (4-17) طيف الأشعة تحت الحمراء لمتعدد كلوريد الفايثيل المحور مع ( p-bromo aniline).



الشكل (18-4) طيف الأشعة تحت الحمراء لمتعدد كلوريد الفانيليل المحور مع (3-hydroxy aniline).

## 2-4 الخصائص الفيزيائية للمعقدات المضافة Physical properties of additive complexes

تعد الخصائص الفيزيائية للمضافات والبوليمرات من العوامل المهمة التي تلعب دورا كبيرا في تحديد فعالية المضافات الى البوليمرات ، فمثلا قابلية التطاير (Volatility) يعد عاملا مهما يحدد بقاء تركيز المضاف ثابتا اثناء التشجيع. ولكن هذه الظاهرة لم تلاحظ في المعقدات المضافة وذلك لارتفاع درجات انصهارها كما موضح في الجدول (3-4) أما العامل الاخر فهو الامتزاجية والتوافق (Compatibility) للمادة المضافة مع البوليمر فيجب ان تكون البوليمرات لها القابلية على التمزوب (Solvating) بصورة عالية مع المضاف . ان كمية الضوء الممتص يتأثر بتركيز المضاف ومعامل الامتصاص المولاري للمركبات المضافة وسمك الرقائق البوليمرية. لقد تم حساب معامل الامتصاص المولاري للمركبات المستخدمة عند الطول الموجي (313nm) وهو الطول الموجي الذي شععت به الرقائق البوليمرية وأيضا تم حساب معامل الامتصاص المولاري عند الطول الموجي الأعظم لكل معقد [146] .

اذ أن معامل الامتصاص المولاري يمثل احتمالية الانتقال عند ذلك الطول الموجي ومن ثم التخلص من الطاقة الممتصة بصورة لا تحفز البوليمر على ان لا يؤثر الضوء الممتص من قبل المضاف بصورة تؤدي الى تجزئة وتوليد مركبات تساعد على عملية بدء التجزئة الضوئية للرقائق البوليمرية [145] .

تم ذلك بتحضير تراكيز مختلفة في مذيب الكلوروفورم وسجلت الامتصاصية لكل تركيز وباستعمال قانون لامبيرت – بير تم حساب معامل الامتصاص المولاري .

$$A = \epsilon CL \dots\dots\dots (1-4)$$

اذ ترسم العلاقة بين الامتصاصية (A) والتركيز (C) بثبوت سمك خلية التشعيع (1cm) نحصل على خط مستقيم ميله يمثل معامل الامتصاص المولاري (ε) بوحدات (mol<sup>-1</sup> l cm<sup>-1</sup>).

الجدول (3-4) الخصائص الفيزيائية للمضافات المستخدمة

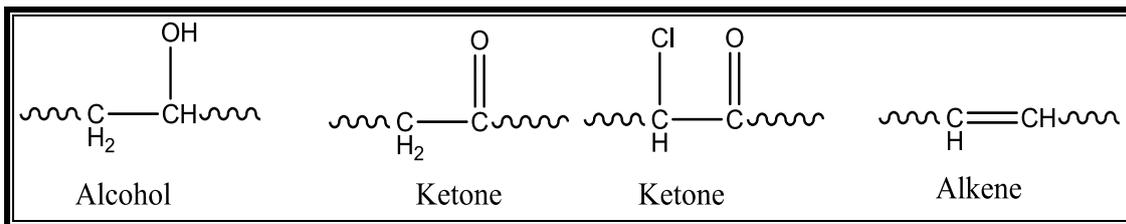
| Complexes                  | Color       | Melting point(°C) | Molar extinction coefficient at 313nm (mol <sup>-1</sup> .l.cm <sup>-1</sup> ) | Molar extinction coefficient at max of λ complexes (mol <sup>-1</sup> .l.cm <sup>-1</sup> ) | λmax nm |
|----------------------------|-------------|-------------------|--|---|---------|
| C1(Zn-L1)                  | Yellow      | 285 Dec           | 342  | 662   | 290.2   |
| C2(Ni-L1)                  | Orange      | 285-289 Dec       | 412  | 203   | 289.6   |
| C3(Cu-L1)                  | Violet      | 280-285 Dec       | 453  | 2177  | 291.6   |
| C4(Co-L1)                  | Black       | 270-275 Dec       | 427  | 629   | 292.2   |
| C5(Mn-L1)                  | Green       | 270-275 Dec       | 1788   | 2257  | 292.2   |
| C6(Fe-L1)                  | Dark green  | 291-294 Dec       | 920  | 1501  | 290.2   |
| C7(Ni-1,10 phenanthroline) | Pale pink   | 298-300 Dec       | 728  | 2696  | 300     |
| C8(Ni-L2)                  | Yellow      | 270-273 Dec       | 460  | 1099  | 290.2   |
| C9(Ni-L3)                  | Maroon      | 290-296 Dec       | 717  | 757   | 290.5   |
| L1                         | Yellow      | 130-135           | 4851   | 459   | 318     |
| L2                         | Pale yellow | 255               | 21712  | 19867   | 288.8   |
| L3                         | Yellow      | 171               | 26770  | 5449  | 272.6   |

3-4 دراسة التجزئة الضوئية لمتعدد الستايرين و متعدد كلوريد متعدد الفاينيل باستخدام قواعد شف والمعقدات المحضرة كمضافات والبوليمرات المحورة:

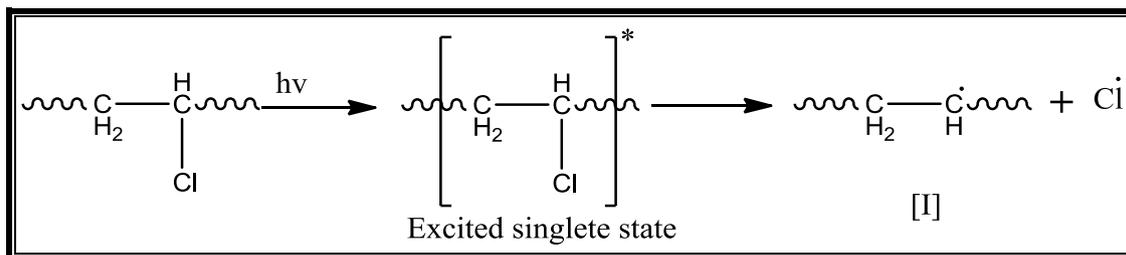
**Study the photo stabilization of PVC and PS using the prepared legends and complexes as additives and modified polymers:**

**1-3-4 حسابات أطياف الأشعة تحت الحمراء FT-IR Spectroscopy:**

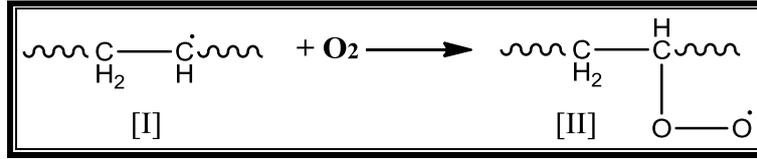
تنتج عمليات الأكسدة الضوئية لمتعدد كلوريد الفاينيل و متعدد الستايرين مركبات متعددة فمثلا الاكسدة الضوئية لمتعدد كلوريد الفاينيل تنتج مجاميع فعالة مختلفة كالكحول والكيون والألكين والموضحة في الشكل الاتي [147]. وأيضا من الممكن ان تنتج المزيد من النواتج الضوئية المؤكسدة كاللديهيدات وأحماض كاربوكسيلية التي تحتوي على الكلور وأحماض الكلورايد [148] ويمكن تسجيل شدة وقمم هذه المجاميع الفعالة للرقائق البوليميرية المشعة بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء ضمن المدى  $(400-4000\text{cm}^{-1})$ .



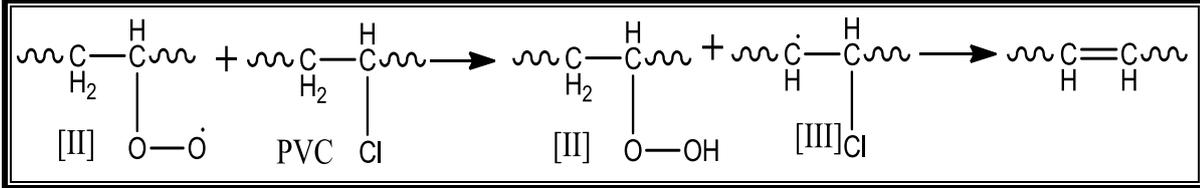
ذلك عندما يتعرض متعدد كلوريد الفاينيل الى الضوء بوجود الأوكسجين فان العملية الكيميائية الضوئية الابتدائية التي تحدث هي تكوين حالة مثارة احادية بولينية ( excited singlet polyenes) كما موضح في أدناه:



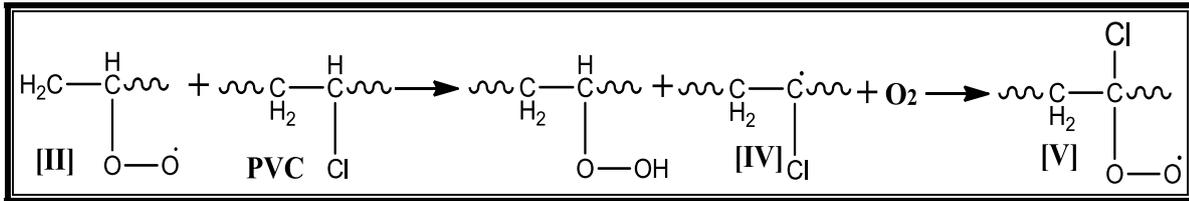
هذه الحالة المثارة الأحادية سوف تختفي بعدة طرق منها انكسار الاصرة الأليلية (C-Cl) لتكوين جذر الكلورايد الحر وجذر البولين الحر الاحادي ، ان جذر البولين الأحادي الحر الذي لا يحمل ذرة كلوريد من الممكن ان يقتنص بالأوكسجين مكون جذر البيروكسي الثنائي كما موضح أدناه :



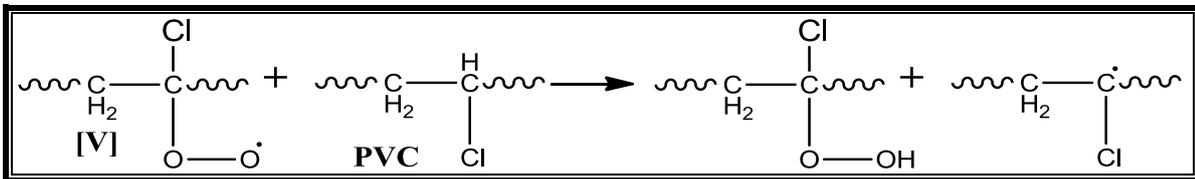
ومن الممكن ان نقترح بانه جذر البروكسي الحر الثنائي يتفاعل مع مجاميع (CH<sub>2</sub>) و (CH-Cl) في متعدد كلوريد الفايثيل بسرعة مقارنة. والهجوم على مجموعة (CH<sub>2</sub>) يعطي الجذر الحر [III]. كما موضح ادناه :



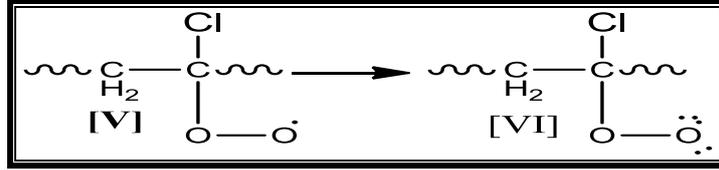
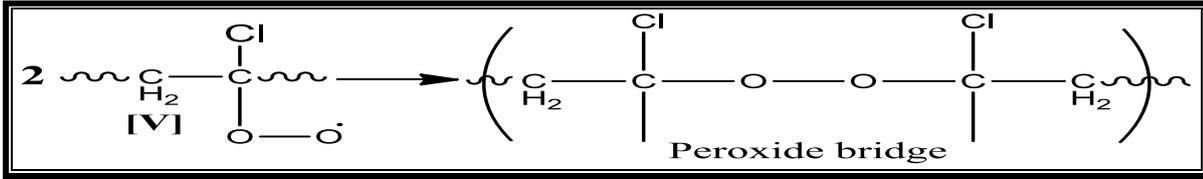
ويساهم هذا الجذر الحر [III] في ازالة الكلور من متعدد كلوريد الفايثيل . وهجوم الجذر الحر [II] على الاصرة (-CH-Cl) يعطي الجذر الحر [IV] والذي بدوره من الممكن ان يتفاعل مع الاوكسجين ليعطي جذر [V] (γChloroalkyl peroxy radical). الموضح في أدناه :



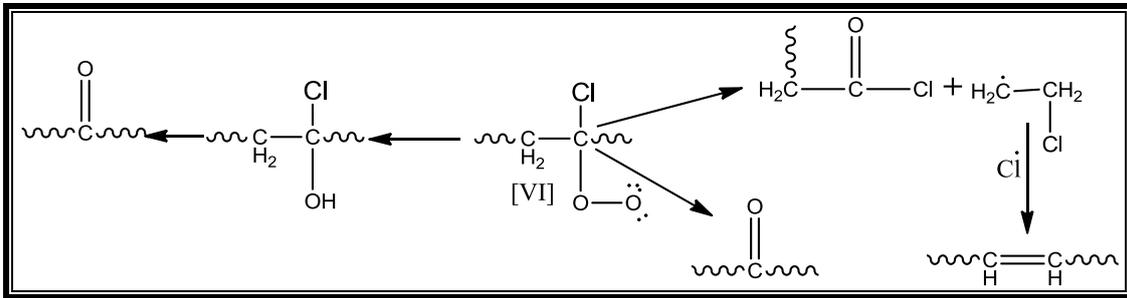
ان النواتج الرئيسية المتوقعة الحصول عليها من الاكسدة الضوئية لمتعدد كلوريد الفايثيل من مختلف التفاعلات للجذور الحرة المختلفة ، هما طريقان رئيسيان اللذان يؤديان ال اختفاء الجذر الحر (γChloroalkyl peroxy radical) ، اقتناص الهيدروجين من متعدد كلوريد الفايثيل مع تكوين جذر الهيدروبيروكساييد . كما موضح في أدناه :



ان التداخل بين جزيئين يؤدي لاحقا اما الى تكوين جسر البيروكساييد . أو تكوين جذر الألوكسي [VI] كما موضح أدناه:



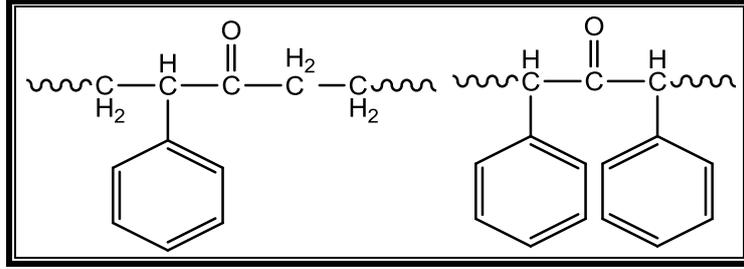
ان التفاعل الشائع الذي تقوم به جذور الكوكسي [VI] هو اقتناص الهيدروجين ، سوف يتكون جذر ( $\alpha$ -chloroalcohol) بواسطة تفاعل جذر الكوكسي مع متعدد كلوريد الفايثيل والذي سوف يتفكك بسرعة الى الكيتون كما موضح أدناه [149]:



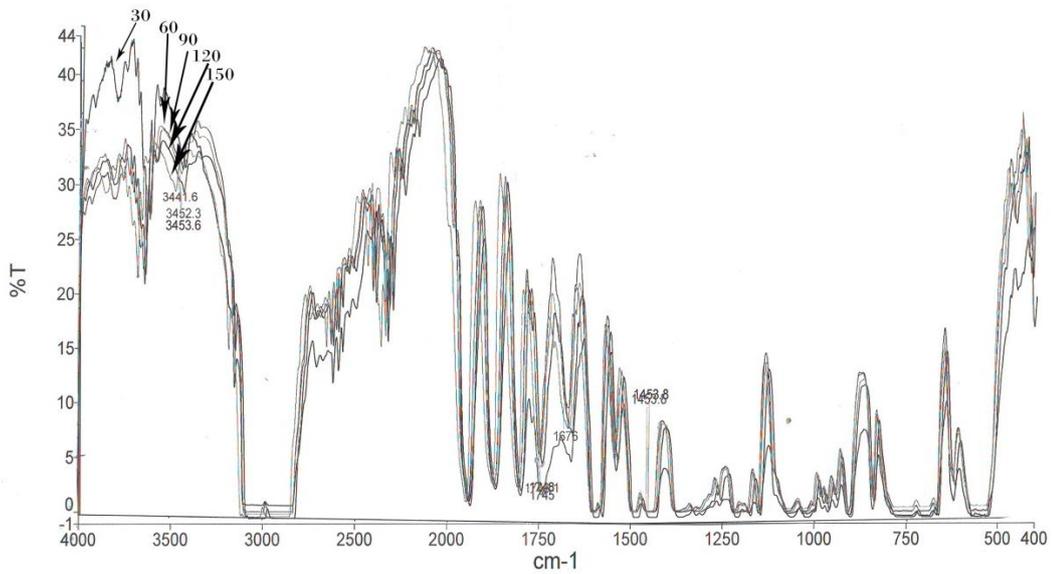
أما متعدد الستايرين تحدث التجزئة الضوئية المؤكسدة له في مدى طيفي واسع من (254-400nm) ، ويعزى ابتداء الاكسدة الضوئية له عند تعرضه الى الاشعة فوق البنفسجية ذو الاطوال الموجية الأعلى من (300nm) الى وجود شوائب داخلية ممتصة للضوء فوق البنفسجي ومنها :

- مجاميع البيروكسيد المتكونة خلال تحضير متعدد الستايرين ، بتفاعل الأوكسجين مع جذور متعدد الستايرين النامية .
- الهيدروبيروكسيدات البوليمرية التي تحدث نتيجة الأكسدة أثناء البلمرة .
- مجاميع الأستيو فينون الطرفية التي تنمو كنتيجة للتفاعل الضوئي أو الحراري لمجاميع الهيدروبيروكسيد .
- مجاميع أخرى متضمنة أوكسجين .
- ومتعدد الستايرين بإمكانه تكوين معقدات انتقال الشحنة مع جزيئة الأوكسجين وعند الاثارة بالأشعة فوق البنفسجية تتكون مباشرة من معقد انتقال الشحنة مجاميع الهيدروبيروكسيد [146].

اذ ان امتصاص الاوكسجين يؤدي في البداية الى تكوين الهيدروبيروكسيدات التي تشخص بسهولة في مطيافية الأشعة تحت الحمراء في المنطقة ( $3200-3600\text{cm}^{-1}$ ) ، ويؤدي التفكك الضوئي للهيدروبيروكسيدات الى تكوين مجاميع الأستيو فينون الطرفية ونوعين من الكيتونات الأليفاتية الاتية والتي لها امتصاص عند ( $1750\text{cm}^{-1}$ ) كما موضح أدناه :



ان تشعيع رقائق متعدد الستايرين بطول موجي (313nm) أدى الى تغييرات مميزة في مطيافية الاشعة تحت الحمراء كما مبين في الشكل (4-19) وهي وجود حزمة عريضة من (-3100 3600) دلالة والتي اعزيت الى تكوين مجاميع الهيدروكسيد أو البيروكسيد [146].

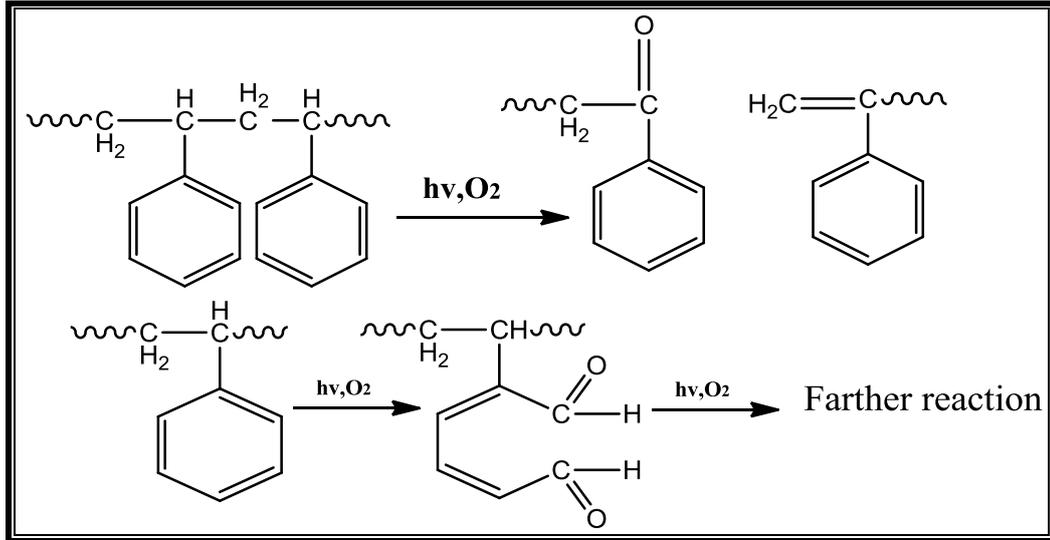


الشكل (4-19) مطيافية الأشعة تحت الحمراء لرقيقة متعدد الستايرين مع قاعدة شف الأولى (L1) وتوضح الأرقام على الاطياف الفترات الزمنية المختلفة بالساعات .

اذ يلاحظ وجود تراكز ابتدائية للهيدروكسيل مما يدل على تكوينها اثناء تحضير الرقائق البوليميرية وتحصل زيادة في معامل الهيدروكسيل مع زيادة وقت التشعيع .

وايضا وجود شدة مجموعة الكربونيل عند العدد الموجي ( $1750\text{cm}^{-1}$ ) والذي يزداد قيمة معاملها كلما زاد وقت التشعيع .

واعزى الامتصاص عند ( $1690\text{cm}^{-1}$ ) الى مجموعة الكربونيل في الأسيتوفينون ومجاميع الكربونيل في (Muconaldehyde) والتفاعلات الاتية المقترحة لتكوين هذه المركبات التي تحتوي على مجاميع الكربونيل التي تمتص عند ( $1690\text{cm}^{-1}$ ) كما موضح في الشكل أدناه.



ومن الجدير بالذكر أن تغير لون متعدد الستايرين الى الأصفر ناتج من تكون عدة مختلفة ممتصة للضوء منها :

- مجاميع متعدد الأواصر المزدوجة (Polyene group)
- مجاميع البنزائل أسيتو فينون (Benzal acetophenone).
- مجاميع كيتونية (الفا وبيتا) غير المشبعة ( $\alpha,\beta$ -unsaturated Ketones)
- النواتج المتكونة من فتح الحلقة (Poly styrene ring opening reactions).
- مجاميع الكوينو ميثان (Quinomethane group) [146] .

ان امتصاصية مجاميع الكاربونيل والهيدروكسيل لمتعدد الستايرين التي تظهر عند الاعداد الموجية ( $1750\text{cm}^{-1}$ ) و ( $3450\text{cm}^{-1}$ ) على التوالي و امتصاصية الكاربونيل والهيدروكسيل والبولين لمتعدد كلوريد الفايثيل التي تظهر عند الاعداد الموجية ( $1730\text{cm}^{-1}$ ) و ( $3440\text{cm}^{-1}$ ) و ( $1629\text{cm}^{-1}$ ) على التوالي. إذ تستخدم لدراسة مدى التحلل الضوئي للبوليمرات خلال التشعيع والتي يمكن التعبير عنها بالمعاملات ( $I_{CO}, I_{OH}, I_{PO}$ ). إذ يتم متابعة نمو قيم المعاملات في الرقائق البوليميرية النقية والحاوية على مضافات (معقدات وقواعد شف) بتركيز (0.05%) وزنا وبوليمرات محورة التي تكون بسمك ( $80\mu\text{m}$ ).

اذ تم دراسة تأثير المضافات على تحلل متعدد الستايرين و متعدد كلوريد الفايثيل من خلال :

- 1 - دراسة رقائق متعدد الستايرين النقية والحاوية على مضافات (معقدات) بتركيز (0.05%) وزنا وسمك ( $80\mu\text{m}$ ).
- 2 - دراسة رقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية والحاوية على مضافات (معقدات) بتركيز (0.05%) وزنا وسمك ( $80\mu\text{m}$ ).
- 3 - دراسة رقائق متعدد الستايرين النقية والحاوية على مضافات (قواعد شف) بتركيز (0.05%) وزنا وسمك ( $80\mu\text{m}$ ).

4 - دراسة رقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية والحاوية على مضافات (قواعد شف) بتركيز (0.05%) وزنا وسمك (80µm).

5 - دراسة رقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية والمحورة (المتضمنة أمينات) بسمك (80µm).

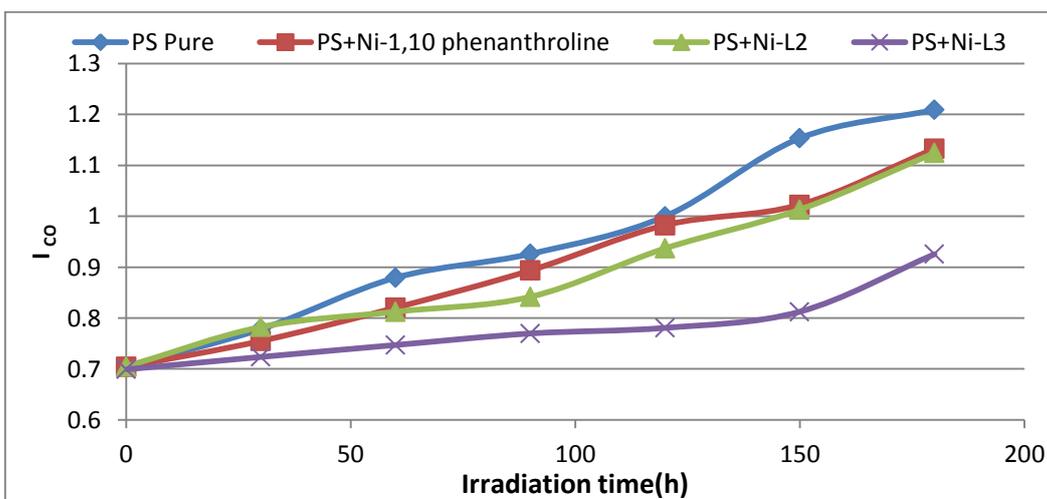
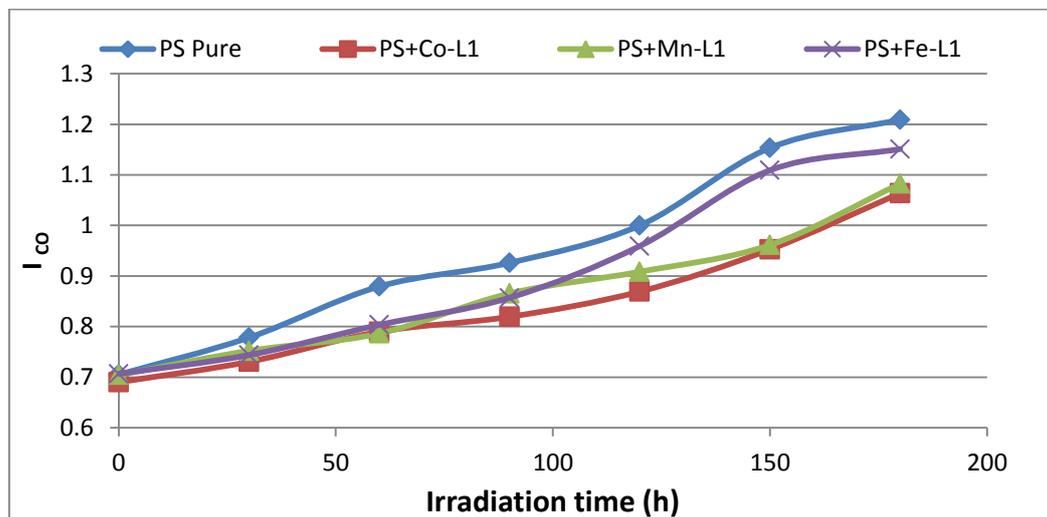
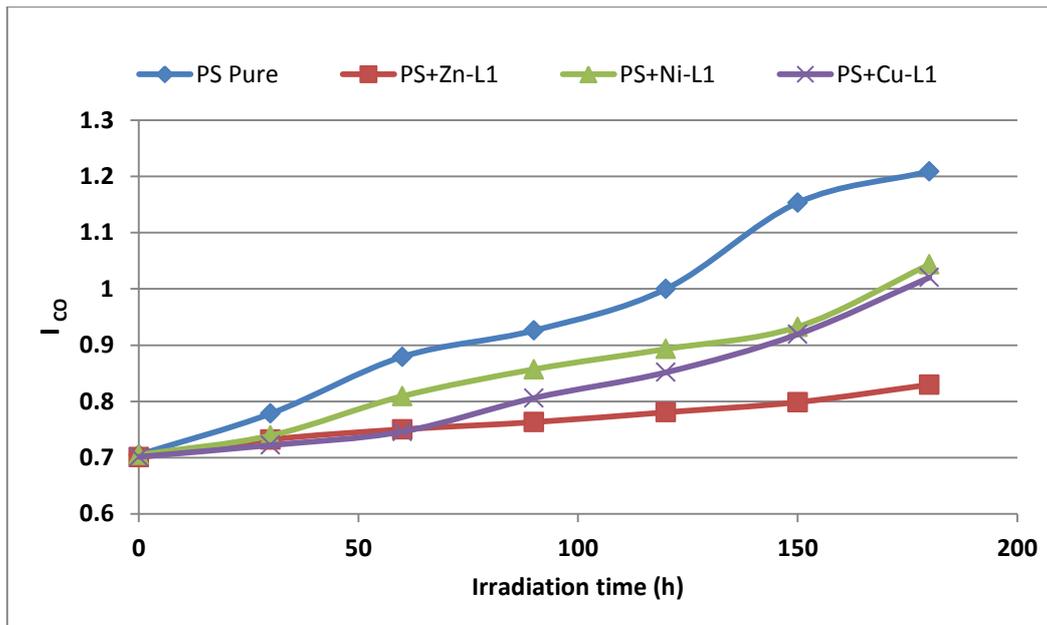
1 - دراسة رقائق متعدد الستايرين النقية والحاوية على مضافات (معقدات) بتركيز (0.05%) وزنا وبسمك (80µm).

**Study the poly styrene pure films and those containing additives in concentration of 0.05% w/w with 80µm thickness.**

أظهرت نتائج تشعيع رقائق متعدد الستايرين بوجود المضافات ( المعقدات) وعدم وجودها بان قيم معاملات الكربونيل تزداد بزيادة التشعيع . وكانت الزيادة لأغلب المضافات بالمقارنة مع رقائق متعدد الستايرين النقية أقل مما يدل على أن هذه المضافات عملت كمثبتات ضوئية قللت وثبتت من سرعة التحلل الضوئي لمتعدد الستايرين ، ويمكن ملاحظة ذلك من القيم المدونة في الجدول (4-4) والموضحة بالشكل (4-20) .

الجدول (4-4) تغيير قيم معامل الكربونيل ( $I_{CO}$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين بوجود (0.05 %) وزنا من المضافات وبسمك (80µm)

| Additives                     | Irradiation time (h) |        |        |        |        |        |        |
|-------------------------------|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                               | 0                    | 30     | 60     | 90     | 120    | 150    | 180    |
| PS pure                       | 0.7051               | 0.7783 | 0.8793 | 0.9261 | 0.9999 | 1.1553 | 1.2090 |
| PS+C1(Zn-L1)                  | 0.7006               | 0.7322 | 0.7503 | 0.7631 | 0.7806 | 0.7986 | 0.8297 |
| PS+C2(Ni-L1)                  | 0.7051               | 0.7392 | 0.8092 | 0.8571 | 0.8931 | 0.9325 | 1.0436 |
| PS+C3(Cu-L1)                  | 0.7014               | 0.7221 | 0.7562 | 0.8060 | 0.8516 | 0.9192 | 1.0203 |
| PS+C4(Co-L1)                  | 0.6901               | 0.7305 | 0.7898 | 0.8194 | 0.8692 | 0.9525 | 1.0637 |
| PS+C5(Mn-L1)                  | 0.7043               | 0.7522 | 0.7864 | 0.8655 | 0.9084 | 0.9613 | 1.0824 |
| PS+C6(Fe-L1)                  | 0.7066               | 0.7438 | 0.8034 | 0.8570 | 0.9591 | 1.1090 | 1.2111 |
| PS+C7(Ni-1,10 phenanthroline) | 0.7041               | 0.7550 | 0.8204 | 0.8936 | 0.9825 | 1.0226 | 1.1327 |
| PS+C8(Ni-L2)                  | 0.7048               | 0.7825 | 0.8124 | 0.8417 | 0.9369 | 1.0131 | 1.1243 |
| PS+C9(Ni-L3)                  | 0.6992               | 0.7236 | 0.7471 | 0.7697 | 0.7807 | 0.8125 | 0.9255 |

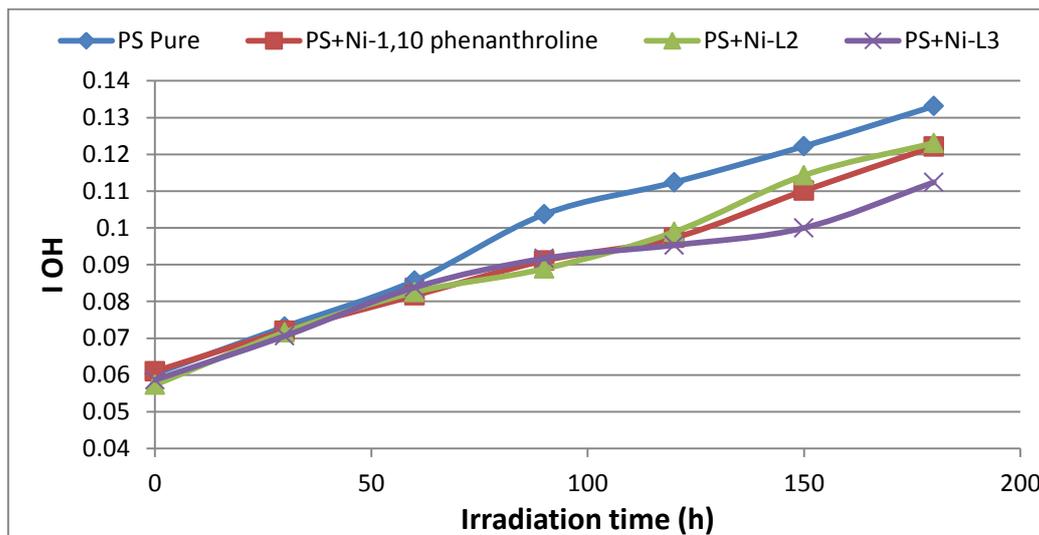
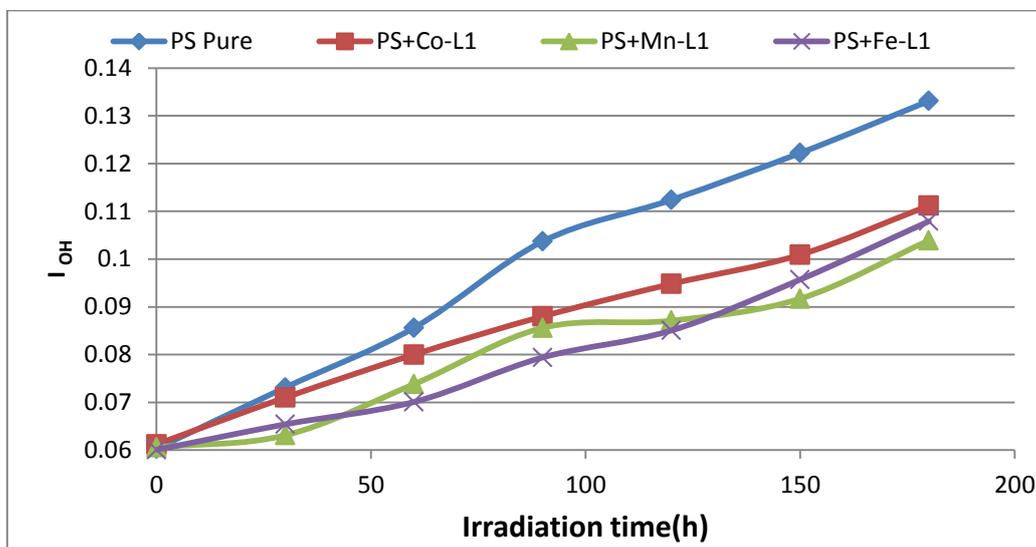
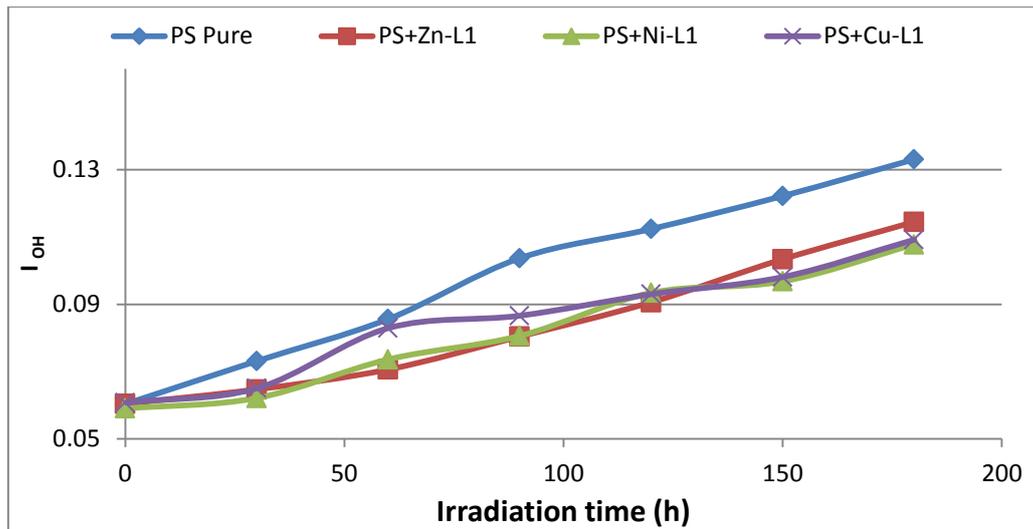


الشكل (4-20) معامل الكربونيل ( $I_{CO}$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين بوجود (0.05 %) وزنا من المضافات وبسمك ( $80\mu\text{m}$ ).

كما أظهرت نتائج تشييع رقائق متعدد الستايرين بوجود المضافات وعدم وجودها بأن قيمة معامل الهيدروكسيل ( $I_{OH}$ ) تزداد بزيادة وقت التشييع . إذ كانت الزيادة لأغلب المضافات بالمقارنة مع رقيقة متعدد الستايرين النقية أقل، مما يدل على أن هذه المضافات عملت على تقليل التحلل الضوئي للبوليمر أي أنها تعمل كمثبتات ضوئية لتقليل سرعة التجزئة الضوئية المؤكسدة . ويمكن ملاحظة ذلك من النتائج المبينة في الجدول ( 4-5 ) والموضحة في الشكل (4-21) .

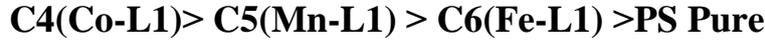
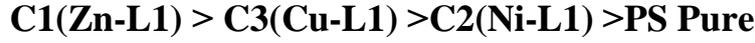
الجدول (5-4) تغيير قيم معامل الهيدروكسيل ( $I_{OH}$ ) مع زمن التشييع لرقائق متعدد الستايرين بوجود (0.05 %) وزنا من المضافات وبسمك ( $80\mu\text{m}$ )

| Additives                     | Irradiation time (h) |        |        |        |        |        |        |
|-------------------------------|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                               | 0                    | 30     | 60     | 90     | 120    | 150    | 180    |
| PS pure                       | 0.0603               | 0.0317 | 0.0796 | 0.1037 | 0.1124 | 0.1222 | 0.1331 |
| PS+C1(Zn-L1)                  | 0.0604               | 0.0646 | 0.0706 | 0.0804 | 0.0906 | 0.1034 | 0.1145 |
| PS+C2(Ni-L1)                  | 0.0590               | 0.0621 | 0.0736 | 0.0806 | 0.0934 | 0.0968 | 0.1078 |
| PS+C3(Cu-L1)                  | 0.0607               | 0.0650 | 0.0829 | 0.0866 | 0.0930 | 0.0981 | 0.1092 |
| PS+C4(Co-L1)                  | 0.0612               | 0.0710 | 0.0806 | 0.0880 | 0.0948 | 0.1009 | 0.1112 |
| PS+C5(Mn-L1)                  | 0.0608               | 0.0631 | 0.0738 | 0.0836 | 0.0871 | 0.0917 | 0.1039 |
| PS+C6(Fe-L1)                  | 0.0600               | 0.0654 | 0.0700 | 0.0794 | 0.0850 | 0.0957 | 0.1101 |
| PS+C7(Ni-1,10 phenanthroline) | 0.0610               | 0.0720 | 0.0816 | 0.0911 | 0.0973 | 0.1101 | 0.1221 |
| PS+C8(Ni-L2)                  | 0.0573               | 0.0716 | 0.0825 | 0.0889 | 0.0989 | 0.1143 | 0.1231 |
| PS+C9(Ni-L3)                  | 0.0586               | 0.0706 | 0.0838 | 0.0917 | 0.0953 | 0.1018 | 0.1124 |



الشكل (21-4) معامل الهيدروكسيل ( $I_{OH}$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين بوجود (0.05 %) وزنا من المضافات (المعقدات) وبسمك ( $80\mu m$ )

بينت نتائج أطياف الاشعة تحت الحمراء أن جميع المضافات تعمل كمثبتات ضوئية لمتعدد الستايرين . وكان تسلسل المعقدات المشتقة من قاعدة شف نفسها في تأثيرها على التثبيت الضوئي كالتالي :



و المعقدات التي تم تحضيرها من قواعد شف مختلفة فان تسلسلها في التثبيت الضوئي كالتالي:

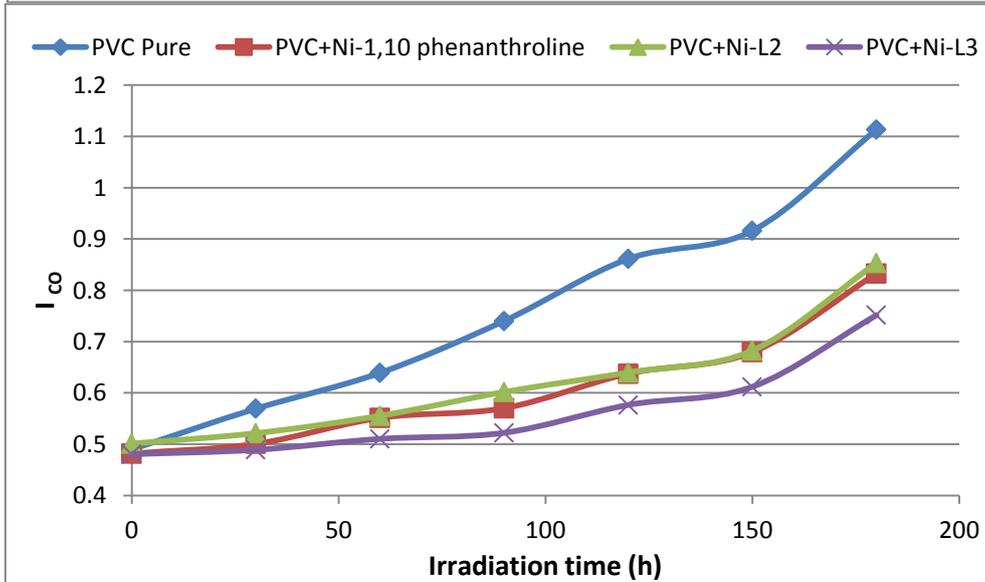
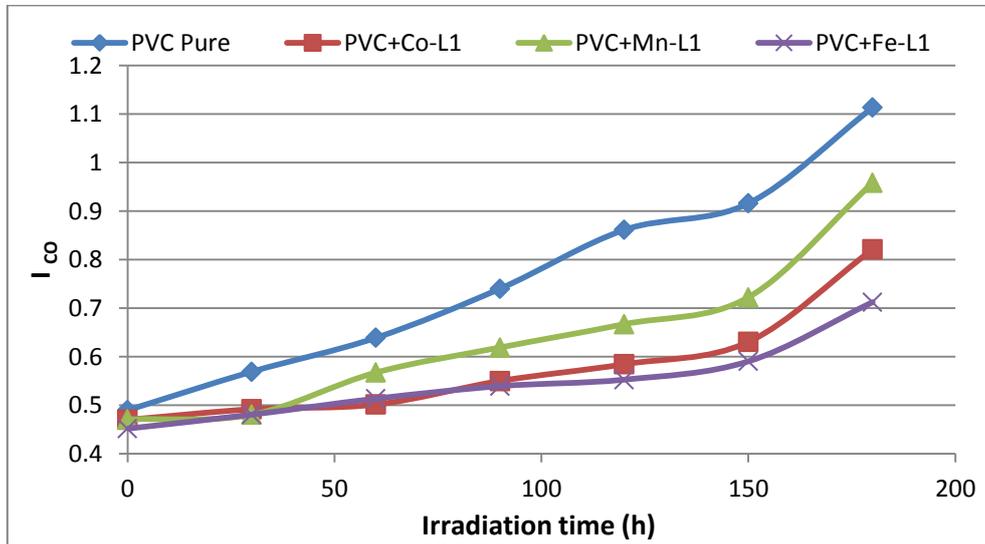
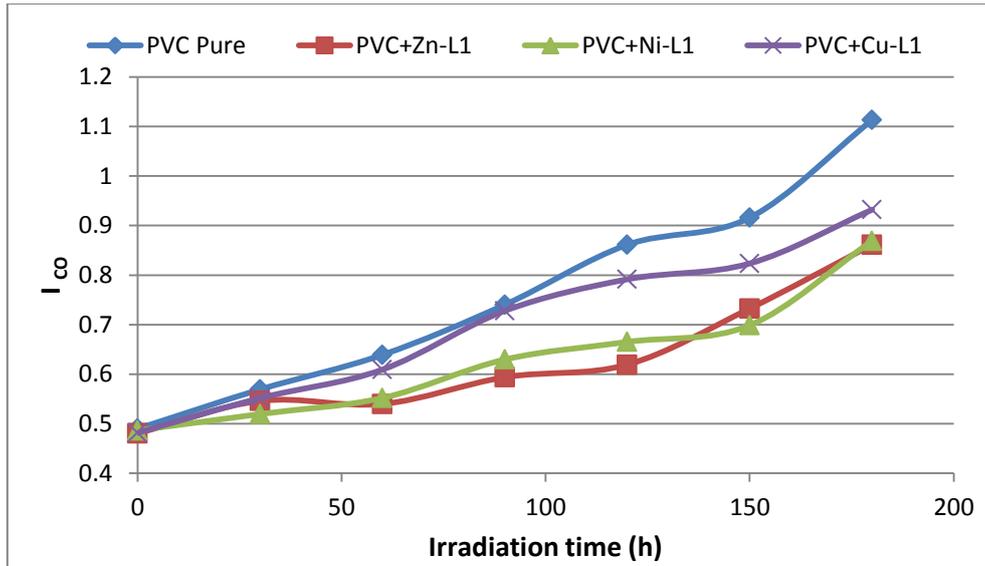


2 - دراسة رقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية والحاوية على مضافات (معقدات) بتركيز (0.05%) وزنا وسمك (80µm).

أظهرت نتائج تشيع رقائق متعدد كلوريد الفايثيل بوجود المضافات وعدم وجودها بأن قيمة معامل الكربونيل ( $I_{CO}$ ) تزداد بزيادة وقت التشيع . اذ كانت الزيادة لأغلب المضافات بالمقارنة مع رقيقة متعدد كلوريد الفايثيل النقية أقل مما يدل على أن هذه المضافات عملت على تقليل التحلل الضوئي للبوليمر أي أنها تعمل كمثبتات ضوئية لتقليل سرعة التجزئة الضوئية المؤكسدة . ويمكن ملاحظة ذلك من النتائج المبينة في الجدول ( 4-6 ) والموضحة في الشكل (4-22) .

الجدول (4-6) تغير قيم معامل الكربونيل ( $I_{CO}$ ) مع زمن التشيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل بوجود (0.05 %) وزنا من المضافات وسمك (80µm)

| Additives                      | Irradiation time (h) |        |        |        |        |        |        |
|--------------------------------|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                                | 0                    | 30     | 60     | 90     | 120    | 150    | 180    |
| PVC pure                       | 0.4898               | 0.5692 | 0.6390 | 0.7402 | 0.8613 | 0.9160 | 1.1132 |
| PVC+C1(Zn-L1)                  | 0.4806               | 0.5161 | 0.5398 | 0.5939 | 0.6192 | 0.7325 | 0.8713 |
| PVC+C2(Ni-L1)                  | 0.4864               | 0.5195 | 0.5519 | 0.6296 | 0.6651 | 0.6987 | 0.8692 |
| PVC+C3(Cu-L1)                  | 0.4816               | 0.5517 | 0.6092 | 0.7280 | 0.7916 | 0.8235 | 0.9321 |
| PVC+C4(Co-L1)                  | 0.4701               | 0.4919 | 0.5026 | 0.5501 | 0.5846 | 0.6306 | 0.8213 |
| PVC+C5(Mn-L1)                  | 0.4709               | 0.4806 | 0.5674 | 0.6191 | 0.6671 | 0.7225 | 0.8517 |
| PVC+C6(Fe-L1)                  | 0.4519               | 0.4808 | 0.5173 | 0.5395 | 0.5528 | 0.5905 | 0.7125 |
| PVC+C7(Ni-1,10 phenanthroline) | 0.4817               | 0.5006 | 0.5513 | 0.5701 | 0.6375 | 0.6793 | 0.8327 |
| PVC+C8(Ni-L2)                  | 0.5011               | 0.5214 | 0.5553 | 0.6018 | 0.6397 | 0.6825 | 0.8553 |
| PVC+C9(Ni-L3)                  | 0.4804               | 0.4980 | 0.5103 | 0.5222 | 0.5765 | 0.6119 | 0.7515 |

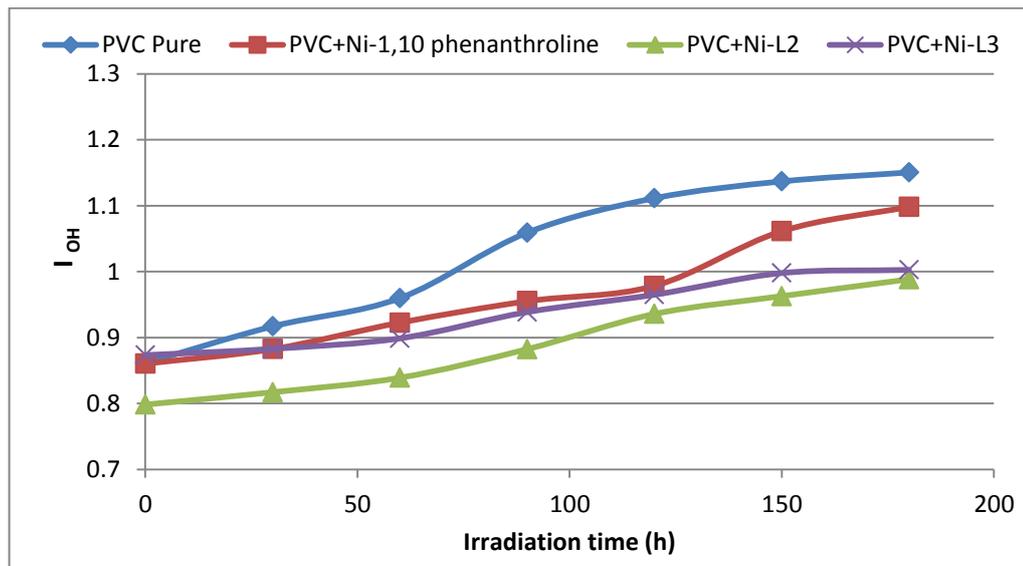
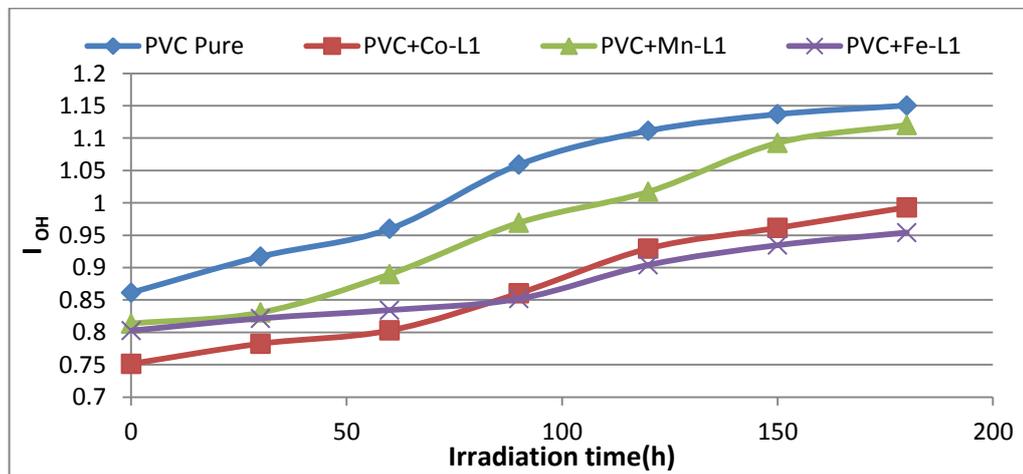
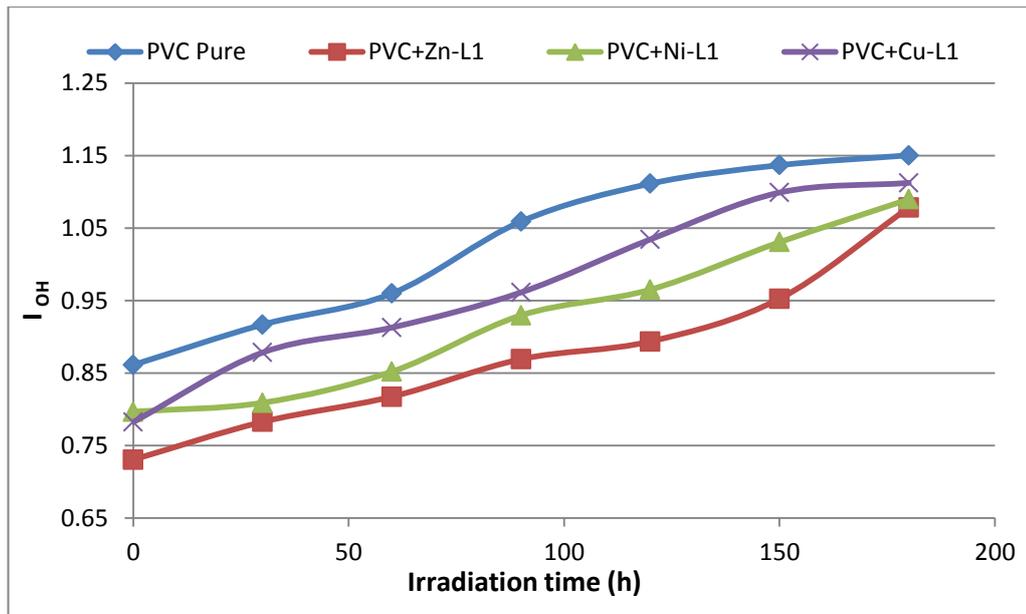


الشكل (4-22) معامل الكربونيل ( $I_{CO}$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل بوجود (0.05 %) وزنا من المضافات (المعدنات) وبسمك ( $80\mu\text{m}$ ).

كما وأظهرت نتائج تشعيع رقائق متعدد كلوريد الفايثيل بوجود المضافات وعدم وجودها بأن قيمة معامل الهيدروكسيل ( $I_{OH}$ ) تزداد بزيادة وقت التشعيع . اذ كانت الزيادة لأغلب المضافات بالمقارنة مع رقيقة متعدد كلوريد الفايثيل النقية أقل مما يدل على أن هذه المضافات عملت على تقليل التحلل الضوئي للبوليمر أي أنها تعمل كمثبتات ضوئية لتقليل سرعة التجزئة الضوئية المؤكدة . ويمكن ملاحظة ذلك من النتائج المبينة في الجدول ( 7-4 ) والشكل ( 4-23 ) .

الجدول (7-4) تغيير قيم معامل الهيدروكسيل ( $I_{OH}$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل بوجود (0.05 %) وزنا من المضافات (معدّات) وبسمك ( $80\mu\text{m}$ ).

| Additives                      | Irradiation time (h) |        |        |        |        |        |        |
|--------------------------------|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                                | 0                    | 30     | 60     | 90     | 120    | 150    | 180    |
| PVC pure                       | 0.8613               | 0.9169 | 0.9598 | 1.0591 | 1.1113 | 1.1368 | 1.1504 |
| PVC+C1(Zn-L1)                  | 0.7306               | 0.7827 | 0.8174 | 0.8692 | 0.8936 | 0.9525 | 1.0783 |
| PVC+C2(Ni-L1)                  | 0.7967               | 0.8090 | 0.8519 | 0.9296 | 0.9651 | 1.0306 | 1.0898 |
| PVC+C3(Cu-L1)                  | 0.7825               | 0.8783 | 0.9128 | 0.9613 | 1.0344 | 1.0990 | 1.1124 |
| PVC+C4(Co-L1)                  | 0.7514               | 0.7825 | 0.8029 | 0.8603 | 0.9294 | 0.9613 | 0.9931 |
| PVC+C5(Mn-L1)                  | 0.8137               | 0.8306 | 0.8898 | 0.9692 | 1.0171 | 1.0925 | 1.1242 |
| PVC+C6(Fe-L1)                  | 0.8072               | 0.8216 | 0.8344 | 0.8519 | 0.9041 | 0.9346 | 0.9542 |
| PVC+C7(Ni-1,10 phenanthroline) | 0.8604               | 0.8825 | 0.9226 | 0.9551 | 0.9783 | 1.0613 | 1.0983 |
| PVC+C8(Ni-L2)                  | 0.7984               | 0.8171 | 0.8391 | 0.8824 | 0.9358 | 0.9628 | 0.9884 |
| PVC+C9(Ni-L3)                  | 0.8734               | 0.8829 | 0.8988 | 0.9386 | 0.9650 | 0.9978 | 1.0026 |

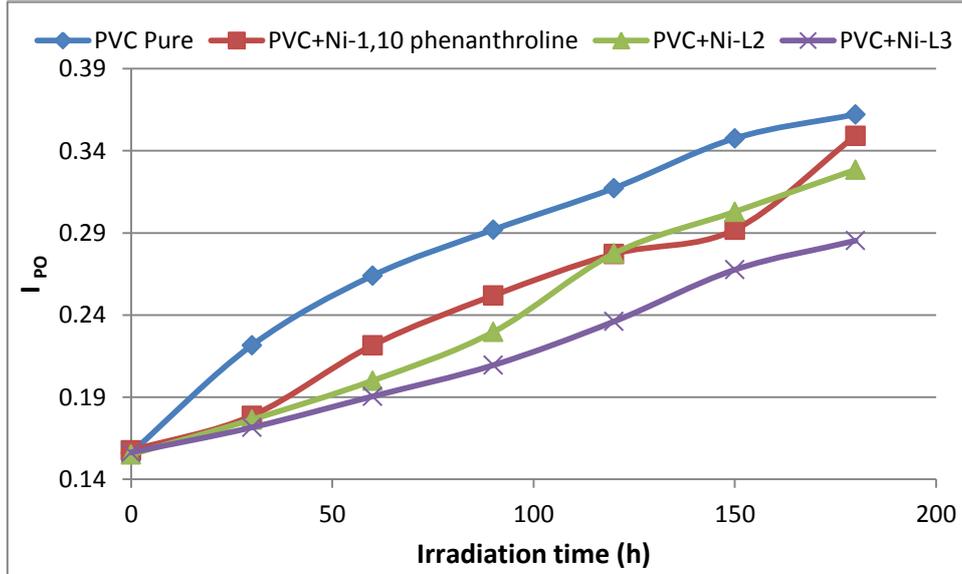
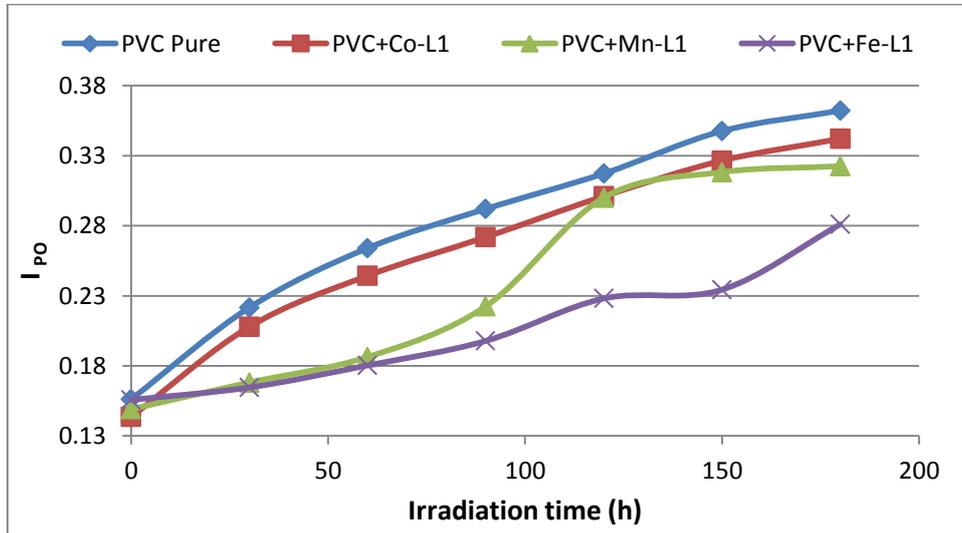
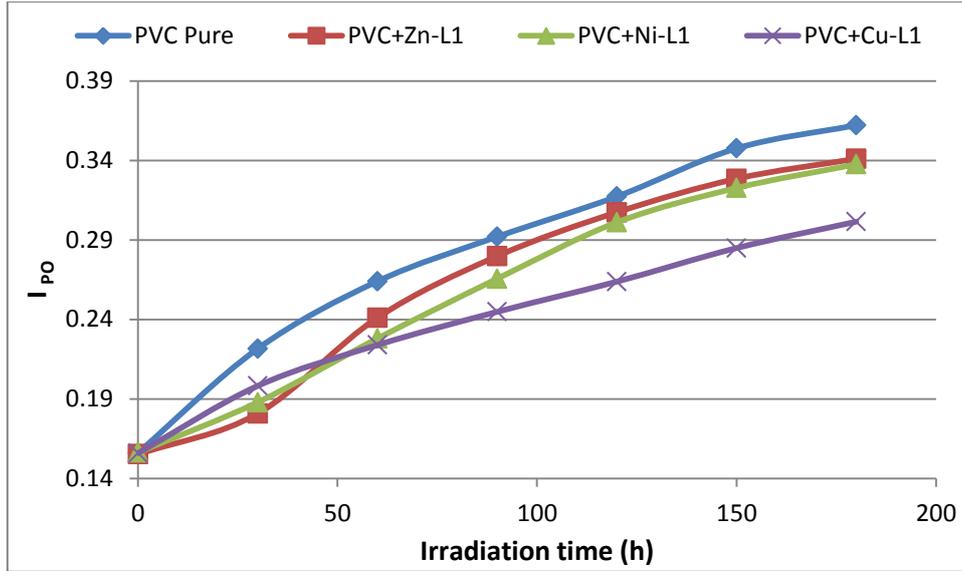


الشكل (4-23) معامل الهيدروكسيل ( $I_{OH}$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل بوجود (0.05 %) وزنا من المضافات وبسمك ( $80\mu m$ ).

وأیضا أظهرت نتائج تشعيع رقائق متعدد كلوريد الفايثيل بوجود المضافات وعدم وجودها بأن قيمة معامل البولین (I<sub>PO</sub>) تزداد بزيادة وقت التشعيع . اذ كانت الزيادة لأغلب المضافات بالمقارنة مع رقيقة متعدد كلوريد الفايثيل النقية أقل مما يدل على أن هذه المضافات عملت على تقليل التحلل الضوئي للبوليمر أي أنها تعمل كمثبتات ضوئية لتقليل سرعة التجزئة الضوئية المؤكسدة . ويمكن ملاحظة ذلك من النتائج المبينة في الجدول (8-4) والشكل (24-4)

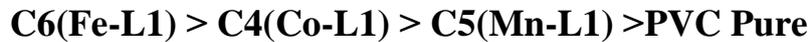
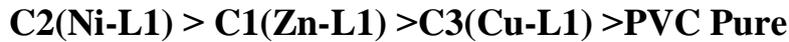
الجدول (8-4) تغيير قيم معامل البولین (I<sub>PO</sub>) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل بوجود (0.05 %) وزنا من المضافات (المعدّات) وبسمك (80µm).

| Additives                     | Irradiation time (h) |        |        |        |        |        |        |
|-------------------------------|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                               | 0                    | 30     | 60     | 90     | 120    | 150    | 180    |
| PVC pure                      | 0.1561               | 0.2216 | 0.2640 | 0.2920 | 0.3173 | 0.3476 | 0.3622 |
| PVC+C1(Zn-L1)                 | 0.1551               | 0.1805 | 0.1961 | 0.2798 | 0.3074 | 0.3285 | 0.3411 |
| PVC+C2(Ni-L1)                 | 0.1563               | 0.1879 | 0.2280 | 0.2656 | 0.3011 | 0.3227 | 0.3376 |
| PVC+C3(Cu-L1)                 | 0.1559               | 0.2151 | 0.2389 | 0.2448 | 0.2638 | 0.2849 | 0.3015 |
| PVC+C4(Co-L1)                 | 0.1436               | 0.2079 | 0.2443 | 0.2719 | 0.3011 | 0.3265 | 0.3421 |
| PVC+C5(Mn-L1)                 | 0.1491               | 0.1681 | 0.1863 | 0.2225 | 0.3003 | 0.3183 | 0.3271 |
| PVC+C6(Fe-L1)                 | 0.1557               | 0.1646 | 0.1803 | 0.1978 | 0.2281 | 0.2344 | 0.2810 |
| PVC+C7(Ni-1,10 phenathroline) | 0.1576               | 0.1787 | 0.2216 | 0.2519 | 0.2772 | 0.2920 | 0.3492 |
| PVC+C8(Ni-L2)                 | 0.1551               | 0.1764 | 0.2001 | 0.2297 | 0.2775 | 0.3029 | 0.3285 |
| PVC+C9(Ni-L3)                 | 0.1564               | 0.1716 | 0.1905 | 0.2095 | 0.2361 | 0.2676 | 0.2853 |



الشكل (4-24) معامل البولين ( $I_{PO}$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل بوجود (0.05 %) وزنا من المضافات (المعدنات) وبسمك ( $80\mu\text{m}$ ).

بينت نتائج أطياف الأشعة تحت الحمراء أن جميع الإضافات تعمل كمثبتات ضوئية لمتعدد كلوريد الفايثيل. وكان تسلسل المعقدات المشتقة من قاعدة شف نفسها في تأثيرها على التثبيت الضوئي كالتالي :



و المعقدات التي تم تحضيرها من قواعد شف مختلفة فان تسلسلها في التثبيت الضوئي كالتالي:

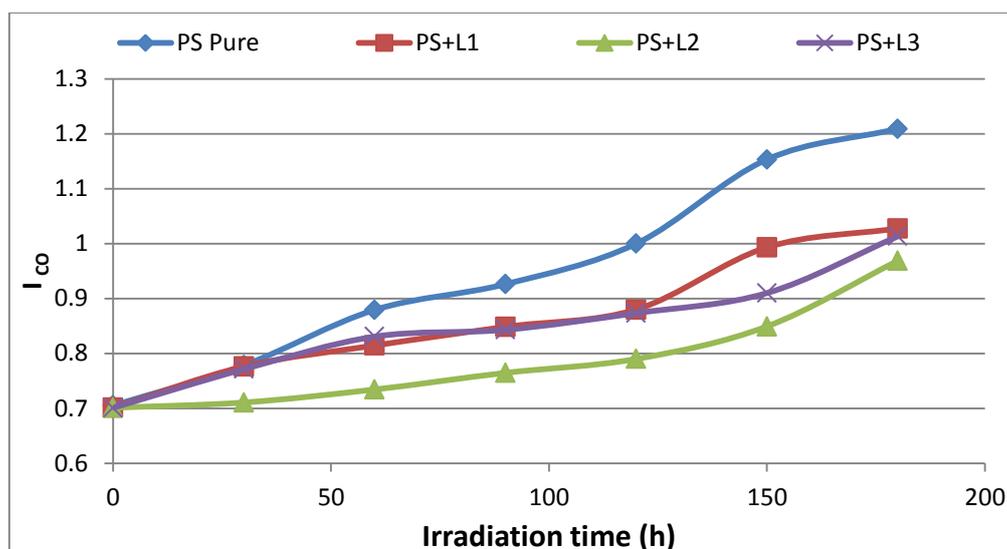


### 3 - دراسة رقائق متعدد الستايرين النقية وبوجود مضافات (قواعد شف) بتركيز (0.05%) وزنا وبسمك (80µm).

أظهرت نتائج تشعيع رقائق متعدد الستايرين بوجود المضافات (قواعد شف) وعدم وجودها بأن قيمة معامل الكربونيل ( $I_{CO}$ ) لرقائق متعدد الستايرين تزداد بزيادة وقت التشعيع. إذ كانت الزيادة لأغلب المضافات بالمقارنة مع رقيقة متعدد الستايرين النقية أقل مما يدل على أن هذه المضافات عملت على تقليل التحلل الضوئي للبوليمر أي أنها تعمل كمثبتات ضوئية لتقليل سرعة التجزئة الضوئية المؤكسدة. ويمكن ملاحظة ذلك من النتائج المبينة في الجدول (9-4) والشكل (25-4).

الجدول (9-4) تغير قيم معامل الكربونيل ( $I_{CO}$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين بوجود (0.05 %) وزنا من المضافات (قواعد شف) وبسمك (80µm).

| Additives | Irradiation time (h) |        |        |        |        |        |        |
|-----------|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|           | 0                    | 30     | 60     | 90     | 120    | 150    | 180    |
| PS Pure   | 0.7051               | 0.7783 | 0.8793 | 0.9261 | 0.9999 | 1.1533 | 1.2090 |
| PS+L1     | 0.7012               | 0.7761 | 0.8144 | 0.8484 | 0.8799 | 0.9932 | 1.0276 |
| PS+L2     | 0.7010               | 0.7106 | 0.7343 | 0.7646 | 0.7899 | 0.8491 | 0.9687 |
| PS+L3     | 0.7009               | 0.7713 | 0.8306 | 0.8430 | 0.8734 | 0.9099 | 1.0132 |

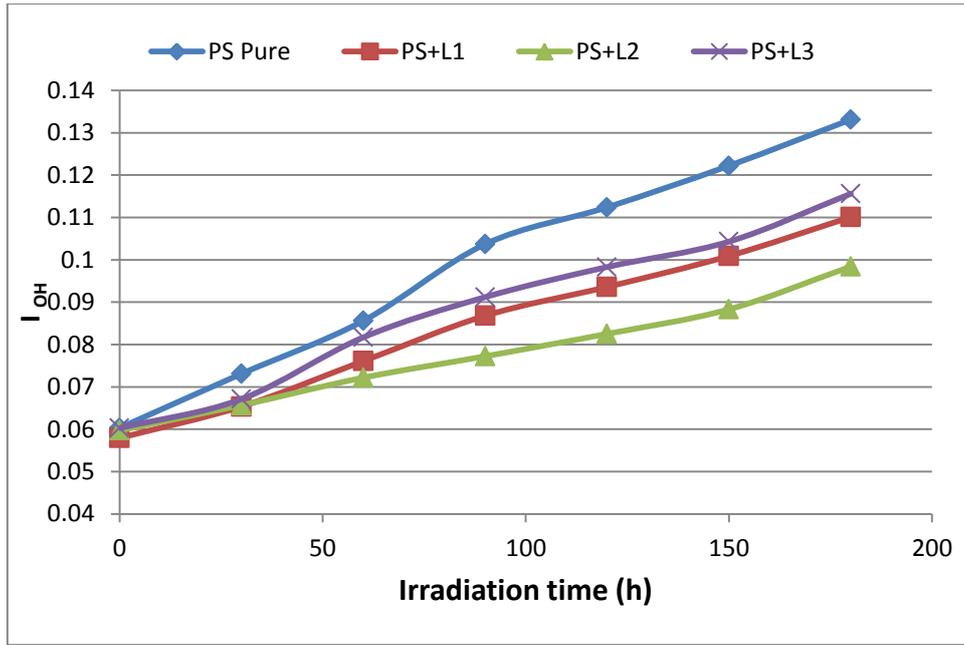


الشكل (4-25) معامل الكربونيل ( $I_{CO}$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين بوجود (0.05 %) وزنا من المضافات (قواعد شف) وبسمك ( $80\mu\text{m}$ ).

وأظهرت نتائج تشعيع رقائق متعدد الستايرين بوجود المضافات (قواعد شف) وعدم وجودها بأن قيمة معامل الهيدروكسيل ( $I_{OH}$ ) لرقائق متعدد الستايرين تزداد بزيادة وقت التشعيع. إذ كانت الزيادة لأغلب المضافات بالمقارنة مع رقيقة متعدد الستايرين النقية أقل مما يدل على أن هذه المضافات عملت على تقليل التحلل الضوئي للبوليمر أي أنها تعمل كمثبتات ضوئية لتقليل سرعة التجزئة الضوئية المؤكسدة. ويمكن ملاحظة ذلك من النتائج المبينة في الجدول (4-10) والشكل (4-26).

الجدول (4-10) تغير قيم معامل الهيدروكسيل ( $I_{OH}$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين بوجود (0.05 %) وزنا من المضافات (قواعد شف) وبسمك ( $80\mu\text{m}$ ).

| Additives | Irradiation time (h) |        |        |        |        |        |        |
|-----------|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|           | 0                    | 30     | 60     | 90     | 120    | 150    | 180    |
| PS Pure   | 0.0603               | 0.0731 | 0.0856 | 0.1037 | 0.1124 | 0.1222 | 0.1331 |
| PS+L1     | 0.0579               | 0.0653 | 0.0761 | 0.0868 | 0.0936 | 0.1009 | 0.1101 |
| PS+L2     | 0.0597               | 0.0656 | 0.0721 | 0.0772 | 0.0825 | 0.0883 | 0.0984 |
| PS+L3     | 0.0602               | 0.0671 | 0.0817 | 0.0912 | 0.0983 | 0.1043 | 0.1156 |



الشكل (4-26) معامل الهيدروكسيل ( $I_{OH}$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين بوجود (0.05 %) وزنا من المضافات (قواعد شف) وبسمك ( $80\mu\text{m}$ ).

بينت نتائج أطيف الاشعة تحت الحمراء أن جميع المضافات (قواعد شف) تعمل كمثبتات ضوئية لمتعدد الستايرين. وكان تسلسل المضافات في تأثيرها على التثبيت الضوئي كالتالي :

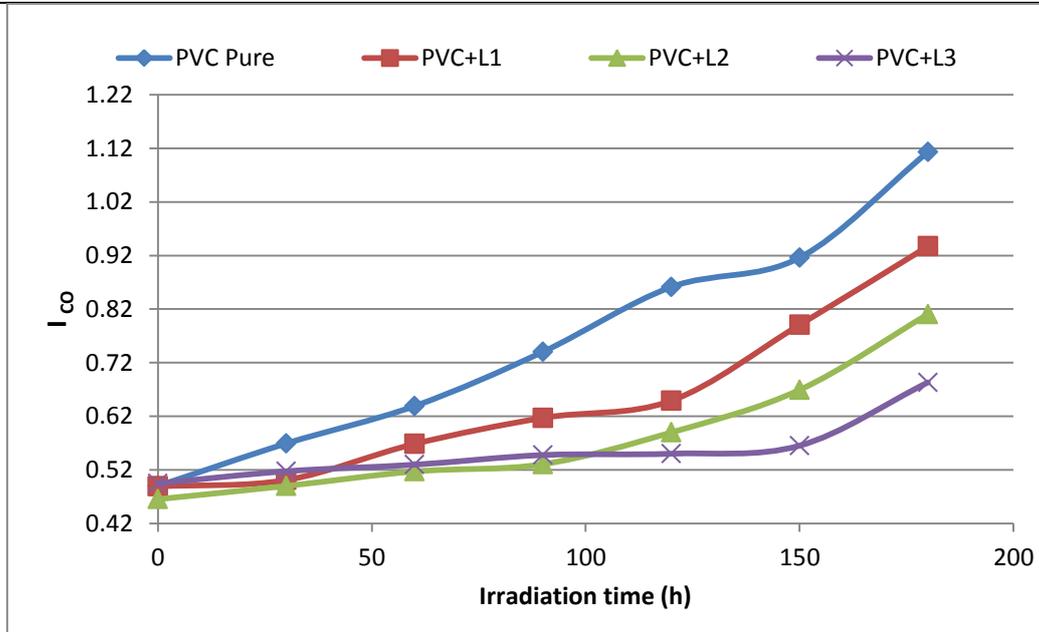
$$L2 > L3 > L1 > \text{PS Pure}$$

4 - دراسة رقائق متعدد كلوريد الفايثيل بوجود وعدم وجود مضافات (قواعد شف) بتركيز (0.05%) وزنا وسمك ( $80\mu\text{m}$ ).

أظهرت نتائج تشعيع رقائق متعدد كلوريد الفايثيل بوجود المضافات (قواعد شف) وعدم وجودها بأن قيمة معامل الكربونيل ( $I_{CO}$ ) تزداد بزيادة وقت التشعيع. إذ كانت الزيادة لأغلب المضافات بالمقارنة مع رقيقة متعدد كلوريد الفايثيل النقية أقل مما يدل على أن هذه المضافات عملت على تقليل التحلل الضوئي للبوليمر أي أنها تعمل كمثبتات ضوئية لتقليل سرعة التجزئة الضوئية المؤكسدة. ويمكن ملاحظة ذلك من النتائج المبينة في الجدول (4-11) والموضحة في الشكل (4-27).

الجدول (4-11) تغير قيم معامل الكربونيل ( $I_{CO}$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل بوجود (0.05 %) وزنا من المضافات (قواعد شف) وبسمك ( $80\mu\text{m}$ ).

| Additives | Irradiation time (h) |        |        |        |        |        |        |
|-----------|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|           | 0                    | 30     | 60     | 90     | 120    | 150    | 180    |
| PVC Pure  | 0.4898               | 0.5692 | 0.6390 | 0.7402 | 0.8613 | 0.9160 | 1.1132 |
| PVC+L1    | 0.4890               | 0.5009 | 0.5684 | 0.6170 | 0.6490 | 0.7906 | 0.9371 |
| PVC+L2    | 0.4652               | 0.4899 | 0.5170 | 0.5305 | 0.5898 | 0.6692 | 0.8104 |
| PVC+L3    | 0.4947               | 0.5173 | 0.5296 | 0.5476 | 0.5501 | 0.5651 | 0.6832 |

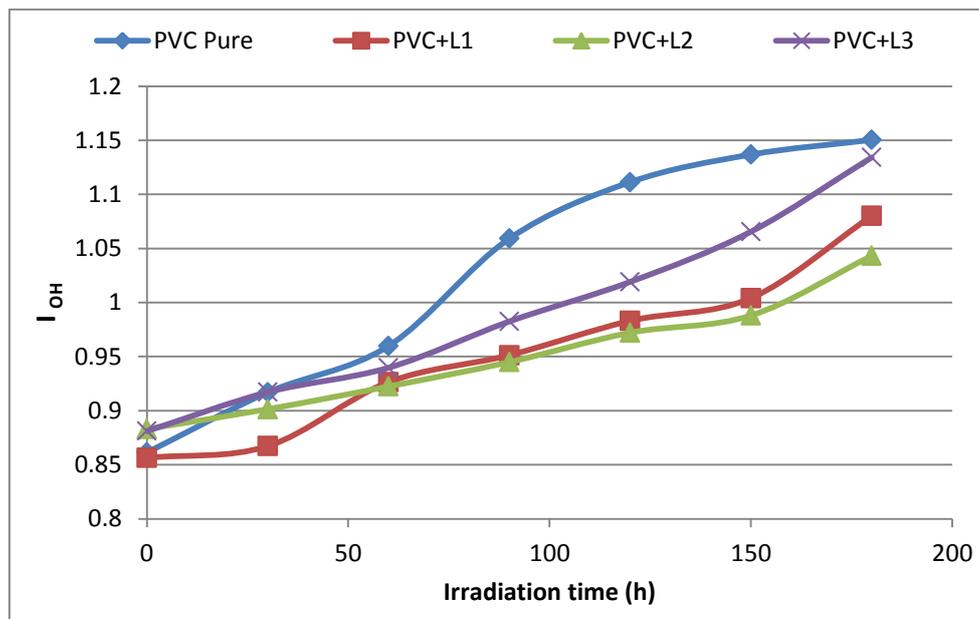


الشكل (4-27) معامل الكربونيل ( $I_{CO}$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل بوجود (0.05 %) وزنا من المضافات (قواعد شف) وبسمك ( $80\mu\text{m}$ ).

كما وأظهرت نتائج تشعيع رقائق متعدد كلوريد الفايثيل بوجود المضافات (قواعد شف) وعدم وجودها بأن قيمة معامل الهيدروكسيل ( $I_{OH}$ ) تزداد بزيادة وقت التشعيع. إذ كانت الزيادة لأغلب المضافات بالمقارنة مع رقيقة متعدد كلوريد الفايثيل النقية أقل مما يدل على أن هذه المضافات عملت على تقليل التحلل الضوئي للبوليمر أي أنها تعمل كمثبتات ضوئية لتقليل سرعة التجزئة الضوئية المؤكسدة. ويمكن ملاحظة ذلك من النتائج المبينة في الجدول (4-12) والموضحة في الشكل (4-28).

الجدول (4-12) تغير قيم معامل الهيدروكسيد ( $I_{OH}$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل بوجود (0.05 %) وزنا من المضافات (قواعد شف) وبسمك ( $80\mu\text{m}$ ).

| Additives | Irradiation time (h) |        |        |        |        |        |        |
|-----------|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|           | 0                    | 30     | 60     | 90     | 120    | 150    | 180    |
| PVC Pure  | 0.8613               | 0.9169 | 0.9598 | 1.0591 | 1.1113 | 1.1368 | 1.1504 |
| PVC+L1    | 0.8564               | 0.8672 | 0.9264 | 0.9513 | 0.9831 | 1.0041 | 1.0801 |
| PVC+L2    | 0.8831               | 0.9014 | 0.9224 | 0.9449 | 0.9721 | 0.9880 | 1.0432 |
| PVC+L3    | 0.8811               | 0.9171 | 0.9397 | 0.9825 | 1.0191 | 1.0655 | 1.1342 |

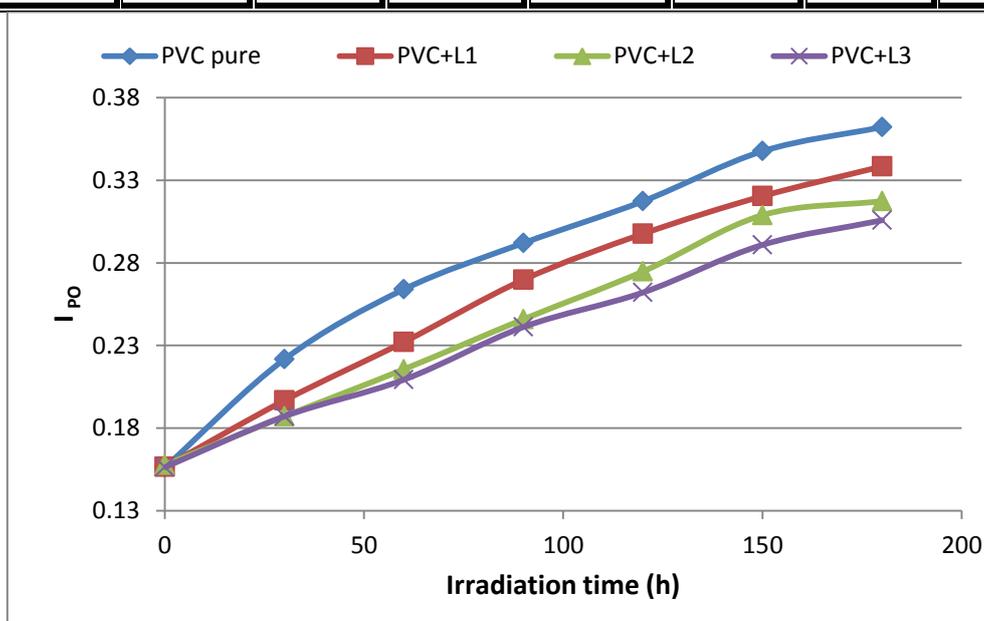


الشكل (4-28) معامل الهيدروكسيل ( $I_{OH}$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل بوجود (0.05 %) وزنا من المضافات (قواعد شف) وبسمك ( $80\mu\text{m}$ ).

كما وأظهرت نتائج تشعيع رقائق متعدد كلوريد الفايثيل بوجود المضافات (قواعد شف) وعدم وجودها بأن قيمة معامل البولين ( $I_{PO}$ ) تزداد بزيادة وقت التشعيع. إذ كانت الزيادة لأغلب المضافات بالمقارنة مع رقيقة متعدد كلوريد الفايثيل النقية أقل مما يدل على أن هذه المضافات عملت على تقليل التحلل الضوئي للبوليمر أي أنها تعمل كمثبتات ضوئية لتقليل سرعة التجزئة الضوئية المؤكسدة. ويمكن ملاحظة ذلك من النتائج المبينة في الجدول (4-13) والموضحة في الشكل (4-29).

الجدول (4-13) تغير قيم معامل البولين ( $I_{PO}$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل بوجود (0.05 %) وزنا من المضافات (قواعد شف) وبسمك ( $80\mu m$ ).

| Additives | Irradiation time (h) |        |        |        |        |        |        |
|-----------|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|           | 0                    | 30     | 60     | 90     | 120    | 150    | 180    |
| PVC Pure  | 0.1561               | 0.2216 | 0.2640 | 0.2920 | 0.3173 | 0.3476 | 0.3622 |
| PVC+L1    | 0.1565               | 0.1967 | 0.2320 | 0.2698 | 0.2976 | 0.3204 | 0.3384 |
| PVC+L2    | 0.1577               | 0.1871 | 0.2156 | 0.2459 | 0.2748 | 0.3089 | 0.3174 |
| PVC+L3    | 0.1563               | 0.1871 | 0.2093 | 0.2412 | 0.2621 | 0.2909 | 0.3058 |



الشكل (4-29) معامل البولين ( $I_{PO}$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل بوجود (0.05 %) وزنا من المضافات (قواعد شف) وبسمك ( $80\mu m$ ).

بينت نتائج أطيف الاشعة تحت الحمراء أن جميع المضافات (قواعد شف) تعمل كمثبتات ضوئية لمتعدد كلوريد الفايثيل. وكان تسلسل المضافات في تأثيرها على التثبيت الضوئي كالتالي :

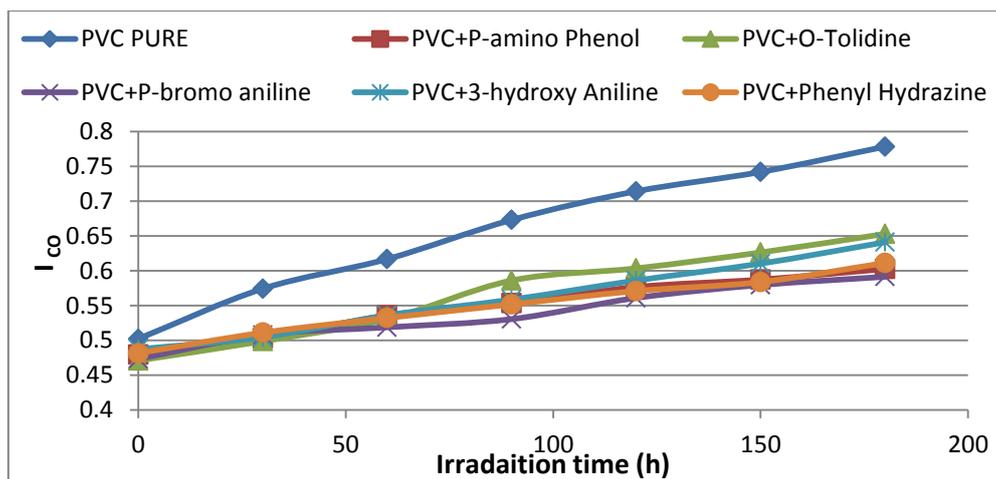
$$L3 > L2 > L1 > PVC \text{ Pure}$$

5 - دراسة رقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية والمحورة (المتضمنة أمينات) بسمك (80µm).

أظهرت نتائج تشعيع رقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية و المحورة بالأمينات بأن قيمة معامل الكربونيل (I<sub>CO</sub>) تزداد بزيادة وقت التشعيع . إذ كانت الزيادة لأغلب المضافات بالمقارنة مع رقيقة متعدد كلوريد الفايثيل النقية أقل مما يدل على أن هذه المضافات عملت على تقليل التحلل الضوئي للبوليمر أي أنها تعمل كمثبتات ضوئية لتقليل سرعة التجزئة الضوئية المؤكسدة . ويمكن ملاحظة ذلك من النتائج المبينة في الجدول (4-14) والموضحة في الشكل (4-30).

الجدول (4-14) تغير قيم معامل الكربونيل (I<sub>CO</sub>) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل المحورة مع الامينات وبسمك (80µm).

| Additives             | Irradiation time (h) |        |        |        |        |        |        |
|-----------------------|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                       | 0                    | 30     | 60     | 90     | 120    | 150    | 180    |
| PVC Pure              | 0.4898               | 0.5692 | 0.6390 | 0.7402 | 0.8613 | 0.9160 | 1.1132 |
| PVC+P-amino phenol    | 0.4798               | 0.5029 | 0.5359 | 0.5535 | 0.5767 | 0.5874 | 0.6026 |
| PVC+O-Tolidine        | 0.4711               | 0.4988 | 0.5306 | 0.5861 | 0.6038 | 0.6264 | 0.6531 |
| PVC+P-bromo aniline   | 0.4733               | 0.5078 | 0.5188 | 0.5306 | 0.5410 | 0.6496 | 0.6914 |
| PVC+3-hydroxy aniline | 0.4873               | 0.5046 | 0.5361 | 0.5587 | 0.5861 | 0.6104 | 0.6411 |
| PVC+ Phenyl hydrazine | 0.4816               | 0.5111 | 0.5322 | 0.5518 | 0.5710 | 0.5839 | 0.6114 |

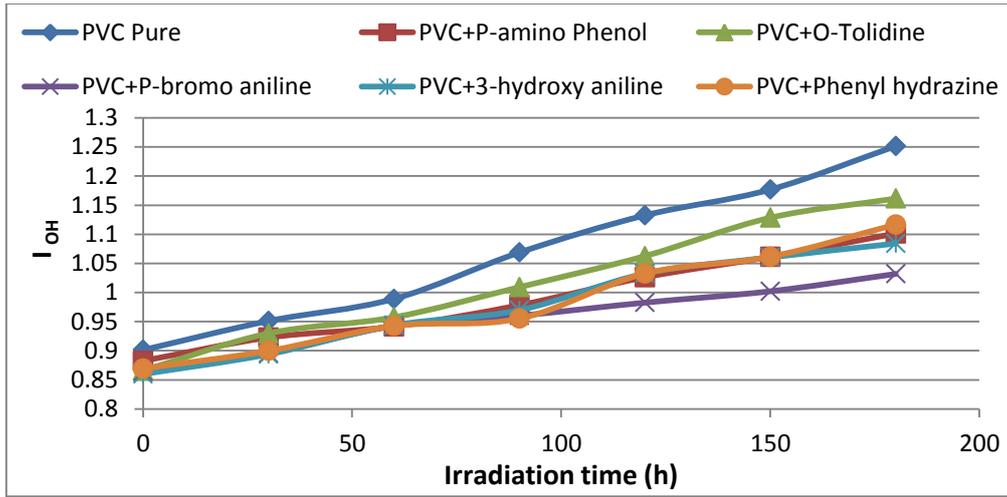


الشكل (4-30) معامل الكربونيل ( $I_{CO}$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل المحورة مع الامينات وبسبك ( $80\mu\text{m}$ ).

كما وأظهرت نتائج تشعيع رقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية و المحورة بالأمينات بأن قيمة معامل الهيدروكسيل ( $I_{OH}$ ) تزداد بزيادة وقت التشعيع . إذ كانت الزيادة لأغلب المضافات بالمقارنة مع رقيقة متعدد كلوريد الفايثيل النقية أقل مما يدل على أن هذه المضافات عملت على تقليل التحلل الضوئي للبوليمر أي أنها تعمل كمثبتات ضوئية لتقليل سرعة التجزئة الضوئية المؤكسدة . ويمكن ملاحظة ذلك من النتائج المبينة في الجدول (4-15) والموضحة في الشكل (4-31).

الجدول (4-15) تغير قيم معامل الهيدروكسيل ( $I_{OH}$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل المحورة مع الامينات وبسبك ( $80\mu\text{m}$ ).

| Additives             | Irradiation time (h) |        |        |        |        |        |        |
|-----------------------|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                       | 0                    | 30     | 60     | 90     | 120    | 150    | 180    |
| PVC Pure              | 0.8613               | 0.9169 | 0.9598 | 1.0591 | 1.1113 | 1.1368 | 1.1504 |
| PVC+P-amino phenol    | 0.8825               | 0.9226 | 0.9417 | 0.9782 | 1.0261 | 1.0613 | 1.1014 |
| PVC+O-Tolidine        | 0.8691               | 0.9298 | 0.9574 | 1.0092 | 1.0625 | 1.1281 | 1.1414 |
| PVC+P-bromo aniline   | 0.8637               | 0.8957 | 0.9425 | 0.9601 | 0.9826 | 1.0021 | 1.0319 |
| PVC+3-hydroxy aniline | 0.8598               | 0.8939 | 0.9436 | 0.9697 | 1.0325 | 1.0603 | 1.0841 |
| PVC+ Phenyl hydrazine | 0.8693               | 0.8997 | 0.9425 | 0.9551 | 1.0326 | 1.0614 | 1.1167 |

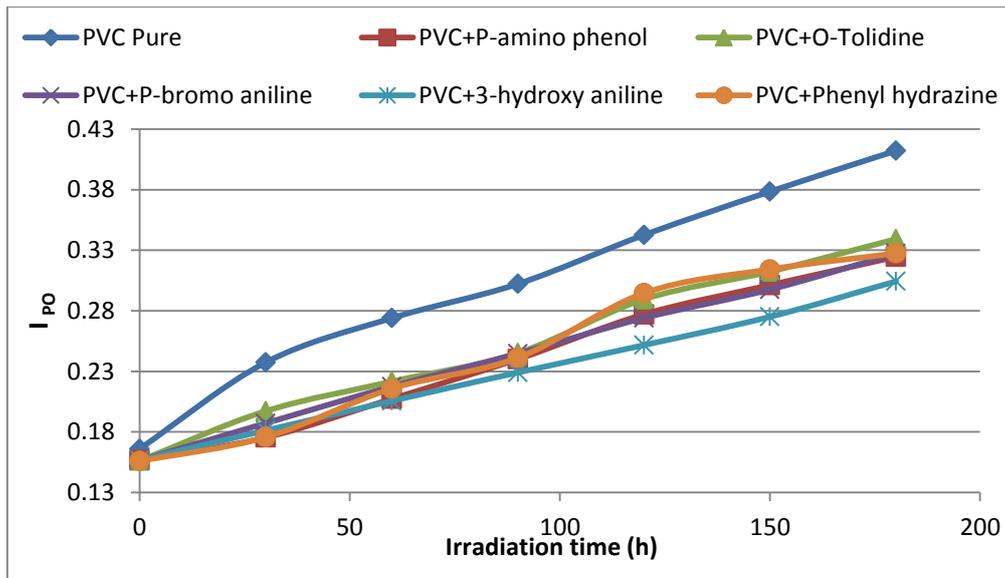


الشكل (4-31) معامل الهيدروكسيل ( $I_{OH}$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايينيل المحورة مع الامينات وبسبك ( $80\mu\text{m}$ ).

اضافة الى ذلك أظهرت نتائج تشعيع رقائق متعدد كلوريد الفايينيل النقية و المحورة بالأمينات بأن قيمة معامل البولين ( $I_{PO}$ ) تزداد بزيادة وقت التشعيع . اذ كانت الزيادة لأغلب المضافات بالمقارنة مع رقيقة متعدد كلوريد الفايينيل النقية أقل مما يدل على أن هذه المضافات عملت على تقليل التحلل الضوئي للبوليمر أي أنها تعمل كمثبتات ضوئية لتقليل سرعة التجزئة الضوئية المؤكسدة . ويمكن ملاحظة ذلك من النتائج المبينة في الجدول (4-16) والموضحة في الشكل (4-32).

الجدول (4-16) تغير قيم معامل البولين ( $I_{PO}$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايينيل المحورة مع الامينات وبسبك ( $80\mu\text{m}$ ).

| Additives             | Irradiation time (h) |        |        |        |        |        |        |
|-----------------------|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                       | 0                    | 30     | 60     | 90     | 120    | 150    | 180    |
| PVC Pure              | 0.1660               | 0.2374 | 0.2740 | 0.3022 | 0.3426 | 0.3785 | 0.4122 |
| PVC+P-amino phenol    | 0.1567               | 0.1754 | 0.2073 | 0.2400 | 0.2771 | 0.3013 | 0.3246 |
| PVC+O-Tolidine        | 0.1562               | 0.1972 | 0.2216 | 0.2451 | 0.2895 | 0.3124 | 0.3393 |
| PVC+P-bromo aniline   | 0.1564               | 0.1871 | 0.2175 | 0.2447 | 0.2741 | 0.2976 | 0.3274 |
| PVC+3-hydroxy aniline | 0.1569               | 0.1812 | 0.2056 | 0.2291 | 0.2517 | 0.2751 | 0.3044 |
| PVC+ Phenyl hydrazine | 0.1559               | 0.1757 | 0.2158 | 0.2412 | 0.2946 | 0.3143 | 0.3275 |



الشكل (4-32) معامل البولين ( $I_{PO}$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل المحورة مع الامينات وبسمك ( $80\mu\text{m}$ ).

بينت نتائج أطياف الأشعة تحت الحمراء أن جميع الأمينات الاولية المضافة عملت كمثبتات ضوئية. وكان تسلسل المضافات في تأثيرها على التثبيت الضوئي كالتالي :

**P-bromo aniline > Phenyl hydrazine > P-amino phenol > 3-hydroxy aniline > O-tolidine > PVC Pure.**

#### 2-3-4 دراسة التجزئة الضوئية لمتعدد الستايرين و متعدد كلوريد الفايثيل باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية UV-VIS Spectrometry:

ان ثابت سرعة التحلل الضوئي ( $k_d$ ) تم حسابه من الفقرة (3-7-2) باستخدام التغيرات في امتصاصية الأشعة فوق البنفسجية للرقائق البوليمرية بسمك ( $80\mu\text{m}$ ) والتي تحتوي على (0.05%) نسبة وزنية من المواد المضافة (معقدات وقواعد شف وأمينات). اذا يتم رسم  $\ln(A_t - A_\infty)$  مقابل زمن التشعيع بالساعات. يعطي الرسم البياني خطا مستقيما وهذا يعني أن التفاعل من الدرجة الأولى، وأن الميل يساوي ثابت سرعة التحلل ( $k_d$ ) حيث تم حساب ثابت سرعة التحلل الضوئي للمركبات المستخدمة كمضافات عند الطول الموجي ( $313\text{nm}$ ) الذي شععت به الرقائق البوليمرية باستخدام الرقيقة البوليمرية النقية ك (blank) [150] وأيضا تم حساب ثابت التفكك للرقائق البوليمرية عند الطول الموجي الأعظم لكل معقد باستخدام الهواء (blank) [146].

والرقائق البوليمرية التي تم تشعيها معرفة ضمن النقاط التالية :

1 – دراسة رقائق متعدد الستايرين النقية والحاوية على مضافات (معقدات) بتركيز (0.05%) وزنا وسمك ( $80\mu\text{m}$ ).

2 - دراسة رقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية والحاوية على مضافات (معقدات) بتركيز (0.05%) وزنا وسمك (80μm).

3 - دراسة رقائق متعدد الستايرين النقية والحاوية على مضافات (قواعد شف) بتركيز (0.05%) وزنا وسمك (80μm).

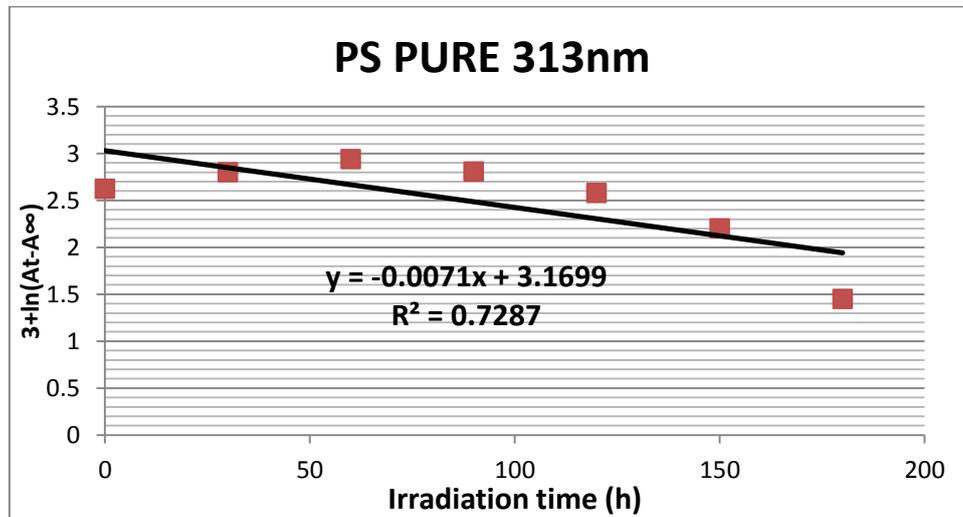
4 - دراسة رقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية والحاوية على مضافات (قواعد شف) بتركيز (0.05%) وزنا وسمك (80μm).

5 - دراسة رقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية والمحورة (المتضمنة أمينات) بسمك (80μm).

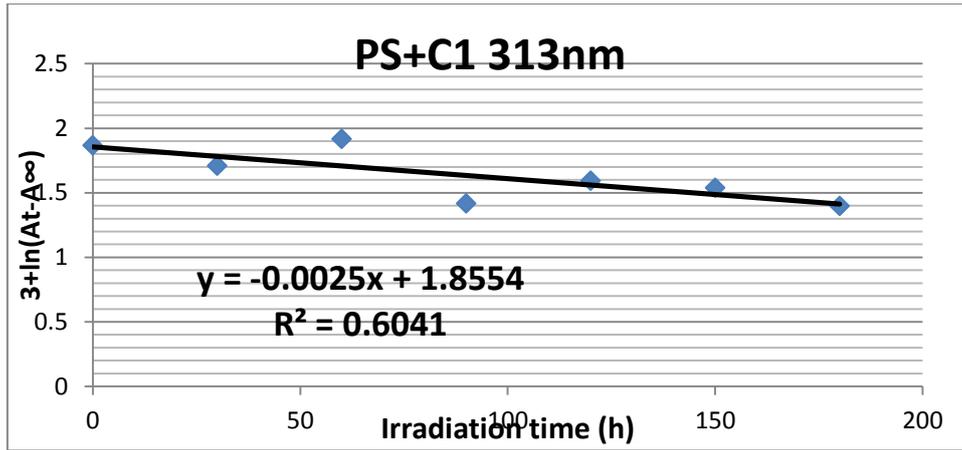
#### 4-3-2-1 دراسة التجزئة الضوئية لمتعدد الستايرين ومتعدد كلوريد الفايثيل باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية عند الطول الموجي (313nm):

1 - نتائج دراسة امتصاصية الأشعة فوق البنفسجية لرقائق متعدد الستايرين النقية وبوجود المضافات (معقدات) بتركيز (0.05%) وزنا وسمك (80μm) عند الطول الموجي (313nm).

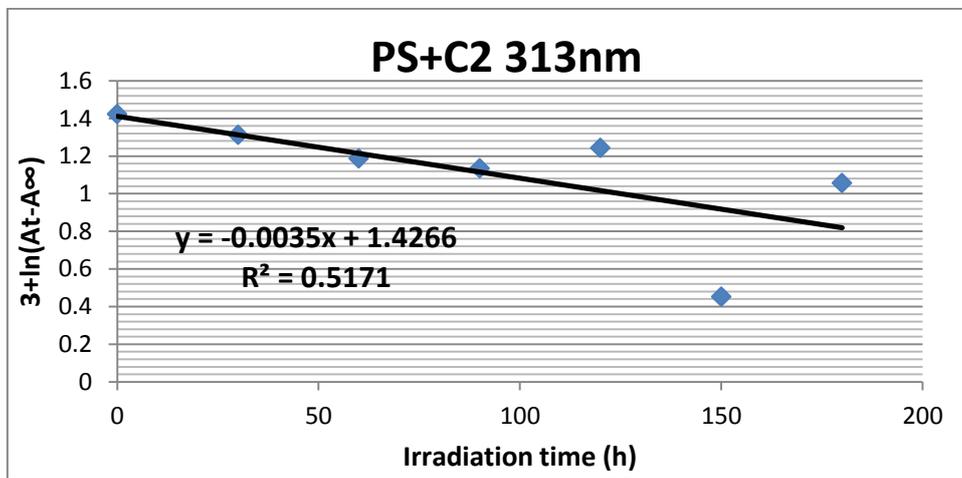
ان زيادة تفكك ثابت سرعة التحلل الضوئي ( $k_d$ ) تم حسابه باستخدام التغيرات في امتصاصية الأشعة فوق البنفسجية لرقائق متعدد الستايرين النقية والحاوية على المضافات



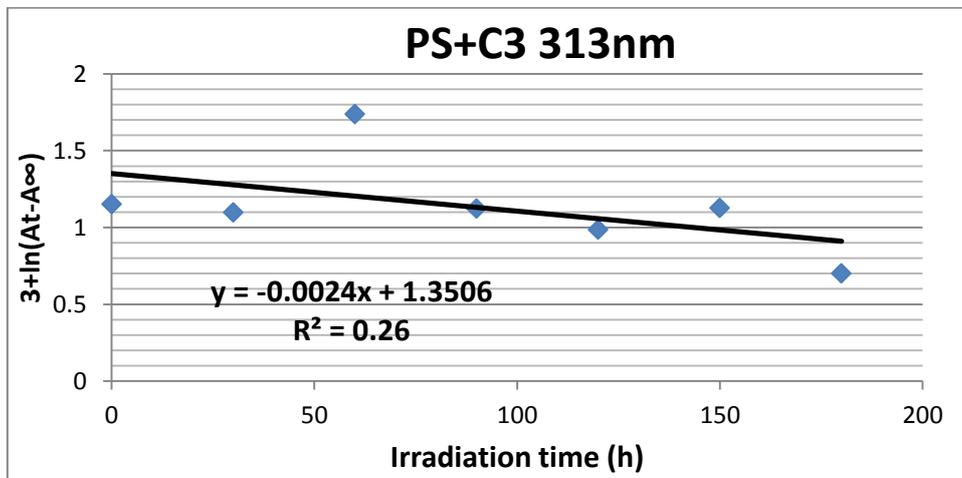
الشكل (4-33) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشيع لرقائق متعدد الستايرين النقية بسمك 80μm عند الطول الموجي (313nm) .



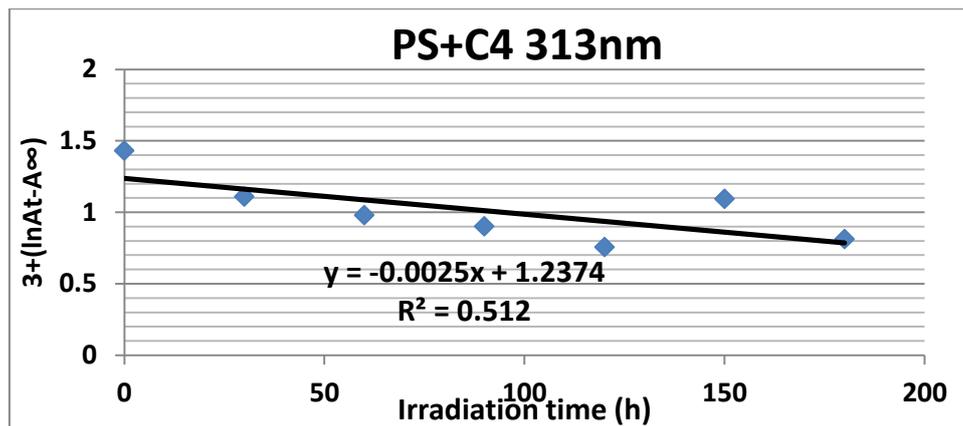
الشكل (34-4) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف (Zn-L1) بتركيز 0.05% وزنا وسمك  $80\mu\text{m}$  عند الطول الموجي (313nm).



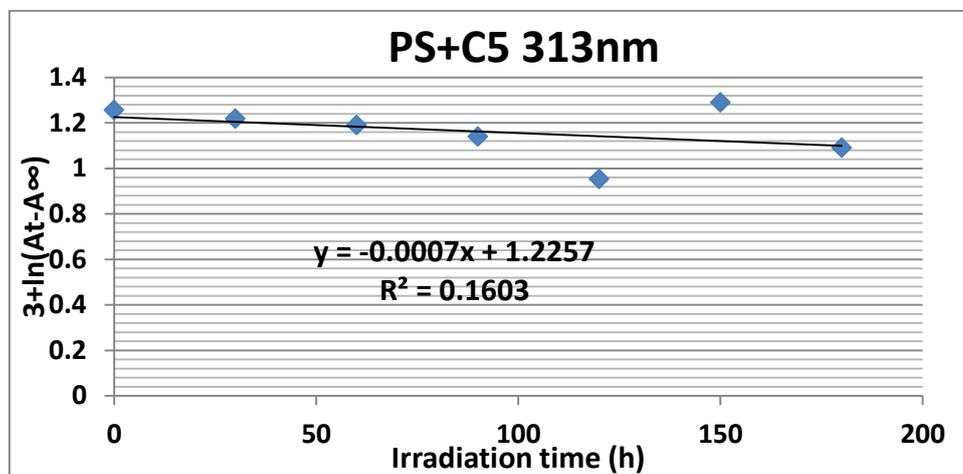
الشكل (35-4) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف (Ni-L1) بتركيز 0.05% وزنا وسمك  $80\mu\text{m}$  عند الطول الموجي (313nm).



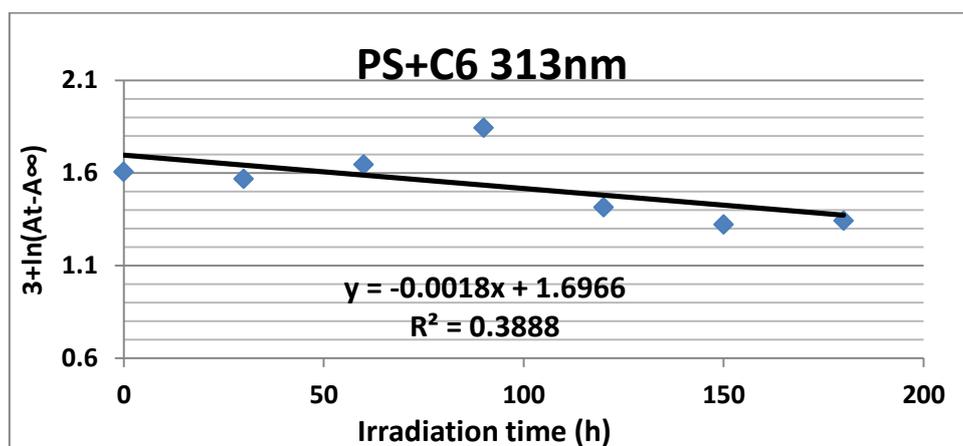
الشكل (36-4) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف (Cu-L1) بتركيز 0.05% وزنا وسمك  $80\mu\text{m}$  عند الطول الموجي (313nm).



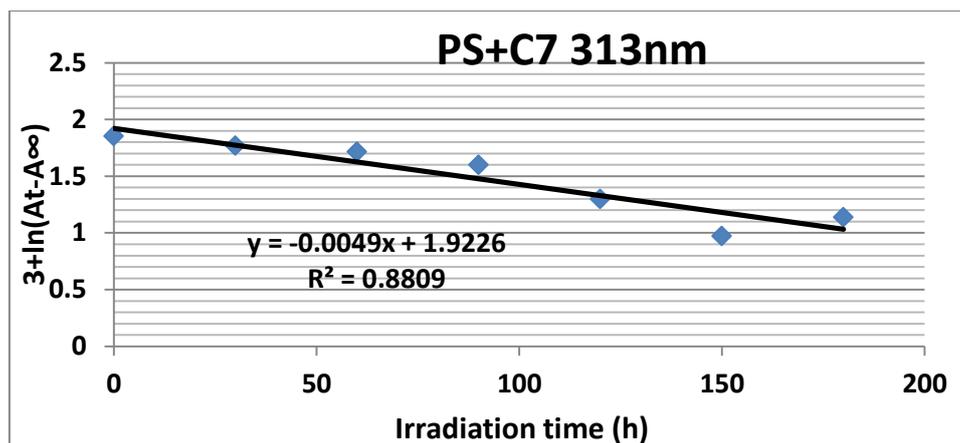
الشكل (37-4) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف (Co-L1) بتركيز 0.05% وزنا وسمك  $80\mu\text{m}$  عند الطول الموجي (313nm).



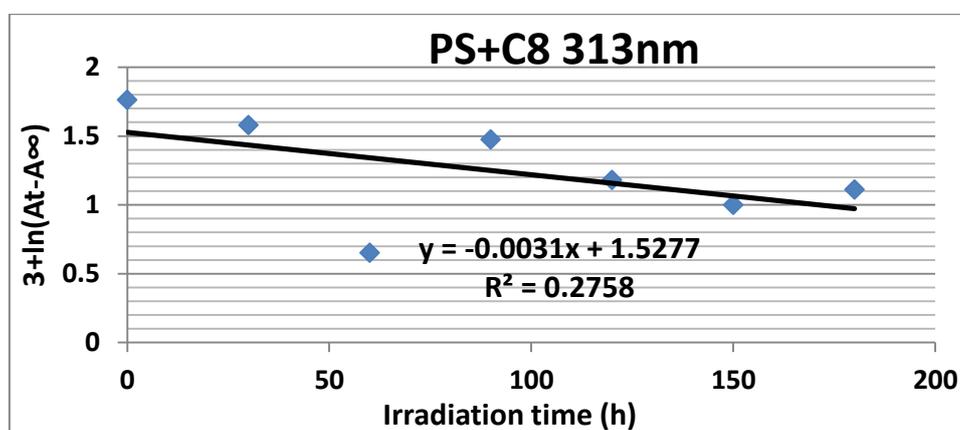
الشكل (38-4) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف (Mn-L1) بتركيز 0.05% وزنا وسمك  $80\mu\text{m}$  عند الطول الموجي (313nm).



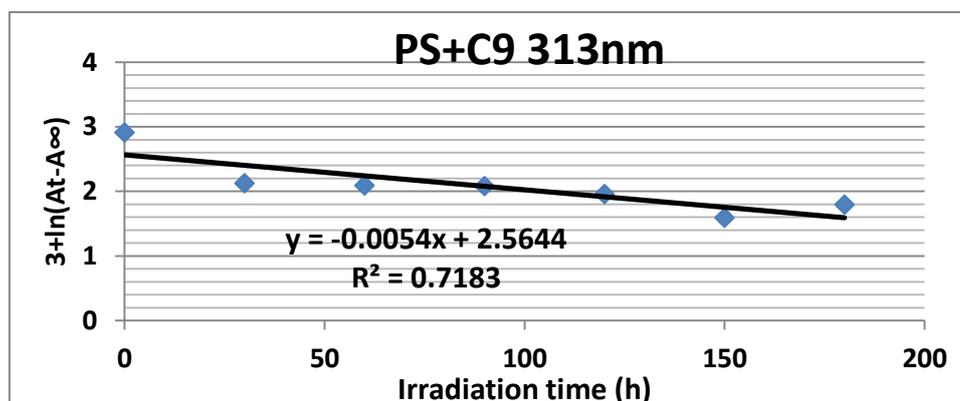
الشكل (39-4) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف (Fe-L1) بتركيز 0.05% وزنا وسمك  $80\mu\text{m}$  عند الطول الموجي (313nm).



الشكل (40-4) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف (Ni-1,10 phenanthroline) بتركيز 0.05% وزنا وسمك  $80\mu\text{m}$  . عند الطول الموجي (313nm)



الشكل (41-3) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف (Ni-L2) بتركيز 0.05% وزنا وسمك  $80\mu\text{m}$  . عند الطول الموجي (313nm)



الشكل (42-3) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف (C9) بتركيز 0.05% وزنا وسمك  $80\mu\text{m}$  عند الطول الموجي (313nm).

يبين الجدول (4-17) قيم ثوابت سرعة التفكك الضوئي لرقائق متعدد الستايرين النقية وبوجود المضافات من خلال قياس التغيرات الامتصاصية للرقائق البوليميرية عند الطول الموجي (313nm) وهو الطول الموجي الذي تم تشييع الرقائق البوليميرية به .

الجدول (4-17) قيم ثوابت سرعة التفكك الضوئي للمعقدات المضافة في رقائق متعدد الستايرين عند الطول الموجي (313nm).

| Additives | $k_d(h^{-1})$ | Additives                  | $k_d(h^{-1})$ |
|-----------|---------------|----------------------------|---------------|
| PS Pure   | 0.0071        | C5(Mn-L1)                  | 0.0007        |
| C1(Zn-L1) | 0.0025        | C6(Fe-L1)                  | 0.0018        |
| C2(Ni-L1) | 0.0035        | C7(Ni-1,10 phenanthroline) | 0.0049        |
| C3(Cu-L1) | 0.0024        | C8(Ni-L2)                  | 0.0031        |
| C4(Co-L1) | 0.0025        | C9(Ni-L3)                  | 0.0054        |

ان نتائج تشييع رقائق متعدد الستايرين بوجود وعدم وجود تركيز (0.05%) وزنا من المضافات (المعقدات) وبسبك (80µm) أظهرت قيم واطئة لثابت سرعة التفكك الضوئي ( $k_d$ ) الذي يخضع الى للمرتبة الاولى، وهذا يعني أن المضافات (المعقدات) عملت كمثبتات ضوئية لتنشيط عملية الأكسدة الضوئية للبوليمر وتجعله مستقر تجاه الأشعة فوق البنفسجية. وهذا يتفق مع قياسات الأشعة تحت الحمراء لقيم معاملات ( $I_{CO}, I_{OH}$ ). وقياسات الأشعة فوق البنفسجية لحساب ثابت سرعة التفكك الضوئي للمعقدات المضافة ( $k_d$ ) يمكن ترتيبه بالتسلسل الاتي .

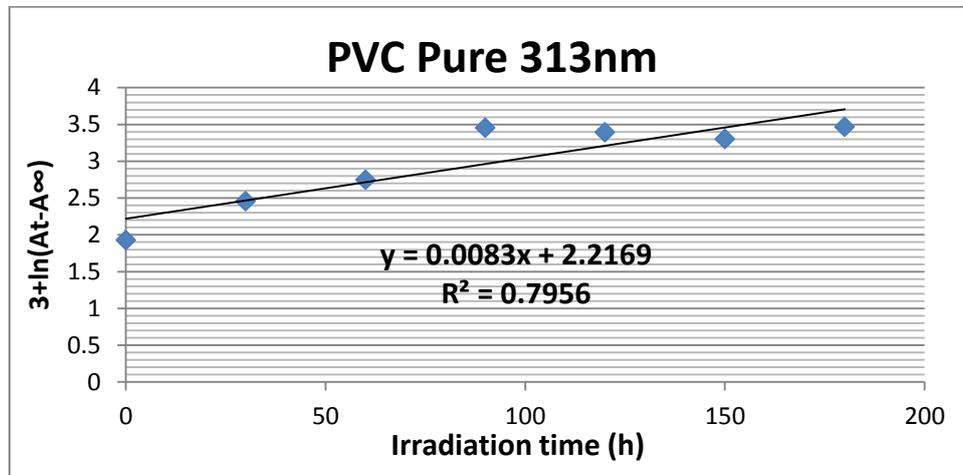
**C1 (Zn-L1) > C3 (Cu-L1) > C2(Ni-L1) > PS Pure**

**C4 (Co-L1) > C5 (Mn-L1) > C6 (Fe-L1) > PS Pure**

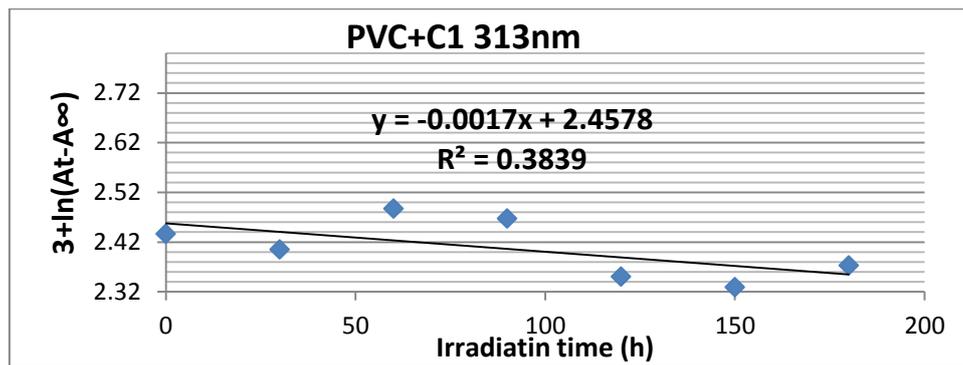
و المعقدات التي تم تحضيرها من قواعد شف مختلفة فان تسلسلها في التثبيت الضوئي كالتالي:

**C9 (Ni-L3) > C8 (Ni-L2) > C7 (Ni-1,10 phenanthroline) > PS pure**

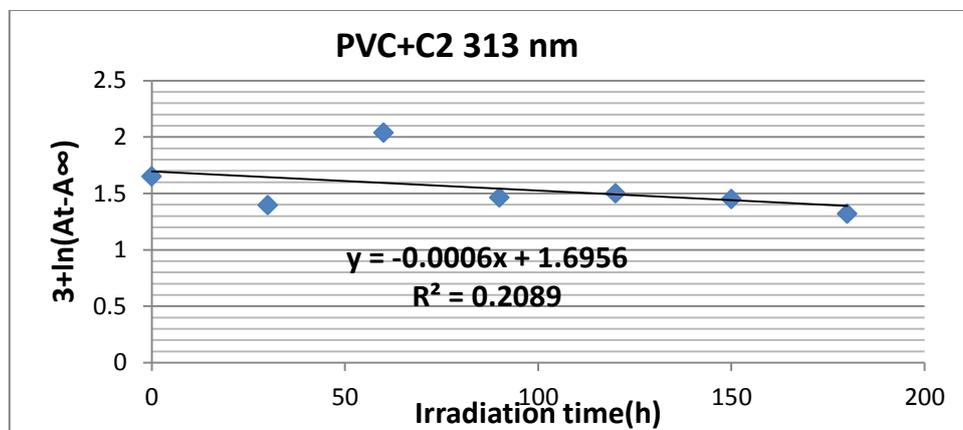
2- نتائج دراسة رقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية والحاوية على مضافات (معدّات) بتركيز (0.05%) وزنا وسمك (80µm) عند الطول الموجي (313nm).



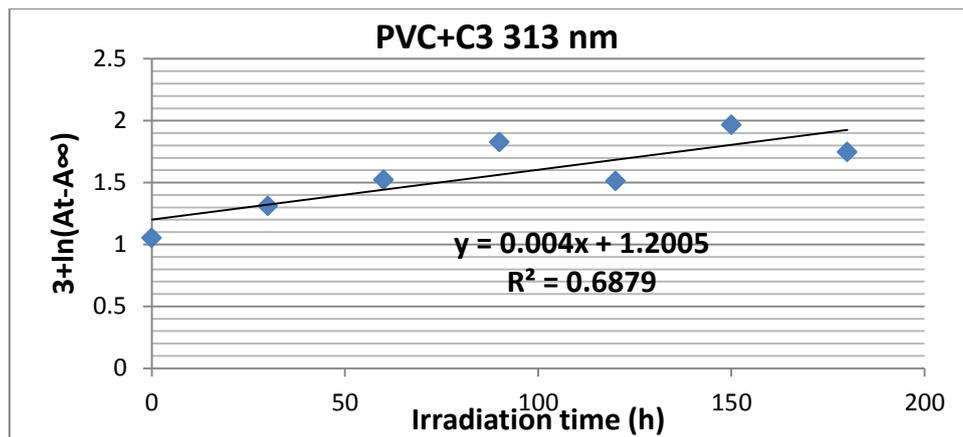
الشكل (43-4) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقي بسمك 80µm .



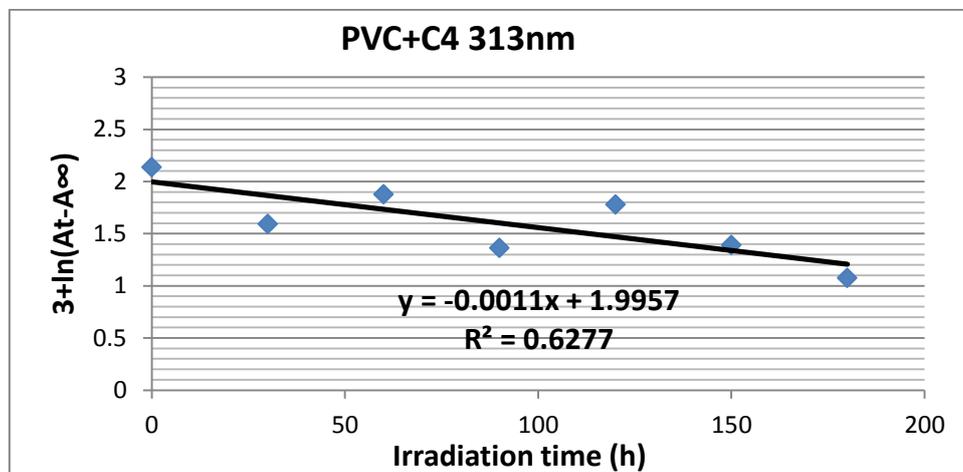
الشكل (44-4) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (Zn-L1) بتركيز 0.05% وزنا وسمك 80µm عند الطول الموجي (313nm).



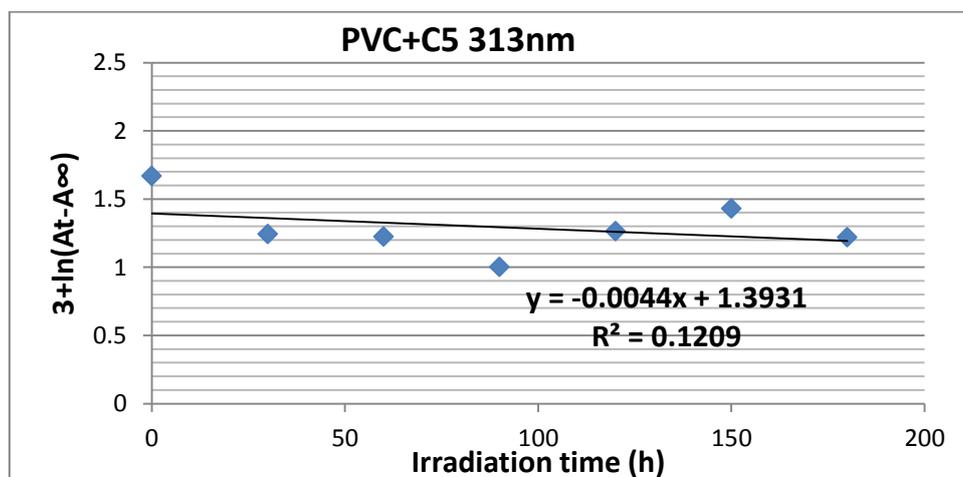
الشكل (45-4) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (Ni-L1) بتركيز 0.05% وزنا وسمك 80µm عند الطول الموجي (313nm).



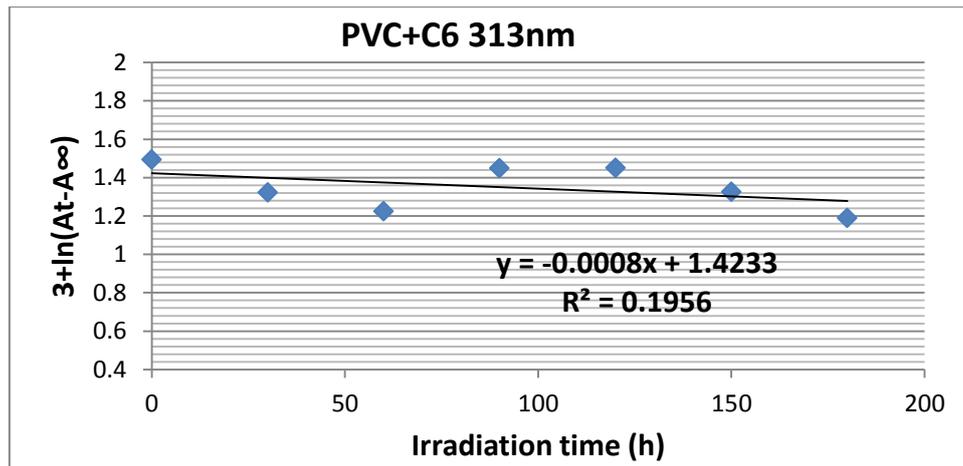
الشكل (46-4) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (Cu-L1) بتركيز 0.05% وزنا وسمك  $80\mu\text{m}$  عند الطول الموجي (313nm).



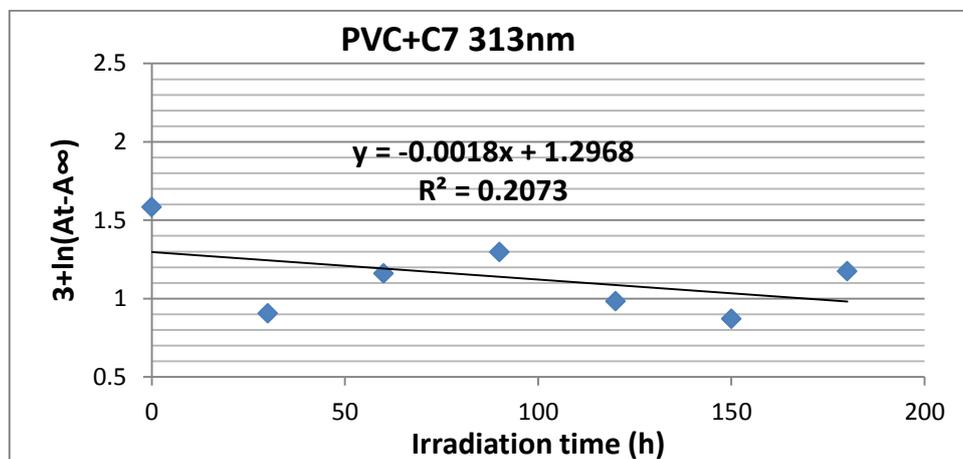
الشكل (47-4) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (Co-L1) بتركيز 0.05% وزنا وسمك  $80\mu\text{m}$  عند الطول الموجي (313nm).



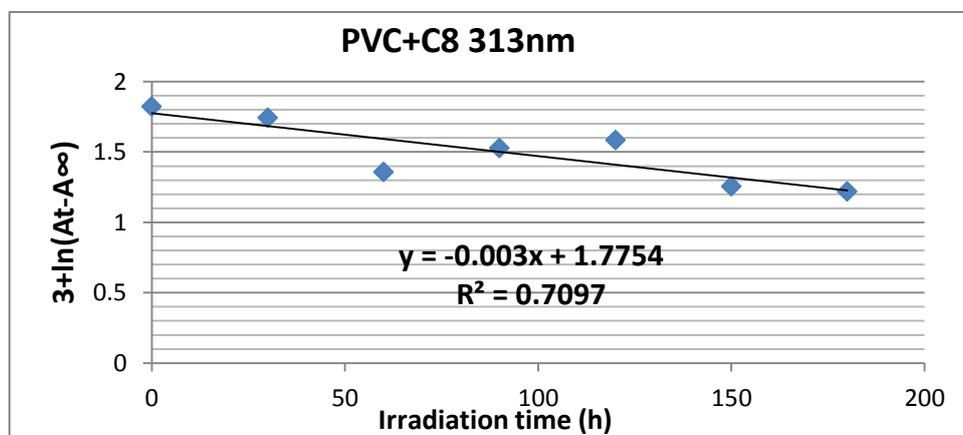
الشكل (48-4) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (Mn-L1) بتركيز 0.05% وزنا وسمك  $80\mu\text{m}$  عند الطول الموجي (313nm).



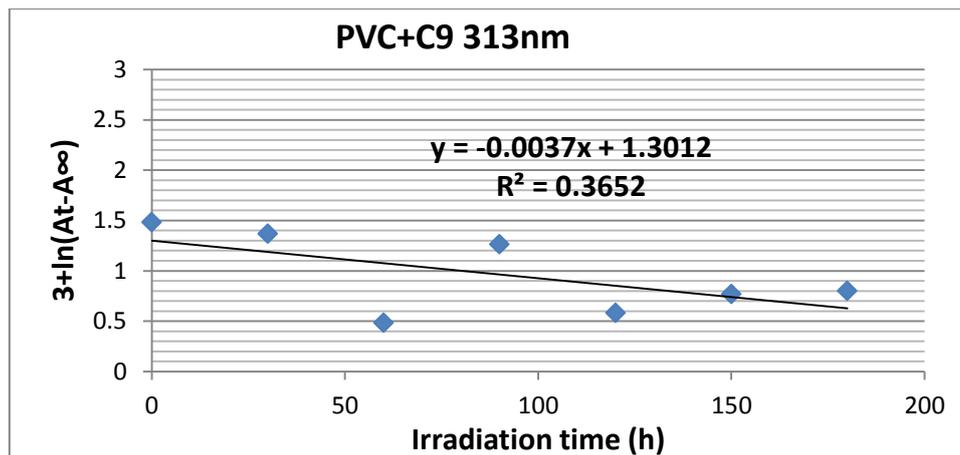
الشكل (49-4) تغيير ال  $\ln(A_t - A_\infty)$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (Fe-L1) بتركيز 0.05% وزنا وبسمك  $80\mu\text{m}$  . عند الطول الموجي (313nm)



الشكل (50-4) تغيير ال  $\ln(A_t - A_\infty)$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (Ni-1,10 phenanthroline) بتركيز 0.05% وزنا وبسمك  $80\mu\text{m}$  عند الطول الموجي (313nm).



الشكل (51-4) تغيير ال  $\ln(A_t - A_\infty)$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (Ni-L2) بتركيز 0.05% وزنا وبسمك  $80\mu\text{m}$  عند الطول الموجي (313nm).



الشكل (52-4) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (Ni-L3) بتركيز 0.05% وزنا وبسمك  $80\mu\text{m}$  . عند الطول الموجي (313nm)

يبين الجدول (18-4) قيم ثوابت سرعة التفكك الضوئي للمعدقات المضافة لرقائق متعدد الستايرين النقية ووجود المضافات من خلال قياس التغيرات الامتصاصية للرقائق البوليمرية عند الطول الموجي (313nm) وهو الطول الموجي الذي تم تشعيع الرقائق البوليمرية به .

الجدول (18-4) قيم ثوابت التفكك الضوئي للمعدقات المضافة لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل عند الطول الموجي (313nm).

| Additives | $k_d(\text{h}^{-1})$ | Additives                  | $k_d(\text{h}^{-1})$ |
|-----------|----------------------|----------------------------|----------------------|
| PVC Pure  | 0.0083               | C5(Mn-L1)                  | 0.0044               |
| C1(Zn-L1) | 0.0017               | C6(Fe-L1)                  | 0.0008               |
| C2(Ni-L1) | 0.0006               | C7(Ni-1,10 phenanthroline) | 0.0018               |
| C3(Cu-L1) | 0.004                | C8(Ni-L2)                  | 0.003                |
| C4(Co-L1) | 0.0011               | C9(Ni-L3)                  | 0.0037               |

ان نتائج تشعيع رقائق متعدد كلوريد الفايثيل بوجود وعدم وجود تركيز (0.05%) وزنا من المضافات (المعدقات) وبسمك ( $80\mu\text{m}$ ) أظهرت نقصان في قيم ثابت سرعة التفكك الضوئي الذي يخضع الى للمرتبة الاولى، وهذا يعني أن المضافات (المعدقات) تعمل كمثبتات ضوئية لتثبيت عملية الأكسدة الضوئية للبوليمر وتجعله مستقر تجاه الأشعة فوق البنفسجية. وهذا يتفق مع قياسات الأشعة تحت الحمراء لقيم معاملات ( $I_{CO}, I_{OH}, I_{PO}$ ). ويمكن ترتيب قيم ثابت سرعة التفكك الضوئي ( $k_d$ ) لهذه المعدقات بالترتيب التالي :

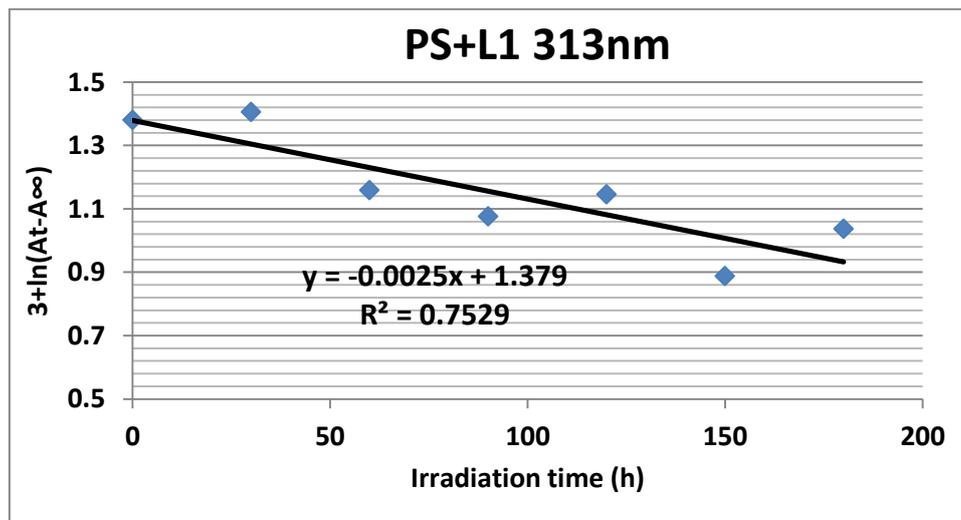
$$C2 > C1 > C3 > \text{PVC Pure}$$

$$C6 > C4 > C5 > \text{PVC Pure}$$

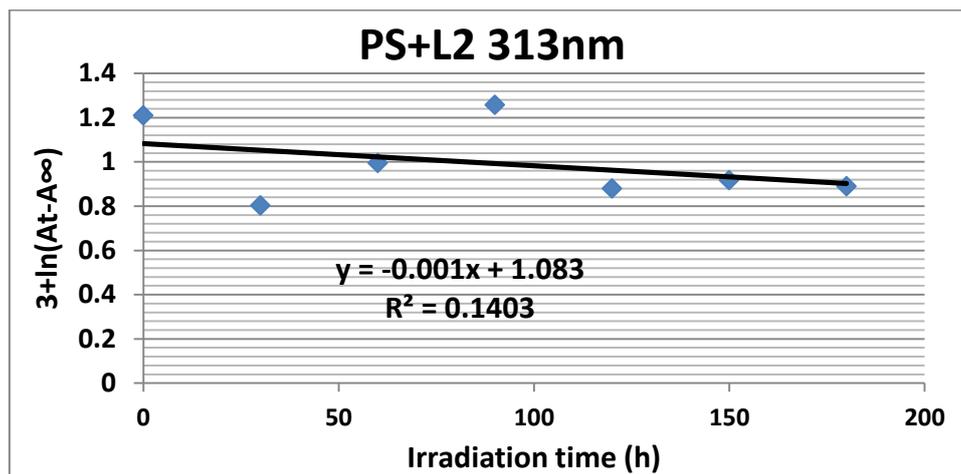
و المعقدات التي تم تحضيرها من قواعد شف مختلفة فان تسلسلها في التثبيت الضوئي كالتالي:

$$C9 > C7 > C8 > \text{PVC pure}$$

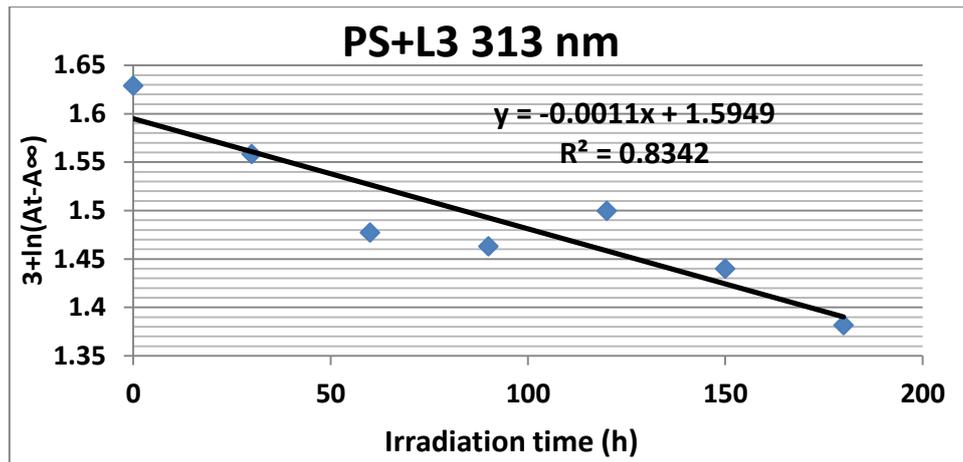
3 - دراسة رقائق متعدد الستايرين النقية والحاوية على مضافات (قواعد شف) بتركيز (0.05%) وزنا وسمك (80μm) عند الطول الموجي (313nm).



الشكل (53-4) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف (قاعدة شف)(L1) بتركيز 0.05% وزنا وسمك 80μm عند الطول الموجي (313nm).



الشكل (54-4) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف (قاعدة شف)(L2) بتركيز 0.05% وزنا وسمك 80μm . عند الطول الموجي (313nm).



الشكل (4-55) تغيير ال  $\ln (A_t - A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف (قاعدة شف) (L3) بتركيز 0.05% وزنا وسمك  $80\mu\text{m}$  عند الطول الموجي (313nm).

يبين الجدول (4-19) قيم ثوابت سرعة التفكك الضوئي للمعدات المضافة لرقائق متعدد الستايرين النقية وبوجود المضافات من خلال قياس التغيرات الامتصاصية للرقائق البوليميرية عند الطول الموجي (313nm) وهو الطول الموجي الذي تم تشعيع الرقائق البوليميرية به .

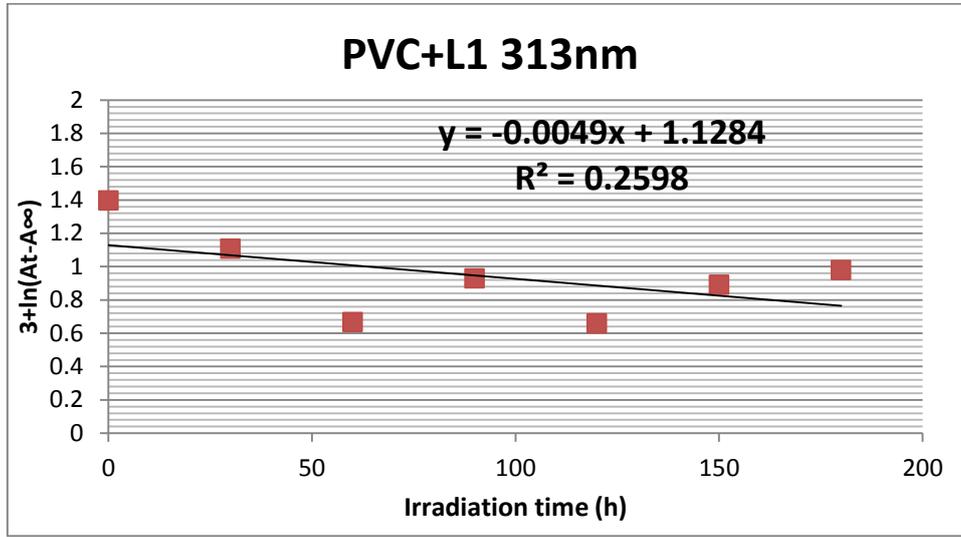
الجدول (4-19) قيم ثوابت التفكك الضوئي لقواعد شف المضافة لرقائق متعدد الستايرين. عند الطول الموجي (313nm)

| Additives | $k_d(\text{h}^{-1})$ | Additives | $k_d(\text{h}^{-1})$ |
|-----------|----------------------|-----------|----------------------|
| PS Pure   | 0.0071               | L2        | 0.001                |
| L1        | 0.0025               | L3        | 0.0011               |

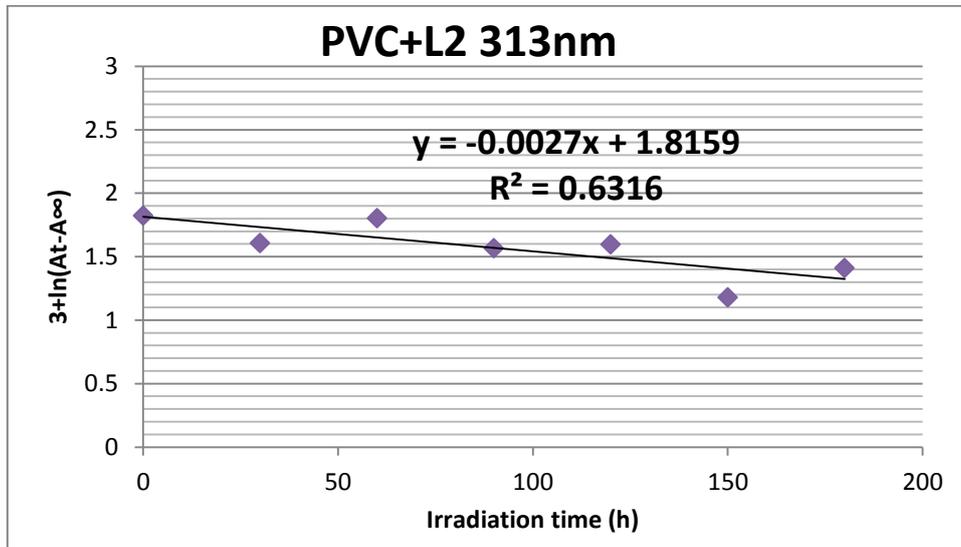
ان نتائج تشعيع رقائق متعدد الستايرين بوجود وعدم وجود تركيز (0.05%) وزنا من المضافات (قواعد شف) وبسمك ( $80\mu\text{m}$ ) أظهرت نقصان في قيم ثابت سرعة التفكك الضوئي الذي يخضع الى للمرتبة الاولى، وهذا يعني أن المضافات (قاعدة شف) تعمل كمثبتات ضوئية لتنشيط عملية الأكسدة الضوئية للبوليمر وتجعله مستقر تجاه الأشعة فوق البنفسجية. وهذا يتفق مع قياسات الأشعة تحت الحمراء لقيم معاملات  $(I_{CO}, I_{OH})$ . ويمكن ترتيب نتائج حساب ثابت سرعة التفكك الضوئي لهذه المضافات بالتسلسل الاتي :

$$L2 > L3 > L1 > \text{PS Pure}$$

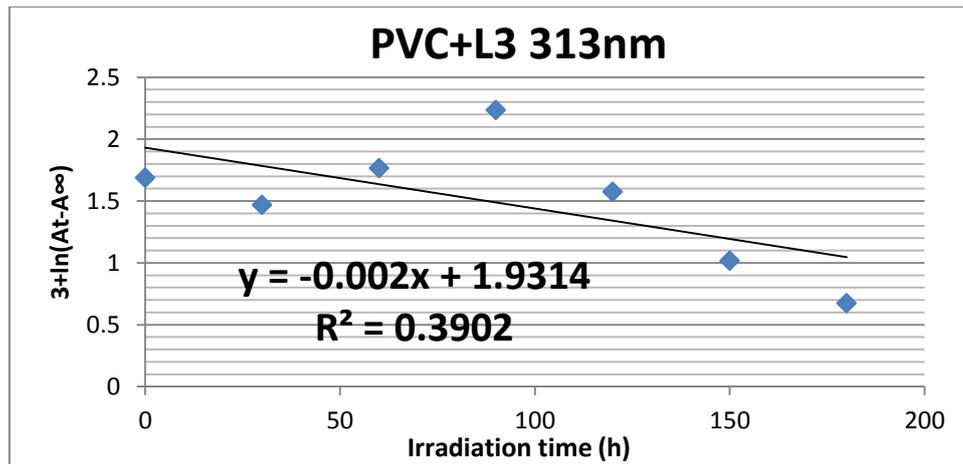
4 - دراسة رقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية والحاوية على مضافات (قواعد شف) بتركيز (0.05%) وزنا وسمك (80μm) عند الطول الموجي (313nm).



الشكل (4-56) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (قاعدة شف)(L1) بتركيز 0.05% وزنا وسمك 80μm عند الطول الموجي (313nm).



الشكل (4-57) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (قاعدة شف)(L2) بتركيز 0.05% وزنا وسمك 80μm .



الشكل (4-58) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (قاعدة شف) (L3) بتركيز 0.05% وزنا وسمك  $80\mu\text{m}$  عند الطول الموجي (313nm) .

يبين الجدول (4-20) قيم ثوابت سرعة التفكك الضوئي للمعدات المضافة لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية وبوجود المضافات من خلال قياس التغيرات الامتصاصية للرقائق البوليمرية عند الطول الموجي (313nm) وهو الطول الموجي الذي تم تشعيع الرقائق البوليمرية به .

الجدول (4-20) قيم ثوابت التفكك الضوئي لقواعد شف المضافة لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل عند الطول الموجي (313nm)

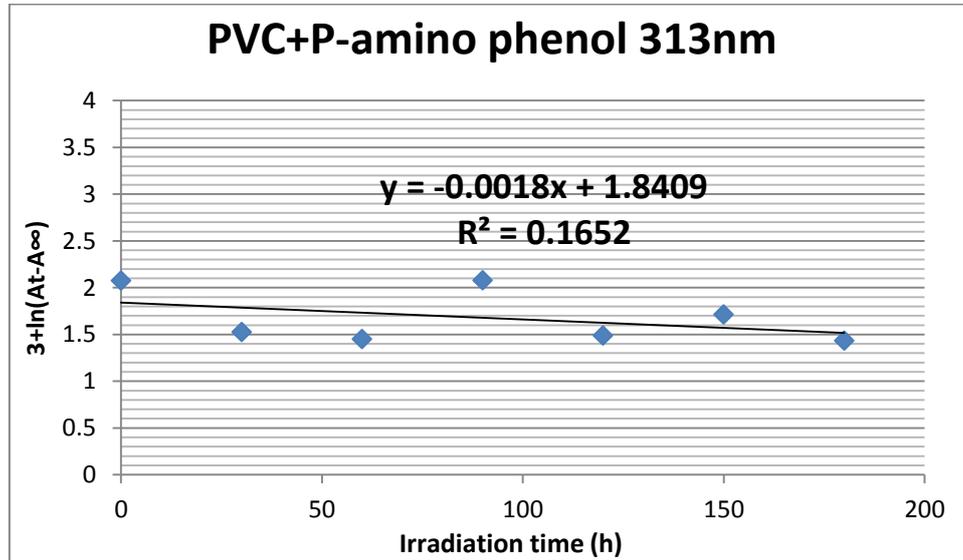
| Additives | $k_d(\text{h}^{-1})$ | Additives | $k_d(\text{h}^{-1})$ |
|-----------|----------------------|-----------|----------------------|
| PVC Pure  | 0.0083               | L2        | 0.0027               |
| L1        | 0.0049               | L3        | 0.002                |

ان نتائج تشعيع رقائق متعدد كلوريد الفايثيل بوجود وعدم وجود تركيز (0.05%) وزنا من المضافات (قواعد شف) وبسمك ( $80\mu\text{m}$ ) أظهرت نقصان في قيم ثابت سرعة التفكك الضوئي الذي يخضع الى للمرتبة الاولى، وهذا يعني أن المضافات (قواعد شف) تعمل كمثبتات ضوئية لتثبيت عملية الأكسدة الضوئية للبوليمر وتجعله مستقر تجاه الأشعة فوق البنفسجية. وهذا يتفق مع قياسات الأشعة تحت الحمراء لقيم معاملات ( $I_{CO}, I_{OH}, I_{PO}$ ). ويمكن ترتيب فعالية هذه المضافات في التثبيت الضوئي حسب قيمة ثابت سرعة التفكك الضوئي لكل منها بالتسلسل الاتي:

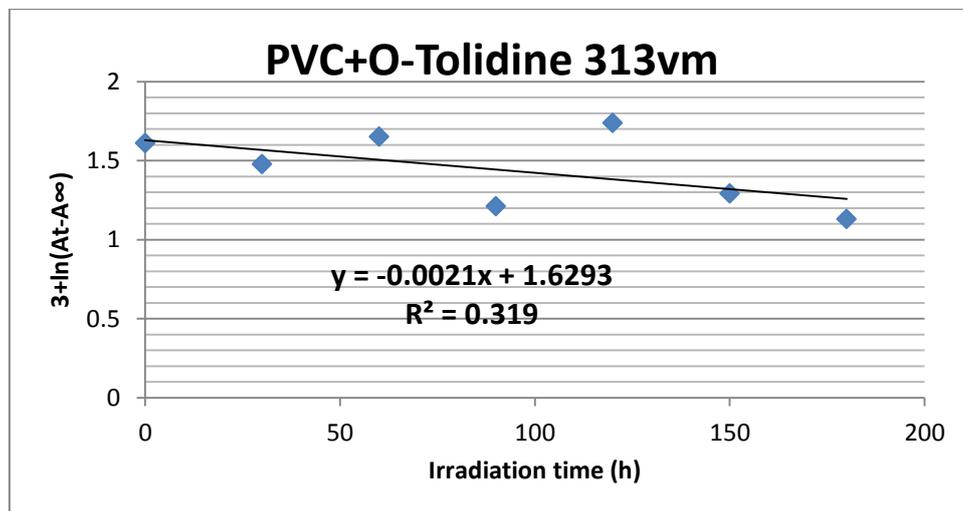
$$L3 > L2 > L1 > \text{PVC Pure}$$

5 - دراسة رقائيق متعدد كلوريد الفايثيل النقية والمحورة (المتضمنة أمينات) بسمك  $(80\mu\text{m})$  عند الطول الموجي  $(313\text{nm})$ .

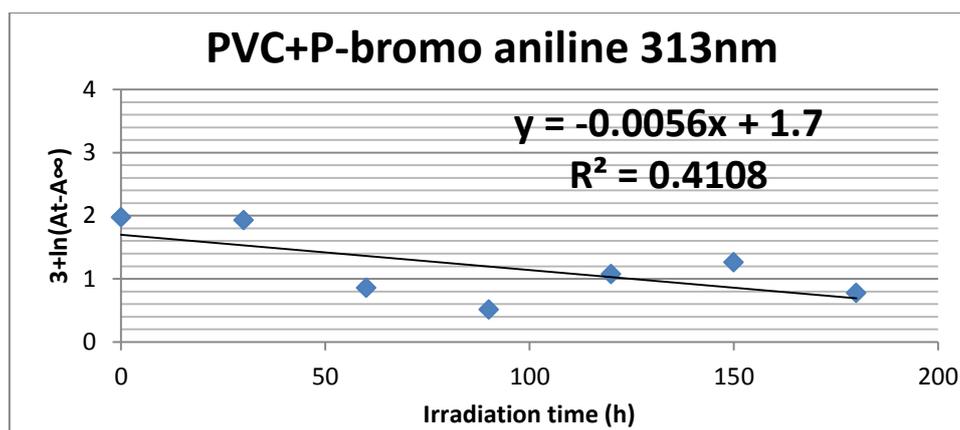
تم حساب ثابت سرعة التفكك الضوئي ( $k_d$ ) لرقائيق متعدد كلوريد الفايثيل النقية و المحورة بالأمينات الأولية بواسطة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية باستخدام الهواء (blank) في الجهاز . وقياس التغيرات في الامتصاصية للرقائيق البوليميرية خلال أوقات التشعيع المختلفة .



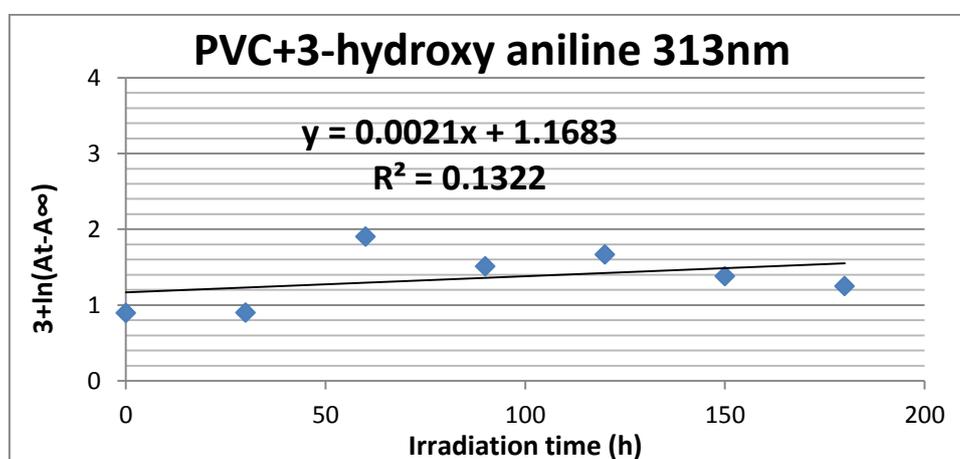
الشكل (4-59) تغيير ال  $\ln (At-A\infty)$  مع زمن التشعيع لرقائيق متعدد كلوريد الفايثيل المحور مع (P-amino phenol) بسمك  $80\mu\text{m}$  عند الطول الموجي  $(313\text{nm})$ .



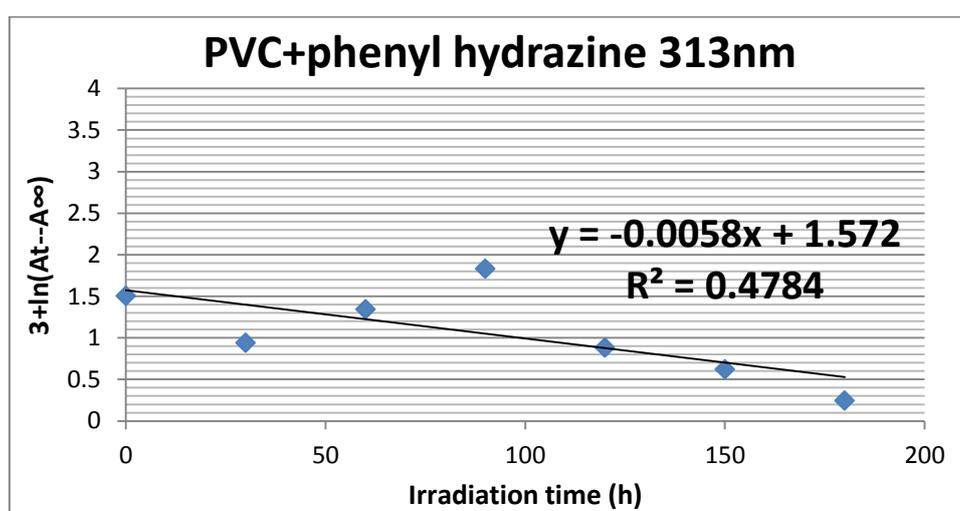
الشكل (4-60) تغيير ال  $\ln (At-A\infty)$  مع زمن التشعيع لرقائيق متعدد كلوريد الفايثيل المحور مع (O-Tolidine) بسمك  $80\mu\text{m}$  عند الطول الموجي  $(313\text{nm})$ .



الشكل (61-4) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل المحور مع (P-bromo aniline) بسمك  $80\mu\text{m}$  . عند الطول الموجي (313nm)



الشكل (62-4) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل المحور مع (3-hydroxy aniline) بسمك  $80\mu\text{m}$  . عند الطول الموجي (313nm)



الشكل (63-4) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل المحور مع (Phenyl Hydrazine) بسمك  $80\mu\text{m}$  عند الطول الموجي (313nm).

يبين الجدول (4-21) قيم ثوابت سرعة التفكك الضوئي لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية والمحورة بالأمينات الأولية من خلال قياس التغيرات الامتصاصية للرقائق البوليميرية عند الطول الموجي (313nm) وهو الطول الموجي الذي تم تشييع الرقائق البوليميرية به .

الجدول (4-21) قيم ثوابت التفكك الضوئي لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل المحورة مع الأمينات الأولية عند الطول الموجي (313nm) الذي شععت به الرقائق البوليميرية.

| Additives          | $k_d(h^{-1})$ | Additives             | $k_d(h^{-1})$ |
|--------------------|---------------|-----------------------|---------------|
| PVC Pure           | 0.0083        | PVC+P-bromo aniline   | 0.0056        |
| PVC+P-amino phenol | 0.0018        | PVC+3-hydroxy aniline | 0.0021        |
| PVC+O-Tolidine     | 0.0021        | PVC+ phenyl hydrazine | 0.0058        |

#### 4-3-2-2 دراسة التجزئة الضوئية لمتعدد الستايرين ومتعدد كلوريد الفايثيل باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية عند الطول الموجي الأعظم لكل معقد:

تم حساب ثابت سرعة التفكك الضوئي للرقائق البوليميرية ( $k_d$ ) باستخدام الفقرة (3-7-2) باستخدام التغيرات في امتصاصية الرقائق البوليميرية النقية والتي تحتوي على تركيز (0.05%) وزنا من المضافات، خلال أوقات التشييع المختلفة وان رسم  $\ln(A_t - A_\infty)$  مقابل زمن التشييع يعطي خطا مستقيما والذي يشير الى أن التفاعل من المرتبة الاولى والميل يساوي ثابت سرعة التفكك الضوئي ( $k_d$ ).

علما أنه تم استخدام الهواء (Blank) عند قياس الامتصاصية للرقائق البوليميرية النقية والتي تحتوي على مضافات .

درس تأثير المركبات المضافة على تحلل بوليمرات متعدد الستايرين ومتعدد كلوريد الفايثيل من خلال :

1 - دراسة رقائق متعدد الستايرين النقية والحاوية على مضافات (معقدات) بتركيز (0.05%) وزنا وسمك (80 $\mu$ m).

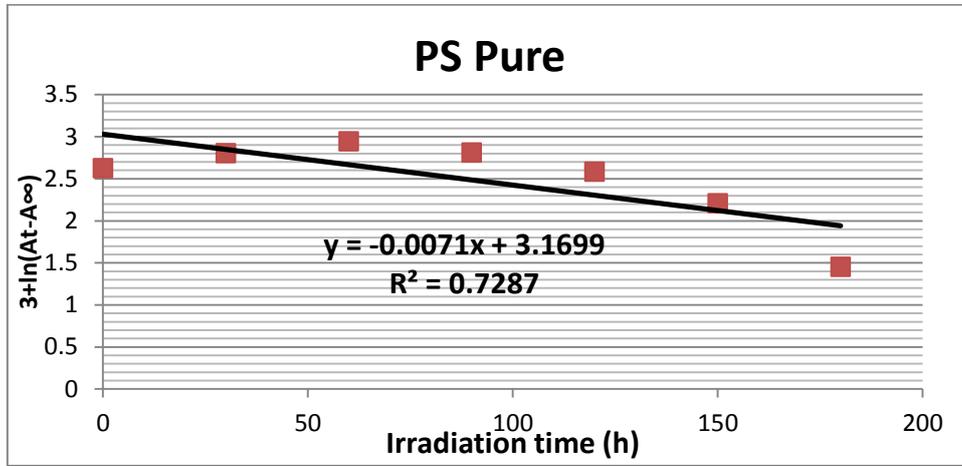
2 - دراسة رقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية والحاوية على مضافات (معقدات) بتركيز (0.05%) وزنا وسمك (80 $\mu$ m).

3 - دراسة رقائق متعدد الستايرين النقية والحاوية على مضافات (قواعد شف) بتركيز (0.05%) وزنا وسمك (80 $\mu$ m).

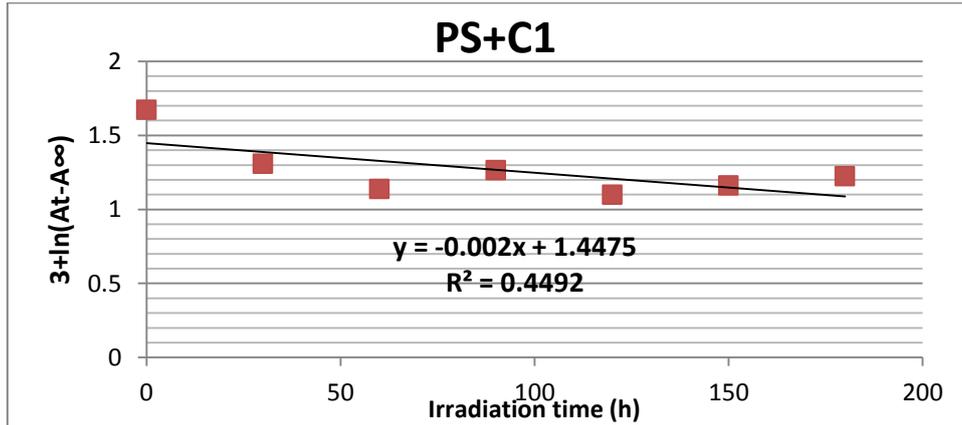
4 - دراسة رقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية والحاوية على مضافات (قواعد شف) بتركيز (0.05%) وزنا وسمك (80μm).

1 - نتائج دراسة امتصاصية الاشعة فوق البنفسجية لرقائق متعدد الستايرين النقية وبوجود المضافات (معدتات) بتركيز (0.05%) وزنا وسمك (80μm) عند الطول الموجي الأعظم لكل معدد .

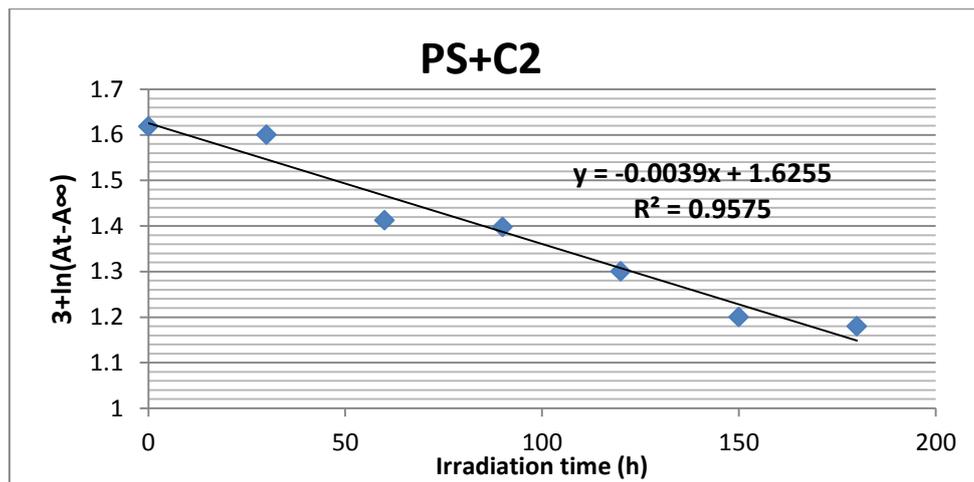
ان زيادة تفكك متعدد الستايرين يعتمد على ثابت سرعة التحلل الضوئي ( $k_d$ ) الذي تم حسابه باستخدام التغيرات في امتصاصية الاشعة فوق البنفسجية للرقائق البوليميرية الحاوية على المضافات (المعدتات) عند الطول الموجي الأعظم لكل مضاف وباستخدام الهواء ك (blank) والموضحة في الأشكال الآتية .



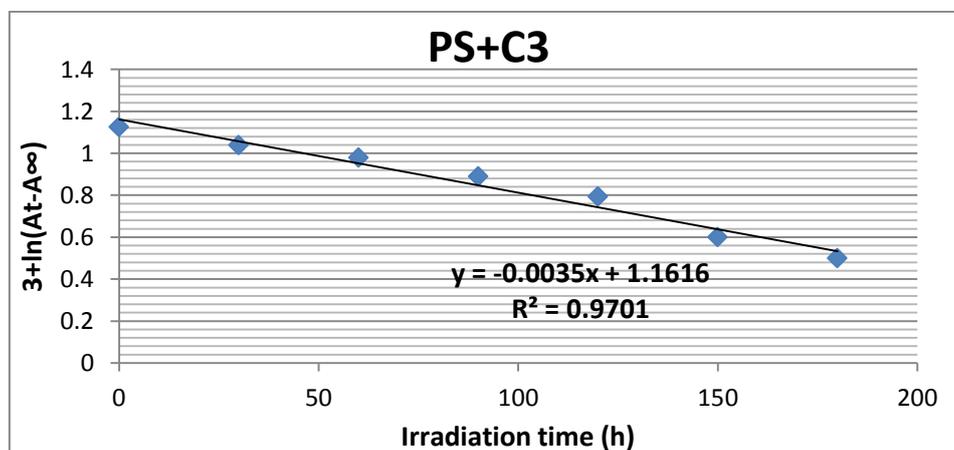
الشكل (64-4) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين النقية عند الطول الموجي (313nm) وبسمك 80μm .



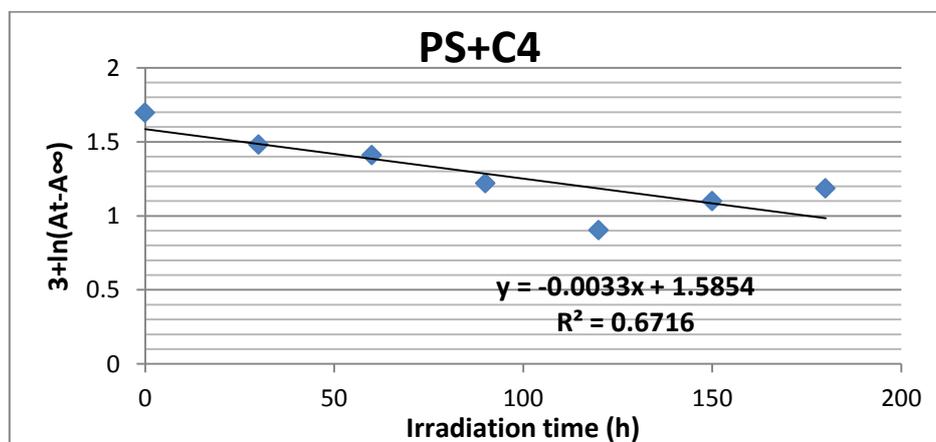
الشكل (65-4) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف C1 (Zn-L1) عند الطول الموجي الأعظم له بتركيز 0.05% وزنا وسمك 80μm .



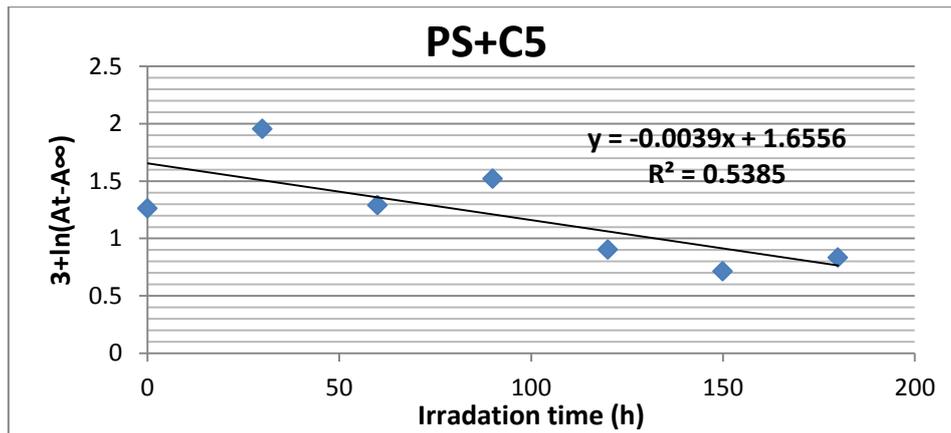
الشكل (4-66) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف C2 (Ni-L1) عند الاطول الموجي الأعظم له بتركيز %0.05 وزنا وسمك  $80\mu\text{m}$ .



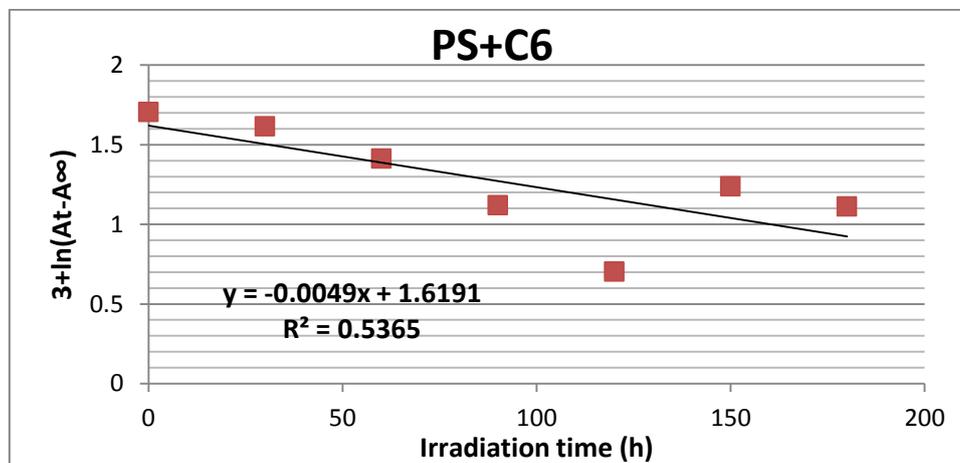
الشكل (4-67) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف C3 (Cu-L1) عند الطول الموجي الأعظم له بتركيز %0.05 وزنا وسمك  $80\mu\text{m}$ .



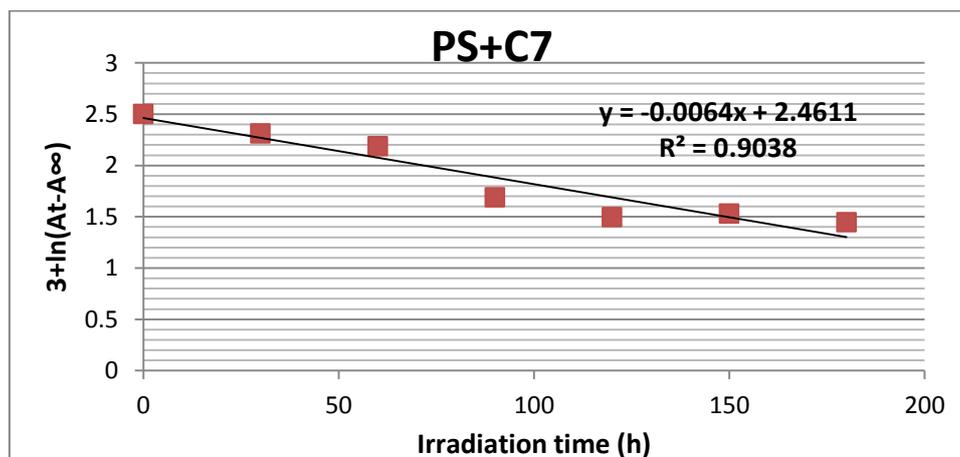
الشكل (4-68) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف C4 (Co-L1) عند الطول الموجي الأعظم له بتركيز %0.05 وزنا وسمك  $80\mu\text{m}$ .



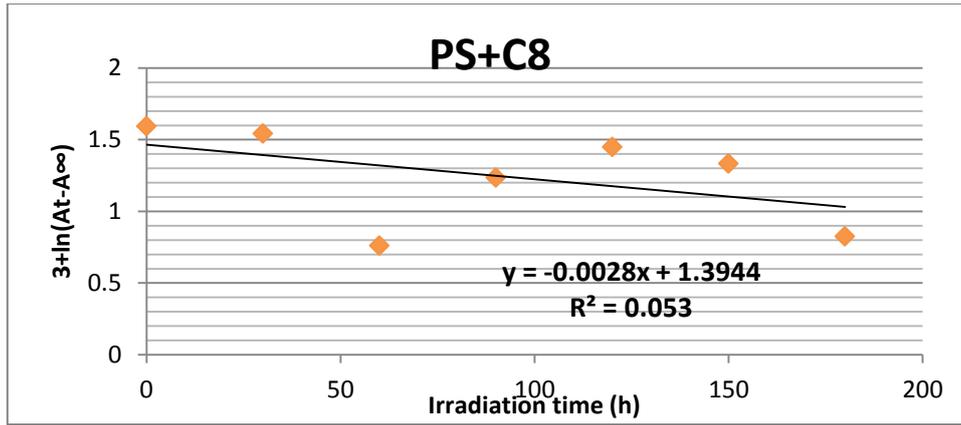
الشكل (4-69) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف C5 (Mn-L1) عند الطول الموجي الأعظم له بتركيز 0.05% وزنا وسمك  $80\mu\text{m}$ .



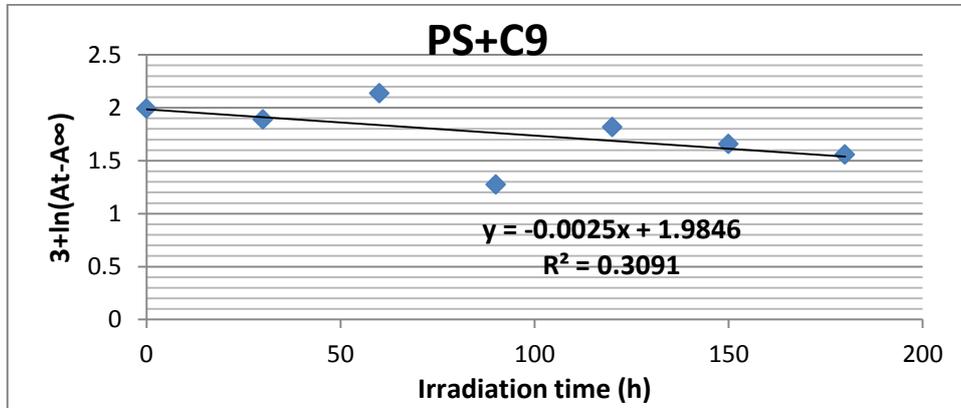
الشكل (4-70) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف C6 (Fe-L1) عند الطول الموجي الأعظم له بتركيز 0.05% وزنا وسمك  $80\mu\text{m}$ .



الشكل (4-71) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف C7 (Ni-1,10 phenanthroline) عند الطول الموجي الأعظم له و بتركيز 0.05% وزنا وسمك  $80\mu\text{m}$ .



الشكل (72-4) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف C8 (Ni-L2) عند الطول الموجي الأعظم له و بتركيز 0.05% وزنا وسمك  $80\mu\text{m}$ .



الشكل (73-4) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف C9 (Ni-L3) عند الطول الموجي الأعظم له بتركيز 0.05% وزنا وسمك  $80\mu\text{m}$ .

يبين الجدول (22-4) قيم ثوابت سرعة التفكك الضوئي لرقائق متعدد الستايرين النقية وبوجود المضافات من خلال قياس التغيرات الامتصاصية للرقائق البوليمرية عند الطول الموجي الأعظم لكل معقد.

الجدول (22-4) قيم ثوابت سرعة التفكك الضوئي لرقائق متعدد الستايرين مع المضافات ( المعقدات) عند الطول الموجي الأعظم لكل معقد.

| Additives  | $k_d(\text{h}^{-1})$ | Additives                 | $k_d(\text{h}^{-1})$ |
|------------|----------------------|---------------------------|----------------------|
| PS Pure    | 0.0072               | Mn-L1 (C5)                | 0.0039               |
| Zn-L1 (C1) | 0.002                | Fe-L1(C6)                 | 0.0049               |
| Ni-L1 (C2) | 0.0039               | Ni-1,10 phnanthroline(C7) | 0.0064               |
| Cu-L1 (C3) | 0.0035               | Ni-L2 (C8)                | 0.0028               |
| Co-L1 (C4) | 0.0033               | Ni-L3 (C9)                | 0.0025               |

ان نتائج تشعيع رقائق متعدد الستايرين بوجود وعدم وجود تركيز (0.05%) وزنا من المضافات (المعقدات) وبسمك (80μm) أظهرت قيم واطئة لثابت سرعة التفكك الضوئي ( $k_d$ ) الذي يخضع الى المرتبة الاولى، وهذا يعني أن المضافات (المعقدات) عملت كمثبتات ضوئية لتنشيط عملية الأكسدة الضوئية للبوليمر وتجعله مستقر تجاه الأشعة فوق البنفسجية. وهذا يتفق مع قياسات الأشعة تحت الحمراء لقيم معاملات ( $I_{CO}, I_{OH}$ ). وقياسات الاشعة فوق البنفسجية لحساب ثابت سرعة التفكك الضوئي للمعقدات المضافة ( $k_d$ ). وبالتالي يمكن ترتيب النتائج للرقائق البوليميرية التي تحتوي على المضافات ( المعقدات) حسب التسلسل التالي :

$$C1 (Zn-L1) > C3 (Cu-L1) > C2 (Ni-L1) > PS Pure$$

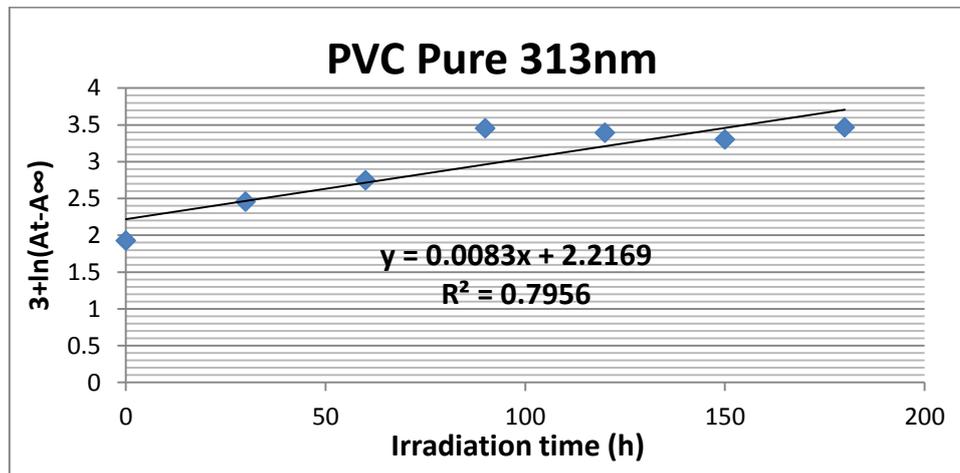
$$C4 (Co-L1) > C5 (Mn-L1) > C6 (Fe-L1) > PS Pure$$

و المعقدات التي تم تحضيرها من قواعد شف مختلفة فان تسلسلها في التثبيت الضوئي كالتالي:

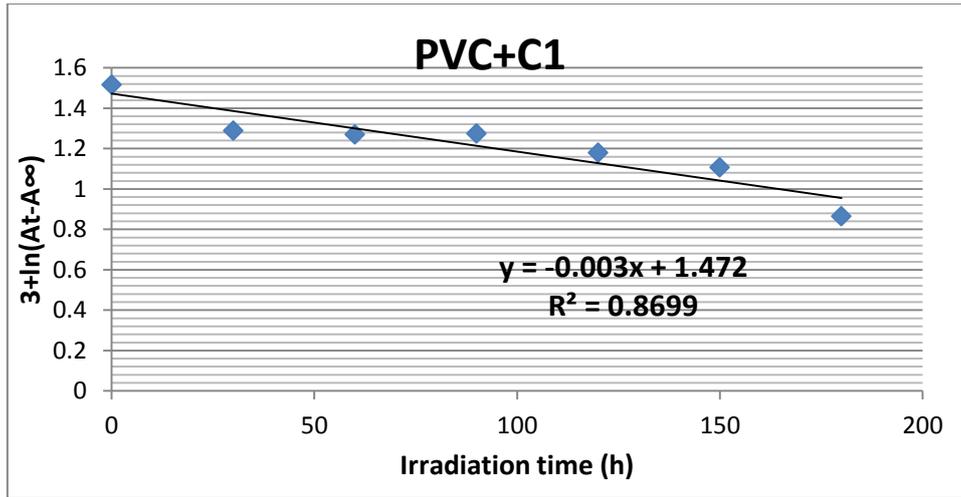
$$C9 (Ni-L3) > C8(Ni-L2) > C7(Ni-1,10 Phenanthroline ) > PS pure$$

2- نتائج دراسة رقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية والحاوية على مضافات (معقدات) بتركيز (0.05%) وزنا وسمك (80μm) عند الطول الموجي الأعظم لكل معقد .

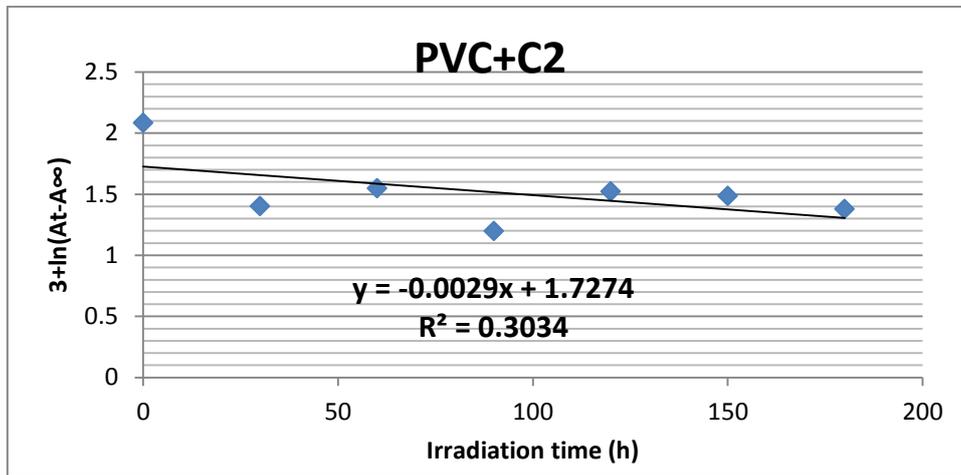
ان زيادة تفكك متعدد كلوريد الفايثيل يعتمد على ثابت سرعة التحلل الضوئي ( $k_d$ ) الذي تم حسابه باستخدام التغيرات في امتصاصية الاشعة فوق البنفسجية للرقائق البوليميرية الحاوية على المضافات (المعقدات) الموضحة في الأشكال الاتية .



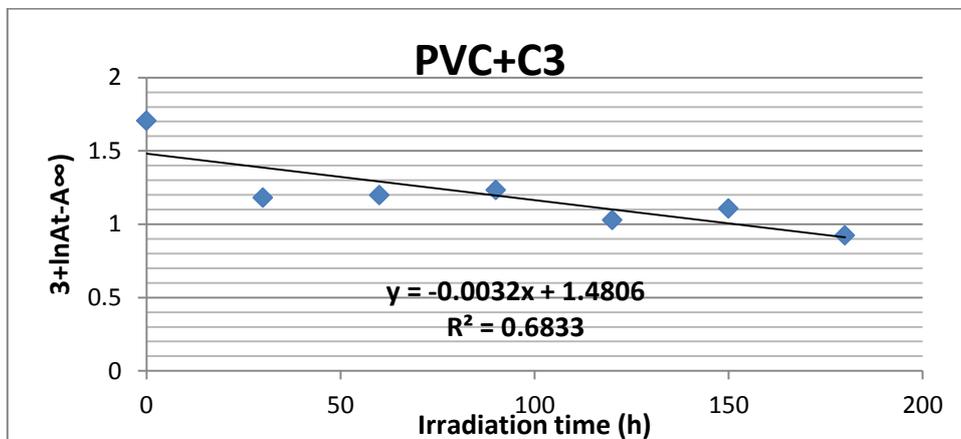
الشكل (4-74) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقي بسمك 80μm .



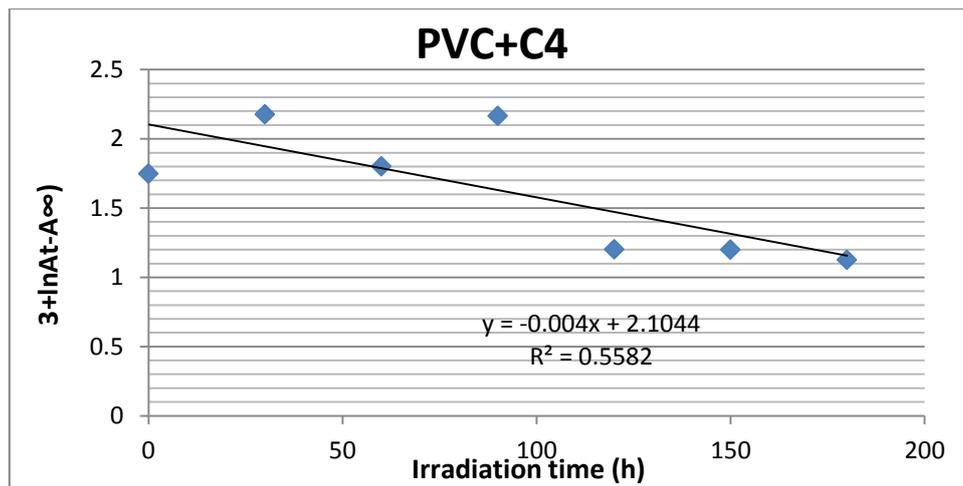
الشكل (75-4) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (Zn-L1) عند الطول الموجي الأعظم له بتركيز 0.05% وزنا وسمك  $80\mu\text{m}$ .



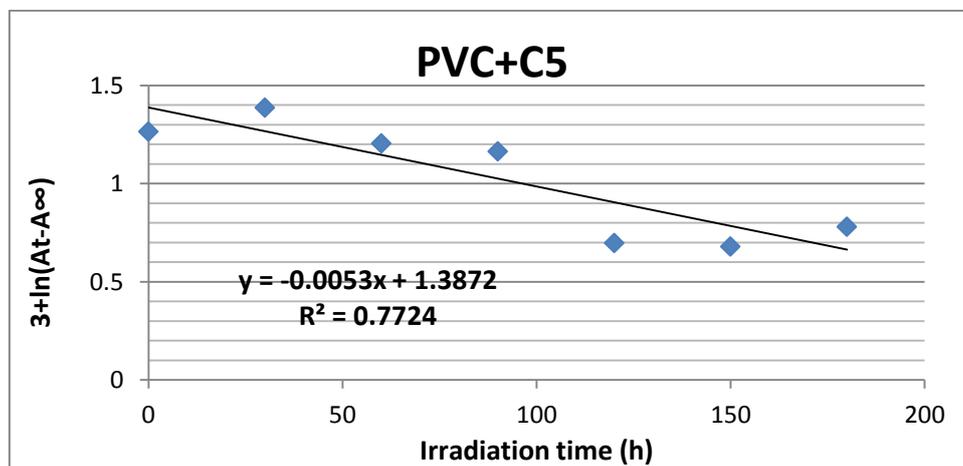
الشكل (76-3) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (Ni-L1) عند الطول الموجي الأعظم له بتركيز 0.05% وزنا وسمك  $80\mu\text{m}$ .



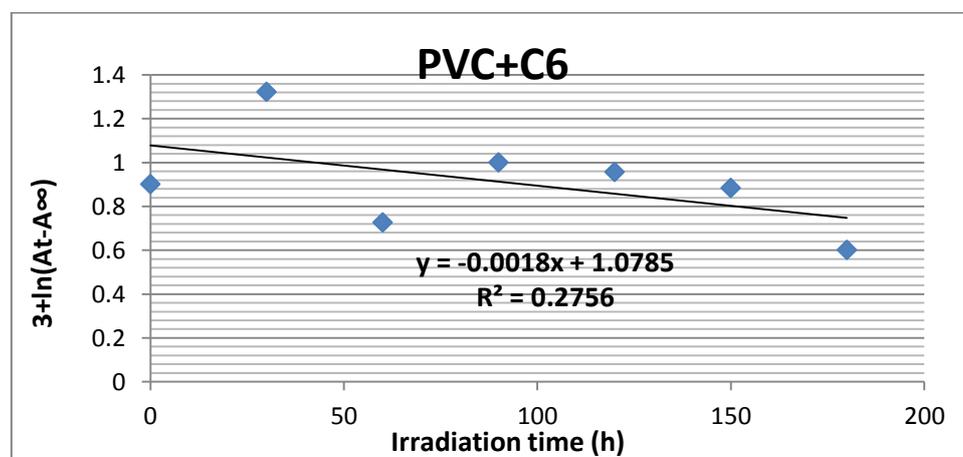
الشكل (77-4) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (Cu-L1) عند الطول الموجي الأعظم بتركيز 0.05% وزنا وسمك  $80\mu\text{m}$ .



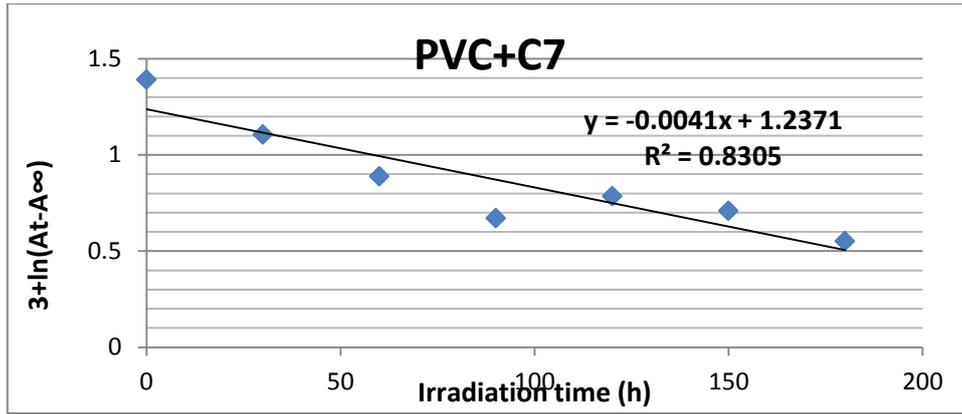
الشكل (78-4) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (Co-L1) عند الطول الموجي الأعظم له بتركيز 0.05% وزنا وبسمك  $80\mu\text{m}$ .



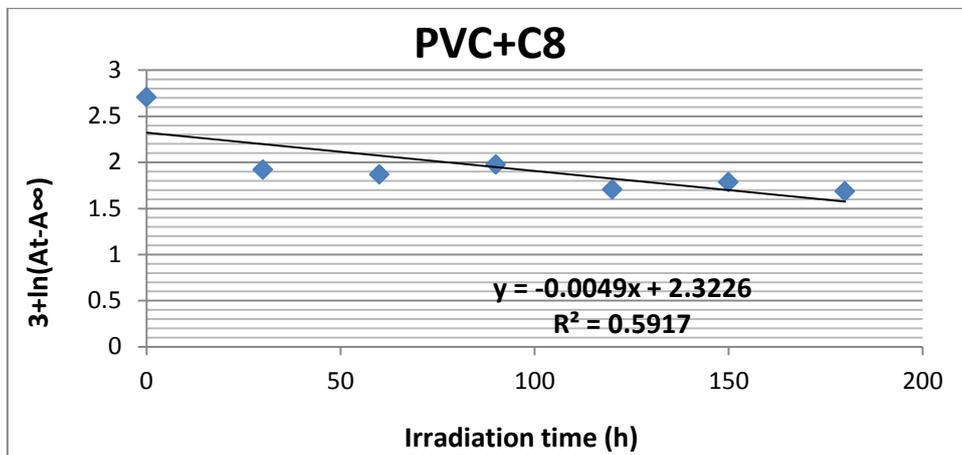
الشكل (79-4) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (Mn-L1) عند الطول الموجي الأعظم له بتركيز 0.05% وزنا وبسمك  $80\mu\text{m}$ .



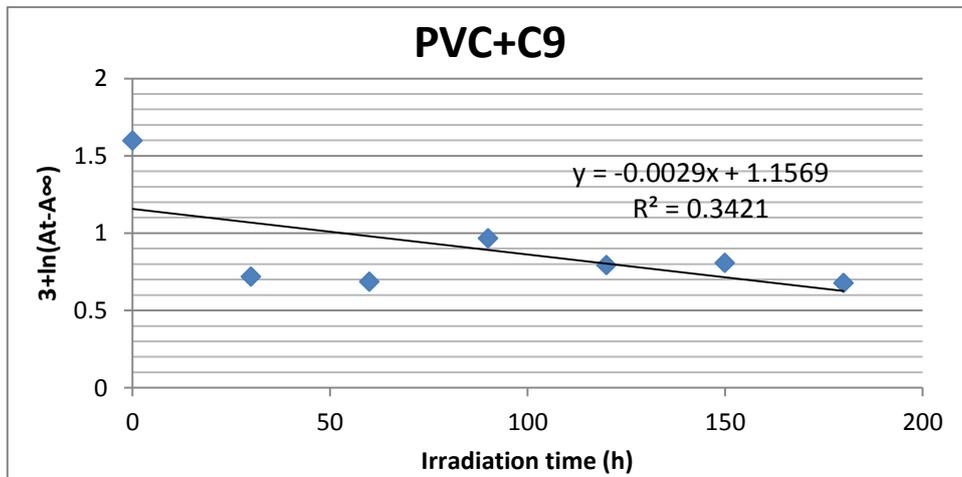
الشكل (80-4) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (Fe-L1) عند الطول الموجي الأعظم له بتركيز 0.05% وزنا وبسمك  $80\mu\text{m}$ .



الشكل (81-4) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (Ni-1,10 phenanthroline) عند الطول الموجي الأعظم له بتركيز 0.05% وزنا وبسمك  $80\mu\text{m}$ .



الشكل (82-4) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (Ni-L2) عند الطول الموجي الأعظم له بتركيز 0.05% وزنا وبسمك  $80\mu\text{m}$ .



الشكل (83-4) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (Ni-L3) عند الطول الموجي الأعظم له بتركيز 0.05% وزنا وبسمك  $80\mu\text{m}$ .

يبين الجدول (4-23) قيم ثوابت سرعة التفكك الضوئي لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية وبوجود المضافات (المعقدات) من خلال قياس التغيرات الامتصاصية للرقائق البوليمرية عند الطول الموجي الأعظم لكل معقد مضاف.

الجدول (3-23) قيم ثوابت التفكك الضوئي لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل بوجود وعدم وجود المضافات ( المعقدات ) عند الطول الموجي الأعظم لكل معقد .

| Additives | $k_d (h^{-1})$ | Additives                  | $k_d (h^{-1})$ |
|-----------|----------------|----------------------------|----------------|
| PVC Pure  | 0.0083         | C5(Mn-L1)                  | 0.0053         |
| C1(Zn-L1) | 0.003          | C6(Fe-L1)                  | 0.0018         |
| C2(Ni-L1) | 0.0029         | C7(Ni-1,10 phenanthroline) | 0.0041         |
| C3(Cu-L1) | 0.0032         | C8(Ni-L2)                  | 0.0049         |
| C4(Co-L1) | 0.004          | C9(Ni-L3)                  | 0.0029         |

ان نتائج تشيع رقائق متعدد كلوريد الفايثيل بوجود وعدم وجود تركيز (0.05%) وزنا من المضافات (المعقدات) وبسمك (80µm) أظهرت نقصان في قيم ثابت سرعة التفكك الضوئي الذي يخضع الى للمرتبة الاولى، وهذا يعني أن المضافات (المعقدات) عملت كمثبتات ضوئية لتثبيت عملية الأكسدة الضوئية للبوليمر وتجعله مستقر تجاه الأشعة فوق البنفسجية. وهذا يتفق مع قياسات الأشعة تحت الحمراء لقيم معاملات ( $I_{CO}, I_{OH}, I_{PO}$ ). وقياسات الاشعة فوق البنفسجية لحساب ثابت سرعة التفكك الضوئي للمعقدات عند الطول الموجي (313nm) .

ويمكن ترتيب النتائج للمضافات التي تم تحضيرها من قاعدة شف نفسها على التسلسل الاتي :

**C2(Ni-L1) > C1(Zn-L1) > C3(Cu-L1) > PVC Pure**

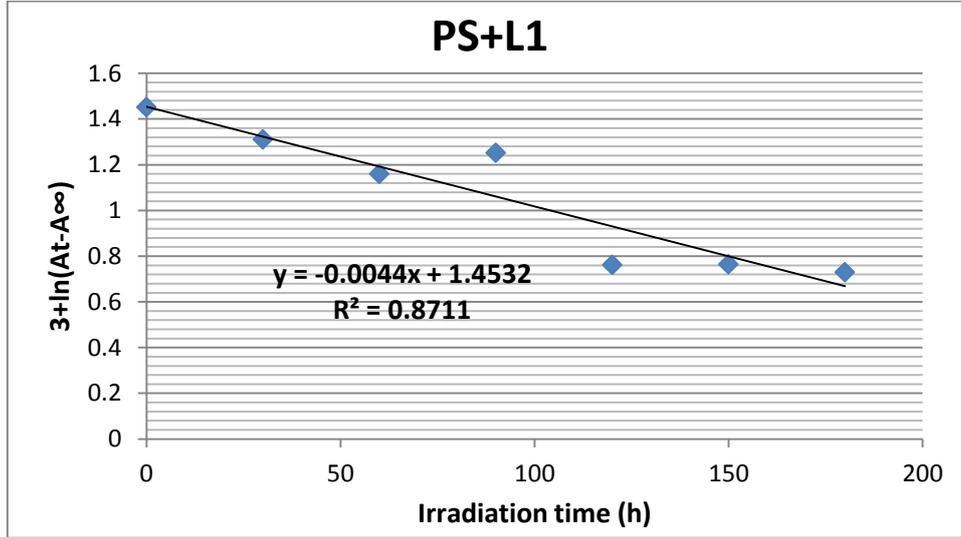
**C6(Fe-L1) > C4(Co-L1) > C5(Mn-L1) > PVC Pure**

و المعقدات التي تم تحضيرها من قواعد شف مختلفة فان تسلسلها في التثبيت الضوئي كالتالي:

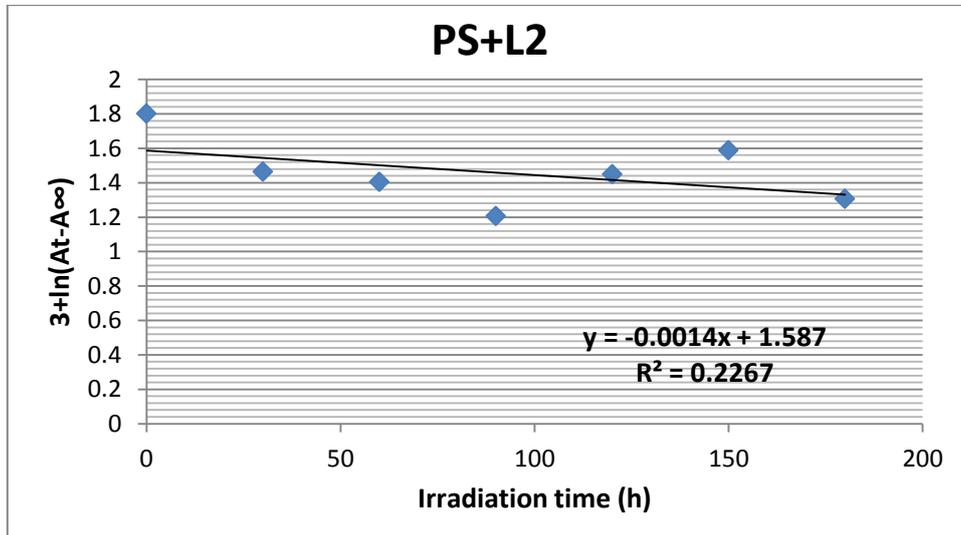
**C9(Ni-L3) > C7(Ni-1,10 Phenanthroline) > C8(Ni-L2) > PVC pure**

3 - دراسة رقائق متعدد الستايرين النقية والحاوية على مضافات (قواعد شف) بتركيز (0.05%) وزنا وسمك (80μm) عند الطول الموجي الأعظم لكل مضاف.

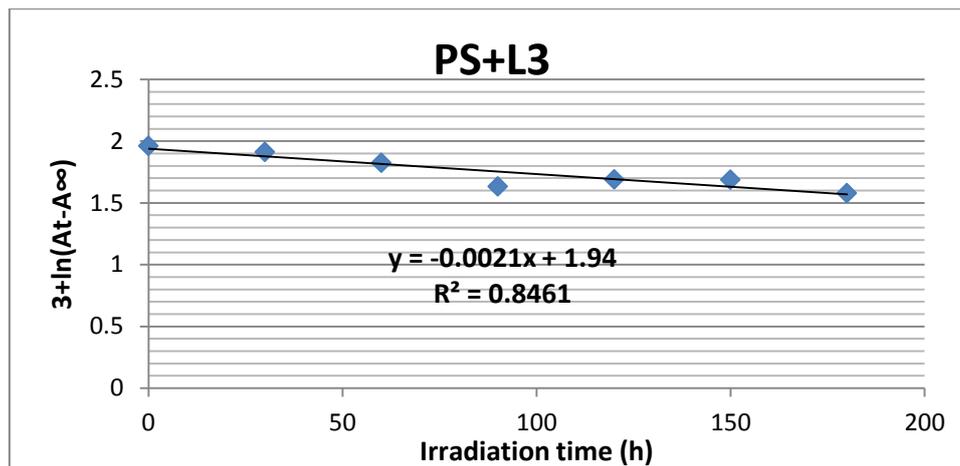
ان زيادة تفكك متعدد الستايرين يعتمد على ثابت سرعة التحلل الضوئي ( $k_d$ ) الذي تم حسابه باستخدام التغيرات في امتصاصية الأشعة فوق البنفسجية للرقائق البوليميرية الحاوية على المضافات (قواعد شف) الموضحة في الأشكال الآتية .



الشكل (4-84) تغيير ال  $\ln (At-A\infty)$  مع زمن التشيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف (قاعدة شف)(L1) عند الطول الموجي الاعظم لها بتركيز 0.05% وزنا وسمك 80μm .



الشكل (4-85) تغيير ال  $\ln (At-A\infty)$  مع زمن التشيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف (قاعدة شف)(L2) عند الطول الموجي الأعظم لها بتركيز 0.05% وزنا وسمك 80μm .



الشكل (4-86) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين مع المضاف (قاعدة شف) (L3) عند الطول الموجي الأعظم بتركيز 0.05% وزنا وسمك  $80\mu\text{m}$ .

يبين الجدول (4-24) قيم ثوابت سرعة التفكك الضوئي للمعدات المضافة لرقائق متعدد الستايرين النقية وبوجود المضافات من خلال قياس التغيرات الامتصاصية للرقائق البوليميرية عند الطول الموجي الأعظم لكل مضاف.

الجدول (4-24) قيم ثوابت سرعة التفكك الضوئي لرقائق متعدد الستايرين مع المضافات (قواعد شف) عند الطول الموجي الأعظم.

| Additives | $k_d (h^{-1})$ | Additives | $k_d (h^{-1})$ |
|-----------|----------------|-----------|----------------|
| PS Pure   | 0.0071         | L2        | 0.0014         |
| L1        | 0.0044         | L3        | 0.0021         |

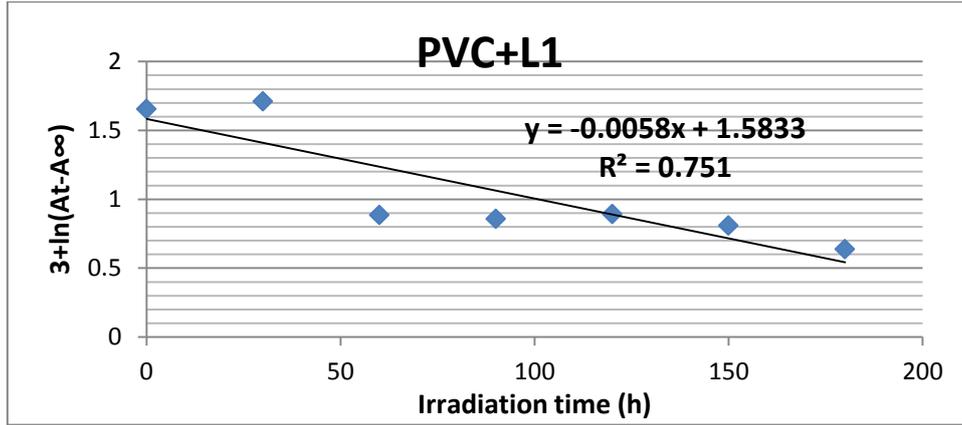
ان نتائج تشعيع رقائق متعدد الستايرين بوجود وعدم وجود تركيز (0.05%) وزنا من المضافات (قواعد شف) وبسمك ( $80\mu\text{m}$ ) أظهرت نقصان في قيم ثابت سرعة التفكك الضوئي الذي يخضع الى للمرتبة الاولى، وهذا يعني أن المضافات (المعدات) عملت كمثبتات ضوئية لتثبيط عملية الأكسدة الضوئية للبوليمر وتجعله مستقر تجاه الأشعة فوق البنفسجية. وهذا يتفق مع قياسات الأشعة تحت الحمراء لقيم معاملات  $(I_{CO}, I_{OH})$ . وقياسات الاشعة فوق البنفسجية لحساب تثبت سرعة التفكك الضوئي لقواعد شف المضافة عند الطول الموجي ( $313 \text{ nm}$ ) وعند الطول الموجي الأعظم لكل مضاف.

ويمكن ترتيب تأثير هذه المضافات في التثبيت الضوئي لمتعدد الستايرين بالترتيب الاتي :

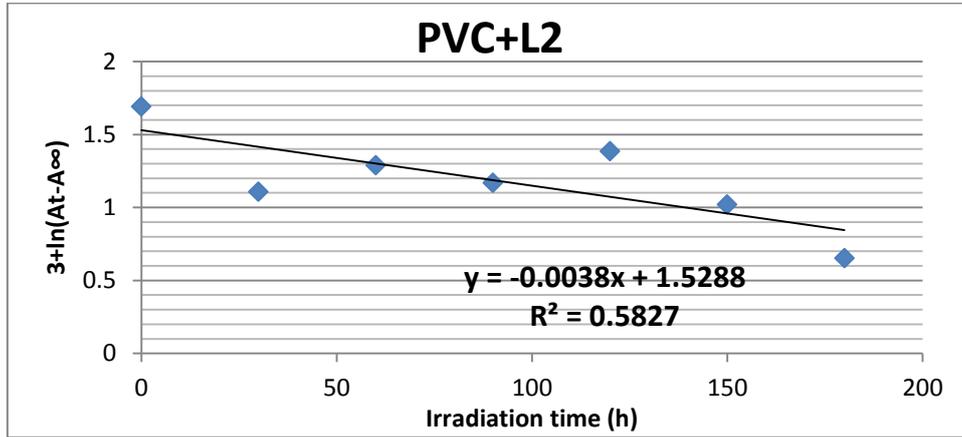
$$L2 > L3 > L1 > \text{PS Pure}$$

4 - دراسة رقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية والحاوية على مضافات (قواعد شف) بتركيز (0.05%) وزنا وسمك (80µm) عند الطول الموجي الأعظم لكل مضاف.

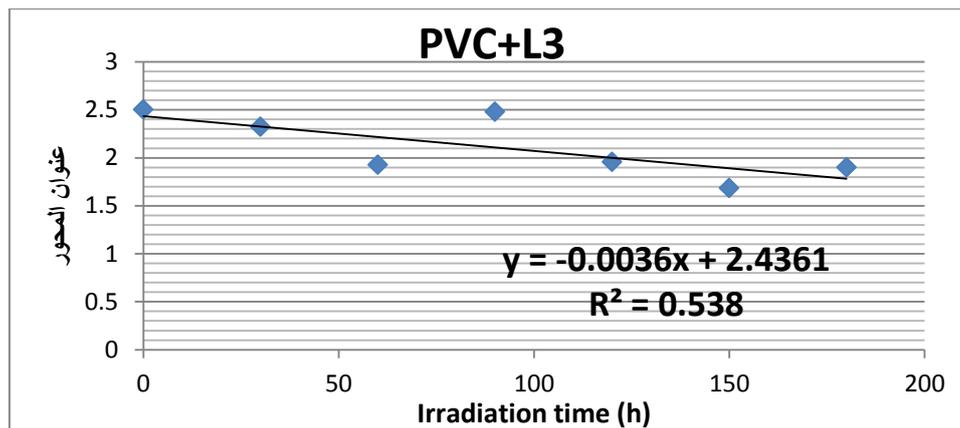
ان زيادة تفكك متعدد الستايرين يعتمد على ثابت سرعة التحلل الضوئي ( $k_d$ ) الذي تم حسابه باستخدام التغيرات في امتصاصية الأشعة فوق البنفسجية للرقائق البوليميرية الحاوية على المضافات (قواعد شف) عند الطول الموجي الأعظم لكل مضاف والموضحة في الأشكال الآتية



الشكل (4-87) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (قاعدة شف)(L1) عند الطول الموجي الأعظم لها بتركيز 0.05% وزنا وسمك 80µm.



الشكل (4-88) تغيير ال  $\ln (At-A_{\infty})$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضاف (قاعدة شف)(L2) عند الطول الموجي الأعظم لها بتركيز 0.05% وزنا وسمك 80µm.



الشكل (89-4) تغيير ال  $\ln (At-A\infty)$  مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايينيل مع المضاف (قاعدة شف) (L3) عند الطول الموجي الأعظم لها بتركيز 0.05% وزنا وسمك  $80\mu\text{m}$ .

يبين الجدول (25-4) قيم ثوابت سرعة التفكك الضوئي للمعدنات المضافة لرقائق متعدد كلوريد الفايينيل النقية ووجود المضافات من خلال قياس التغيرات الامتصاصية للرقائق البوليمرية عند الطول الموجي الأعظم لكل مضاف.

الجدول (25-3) قيم ثوابت التفكك الضوئي لرقائق متعدد كلوريد الفايينيل التي تحتوي على المضافات (قواعد شف) عند الطول الموجي الأعظم لكل مضاف.

| Additives | $k_d (h^{-1})$ | Additives | $k_d (h^{-1})$ |
|-----------|----------------|-----------|----------------|
| PVC Pure  | 0.0083         | L2        | 0.0038         |
| L1        | 0.0058         | L3        | 0.0036         |

ان نتائج تشعيع رقائق متعدد كلوريد الفايينيل بوجود وعدم وجود تركيز (0.05%) وزنا من المضافات (قواعد شف) وبسمك ( $80\mu\text{m}$ ) أظهرت نقصان في قيم ثابت سرعة التفكك الضوئي الذي يخضع الى للمرتبة الاولى، وهذا يعني أن هذه المضافات عملت كمثبتات ضوئية لتثبيت عملية الأكسدة الضوئية للبوليمر وتجعله مستقر تجاه الأشعة فوق البنفسجية. وهذا يتفق مع قياسات الأشعة تحت الحمراء لقيم معاملات ( $I_{CO}, I_{OH}, I_{PO}$ ). وقياسات الاشعة فوق البنفسجية لحساب ثابت سرعة التفكك الضوئي لهذه المضافات . وبالتالي فان فعالية هذه المضافات في التثبيت الضوئي يترتب بالتسلسل الاتي :

**L3>L2>L1>PVC Pure**

### 3-3-4 متابعة التجزئة الضوئية للرقائق البوليميرية عن طريق فقدان الوزن: Monitoring the photodegradation of PS and PVC films by weight loss method:

تؤدي الأكسدة الضوئية للبوليمرات بصورة عامة الى فقدان الوزن ، فمثلا تؤدي تعرض متعدد كلوريد الفايثيل الى تكوين كلوريد الهيدروجين والبولينات [151]. التي تؤدي الى فقدان وزن البوليمر مع تغير اللون الى الاصفرار وانتاج الملوثات المتطايرة السامة [152]. لذلك فان نسبة فقدان الوزن للرقائق البوليميرية خلال أوقات التشعيع المختلفة يمكن اعتبارها طريقة قياس جيدة لمعرفة مدى تأثير الأكسدة الضوئية على الرقائق البوليميرية بوجود وعدم وجود المضافات .

تم دراسة تأثير المضافات على التجزئة الضوئية للبوليمرات (PS and PVC) بطريقة فقدان الوزن باستخدام المعادلة (6-3) في (3-7-3) من خلال :

1 - دراسة رقائق متعدد الستايرين النقية والحاوية على مضافات (معقدات) بتركيز (0.05%) وزنا وسمك (80µm).

2 - دراسة رقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية والحاوية على مضافات (معقدات) بتركيز (0.05%) وزنا وسمك (80µm).

3 - دراسة رقائق متعدد الستايرين النقية والحاوية على مضافات (قواعد شف) بتركيز (0.05%) وزنا وسمك (80µm).

4 - دراسة رقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية والحاوية على مضافات (قواعد شف) بتركيز (0.05%) وزنا وسمك (80µm).

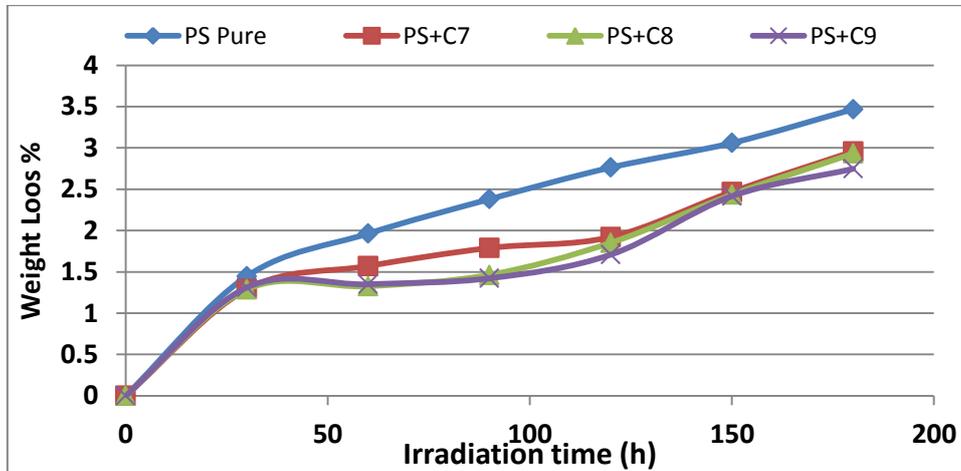
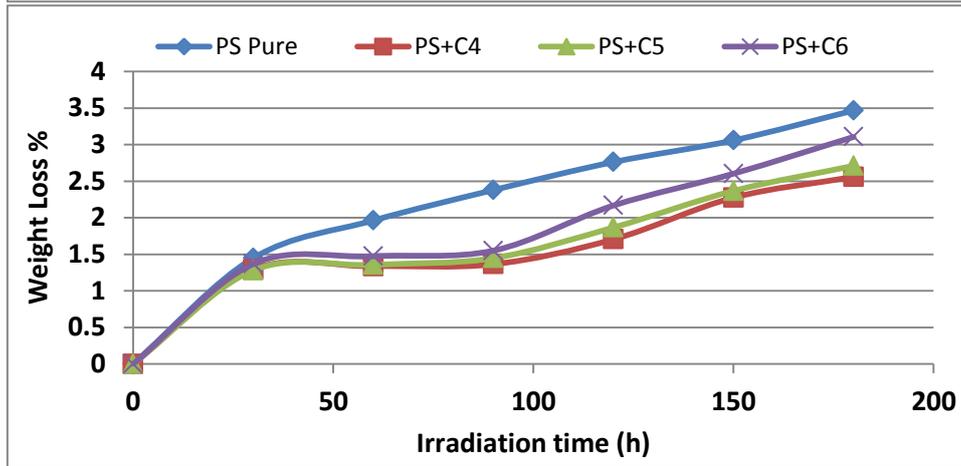
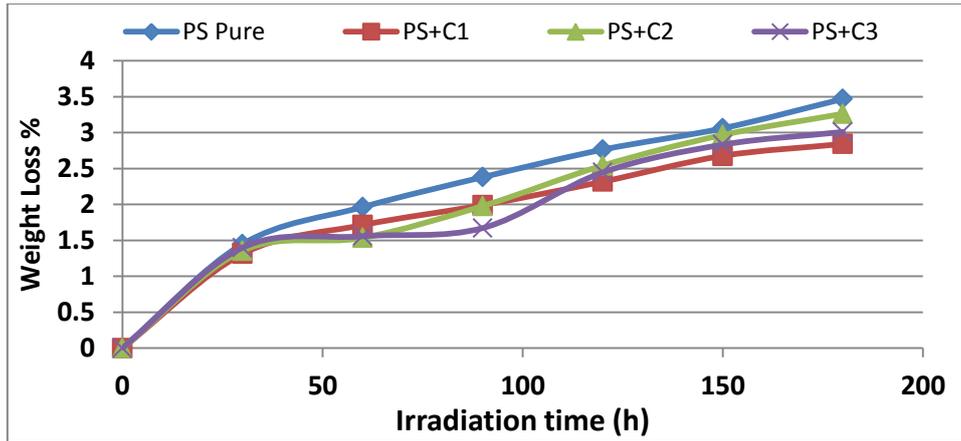
5 - دراسة رقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية والمحورة (المتضمنة أمينات) بسمك (80µm).

1 - دراسة رقائق متعدد الستايرين النقية والحاوية على مضافات (معقدات) بتركيز (0.05%) وزنا وسمك (80µm).

ان التحلل الضوئي لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل بوجود (0.05%) من المضافات (المعقدات) وعدم وجودها وبسمك (80µm) تم متابعته بواسطة الوزن المفقود خلال أوقات التشعيع المختلفة. والنتائج مدرجة في الجدول (4-26) وموضحة في الشكل (4-90).

الجدول (4-26) قيم النسبة المئوية للوزن المفقود لرفائق متعدد الستايرين الحاوية على مضافات ( المعقدات ) بنسبة وزنية 0.05% وبسمك 80µm.

| Additives                     | Irradiation time (h) |        |        |        |        |        |        |
|-------------------------------|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                               | 0                    | 30     | 60     | 90     | 120    | 150    | 180    |
| PS Pure                       | 0                    | 1.4477 | 1.9631 | 2.3794 | 2.7625 | 3.0598 | 3.4679 |
| PS+C1(Zn-L1)                  | 0                    | 1.3127 | 1.7126 | 1.9879 | 2.3168 | 2.6761 | 2.8417 |
| PS+C2(Ni-L1)                  | 0                    | 1.3567 | 1.5347 | 1.9781 | 2.5409 | 2.9670 | 3.2608 |
| PS+C3(Cu-L1)                  | 0                    | 1.3981 | 1.5568 | 1.671  | 2.4460 | 2.8319 | 3.0086 |
| PS+C4(Co-L1)                  | 0                    | 1.2911 | 1.3369 | 1.3641 | 1.7049 | 2.2760 | 2.5598 |
| PS+C5(Mn-L1)                  | 0                    | 1.2804 | 1.3560 | 1.4481 | 1.8670 | 2.3681 | 2.7114 |
| PS+C6(Fe-L1)                  | 0                    | 1.3681 | 1.4731 | 1.5503 | 2.1678 | 2.6034 | 3.1067 |
| PS+C7(Ni-1,10 phenanthroline) | 0                    | 1.2904 | 1.5704 | 1.7890 | 1.9206 | 2.4681 | 2.9564 |
| PS+C8(Ni-L2)                  | 0                    | 1.2884 | 1.3261 | 1.4634 | 1.8514 | 2.4314 | 2.9564 |
| PS+C9(Ni-L3)                  | 0                    | 1.3117 | 1.3501 | 1.4218 | 1.7080 | 2.4160 | 2.7469 |



الشكل (4-9) النسبة المئوية للوزن المفقود لرقائق متعدد الستايرين الحاوية على مضافات (المعدّات) بنسبة وزنية 0.05% وبسمك 80µm .

بينت النتائج أن فقدان الوزن لرقائق متعدد الستايرين يزداد بزيادة وقت التشعيع وأن قيم فقدان الوزن لرقائق متعدد الستايرين مع المضافات أقل مقارنة مع فقدان الوزن لرقائق متعدد الستايرين النقية وهذا يدل على أن هذه المضافات (المعدّات) عملت كمثبتات ضوئية لتقليل وتشبيط التجزئة الضوئية لبوليمر متعدد الستايرين . ويمكن ترتيب النتائج حسب الترتيب الآتي :

$$C1 > C3 > C2 > PS \text{ Pure}$$

**C4 > C5 > C6 > PS Pure**

و المعقدات التي تم تحضيرها من قواعد شف مختلفة فان تسلسلها في التثبيت الضوئي كالتالي:

**C9 > C8 > C7 > PS pure**

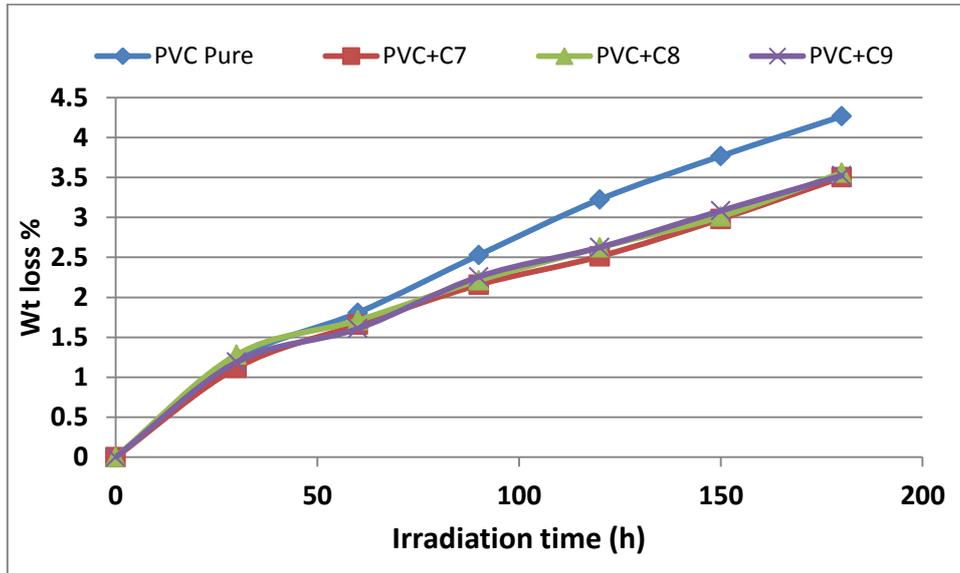
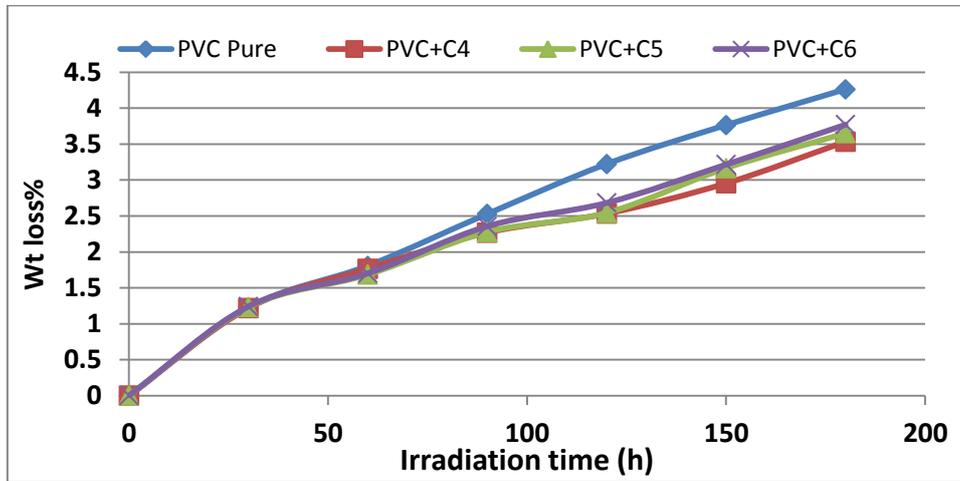
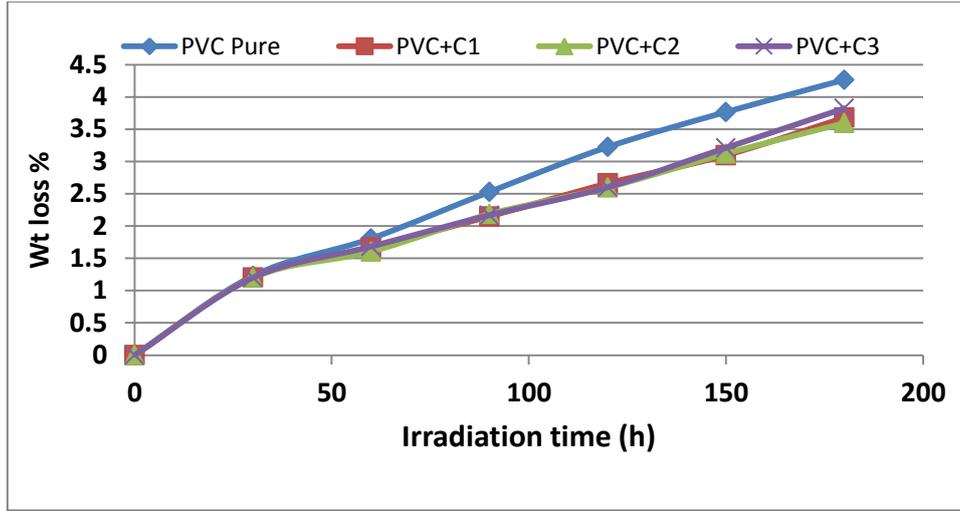
وهذا يتفق مع نتائج مطيافية الأشعة تحت الحمراء لقيم معاملات الكربونيل والهيدروكسيل ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية لحساب قيم ثابت سرعة التحلل الضوئي ( $k_d$ ).

2 - دراسة رقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية والحاوية على مضافات (معقدات) بتركيز (0.05%) وزنا وبسمك (80µm).

ان التحلل الضوئي لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل بوجود (0.05%) من المضافات (المعقدات) وعدم وجودها وبسمك (80µm) تم متابعته بواسطة الوزن المفقود خلال أوقات التشعيع المختلفة. والنتائج مدرجة في الجدول (4-27) وموضحة في الشكل (4-91).

الجدول (4-27) قيم النسبة المئوية للوزن المفقود لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل الحاوية على مضافات ( المعقدات ) بنسبة وزنية 0.05% وبسمك 80µm .

| Additives                     | Irradiation time (h) |        |        |        |        |        |        |
|-------------------------------|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                               | 0                    | 30     | 60     | 90     | 120    | 150    | 180    |
| PVC Pure                      | 0                    | 1.2276 | 1.8065 | 2.5286 | 3.2286 | 3.7659 | 4.2641 |
| PVC+C1(Zn-L1)                 | 0                    | 1.2011 | 1.6679 | 2.1485 | 2.6601 | 3.0967 | 3.6779 |
| PVC+C2(Ni-L1)                 | 0                    | 1.1999 | 1.6031 | 2.1846 | 2.5971 | 3.1221 | 3.5948 |
| PVC+C3(Cu-L1)                 | 0                    | 1.1996 | 1.6824 | 2.1684 | 2.6007 | 3.2119 | 3.8227 |
| PVC+C4(Co-L1)                 | 0                    | 1.2188 | 1.7661 | 2.2680 | 2.5334 | 2.9551 | 3.5340 |
| PVC+C5(Mn-L1)                 | 0                    | 1.2303 | 1.6841 | 2.2769 | 2.5444 | 3.1665 | 3.6521 |
| PVC+C6(Fe-L1)                 | 0                    | 1.2407 | 1.7011 | 2.3567 | 2.6824 | 3.2159 | 3.7710 |
| PVC+C7(Ni-1,10phenanthroline) | 0                    | 1.1189 | 1.6565 | 2.1570 | 2.5117 | 2.9798 | 3.5001 |
| PVC+C8(Ni-L2)                 | 0                    | 1.2814 | 1.7112 | 2.2117 | 2.6240 | 3.0099 | 3.5573 |
| PVC+C9(Ni-L3)                 | 0                    | 1.1884 | 1.6076 | 2.2569 | 2.6248 | 3.0819 | 3.5224 |



الشكل (4-91) النسبة المئوية للوزن المفقود لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل الحاوية على المضافات ( المعقدات ) بنسبة وزنية 0.05% وبسمك  $80\mu\text{m}$  .

بينت النتائج أن فقدان الوزن لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل يزداد بزيادة وقت التشعيع وأن قيم فقدان الوزن لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل مع المضافات أقل مقارنة مع فقدان الوزن لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية وهذا يدل على أن هذه المضافات ( المعقدات ) عملت كمثبتات ضوئية لتقليل وتنشيط التجزئة الضوئية لبوليمر متعدد كلوريد الفايثيل . ويمكن ترتيب النتائج حسب الترتيب الآتي :

$$C2 > C1 > C3 > PVC \text{ Pure}$$

$$C6 > C4 > C5 > PVC \text{ Pure}$$

و المعقدات التي تم تحضيرها من قواعد شف مختلفة فان تسلسلها في التثبيت الضوئي كالتالي:

$$C9 > C7 > C8 > PVC \text{ pure}$$

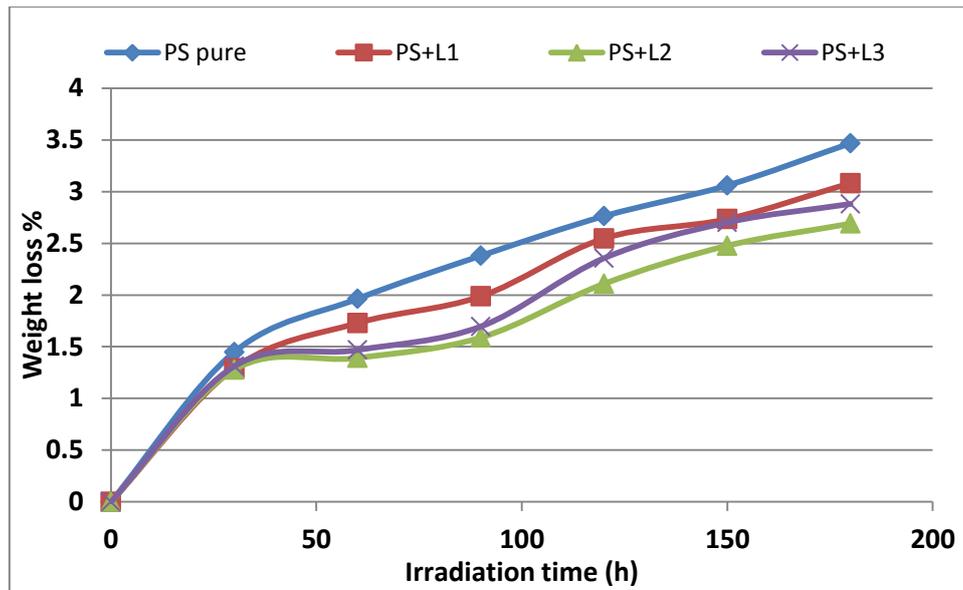
وهذا يتفق مع نتائج مطيافية الأشعة تحت الحمراء لقيم معاملات الكربونيل والهيدروكسيل ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية لحساب قيم ثابت سرعة التحلل الضوئي ( $k_d$ ) .

3 - دراسة رقائق متعدد الستايرين النقية والحاوية على مضافات (قواعد شف) بتركيز (0.05%) وزنا وسمك ( $80\mu\text{m}$ ).

ان التحلل الضوئي لرقائق متعدد الستايرين بوجود (0.05%) من المضافات (قواعد شف) وعدم وجودها وبسمك ( $80\mu\text{m}$ ) تم متابعته بواسطة الوزن المفقود خلال أوقات التشعيع المختلفة. والنتائج مدرجة في الجدول (4-28) وموضحة في الشكل (4-92).

الجدول (4-28) قيم النسبة المئوية للوزن المفقود لرقائق متعدد الستايرين الحاوية على مضافات (قواعد شف) بنسبة وزنية 0.05% وبسمك  $80\mu\text{m}$ .

| Additives | Irradiation time (h) |        |        |        |        |        |        |
|-----------|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|           | 0                    | 30     | 60     | 90     | 120    | 150    | 180    |
| PS Pure   | 0                    | 1.4477 | 1.9631 | 2.3794 | 2.7625 | 3.0598 | 3.4679 |
| PS+L1     | 0                    | 1.2906 | 1.7289 | 1.9867 | 2.5471 | 2.7340 | 3.0824 |
| PS+L2     | 0                    | 1.2776 | 1.3909 | 1.5881 | 2.1084 | 2.4766 | 2.6904 |
| PS+L3     | 0                    | 1.3108 | 1.4678 | 1.6951 | 2.3562 | 2.7020 | 2.8809 |



الشكل (4-92) النسبة المئوية للوزن المفقود لرقائق متعدد الستايرين الحاوية على مضافات (قواعد شف) بنسبة وزنية 0.05% وبسمك 80µm .

بينت النتائج أن فقدان الوزن لرقائق متعدد الستايرين بوجود المضافات (قواعد شف) وعدم وجودها يزداد بزيادة وقت التشعيع وأن قيم الوزن المفقود لرقائق متعدد الستايرين مع المضافات أقل مقارنة مع فقدان الوزن لرقائق متعدد الستايرين النقية وهذا يدل على أن هذه المضافات (قواعد شف) عملت كمثبتات ضوئية لتقليل وتنشيط التجزئة الضوئية لبوليمر متعدد الستايرين . ويمكن ترتيب النتائج تسب الترتيب الاتي :

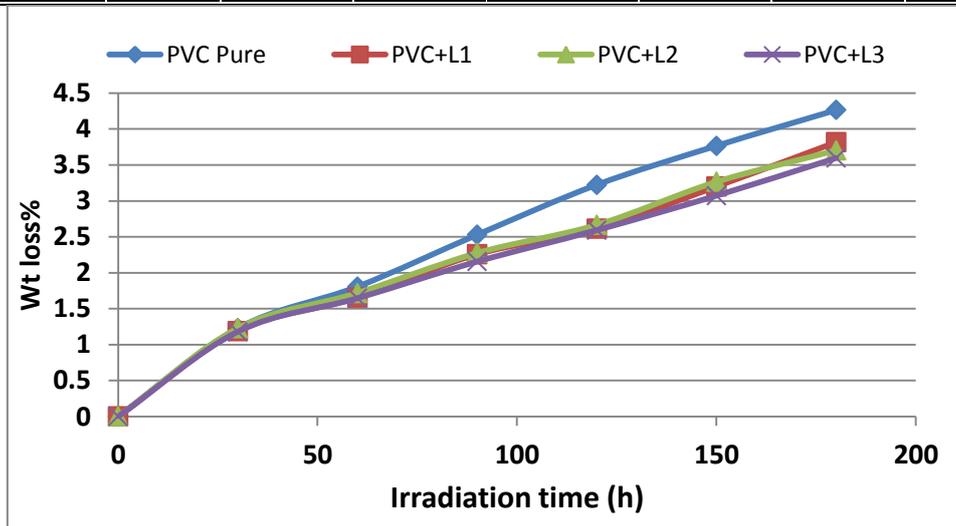
$$L2 > L3 > L1 > PS \text{ Pure}$$

#### 4 - دراسة رقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية والحاوية على مضافات (قواعد شف) بتركيز (0.05%) وزنا وسمك (80µm).

ان التحلل الضوئي لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل بوجود (0.05%) من المضافات (قواعد شف) وعدم وجودها وبسمك (80µm) تم متابعته بواسطة الوزن المفقود خلال أوقات التشعيع المختلفة. والنتائج مدرجة في الجدول (4-29) وموضحة في الشكل (4-93).

الجدول (4-29) قيم النسبة المئوية للوزن المفقود لرقائق متعدد كلوريد الفايينيل الحاوية على مضافات (قواعد شف) بنسبة وزنية 0.05% وبسمك 80µm.

| Additives | Irradiation time (h) |        |        |        |        |        |        |
|-----------|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|           | 0                    | 30     | 60     | 90     | 120    | 150    | 180    |
| PVC Pure  | 0                    | 1.2276 | 1.8065 | 2.5286 | 3.2286 | 3.7659 | 4.2641 |
| PVC+L1    | 0                    | 1.1891 | 1.6547 | 2.2576 | 2.6124 | 3.1997 | 3.8164 |
| PVC+L2    | 0                    | 1.2278 | 1.7185 | 2.2748 | 2.6657 | 3.2650 | 3.7029 |
| PVC+L3    | 0                    | 1.1806 | 1.6463 | 2.1557 | 2.5931 | 3.0729 | 3.5962 |



الشكل (4-93) النسبة المئوية للوزن المفقود لرقائق متعدد كلوريد الفايينيل الحاوية على مضافات (قواعد شف) بنسبة وزنية 0.05% وبسمك 80µm .

بينت النتائج أن فقدان الوزن لرقائق متعدد كلوريد الفايينيل بوجود المضافات (قواعد شف) وعدم وجودها يزداد بزيادة وقت التشعيع وأن قيم الوزن المفقود لرقائق متعدد كلوريد الفايينيل مع المضافات أقل مقارنة مع فقدان الوزن لرقائق متعدد كلوريد الفايينيل النقية وهذا يدل على أن هذه المضافات (قواعد شف) عملت كمثبتات ضوئية لتقليل وتثبيت التجزئة الضوئية لبوليمر متعدد كلوريد الفايينيل . ويمكن ترتيب النتائج حسب الترتيب الآتي :

$$L3 > L2 > L1 > PVC \text{ Pure}$$

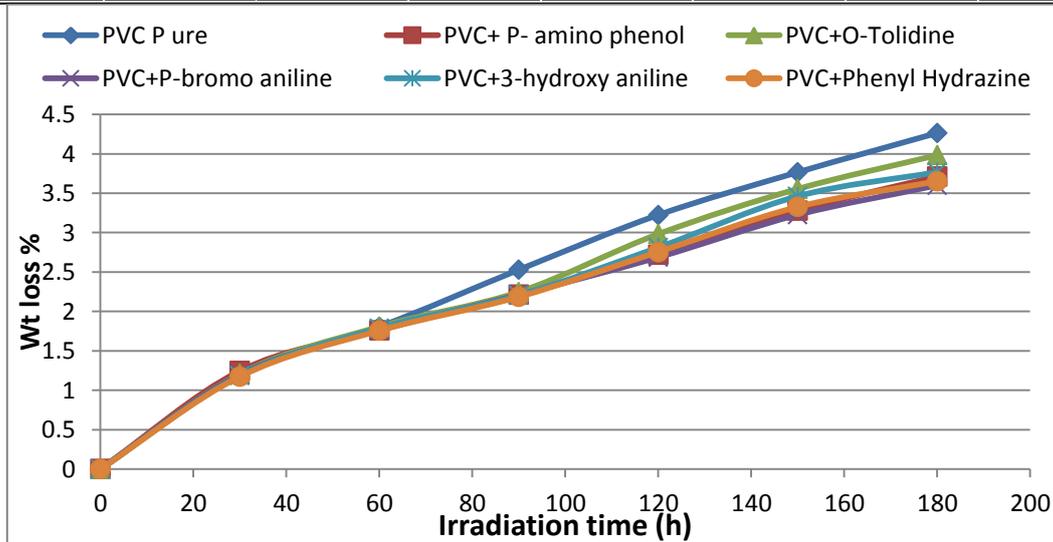
وهذا يتفق مع نتائج مطيافية الأشعة تحت الحمراء لمعاملات الكاربونيل والهيدروكسيل والبولين و نتائج مطيافية الأشعة فوق البنفسجية لحساب ثابت سرعة التجزئة الضوئية ( $k_d$ ) .

5 - دراسة رقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية والمحورة (المتضمنة أمينات) بسلك (80µm).

ان التحلل الضوئي لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية والمحورة بالأمينات الأولية وبسلك (80µm) تم متابعته بواسطة الوزن المفقود خلال أوقات التشعيع المختلفة. والنتائج مدرجة في الجدول (30-4) وموضحة في الشكل (94-4).

الجدول (30-4) قيم النسبة المئوية للوزن المفقود لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية والمحورة (المتضمنة أمينات) بسلك (80µm).

| Additives             | Irradiation time (h) |        |        |        |        |        |        |
|-----------------------|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                       | 0                    | 30     | 60     | 90     | 120    | 150    | 180    |
| PVC Pure              | 0                    | 1.2276 | 1.8065 | 2.5286 | 3.2286 | 3.7659 | 4.2641 |
| PVC+P-amino phenol    | 0                    | 1.2447 | 1.7621 | 2.2146 | 2.7197 | 3.2794 | 3.7147 |
| PVC+O-Tolidine        | 0                    | 1.2078 | 1.8067 | 2.2461 | 2.9820 | 3.5546 | 3.9827 |
| PVC+P-bromo aniline   | 0                    | 1.1997 | 1.7664 | 2.2114 | 2.6971 | 3.2265 | 3.5994 |
| PVC+3-hydroxy aniline | 0                    | 1.1846 | 1.7889 | 2.2066 | 2.8117 | 3.4621 | 3.7685 |
| PVC+phenyl hydrazine  | 0                    | 1.1736 | 1.7561 | 2.1847 | 2.7546 | 3.3261 | 3.6521 |



الشكل (94-4) النسبة المئوية للوزن المفقود لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية والمحورة (المتضمنة أمينات) بسلك (80µm).

بينت النتائج أن فقدان الوزن لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية والمحورة يزداد بزيادة وقت التشعيع وأن قيم الوزن المفقود لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل المحورة أقل مقارنة مع فقدان الوزن لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية وهذا يدل على أن هذه الأمينات الأولية عملت كمثبتات ضوئية لتقليل وتنشيط التجزئة الضوئية لبوليمر متعدد كلوريد الفايثيل . ويمكن ترتيب النتائج حسب الترتيب الآتي :

**P-bromo aniline > Phenyl hydrazine > P-amino phenol > 3-hydroxy aniline > O-tolidine > PVC Pure.**

وهذا يتفق مع نتائج مطيافية الأشعة تحت الحمراء لمعاملات الكربونيل الهيدروكسيل والبولين ( $I_{PO}$ ،  $I_{OH}$ ،  $I_{CO}$ ) ونتائج مطيافية الأشعة فوق البنفسجية لحساب ثابت سرعة التحلل الضوئي ( $k_d$ ).

#### 4-3-4 الشكل السطحي للرقائق البوليميرية (PS and PVC) :

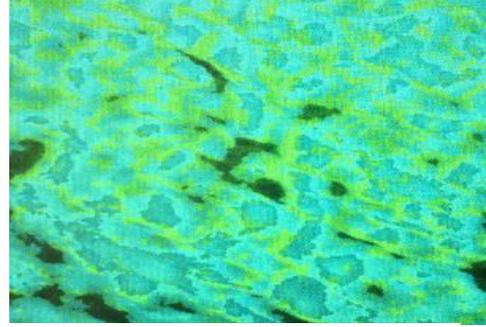
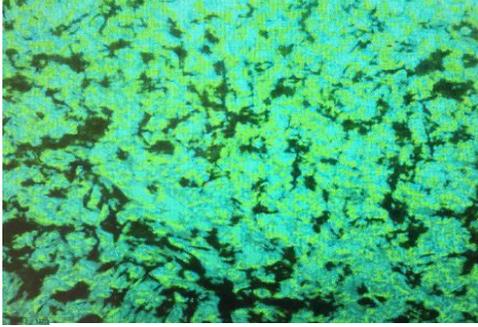
من أجل معرفة و دراسة تأثير الأشعة فوق البنفسجية على سطح الرقائق البوليميرية تم استخدام مجهر بقوة تكبير (400) مرة ، اذ تعطي دراسة التشكيل السطحي صورة واضحة عن انتظام او عدمه للسطح والعيوب والحالة البلورية [153]. بالإضافة الى ملاحظة التغيرات التي تحدث داخل سطح الرقائق البوليميرية نتيجة الأكسدة الضوئية اذ من الممكن أن تؤدي الى التحلل والتفكك وتكسير الأواصر البوليميرية [154]. وهنا نلاحظ أن صور الرقائق البوليميرية قبل التشعيع كانت منتظمة ولا تحتوي على بقع سواء سوداء أو بيضاء، ولكن الصور المجهرية بعد التشعيع لمدة (180 h) تبين تغير الانتظام البلوري للسطح وظهور بقع وثقوب وقنوات وأخاديد ، بينما الرقائق البوليميرية مع المضافات كان تغيرها بسيطاً وهذا يعني ان هذه المضافات عملت على الحفاظ على الرقائق البوليميرية من التشوه وهذا دليل على كفاءتها كمثبتات ضوئية [155]

كما موضح في الاشكال (4-95)-(4-114).

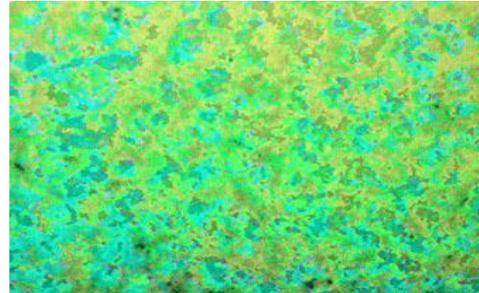
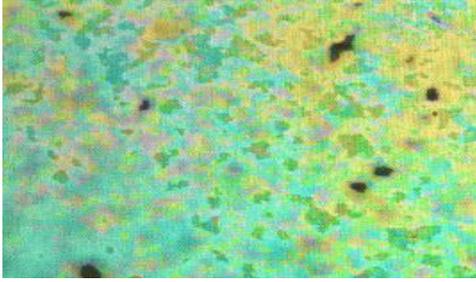
1 – دراسة رقائق متعدد الستايرين النقية والحاوية على مضافات (معقدات) بتركيز (0.05%) وزنا وسمك ( $80\mu\text{m}$ ).

2 - دراسة رقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية والحاوية على مضافات (معقدات) بتركيز (0.05%) وزنا وسمك ( $80\mu\text{m}$ ).

1 – دراسة رقائق متعدد الستايرين النقية والحاوية على مضافات (معدّات) بتركيز (0.05%) وزنا وسمك (80µm)



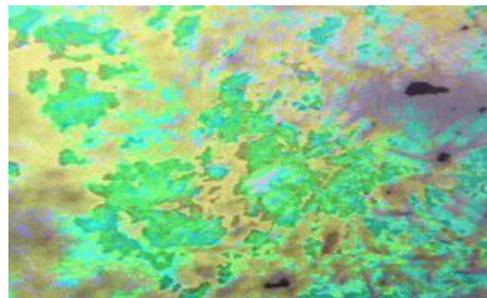
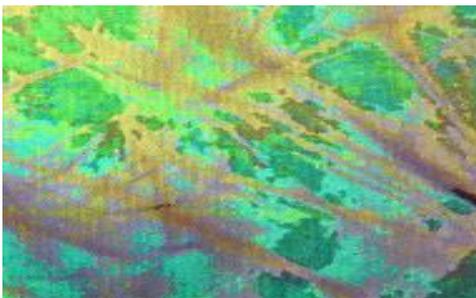
الشكل (4-95) الصور المجهرية لرقائق متعدد الستايرين النقية بسمك 80



PS+C1(Zn-L1) بعد التشعيع

PS+C1(Zn-L1) قبل التشعيع

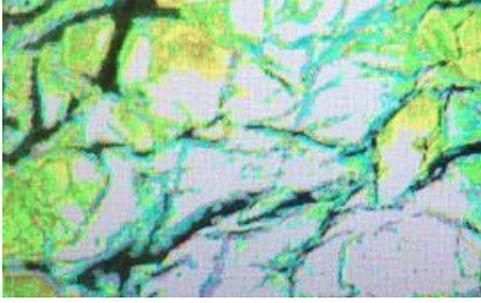
الشكل (4-96) الصور المجهرية ل PS+C1(Zn-L1) بتركيز 0.05% وزنا من المعقد وبسمك 80µm



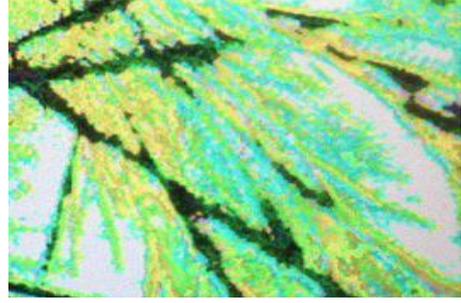
PS+C2(Ni-L1) بعد التشعيع

PS+C2(Ni-L1) قبل التشعيع

الشكل (4-97) الصور المجهرية ل PS+C2(Ni-L1) بتركيز 0.05% وزنا من المعقد وبسمك 80µm

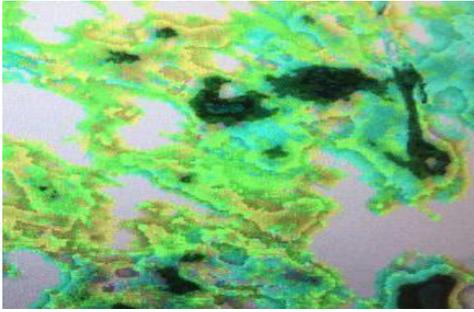


PS+C3(Cu-L1) بعد التشعيع

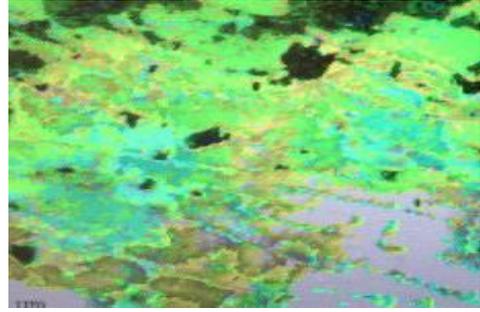


PS+C3(Cu-L1) قبل التشعيع

الشكل (98-4) الصور المجهرية ل PS+C3(Cu-L1) بتركيز 0.05% وزنا من المعقد وبسمك 80µm

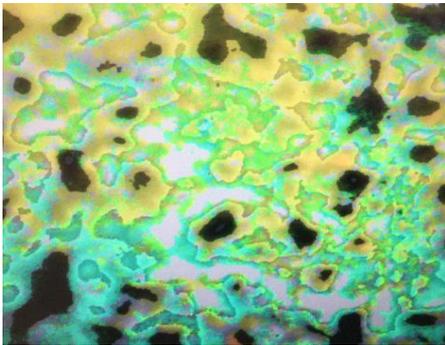


PS+C4(Co-L1) بعد التشعيع

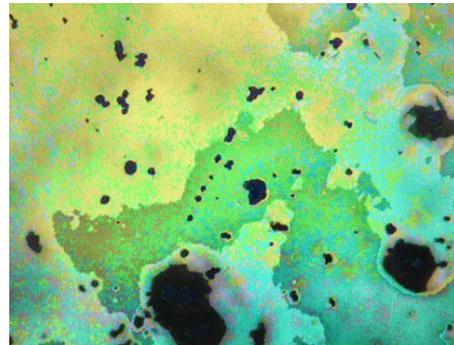


PS+C4(Co-L1) قبل التشعيع

الشكل (99-4) الصور المجهرية ل PS+C4(Co-L1) بتركيز 0.05% وزنا من المعقد وبسمك 80µm

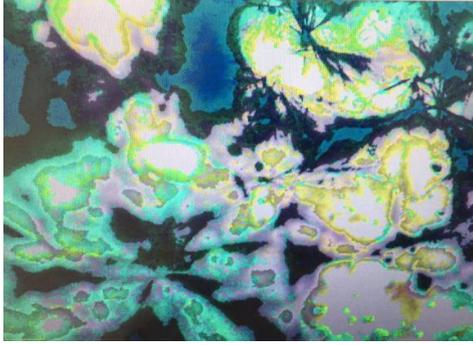


PS+C5(Mn-L1) بعد التشعيع

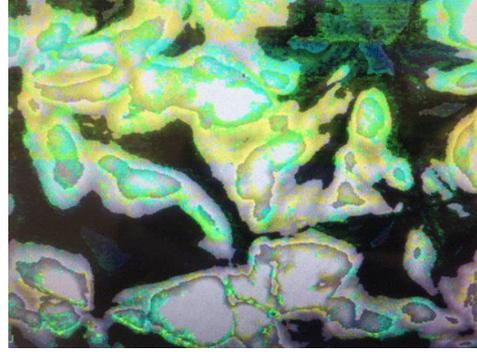


(PS+C5(Mn-L1)) قبل التشعيع

الشكل (100-4) الصور المجهرية ل (PS+Mn-L1) بتركيز 0.05% وزنا من المعقد وبسمك 80µm

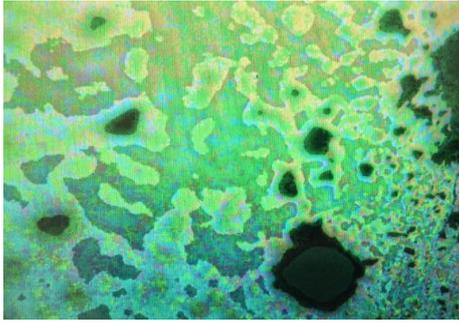


PS+C6(Fe-L1) بعد التشعيع

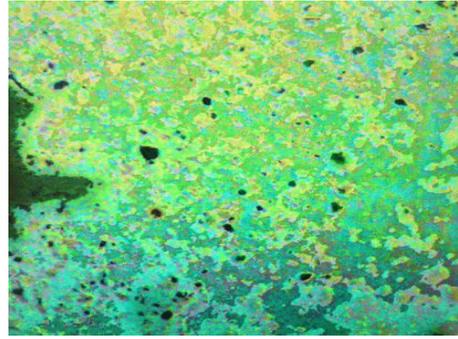


PS+C6(Fe-L1) قبل التشعيع

الشكل (101-4) الصور المجهرية ل PS+C6(Fe-L1) بتركيز 0.05% وزنا من المعقد وبسمك 80µm

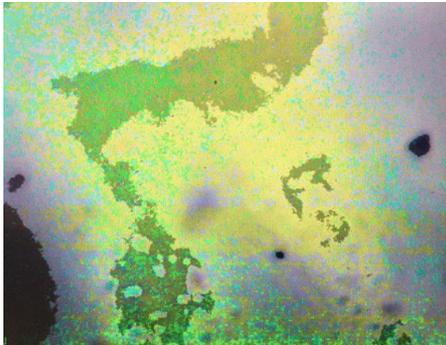


PS+C7(Ni- 1,10-phenanthroline) بعد التشعيع

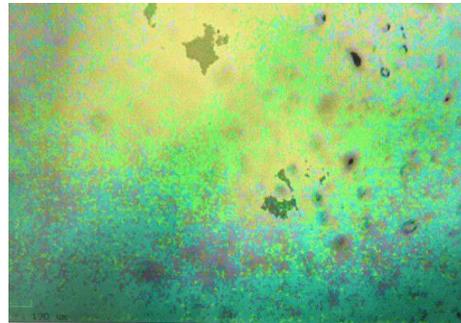


PS+C7(Ni-1,10-phenanthroline) قبل التشعيع

الشكل (102-4) الصور المجهرية ل (PS+C7(Ni-1,10 phenanthroline) بتركيز 0.05% وزنا من المعقد وبسمك 80µm

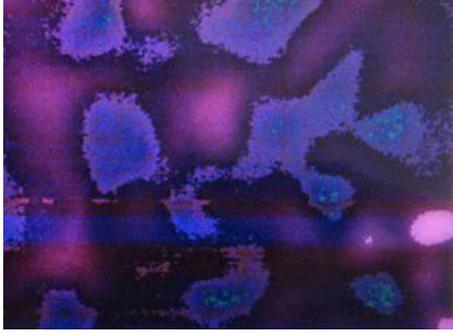


PS+C8(Ni-L2) بعد التشعيع



PS+C8(Ni-L2) قبل التشعيع

الشكل (103-4) الصور المجهرية ل PS+C8(Ni-L2) بتركيز 0.05% وزنا من المعقد وبسمك 80µm



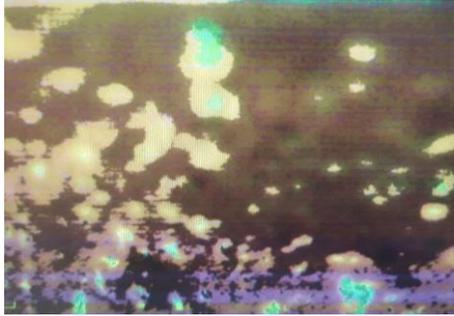
PS+C9(Ni-L3) بعد التشعيع



PS+C9(Ni-L3) قبل التشعيع

الشكل (4-104) الصور المجهرية لـ PS+C9(Ni-L3) بتركيز 0.05% وزنا من المعقد وبسمك 80µm

2 - دراسة رقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية والحاوية على مضافات (معقدات) بتركيز (0.05%) وزنا وبسمك (80µm).

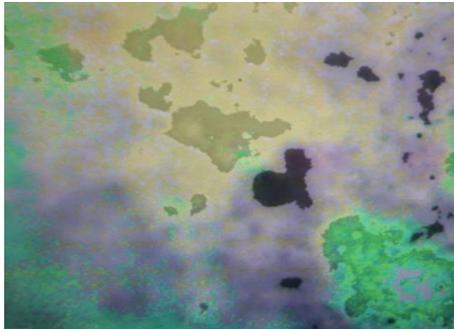


(PVC Pure) بعد التشعيع



(PVC Pure) قبل التشعيع

الشكل (4-105) الصور المجهرية لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية بسمك 80µm

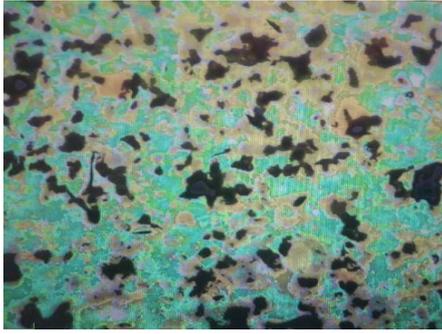


PVC+C1(Zn-L1) بعد التشعيع

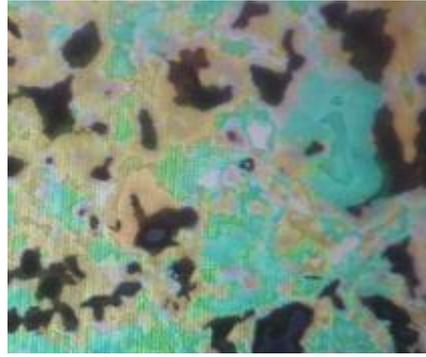


PVC+C1(Zn-L1) قبل التشعيع

الشكل (4-106) الصور المجهرية لـ PVC+C1(Zn-L1) بتركيز 0.05% وزنا من المعقد وبسمك 80µm

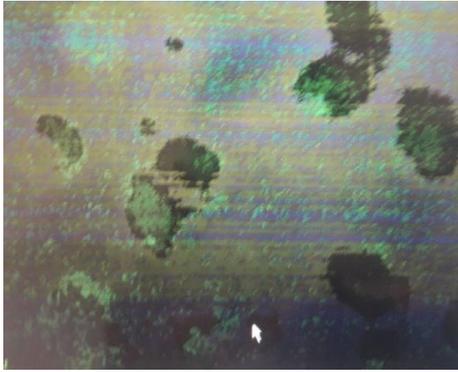


بعد التشعيع (PVC+C2(Ni-L1))

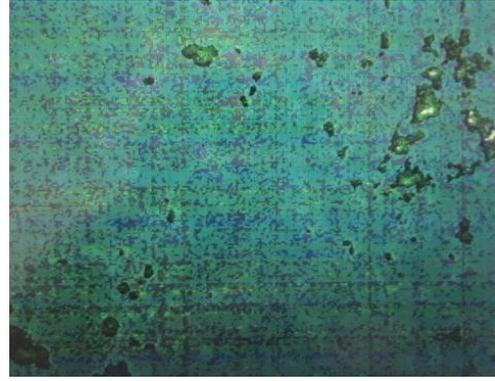


قبل التشعيع (PVC+C2(Ni-L1))

الشكل (107-4) الصور المجهرية ل (PVC+C2(Ni-L1)) بتركيز 0.05% وزنا من المعقد وبسمك 80μm



بعد التشعيع (PVC+C4(Co-L1))

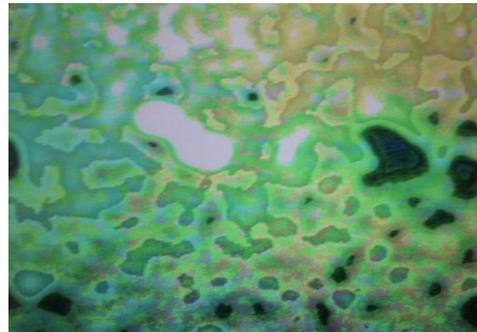


قبل التشعيع (PVC+C4(Co-L1))

الشكل (108-4) الصور المجهرية ل (PVC+C4(Co-L1)) بتركيز 0.05% وزنا من المعقد وبسمك 80μm

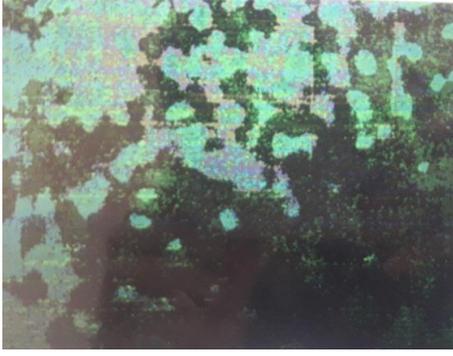


بعد التشعيع (PVC+C3(Cu-L1))

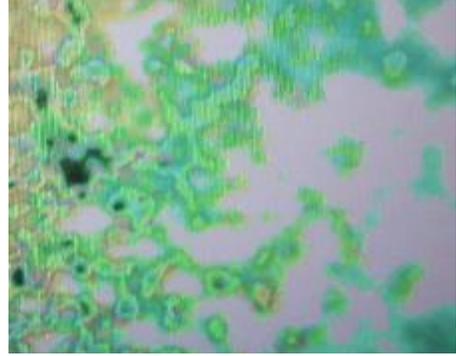


قبل التشعيع (PVC+C3(Cu-L1))

الشكل (109-4) الصور المجهرية ل (PVC+C5(Co-L1)) بتركيز 0.05% وزنا من المعقد وبسمك 80μm

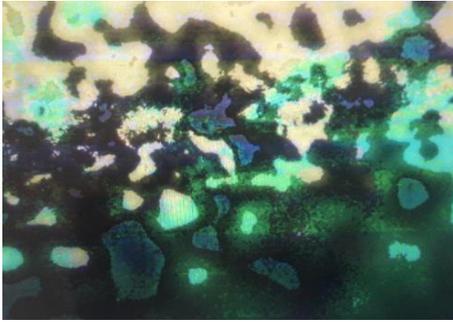


بعد التشعيع (PVC+C5(Mn-L1))

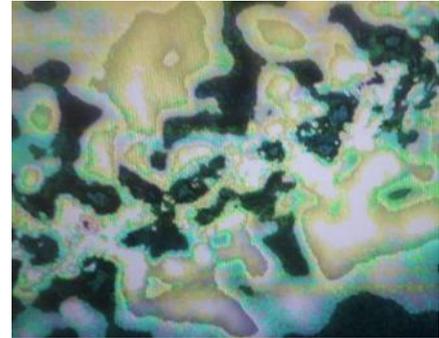


قبل التشعيع (PVC+C5(Mn-L1))

الشكل (110-4) الصور المجهرية ل (PVC+C5(Mn-L1)) بتركيز 0.05% وزنا من المعقد وبسمك 80µm



بعد التشعيع (PVC+C6(Fe-L1))

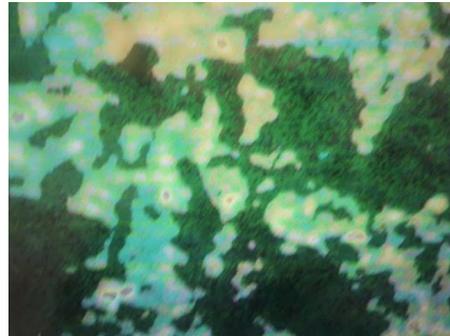


قبل التشعيع (PVC+C6(Fe-L1))

الشكل (111-4) الصور المجهرية ل (PVC+C6(Fe-L1)) بتركيز 0.05% وزنا من المعقد وبسمك 80µm

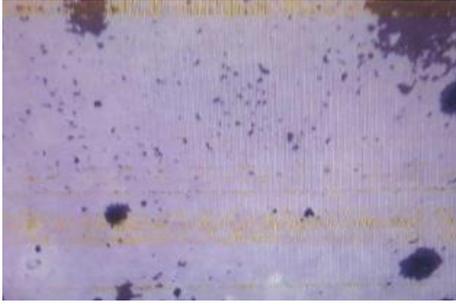


PVC+C7(Ni-1,10 )  
بعد التشعيع (phenanthroline)

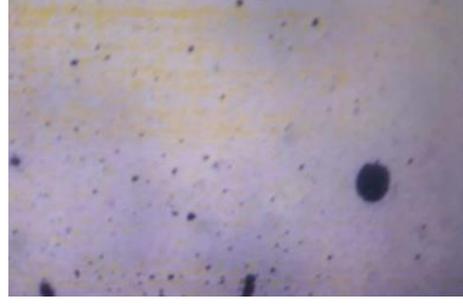


PVC+C7(Ni-1,10 )  
قبل التشعيع (phenanthroline)

الشكل (112-4) الصور المجهرية ل (PVC+C7(Ni-1,10 phenanthroline)) بتركيز 0.05% وزنا من المعقد وبسمك 80µm

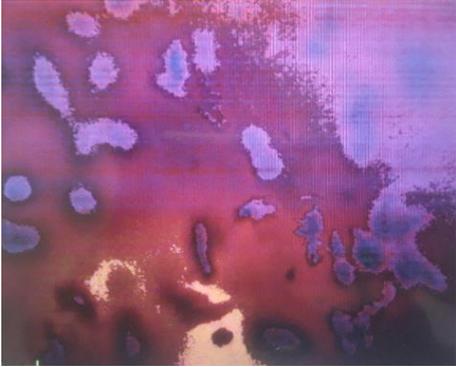


(PVC+C8(Ni-L2)) بعد التشعيع

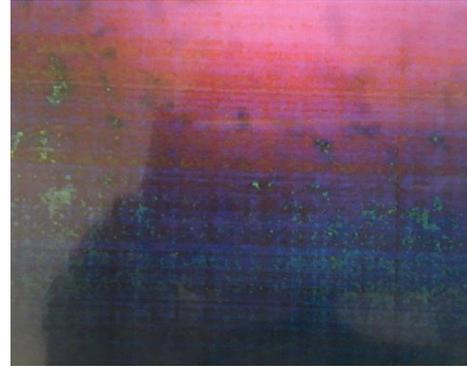


(PVC+C8(Ni-L2)) قبل التشعيع

الشكل (113-4) الصور المجهرية ل (PVC+C8(Ni-L2)) بتركيز 0.05% وزنا من المعقد وبسمك 80µm



(PVC+C9(Ni-L3)) قبل التشعيع



(PVC+C9(Ni-L3)) قبل التشعيع

الشكل (114-4) الصور المجهرية ل (PVC+Ni-L3) بتركيز 0.05% وزنا من المعقد وبسمك 80µm

#### 5-3-4 تحديد المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي للرقائق البوليميرية لكل من PS و PVC:

#### Determination the average molecular weight viscosity of (PS, PVC):

ان قياس لزوجة المحلول البوليميري يعطي فكرة عن الوزن الجزيئي وهذه التقنية شائعة جدا لأنها طريقة عمل بسيطة ويمكن عن طريقها تحديد المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي . وهي على أية حال أقل دقة لكنها غير مكلف [156] . اذ يعتمد المعدل اللزوجي على المذيب المستخدم لقياس اللزوجة . ورغم هذه العيوب فإنها مفيدة.

أجريت قياسات اللزوجة لرقائق البوليميرية لمتعدد الستايرين النقية والحاوية على مضافات بتركيز (0.05%) وزنا وبسمك (80µm) باستخدام المذيب التلوين في درجة حرارة (30°C)

وتم حساب المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي ( $\bar{M}_v$ ) لرقائق متعدد الستايرين قبل وبعد التشعيع لأوقات مختلفة باستخدام التلوين كمذيب وعند درجة حرارة ( $30^\circ\text{C}$ ) وباستخدام الثوابت ( $k=3.7 \times 10^{-4}$ ) و ( $\alpha=0.62$ ). التي تستخدم في المعادلة (7-3) الموجودة في الفقرة (3-7-5).

وأيضاً أجريت قياسات اللزوجة لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل ذات سمك ( $80\mu\text{m}$ ) والحاوية على المضافات (معقدات وقواعد شف) بتركيز ( $0.05\%$ ) وزناً وأيضاً الرقائق البوليميرية لمتعدد كلوريد الفايثيل المحورة بالأمينات الأولية بسمك ( $80\mu\text{m}$ )، وتم حساب المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي ( $\bar{M}_v$ ) للرقائق البوليميرية قبل وبعد التشعيع لأوقات مختلفة باستخدام المذيب THF في درجة حرارة ( $25^\circ\text{C}$ ). وباستخدام الثوابت ( $k=1.3 \times 10^{-4}$ ) و ( $\alpha=0.77$ ). التي تستخدم في المعادلة (7-3).

تم استخدام حسابات قياس اللزوجة لمعرفة تأثير المضافات على تحلل متعدد الستايرين و متعدد كلوريد الفايثيل لحساب المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي ( $\bar{M}_v$ ) ومعدل قطع السلسلة (S) ودرجة التحلل ( $\alpha$ ) من خلال :

1 - دراسة رقائق متعدد الستايرين النقية والحاوية على مضافات (معقدات) بتركيز ( $0.05\%$ ) وزناً وسمك ( $80\mu\text{m}$ ).

2 - دراسة رقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية والحاوية على مضافات (معقدات) بتركيز ( $0.05\%$ ) وزناً وسمك ( $80\mu\text{m}$ ).

3 - دراسة رقائق متعدد الستايرين النقية والحاوية على مضافات (قواعد شف) بتركيز ( $0.05\%$ ) وزناً وسمك ( $80\mu\text{m}$ ).

4 - دراسة رقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية والحاوية على مضافات (قواعد شف) بتركيز ( $0.05\%$ ) وزناً وسمك ( $80\mu\text{m}$ ).

5 - دراسة رقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية والمحورة (المتضمنة أمينات) بسمك ( $80\mu\text{m}$ ).

**1 - دراسة اللزوجة لرقائق متعدد الستايرين النقية والحاوية على مضافات (معقدات) بتركيز ( $0.05\%$ ) وزناً وسمك ( $80\mu\text{m}$ ).**

ان الأشعة فوق البنفسجية تسبب الأكسدة الضوئية للرقائق البوليميرية التي تؤدي الى كسر السلاسل البوليميرية وتنتج الجذور الحرة ويقل الوزن الجزيئي وتدهور الخواص الميكانيكية [1].

بينت النتائج التي تم الحصول عليها أن الوزن الجزيئي يتناقص سريعاً ويعزى ذلك الى كسر الأواصر في السلاسل البوليميرية عند الارتباطات الضعيفة. فضلاً عن ذلك فإن تناقص معدل الوزن الجزيئي لمتعدد الستايرين النقي خلال أوقات التشعيع المختلفة أكثر مقارنة مع رقائق متعدد الستايرين التي تحتوي على المضافات. وهذا دليل على إمكانية تحقيق الاستقرار الضوئي ومدة الاستقرار لمتعدد الستايرين والذي يمكن استخدامه كدليل على أن هذه المضافات تعمل على

حماية السلاسل البوليمرية من التحلل ولاسيما اذا كانت الجذور عند نهايات السلسلة التي هي المسؤولة عن الزيادة في اللزوجة كدالة لزمن التشعيع [157].

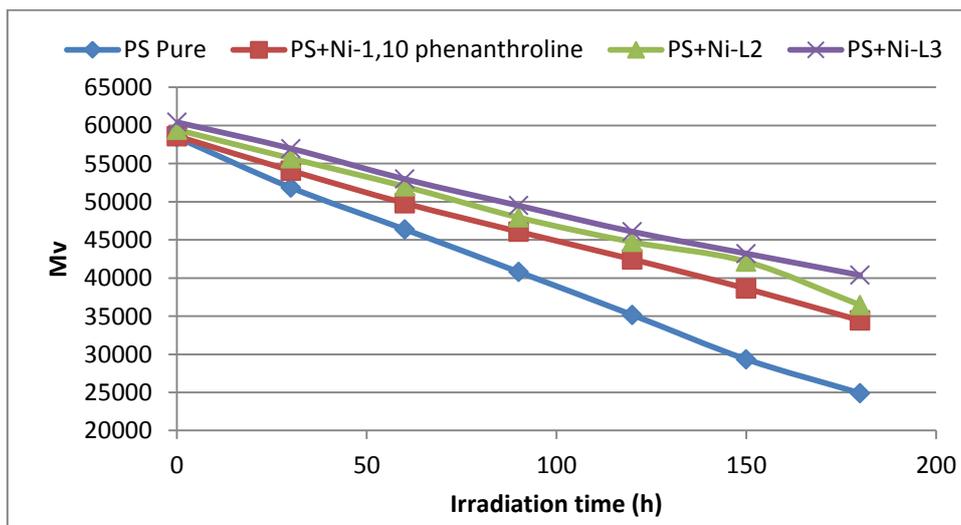
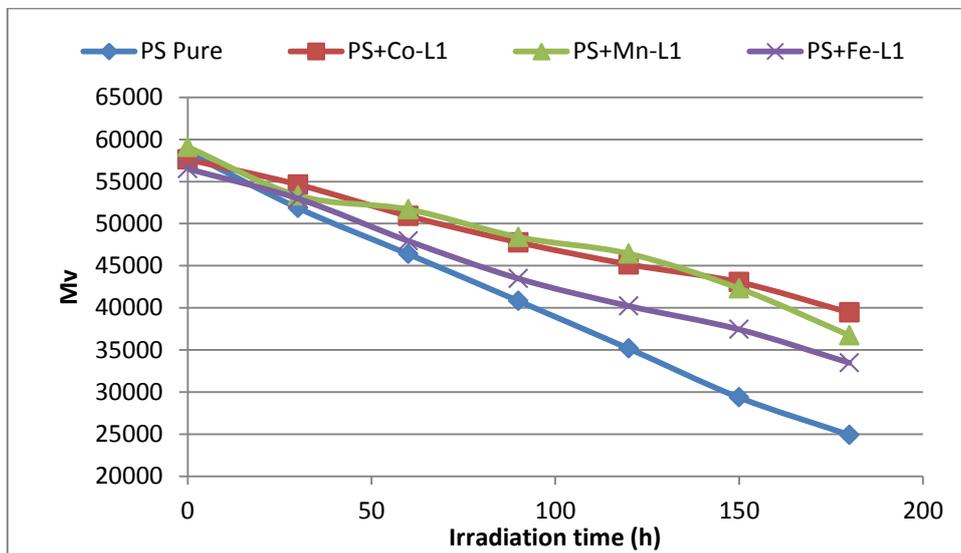
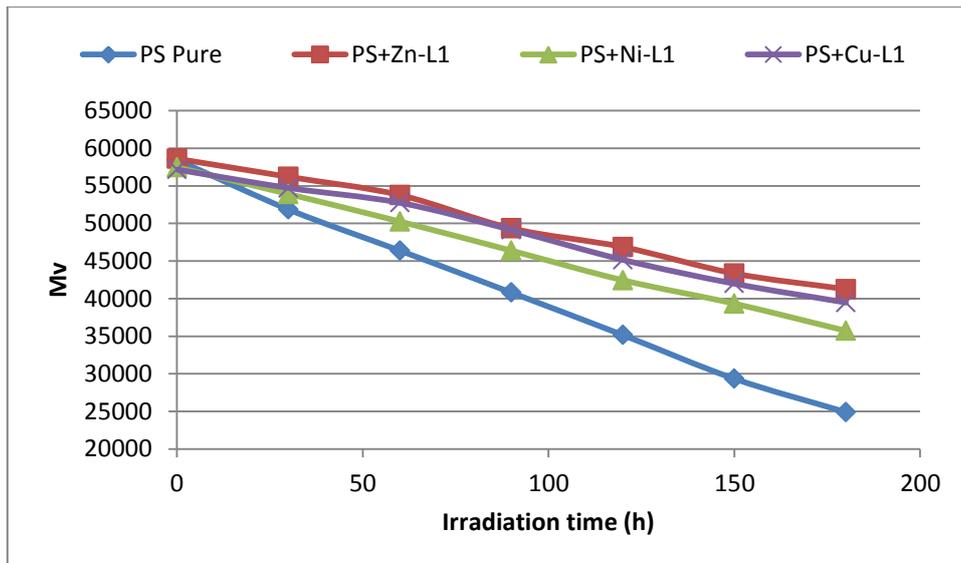
ولغرض اعطاء دعم اضافي لإثبات التجزئة الضوئية لمتعدد الستايرين تم حساب معدل قطع السلسلة البوليمرية (S) (تم حساب معدل قطع كل سلسلة مفردة) اذ ان الزيادة في قيم معدل قطع السلسلة تنشأ من حدوث التشابك. وان المواد غير القابلة على الذوبان هو دليل على حدوث التشابك [158]. اذ يؤدي تحلل البوليمر الى انخفاض في وزنه الجزيئي لان البوليمر المتحلل سوف ينخفض وزنه الجزيئي أكثر من البوليمر غير المتحلل والذي يخضع لمعدل قطع السلسلة التي تقلل من الوزن الجزيئي [159].

ان معدل الأواصر الضعيفة التي تنكسر عشوائيا بسرعة في مراحل التحلل الضوئي تعرف بدرجة التحلل ( $\alpha$ ) ، وتكون قيمتها للرقائق البوليميرية النقية المشعة أعلى وتكون أقل بوجود المضافات ، اذ تزداد قيمتها بسرعة مع زيادة وقت التشعيع ويشير هذا الى حدوث تكسر عشوائي في السلاسل البوليميرية [160].

ان تحلل رقائق متعدد الستايرين النقية والحاوية على المضافات (المعقدات) تم متابعته من حساب معدل الوزن الجزيئي اللزوي، معدل قطع السلسلة البوليميرية، درجة التحلل للرقائق البوليميرية ، كما موضحة في الجداول من (4-31) الى (4-33) والأشكال من (4-115) الى (4-117).

الجدول (4-31) تغيير قيم ( $\bar{M}_v$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين التي تحتوي على تركيز (0.05%) وزنا من المضافات (المعقدات) وبسمك  $80 \mu\text{m}$  .

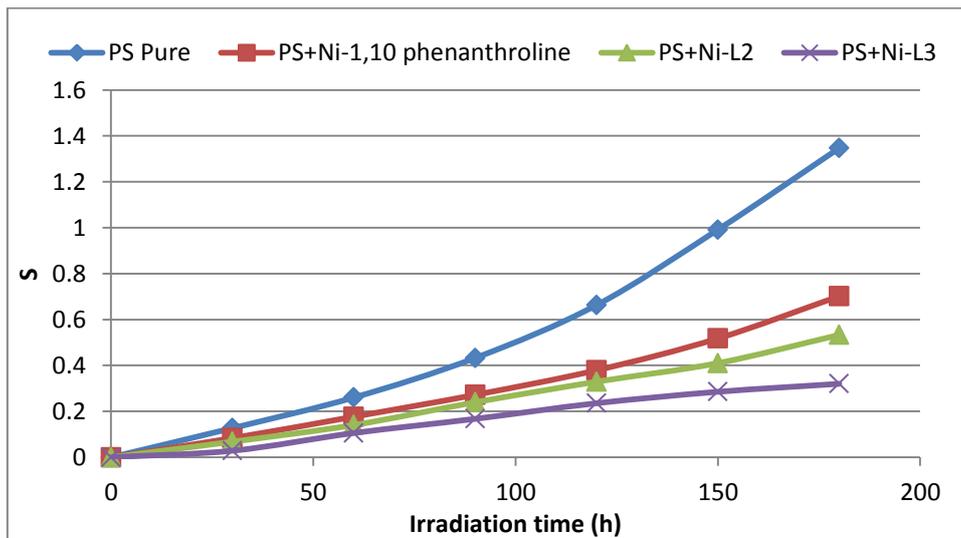
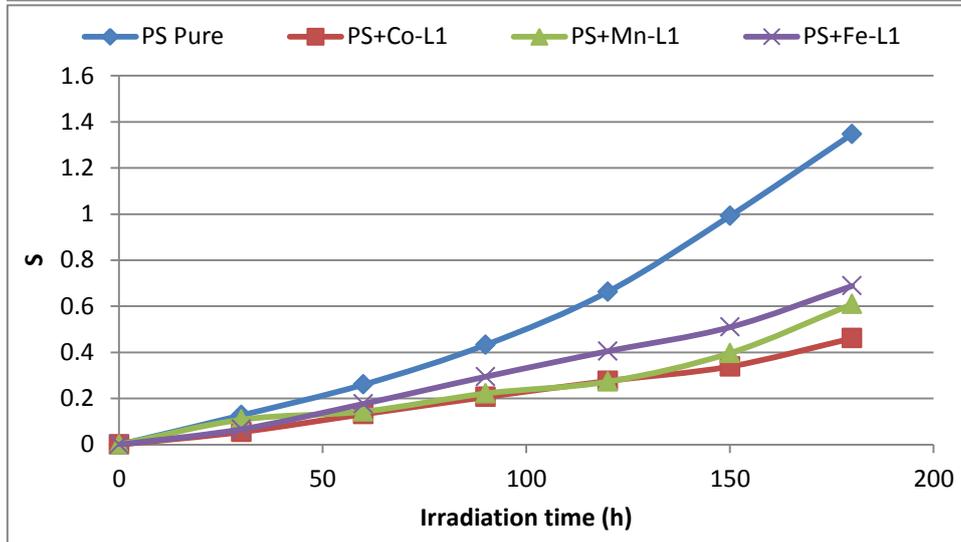
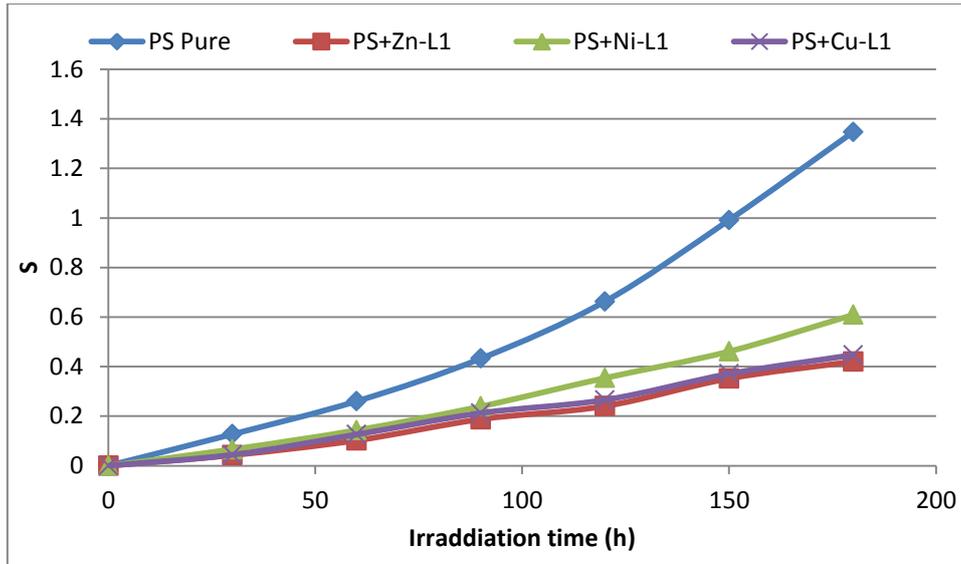
| Additives                 | Irradiation time (h) |       |       |       |       |       |       |
|---------------------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                           | 0                    | 30    | 60    | 90    | 120   | 150   | 180   |
| PS Pure                   | 58456                | 51861 | 46381 | 40804 | 35155 | 29350 | 24906 |
| PS+Zn-L1                  | 58607                | 56202 | 53773 | 49346 | 46864 | 43347 | 41259 |
| PS+Ni-L1                  | 57480                | 53913 | 50254 | 46381 | 42448 | 39335 | 35722 |
| PS+Cu-L1                  | 57155                | 54725 | 52746 | 49136 | 45160 | 41992 | 39482 |
| PS+Co-L1                  | 57630                | 54640 | 50916 | 47776 | 45159 | 43037 | 39438 |
| PS+Mn-L1                  | 59110                | 53333 | 51690 | 48395 | 46428 | 42310 | 36731 |
| PS+Fe-L1                  | 56508                | 52974 | 47942 | 43468 | 40214 | 37438 | 33471 |
| PS+Ni-1,10 phenanthroline | 58607                | 54085 | 49807 | 46075 | 42448 | 38618 | 34439 |
| PS+Ni-L2                  | 59437                | 55689 | 52007 | 47942 | 44717 | 42150 | 36461 |
| PS+Ni-L3                  | 60423                | 56981 | 52974 | 49495 | 46075 | 43208 | 40373 |



الشكل (4-115) تغيير قيم (Mv) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين التي تحتوي على تركيز (0.05%) وزنا من المضافات (المعدنات) وبسمك  $80 \mu\text{m}$ .

الجدول (4-32) تغيير قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين التي تحتوي على تركيز (0.05%) وزنا من المضافات (المعقدات) وبسمك  $80 \mu\text{m}$ .

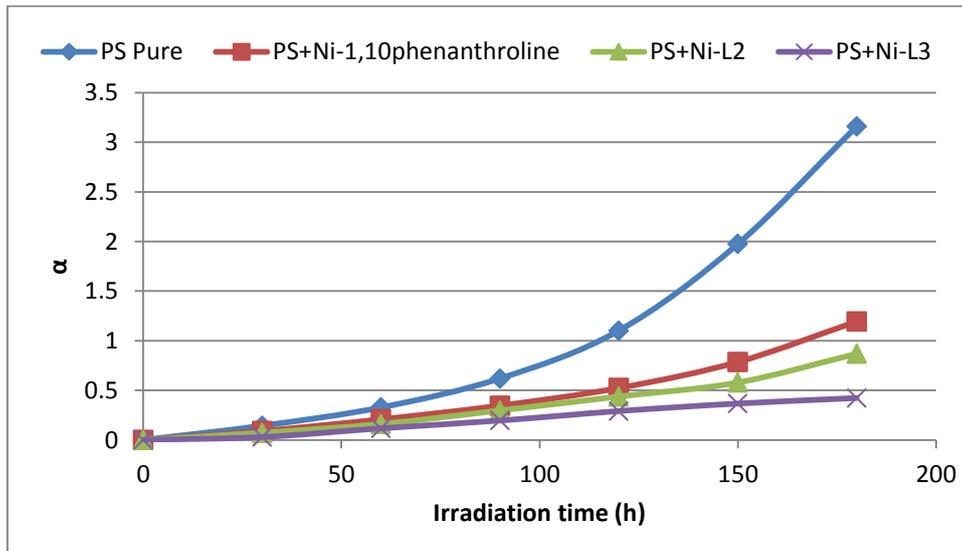
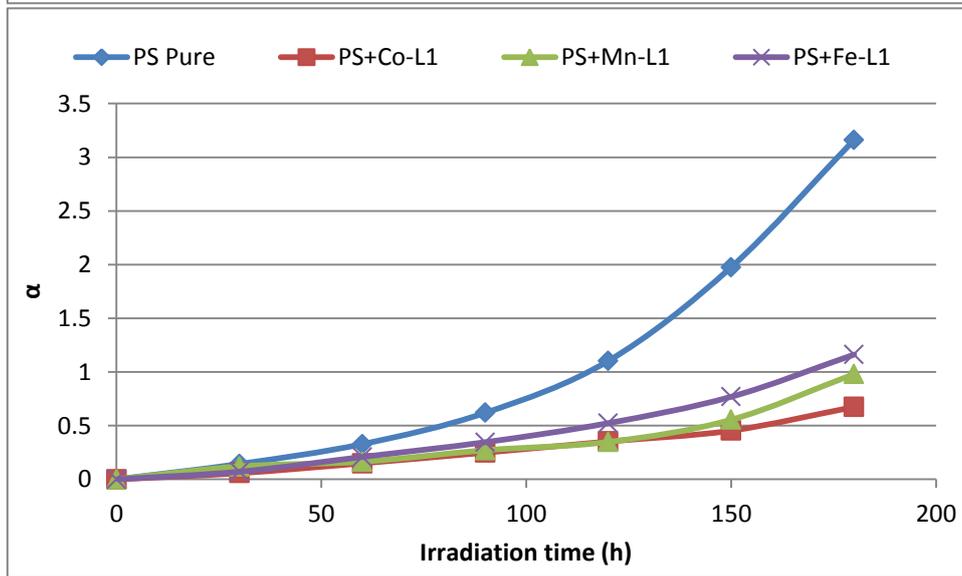
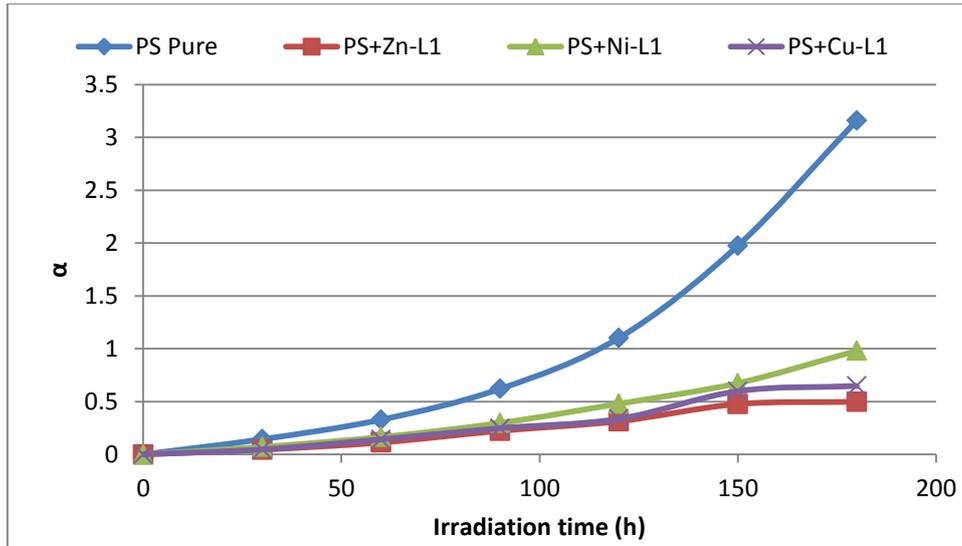
| Additives                     | Irradiation time (h) |             |        |        |        |        |        |
|-------------------------------|----------------------|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                               | 0                    | 30          | 60     | 90     | 120    | 150    | 180    |
| PS Pure                       | 0                    | 0.1271      | 0.2603 | 0.4326 | 0.6628 | 0.9916 | 1.3470 |
| PS+C1(Zn-L1)                  | 0                    | 0.0427      | 0.1021 | 0.1876 | 0.2405 | 0.3520 | 0.4204 |
| PS+C2(Ni-L1)                  | 0                    | 0.0661<br>6 | 0.1435 | 0.2393 | 0.3541 | 0.4612 | 0.6090 |
| PS+C3(Cu-L1)                  | 0                    | 0.0444      | 0.1262 | 0.2125 | 0.2656 | 0.3708 | 0.4472 |
| PS+C4(Co-L1)                  | 0                    | 0.0547      | 0.1318 | 0.2062 | 0.2763 | 0.3387 | 0.4612 |
| PS+C5(Mn-L1)                  | 0                    | 0.1083      | 0.1435 | 0.2219 | 0.2731 | 0.3970 | 0.6092 |
| PS+C6(Fe-L1)                  | 0                    | 0.0667      | 0.1768 | 0.2946 | 0.4051 | 0.5093 | 0.6882 |
| PS+C7(Ni-1,10 phenanthroline) | 0                    | 0.0836      | 0.1766 | 0.2719 | 0.3790 | 0.5176 | 0.7017 |
| PS+C8(Ni-L2)                  | 0                    | 0.0679<br>4 | 0.1406 | 0.2397 | 0.3291 | 0.4101 | 0.5330 |
| PS+C9(Ni-L3)                  | 0                    | 0.0286      | 0.1057 | 0.1675 | 0.2354 | 0.2853 | 0.3200 |



الشكل (4-116) تغيير قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين التي تحتوي على تركيز (0.05%) وزنا من المضافات (المعدنات) وبسمك 80  $\mu\text{m}$ .

الجدول (33-4) تغيير قيم ( $\alpha$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين التي تحتوي على تركيز (0.05%) وزنا من المضافات (المعقدات) وبسمك  $80 \mu\text{m}$ .

| Additives                    | Irradiation time (h) |         |         |        |        |        |        |
|------------------------------|----------------------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|
|                              | 0                    | 30      | 60      | 90     | 120    | 150    | 180    |
| PS Pure                      | 0                    | 0.1433  | 0.3280  | 0.6197 | 1.1021 | 1.9749 | 3.1614 |
| PS+Zn-L1                     | 0                    | 0.04452 | 0.1125  | 0.2228 | 0.3133 | 0.4759 | 0.4972 |
| PS+Ni-L1                     | 0                    | 0.07053 | 0.16414 | 0.2965 | 0.4794 | 0.6740 | 0.9799 |
| PS+Cu-L1                     | 0                    | 0.04637 | 0.14213 | 0.2476 | 0.3361 | 0.5983 | 0.6472 |
| PS+Co-L1                     | 0                    | 0.05769 | 0.14924 | 0.2487 | 0.3524 | 0.4534 | 0.6739 |
| PS+Mn-L1                     | 0                    | 0.12003 | 0.16414 | 0.2711 | 0.3476 | 0.5546 | 0.9803 |
| PS+Fe-L1                     | 0                    | 0.07116 | 0.20847 | 0.3459 | 0.5233 | 0.7688 | 1.1619 |
| PS+Ni-1,10<br>phenanthroline | 0                    | 0.09058 | 0.20789 | 0.3459 | 0.5233 | 0.7855 | 1.1942 |
| PS+Ni-L2                     | 0                    | 0.0725  | 0.16068 | 0.2971 | 0.4375 | 0.5783 | 0.8690 |
| PS+Ni-L3                     | 0                    | 0.06404 | 0.16038 | 0.2695 | 0.4083 | 0.5571 | 0.7432 |



الشكل (4-117) تغيير قيم ( $\alpha$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين التي تحتوي على تركيز (0.05%) وزنا من المضافات (المعقدات) وبسمك  $80 \mu\text{m}$ .

من النتائج التي تم الحصول عليها من قياسات اللزوجة المتضمنة حساب معدل الوزن الجزيئي ومعدل قطع السلاسل البوليميرية ودرجة التحلل ، فان المركبات العضوية المضافة تعمل كمثبتات ضوئية لزيادة الاستقرار الضوئية لمتعدد الستايرين تجاه الأشعة فوق البنفسجية . وهذا يتفق قياسات الأشعة تحت الحمراء لمعاملات  $(I_{CO}, I_{OH})$  ، وقياسات مطيافية الأشعة فوق البنفسجية لحساب ثابت سرعة التفكك الضوئي للمعقدات وثابت سرعة التفكك الضوئي للرقائق البوليميرية ونتائج فقدان الوزن ويمكن ترتيب النتائج المتحصلة للمعقدات المشتقة من قاعدة شف نفسها في تأثيرها على التثبيت الضوئي بالتسلسل التالي :

$$C1 > C3 > C2 > PS \text{ Pure}$$

$$C4 > C5 > C6 > PS \text{ Pure}$$

و المعقدات التي تم تحضيرها من قواعد شف مختلفة فان تسلسلها في التثبيت الضوئي كالتالي:

$$C9 > C8 > C7 > PS \text{ Pure}$$

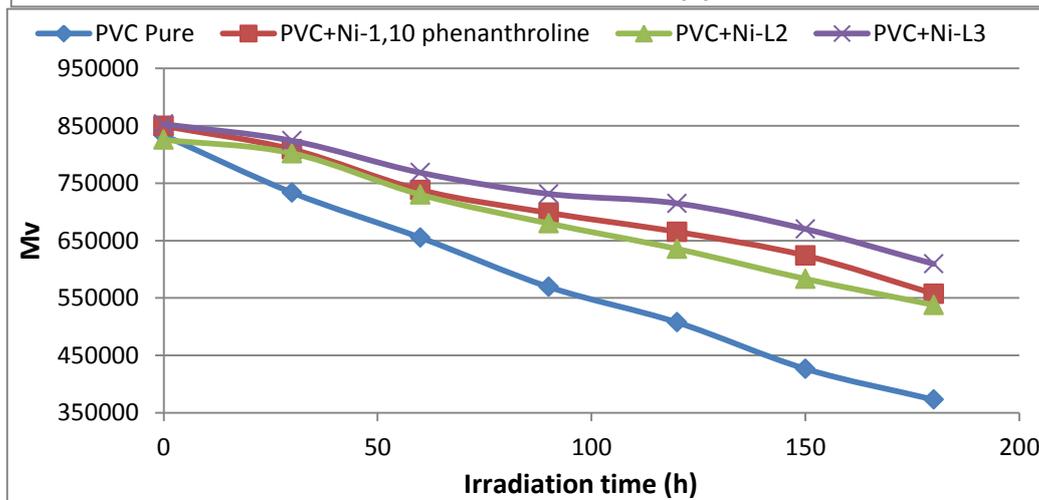
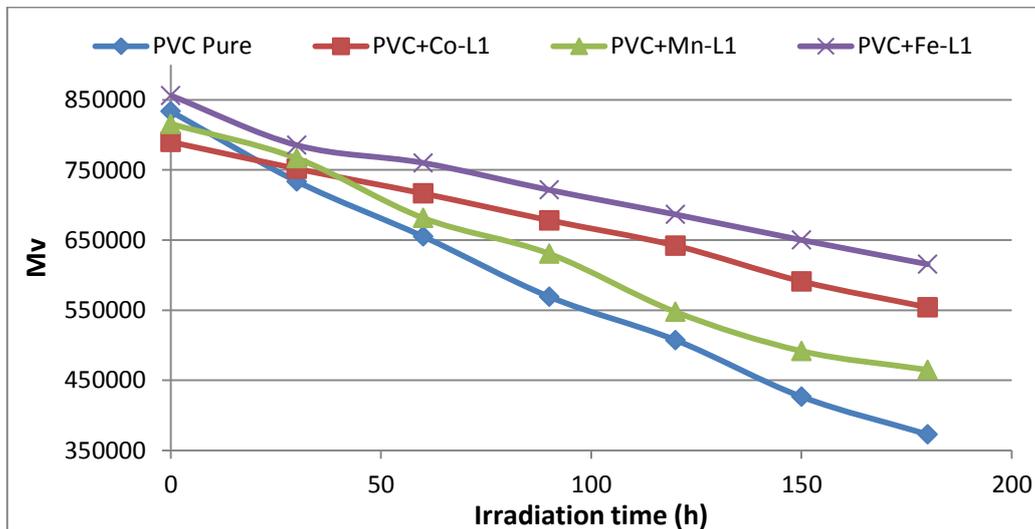
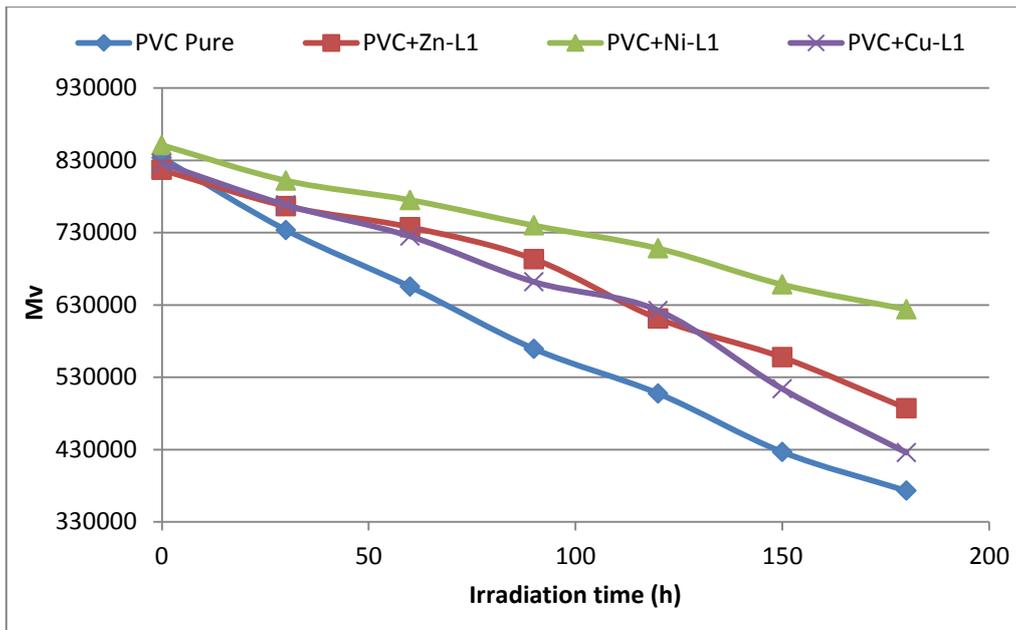
2 - دراسة رقائق متعدد كلوريد الفاينيل النقية والحاوية على مضافات (معقدات) بتركيز (0.05%) وزنا وسمك (80 $\mu$ m).

ان التجزئة الضوئية لمتعدد كلوريد الفاينيل يؤدي الى تكوين مركبات بوليميرية صغيرة غير ذائبة في المذيبات والتي تؤدي الى تكوين التشابك (Cross- linking) والتفرع (Branching) لذلك فانه من المتوقع انه يقل المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي عند تعرض الرقائق البوليميرية الى الأشعة فوق البنفسجية المركزة . لذلك فان التغير في المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي يعطي فكرة عن مدى معدل قطع السلاسل البوليميرية . في الواقع تم استخدام كميات معينة من المركبات المحضرة و اضافتها الى متعدد كلوريد الفاينيل وبعد تشيع الرقائق البوليميرية في درجة حرارة (25°C) وبعد مقارنة النتائج بين البوليمر النقي مع البوليمر مع المضافات ، تبين ان الانخفاض في المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي لمتعدد كلوريد النقي بعد التشيع كبيرة جدا مقارنة معه بوجود المضافات .

ان تحلل رقائق متعدد كلوريد الفاينيل النقية والحاوية على المضافات (المعقدات) تم متابعته من حساب معدل الوزن الجزيئي اللزوجي، معدل قطع السلسلة البوليميرية، درجة التحلل للرقائق البوليميرية ، كما موضحة في الجداول من (4-34) الى (4-36) والأشكال من (4-118) الى (4-120).

الجدول (4-34) تغيير قيم ( $\bar{M}_v$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفاينيل التي تحتوي على تركيز (0.05%) وزنا من المضافات (المعقدات) وبسمك  $80 \mu\text{m}$ .

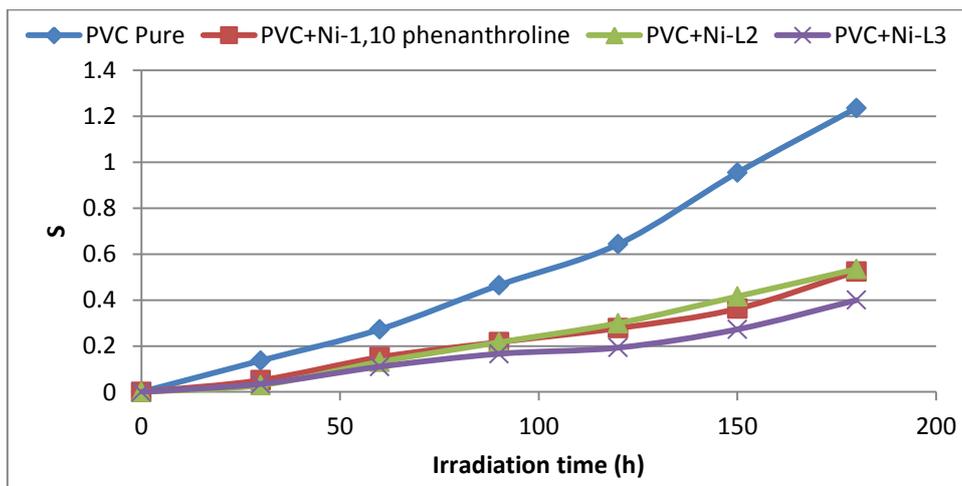
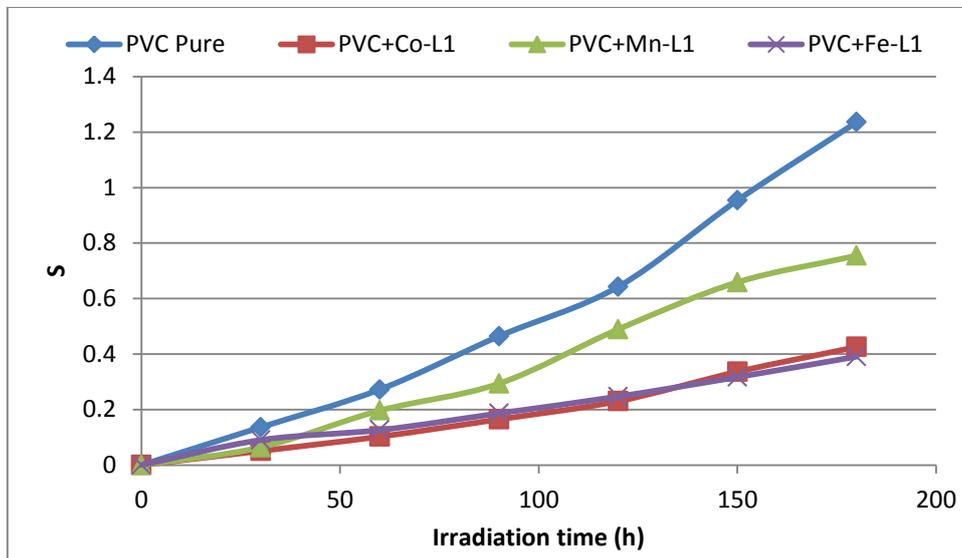
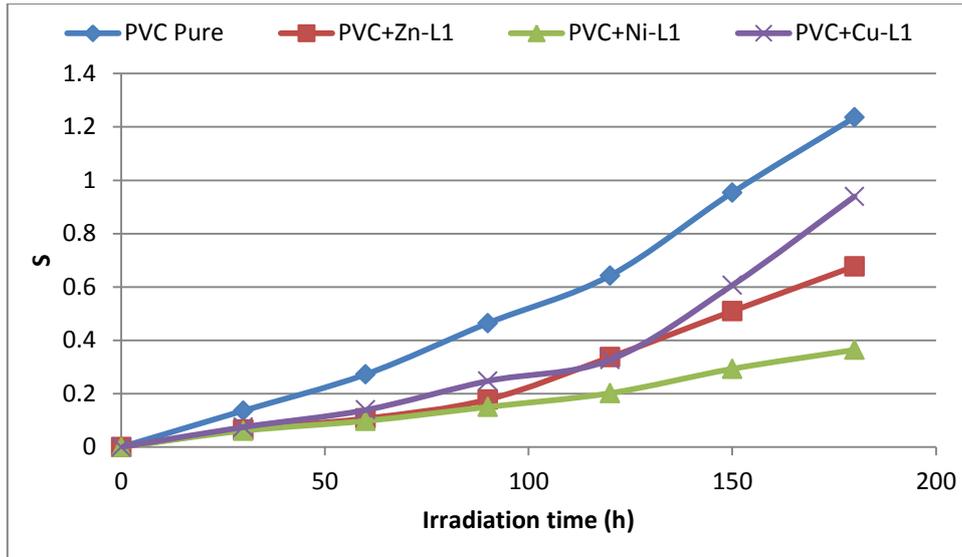
| Additives                  | Irradiation time (h) |        |        |        |        |        |        |
|----------------------------|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                            | 0                    | 30     | 60     | 90     | 120    | 150    | 180    |
| PVC Pure                   | 833634               | 733636 | 655158 | 569231 | 507498 | 426669 | 372902 |
| PVC+Zn-L1                  | 816772               | 766634 | 737611 | 693313 | 611001 | 557498 | 486939 |
| PVC+Ni-L1                  | 851073               | 802069 | 775136 | 739841 | 708108 | 658162 | 623908 |
| PVC+Cu-L1                  | 825675               | 768334 | 724967 | 661833 | 622251 | 513948 | 425727 |
| PVC+Co-L1                  | 790019               | 751698 | 716532 | 678220 | 642170 | 591213 | 554188 |
| PVC+Mn-L1                  | 815745               | 766634 | 681571 | 630541 | 547669 | 491747 | 464915 |
| PVC+Fe-L1                  | 856231               | 785352 | 760181 | 721592 | 686600 | 650159 | 615630 |
| PVC+Ni-1,10 phenanthroline | 849698               | 808904 | 738149 | 698352 | 665174 | 623908 | 557451 |
| PVC+Ni-L2                  | 825675               | 802069 | 730034 | 679895 | 635521 | 583322 | 537911 |
| PVC+Ni-L3                  | 852792               | 823962 | 768334 | 731386 | 714846 | 670188 | 609348 |



الشكل (4-118) تغيير قيم (Mv) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايينيل التي تحتوي على تركيز (0.05%) وزنا من المضافات (المعدنات) وبسمك  $80 \mu\text{m}$ .

الجدول (4-35) تغيير قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل التي تحتوي على تركيز (0.05%) وزنا من المضافات (المعقدات) وبسمك  $80 \mu\text{m}$ .

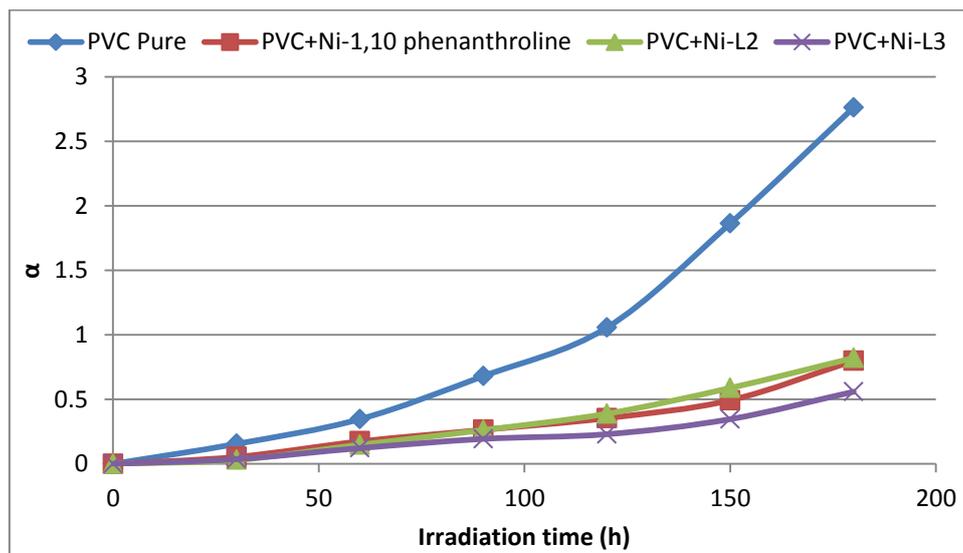
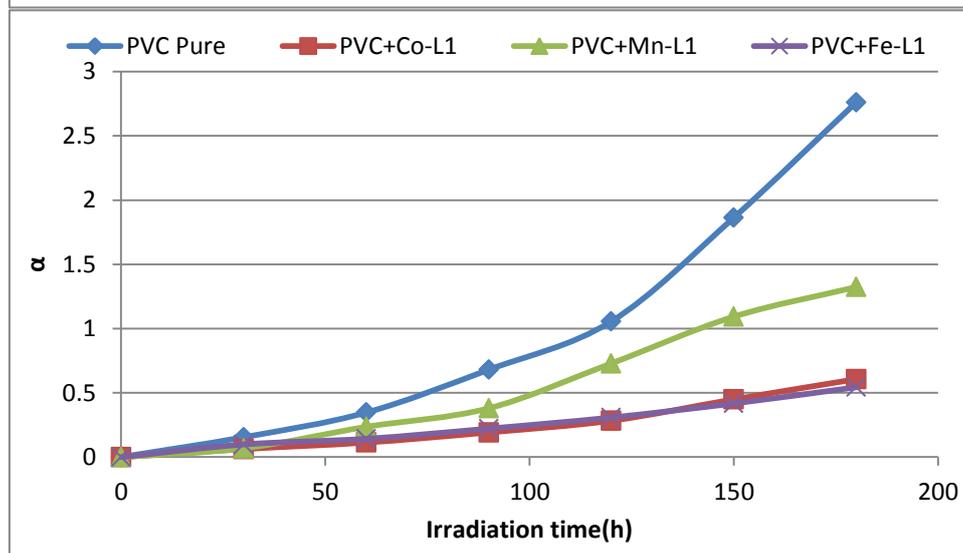
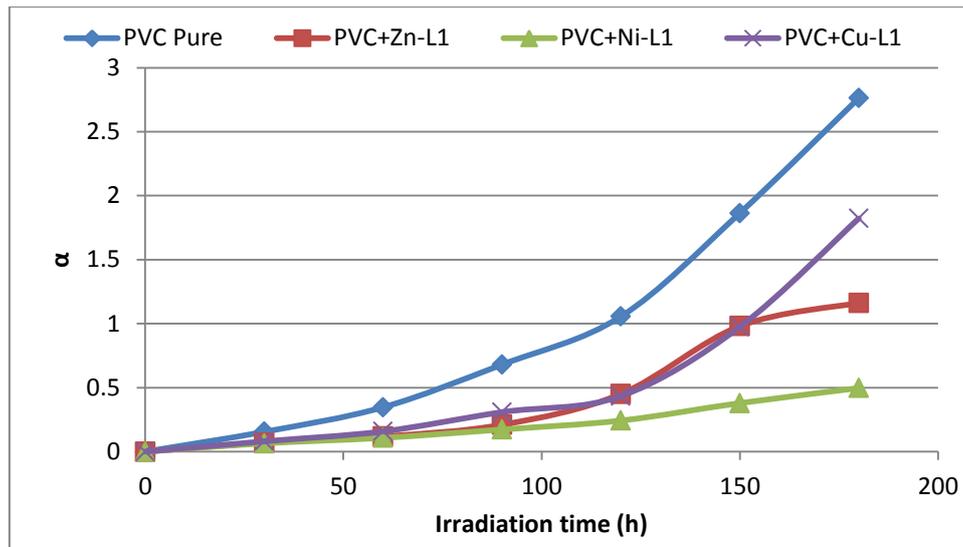
| Additives                  | Irradiation time (h) |         |         |        |         |         |         |
|----------------------------|----------------------|---------|---------|--------|---------|---------|---------|
|                            | 0                    | 30      | 60      | 90     | 120     | 150     | 180     |
| PVC Pure                   | 0                    | 0.1363  | 0.2724  | 0.4644 | 0.6426  | 0.9538  | 1.2355  |
| PVC+Zn-L1                  | 0                    | 0.0654  | 0.10702 | 0.1780 | 0.33677 | 0.5094  | 0.67735 |
| PVC+Ni-L1                  | 0                    | 0.06109 | 0.0979  | 0.1503 | 0.20189 | 0.2931  | 0.3641  |
| PVC+Cu-L1                  | 0                    | 0.07463 | 0.13891 | 0.2475 | 0.3269  | 0.6065  | 0.9394  |
| PVC+Co-L1                  | 0                    | 0.05079 | 0.10255 | 0.1648 | 0.23023 | 0.33626 | 0.42554 |
| PVC+Mn-L1                  | 0                    | 0.06406 | 0.19658 | 0.2936 | 0.4894  | 0.6588  | 0.7546  |
| PVC+Fe-L1                  | 0                    | 0.09025 | 0.12635 | 0.1865 | 0.24705 | 0.31695 | 0.39082 |
| PVC+Ni-1,10 phenanthroline | 0                    | 0.05108 | 0.15111 | 0.2167 | 0.2774  | 0.36189 | 0.5242  |
| PVC+Ni-L2                  | 0                    | 0.02943 | 0.13100 | 0.2157 | 0.2992  | 0.4154  | 0.5349  |
| PVC+Ni-L3                  | 0                    | 0.03498 | 0.10998 | 0.1659 | 0.19272 | 0.2724  | 0.3995  |



الشكل (4-119) تغيير قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل التي تحتوي على تركيز (0.05%) وزنا من المضافات (المعدنات) وبسمك 80  $\mu\text{m}$ .

الجدول (4-36) تغيير قيم ( $\alpha$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل التي تحتوي على تركيز (0.05%) وزنا من المضافات (المعقدات) وبسمك  $80 \mu\text{m}$ .

| Additives                     | Irradiation time (h) |         |         |        |         |         |         |
|-------------------------------|----------------------|---------|---------|--------|---------|---------|---------|
|                               | 0                    | 30      | 60      | 90     | 120     | 150     | 180     |
| PVC Pure                      | 0                    | 0.15487 | 0.3466  | 0.6801 | 1.0556  | 1.8635  | 2.76206 |
| PVC+Zn-L1                     | 0                    | 0.06967 | 0.11847 | 0.2097 | 0.45018 | 0.98077 | 1.16150 |
| PVC+Ni-L1                     | 0                    | 0.06482 | 0.1074  | 0.1729 | 0.24265 | 0.37900 | 0.49666 |
| PVC+Cu-L1                     | 0                    | 0.08019 | 0.1582  | 0.3087 | 0.43378 | 0.9743  | 1.82199 |
| PVC+Co-L1                     | 0                    | 0.06274 | 0.11307 | 0.1920 | 0.28323 | 0.44933 | 0.60662 |
| PVC+Mn-L1                     | 0                    | 0.0681  | 0.23527 | 0.3799 | 0.72907 | 1.09298 | 1.32402 |
| PVC+Fe-L1                     | 0                    | 0.09839 | 0.14231 | 0.2213 | 0.30803 | 0.4174  | 0.54356 |
| PVC+Ni-1,10<br>phenanthroline | 0                    | 0.05365 | 0.17395 | 0.2637 | 0.35435 | 0.49285 | 0.79901 |
| PVC+Ni-L2                     | 0                    | 0.03029 | 0.14816 | 0.2619 | 0.38872 | 0.58808 | 0.82114 |
| PVC+Ni-L3                     | 0                    | 0.03620 | 0.12200 | 0.1935 | 0.2299  | 0.3466  | 0.5591  |



الشكل (4-120) تغيير قيم ( $\alpha$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل التي تحتوي على تركيز (0.05%) وزنا من المضافات (المعقدات) وبسمك  $80 \mu\text{m}$ .

من النتائج التي تم الحصول عليها من قياسات اللزوجة المتضمنة حساب معدل الوزن الجزيئي ومعدل قطع السلاسل البوليميرية ودرجة التحلل ، فان المركبات العضوية المضافة تعمل كمثبتات ضوئية لزيادة الاستقرار الضوئية لمتعدد كلوريد الفايثيل تجاه الأشعة فوق البنفسجية . وهذا يتفق قياسات الأشعة تحت الحمراء لمعاملات (I<sub>CO</sub>, I<sub>OH</sub>, I<sub>PO</sub>) ، وقياسات مطيافية الأشعة فوق البنفسجية لحساب ثابت سرعة التفكك الضوئي للمعقدات وثابت سرعة التفكك الضوئي للرقائق البوليميرية ونتائج فقدان الوزن ويمكن ترتيب النتائج المتحصلة للمعقدات المشتقة من قاعدة شف نفسها في تأثيرها على التثبيت الضوئي بالتسلسل التالي :

$$C2 > C1 > C3 > PVC \text{ Pure}$$

$$C6 > C4 > C5 > PVC \text{ Pure}$$

و المعقدات التي تم تحضيرها من قواعد شف مختلفة فان تسلسلها في التثبيت الضوئي كالتالي:

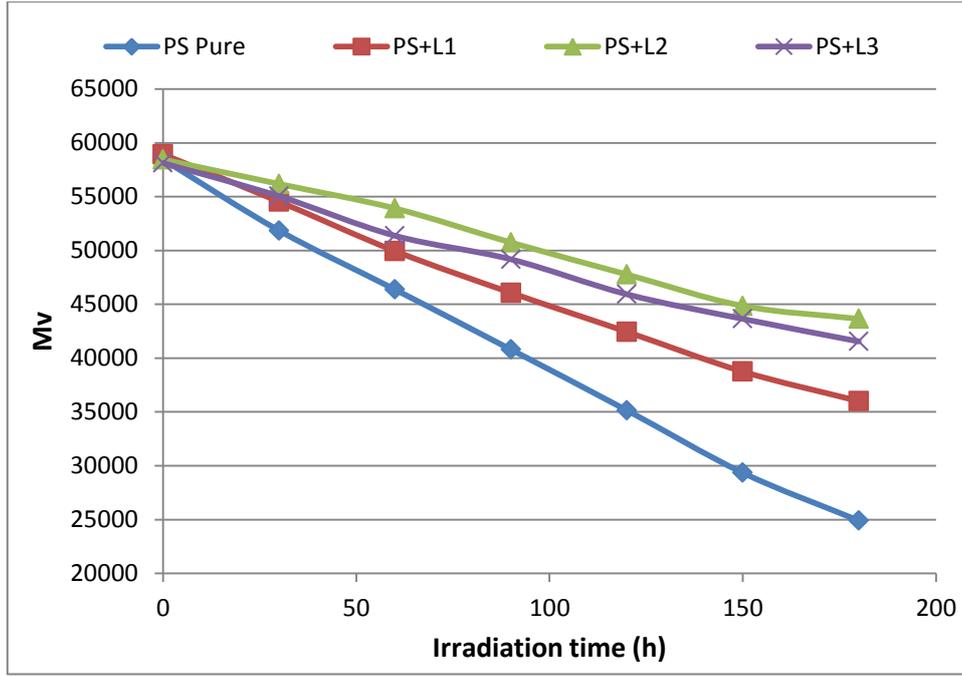
$$C9 > C7 > C8 > PVC \text{ pure}$$

3 - دراسة رقائق متعدد الستايرين النقية والحاوية على مضافات (قواعد شف) بتركيز (0.05%) وزنا وسمك (80μm).

ان تحلل رقائق متعدد الستايرين النقية والحاوية على المضافات (قواعد شف) تم متابعته من حساب معدل الوزن الجزيئي اللزوي، معدل قطع السلسلة البوليميرية، درجة التحلل للرقائق البوليميرية ، كما موضحة في الجداول من (4-37) الى (4-39) والأشكال من (4-121) الى (4-123).

الجدول (4-37) تغيير قيم (Mv) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين التي تحتوي على تركيز (0.05%) وزنا من المضافات (قواعد شف) وبسمك 80 μm.

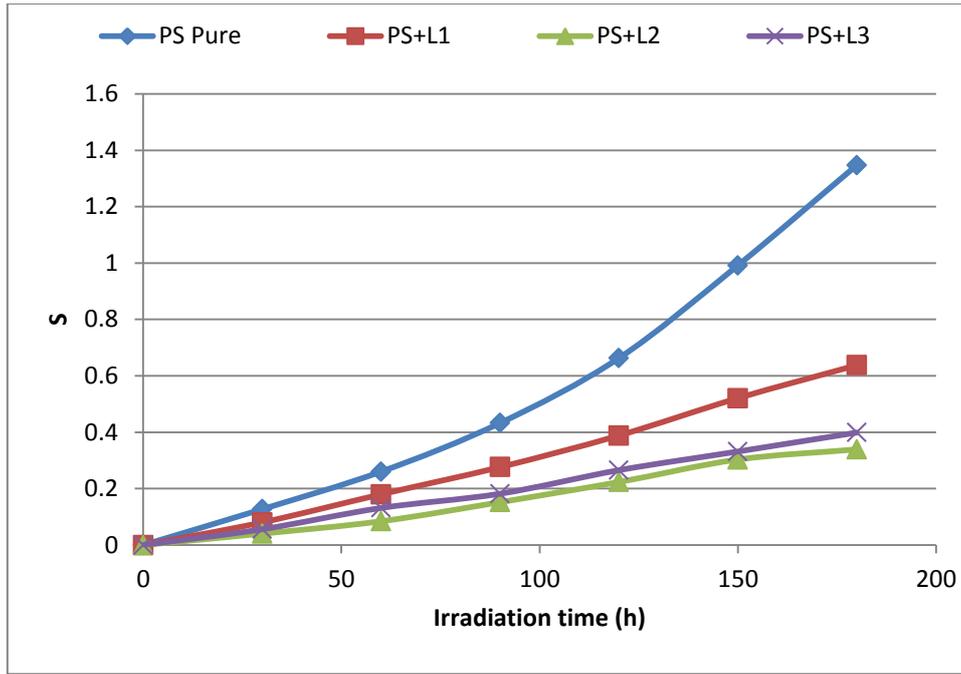
| Additives | Irradiation time (h) |       |       |       |       |       |       |
|-----------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|           | 0                    | 30    | 60    | 90    | 120   | 150   | 180   |
| PS Pure   | 58456                | 51861 | 46381 | 40804 | 35155 | 29350 | 24906 |
| PS+L1     | 58934                | 54552 | 49951 | 46075 | 42448 | 38754 | 36006 |
| PS+L2     | 58456                | 56185 | 53913 | 50746 | 47776 | 44857 | 43648 |
| PS+L3     | 58130                | 55045 | 51375 | 49183 | 45934 | 43648 | 41555 |



الشكل (4-121) تغيير قيم (Mv) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين التي تحتوي على تركيز (0.05%) وزنا من المضافات (قواعد شف) وبسمك  $80 \mu\text{m}$ .

الجدول (4-38) تغيير قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين التي تحتوي على تركيز (0.05%) وزنا من المضافات (قواعد شف) وبسمك  $80 \mu\text{m}$ .

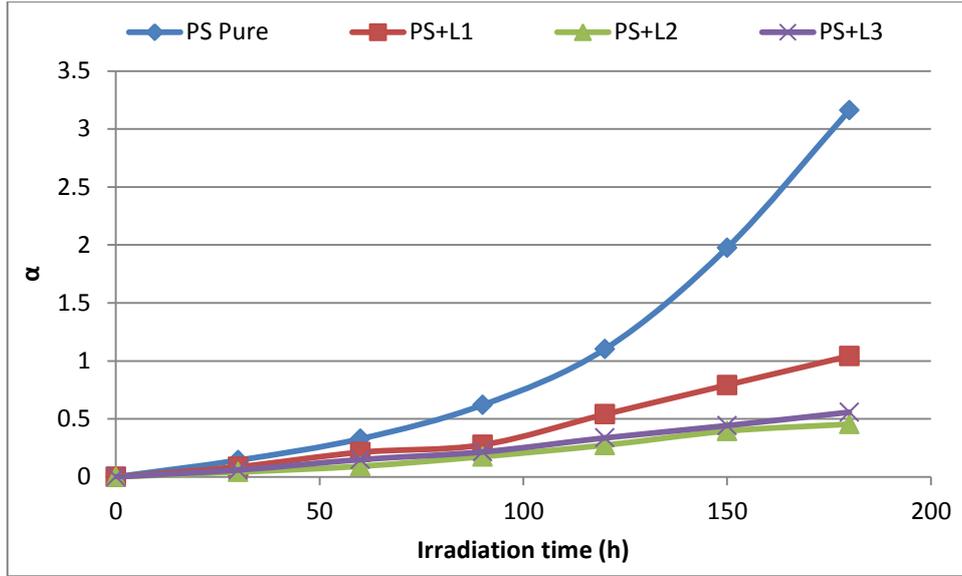
| Additives | Irradiation time (h) |        |         |        |         |        |         |
|-----------|----------------------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|
|           | 0                    | 30     | 60      | 90     | 120     | 150    | 180     |
| PS Pure   | 0                    | 0.1271 | 0.2603  | 0.4326 | 0.6628  | 0.9916 | 1.3470  |
| PS+L1     | 0                    | 0.0803 | 0.17983 | 0.2763 | 0.3883  | 0.5207 | 0.6378  |
| PS+L2     | 0                    | 0.0404 | 0.08426 | 0.1519 | 0.2235  | 0.3031 | 0.3392  |
| PS+L3     | 0                    | 0.0560 | 0.13148 | 0.1819 | 0.26551 | 0.3317 | 0.39886 |



الشكل (4-122) تغيير قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين التي تحتوي على تركيز (0.05%) وزنا من المضافات (قواعد شف) وبسمك  $80 \mu\text{m}$ .

الجدول (4-39) تغيير قيم ( $\alpha$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين التي تحتوي على تركيز (0.05%) وزنا من المضافات (قواعد شف) وبسمك  $80 \mu\text{m}$ .

| Additives | Irradiation time (h) |        |         |        |         |         |         |
|-----------|----------------------|--------|---------|--------|---------|---------|---------|
|           | 0                    | 30     | 60      | 90     | 120     | 150     | 180     |
| PS Pure   | 0                    | 0.1433 | 0.32806 | 0.6197 | 1.10210 | 1.97495 | 3.16149 |
| PS+L1     | 0                    | 0.0867 | 0.21216 | 0.2763 | 0.53921 | 0.79201 | 1.04227 |
| PS+L2     | 0                    | 0.0424 | 0.09136 | 0.1750 | 0.27346 | 0.39506 | 0.45434 |
| PS+L3     | 0                    | 0.0591 | 0.14876 | 0.2150 | 0.33600 | 0.44175 | 0.55786 |



الشكل (4-123) تغيير قيم ( $\alpha$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد الستايرين التي تحتوي على تركيز (0.05%) وزنا من المضافات (قواعد شف) وبسمك  $80 \mu\text{m}$ .

من النتائج التي تم الحصول عليها من قياسات اللزوجة المتضمنة حساب معدل الوزن الجزيئي ومعدل قطع السلاسل البوليميرية ودرجة التحلل، فإن المركبات العضوية المضافة (قواعد شف) تعمل كمثبتات ضوئية لزيادة الاستقرارية الضوئية لمتعدد الستايرين تجاه الأشعة فوق البنفسجية. وهذا يتفق قياسات الأشعة تحت الحمراء لمعاملات ( $I_{CO}, I_{OH}$ )، وقياسات مطيافية الأشعة فوق البنفسجية لحساب ثابت سرعة التفكك الضوئي للمعقدات وثابت سرعة التفكك الضوئي للرقائق البوليميرية ونتائج فقدان الوزن ويمكن ترتيب النتائج المتحصلة بالتسلسل التالي :

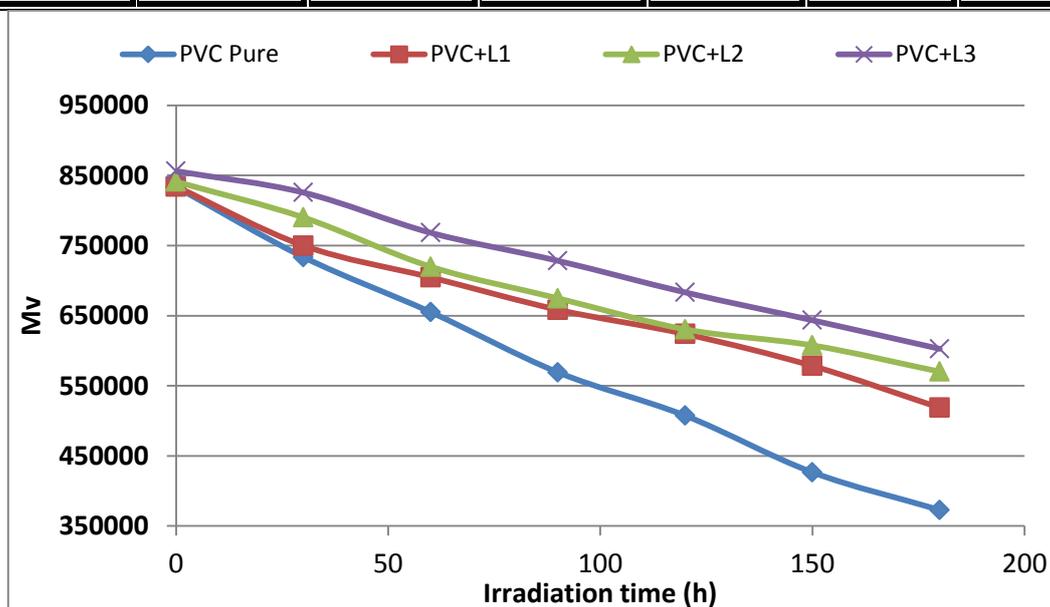
$$L2 > L3 > L1 > \text{PS Pure}$$

4 - دراسة رقائق متعدد متعدد كلوريد الفايثيل النقية والحاوية على مضافات (قواعد شف) بتركيز (0.05%) وزنا وسمك ( $80 \mu\text{m}$ ).

ان تحلل رقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية والحاوية على المضافات (قواعد شف) تم متابعته من حساب معدل الوزن الجزيئي اللزوي، معدل قطع السلسلة البوليميرية، درجة التحلل للرقائق البوليميرية، كما موضحة في الجداول من (4-40) الى (4-41) والأشكال من (4-122) الى (4-124).

الجدول (4-4) تغيير قيم (Mv) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفاينيل التي تحتوي على تركيز (0.05%) وزنا من المضافات (قواعد شف) وبسمك  $80 \mu\text{m}$ .

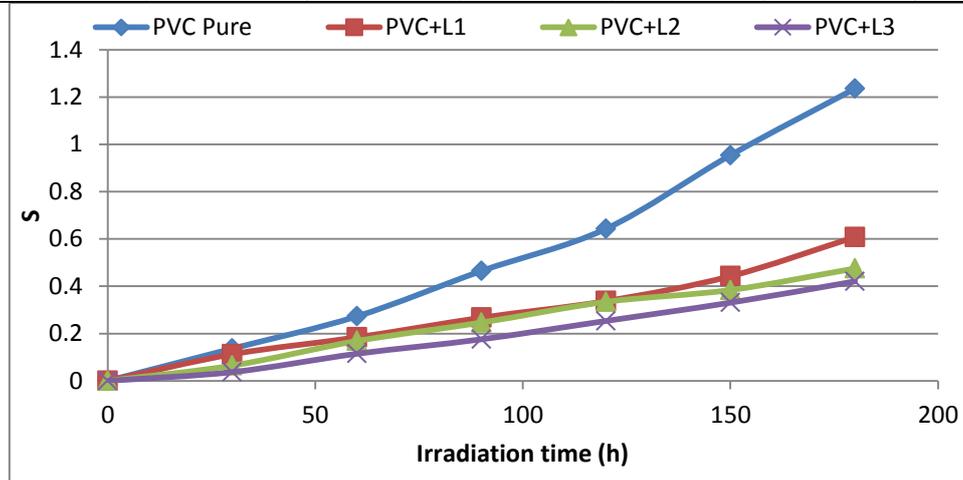
| Additives | Irradiation time (h) |        |        |        |        |        |        |
|-----------|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|           | 0                    | 30     | 60     | 90     | 120    | 150    | 180    |
| PVC Pure  | 833634               | 733636 | 655158 | 569231 | 507498 | 426669 | 372902 |
| PVC+L1    | 834246               | 750003 | 704737 | 658495 | 623908 | 578398 | 518793 |
| PVC+L2    | 841110               | 790124 | 719905 | 674872 | 630541 | 607697 | 570203 |
| PVC+L3    | 856231               | 825675 | 768334 | 728344 | 683246 | 643501 | 602745 |



الشكل (4-124) تغيير قيم (Mv) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفاينيل التي تحتوي على تركيز (0.05%) وزنا من المضافات (قواعد شف) وبسمك  $80 \mu\text{m}$ .

الجدول (4-41) تغيير قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفاينيل التي تحتوي على تركيز (0.05%) وزنا من المضافات (قواعد شف) وبسمك  $80 \mu\text{m}$ .

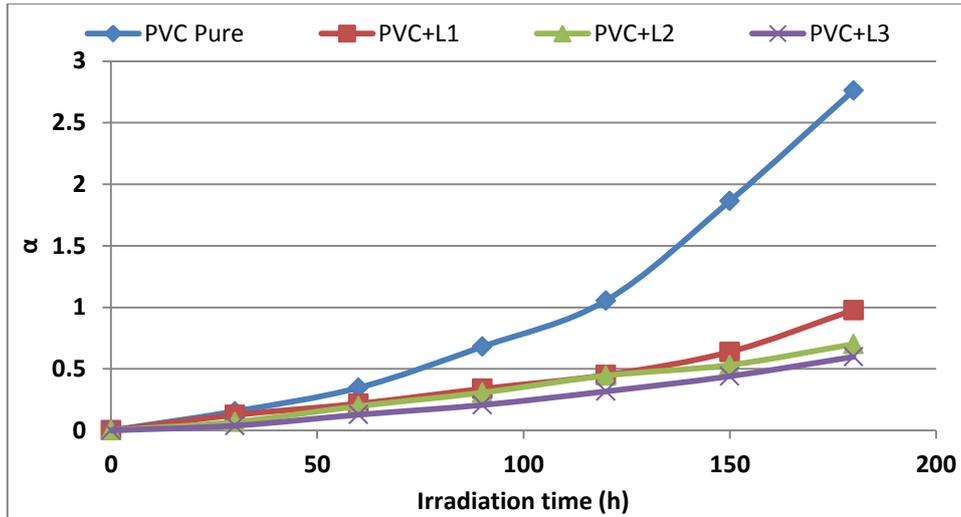
| Additives | Irradiation time (h) |         |         |        |         |         |         |
|-----------|----------------------|---------|---------|--------|---------|---------|---------|
|           | 0                    | 30      | 60      | 90     | 120     | 150     | 180     |
| PVC Pure  | 0                    | 0.1363  | 0.2724  | 0.4644 | 0.64263 | 0.9538  | 1.23553 |
| PVC+L1    | 0                    | 0.11232 | 0.18376 | 0.2668 | 0.33712 | 0.44234 | 0.60805 |
| PVC+L2    | 0                    | 0.06452 | 0.16836 | 0.2463 | 0.33394 | 0.38409 | 0.47500 |
| PVC+L3    | 0                    | 0.03700 | 0.11439 | 0.1755 | 0.25318 | 0.33058 | 0.42055 |



الشكل (4-125) تغيير قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفاينيل التي تحتوي على تركيز (0.05%) وزنا من المضافات (قواعد شف) وبسمك  $80 \mu\text{m}$ .

الجدول (4-42) تغيير قيم ( $\alpha$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفاينيل التي تحتوي على تركيز (0.05%) وزنا من المضافات (قواعد شف) وبسمك  $80 \mu\text{m}$ .

| Additives | Irradiation time (h) |         |        |        |        |         |         |
|-----------|----------------------|---------|--------|--------|--------|---------|---------|
|           | 0                    | 30      | 60     | 90     | 120    | 150     | 180     |
| PVC Pure  | 0                    | 0.15487 | 0.3466 | 0.6801 | 1.0556 | 1.86355 | 2.76206 |
| PVC+L1    | 0                    | 0.12493 | 0.2175 | 0.3381 | 0.4507 | 0.638   | 0.9777  |
| PVC+L2    | 0                    | 0.06868 | 0.1967 | 0.3069 | 0.4454 | 0.5316  | 0.7008  |
| PVC+L3    | 0                    | 0.03837 | 0.1274 | 0.2064 | 0.3171 | 0.4398  | 0.5974  |



الشكل (4-126) تغيير قيم ( $\alpha$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل التي تحتوي على تركيز (0.05%) وزنا من المضافات (قواعد شف) وبسمك  $80 \mu\text{m}$ .

من النتائج التي تم الحصول عليها من قياسات اللزوجة المتضمنة حساب معدل الوزن الجزيئي ومعدل قطع السلاسل البوليميرية ودرجة التحلل ، فان المركبات العضوية المضافة (قواعد شف) تعمل كمثبتات ضوئية لزيادة الاستقرارية الضوئية لمتعدد كلوريد الفايثيل تجاه الأشعة فوق البنفسجية . وهذا يتفق قياسات الأشعة تحت الحمراء لمعاملات ( $I_{CO}, I_{OH}, I_{PO}$ ) ، وقياسات مطيافية الأشعة فوق البنفسجية لحساب ثابت سرعة التفكك الضوئي للمضافات وثابت سرعة التفكك الضوئي للرقائق البوليميرية النقية والتي تحتوي على المضافات ونتائج فقدان الوزن ويمكن ترتيب النتائج المتحصلة بالتسلسل التالي :

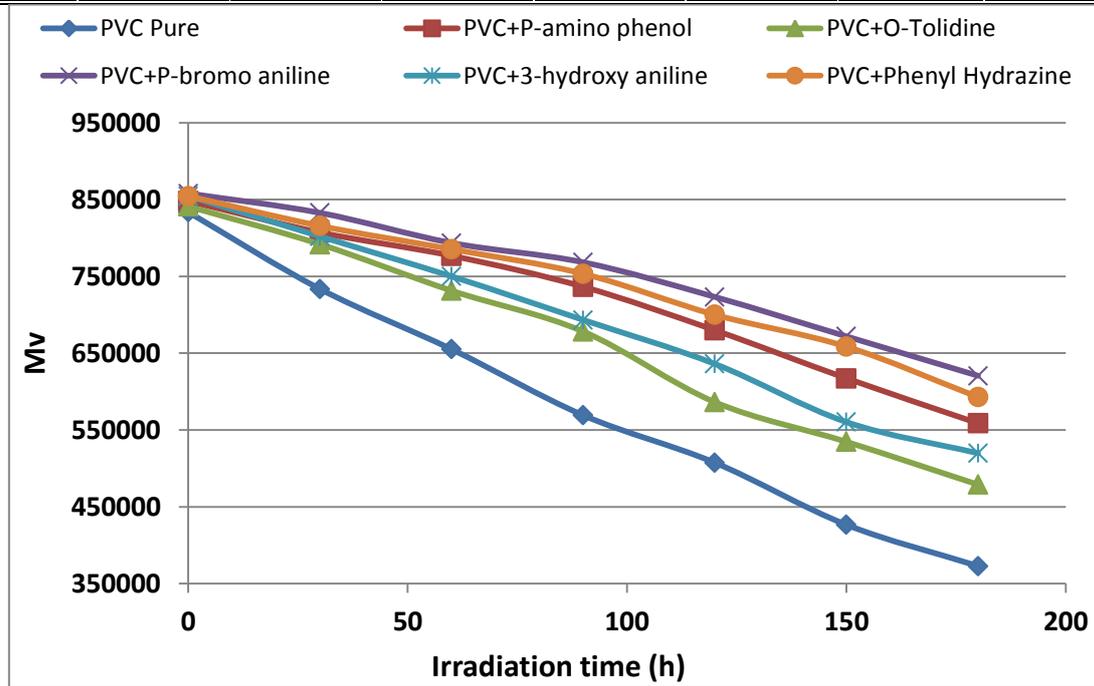
$$L3 > L2 > L1 > \text{PVC Pure}$$

#### 5 - دراسة رقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية والمحورة (المتضمنة أمينات) بسمك $80 \mu\text{m}$ .

ان تحلل رقائق متعدد كلوريد الفايثيل المحورة بالأمينات الأولية تم متابعته من حساب معدل الوزن الجزيئي اللزوي، معدل قطع السلسلة البوليميرية، درجة التحلل للرقائق البوليميرية ، كما موضحة في الجداول من (4-43) الى (4-45) والأشكال من (4-127) الى (4-129).

الجدول (43-4) تغيير قيم (Mv) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل المحورة بالأمينات الأولية وبسمك  $80 \mu\text{m}$ .

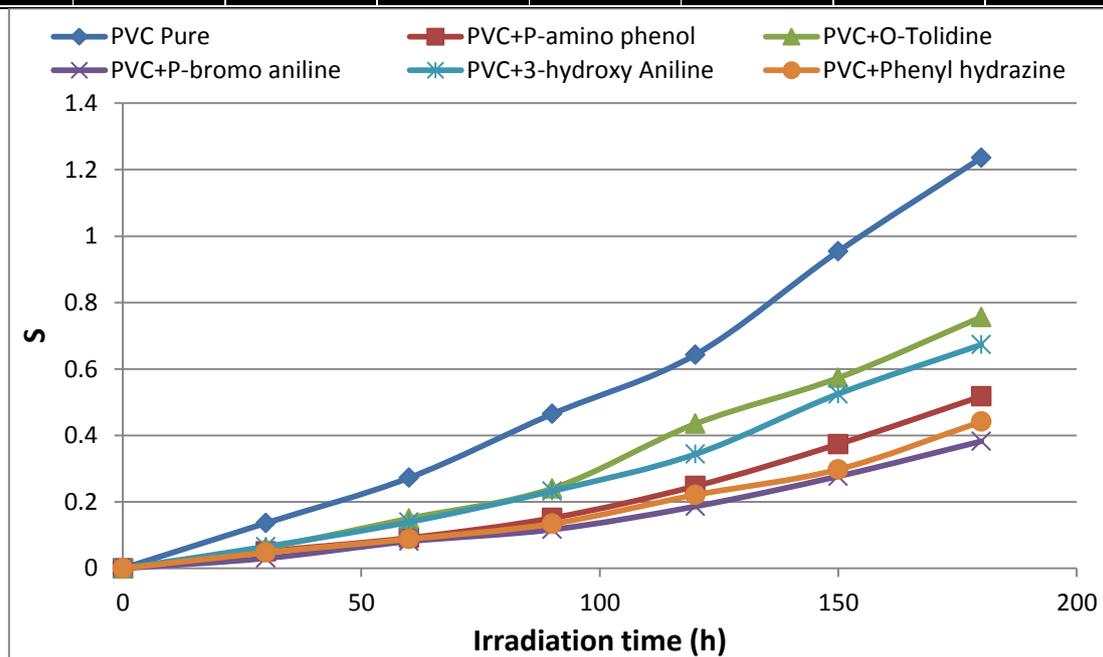
| Additives             | Irradiation time (h) |        |        |        |        |        |        |
|-----------------------|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                       | 0                    | 30     | 60     | 90     | 120    | 150    | 180    |
| PVC Pure              | 833634               | 733636 | 655158 | 569231 | 507498 | 426669 | 372902 |
| PVC+P-amino phenol    | 847980               | 807195 | 776838 | 736458 | 679895 | 617285 | 558757 |
| PVC+O-Tolidine        | 841110               | 791829 | 731386 | 678220 | 586280 | 534664 | 478942 |
| PVC+P-bromo aniline   | 857951               | 832666 | 793535 | 768334 | 723279 | 671860 | 620595 |
| PVC+3-hydroxy aniline | 854512               | 802069 | 750003 | 693313 | 636046 | 560390 | 519722 |
| PVC+phenyl hydrazine  | 854512               | 815745 | 785352 | 753394 | 700033 | 658495 | 592859 |



الشكل (127-4) تغيير قيم (Mv) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل المحورة بالأمينات الأولية وبسمك  $80 \mu\text{m}$ .

الجدول (44-4) تغيير قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل المحورة بالأمينات الأولية وبسمك  $80 \mu\text{m}$ .

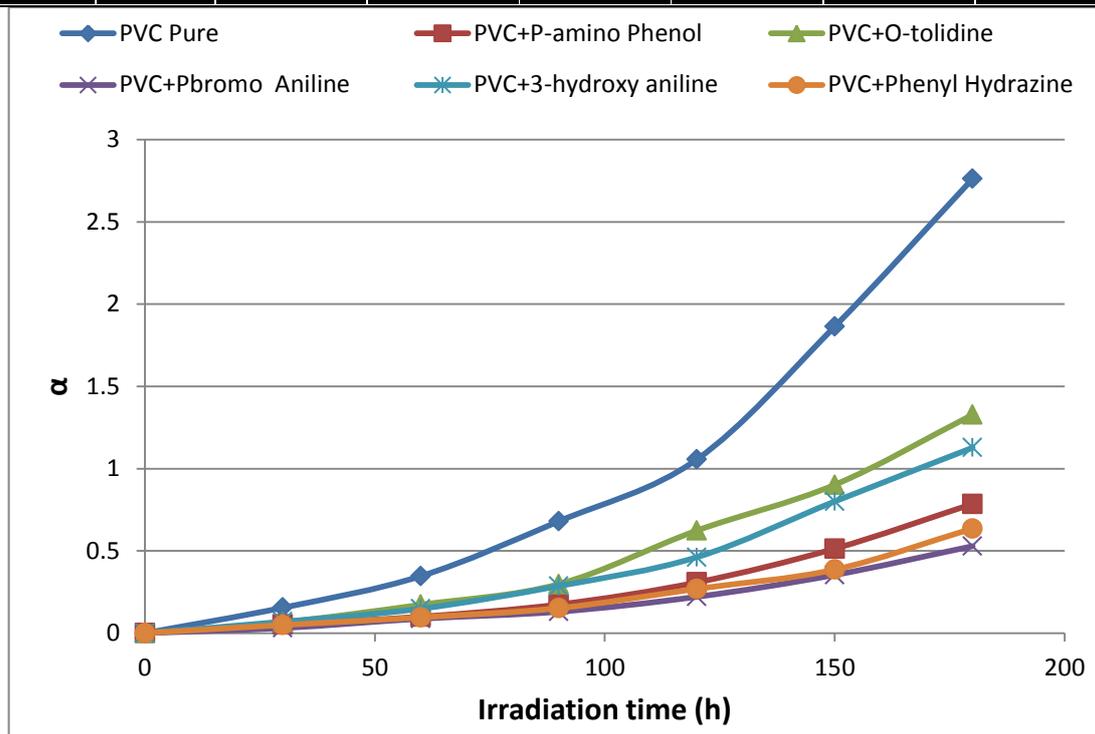
| Additives             | Irradiation time (h) |         |         |        |         |         |         |
|-----------------------|----------------------|---------|---------|--------|---------|---------|---------|
|                       | 0                    | 30      | 60      | 90     | 120     | 150     | 180     |
| PVC Pure              | 0                    | 0.1363  | 0.2724  | 0.4644 | 0.64263 | 0.9538  | 1.23553 |
| PVC+P-amino phenol    | 0                    | 0.05052 | 0.09158 | 0.1514 | 0.24722 | 0.37372 | 0.51761 |
| PVC+O-Tolidine        | 0                    | 0.06223 | 0.15002 | 0.2401 | 0.43465 | 0.57315 | 0.75618 |
| PVC+P-bromo aniline   | 0                    | 0.03036 | 0.08117 | 0.1166 | 0.18619 | 0.27697 | 0.38246 |
| PVC+3-hydroxy aniline | 0                    | 0.06538 | 0.13934 | 0.2325 | 0.34347 | 0.52485 | 0.67314 |
| PVC+phenyl hydrazine  | 0                    | 0.04752 | 0.08806 | 0.1342 | 0.22067 | 0.29767 | 0.44134 |



الشكل (4-128) تغيير قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل المحورة بالأمينات الأولية وبسمك  $80 \mu\text{m}$ .

الجدول (4-45) تغيير قيم ( $\alpha$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل المحورة بالأمينات الأولية وبسمك  $80 \mu\text{m}$ .

| Additives             | Irradiation time (h) |         |         |        |         |         |         |
|-----------------------|----------------------|---------|---------|--------|---------|---------|---------|
|                       | 0                    | 30      | 60      | 90     | 120     | 150     | 180     |
| PVC Pure              | 0                    | 0.15487 | 0.3466  | 0.6801 | 1.0556  | 1.86355 | 2.76206 |
| PVC+P-amino phenol    | 0                    | 0.05307 | 0.09997 | 0.1743 | 0.30833 | 0.51338 | 0.78553 |
| PVC+O-Tolidine        | 0                    | 0.0661  | 0.1725  | 0.2978 | 0.62357 | 0.9016  | 1.3279  |
| PVC+P-bromo aniline   | 0                    | 0.03128 | 0.08776 | 0.1302 | 0.22085 | 0.35368 | 0.52874 |
| PVC+3-hydroxy aniline | 0                    | 0.06954 | 0.1485  | 0.2865 | 0.46145 | 0.80032 | 1.1274  |
| PVC+phenyl hydrazine  | 0                    | 0.04977 | 0.09581 | 0.1522 | 0.26928 | 0.3862  | 0.63612 |



الشكل (4-129) تغيير قيم ( $\alpha$ ) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل المحورة بالأمينات الأولية وبسمك  $80 \mu\text{m}$ .

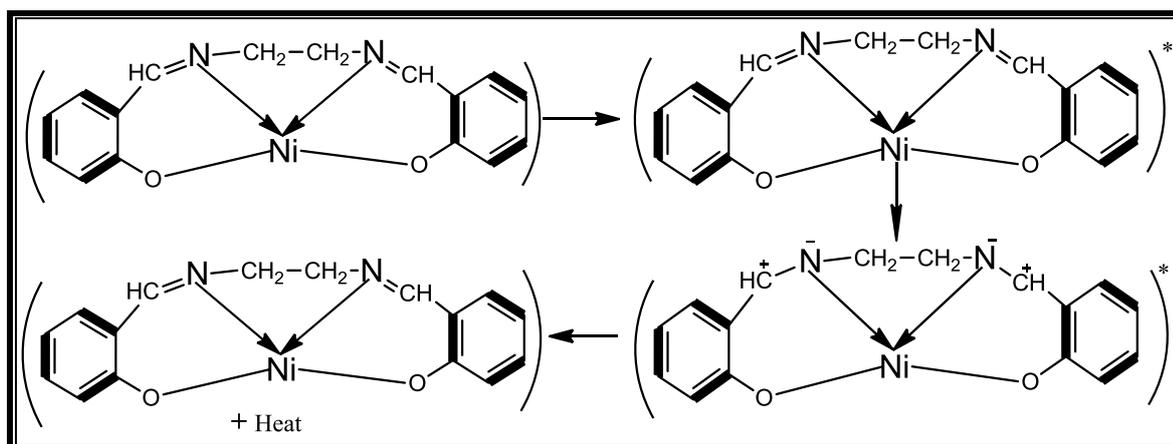
من النتائج التي تم الحصول عليها من قياسات اللزوجة المتضمنة حساب معدل الوزن الجزيئي ومعدل قطع السلاسل البوليميرية ودرجة التحلل، فإن الامينات الاولية التي تم ادخالها ضمن

التركيب البنائي لمتعدد كلوريد الفاينيل عملت كمثبتات ضوئية لزيادة الاستقرارية الضوئية لمتعدد كلوريد الفاينيل تجاه الأشعة فوق البنفسجية . وهذا يتفق قياسات الأشعة تحت الحمراء لمعاملات (I<sub>CO</sub>, I<sub>OH</sub>, I<sub>PO</sub>) ، وقياسات مطيافية الأشعة فوق البنفسجية لحساب ثابت سرعة التفكك الضوئي للمضافات وثابت سرعة التفكك الضوئي للرقائق البوليميرية النقية والتي تحتوي الأمينات الأولية ونتائج فقدان الوزن ويمكن ترتيب النتائج التي تم الحصول عليها بالتسلسل التالي :



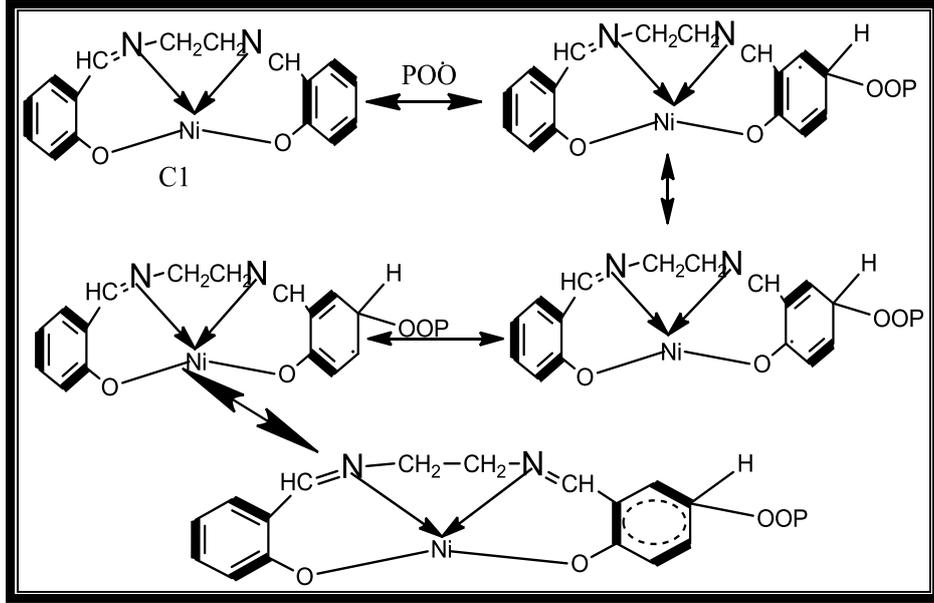
**3-4-6 الميكانيكيات المقترحة لعمل المركبات العضوية المضافة في التثبيت الضوئي لمتعدد الستايرين و كلوريد الفاينيل .**

1 - ان فعالية المركبات العضوية المشتقة من المركبات ثنائية الأمين كمثبتات ضوئية من الممكن ان تعزى الى كونها ممتصة للأشعة فوق البنفسجية و تحررها بشكل غير مؤذي على شكل حرارة. كما موضحة في الشكل (4-130) [3,83].



الشكل (4-130) الميكانيكية المقترحة لعمل المضافات في التثبيت الضوئي للرقائق البوليميرية كمتصات للأشعة فوق البنفسجية .

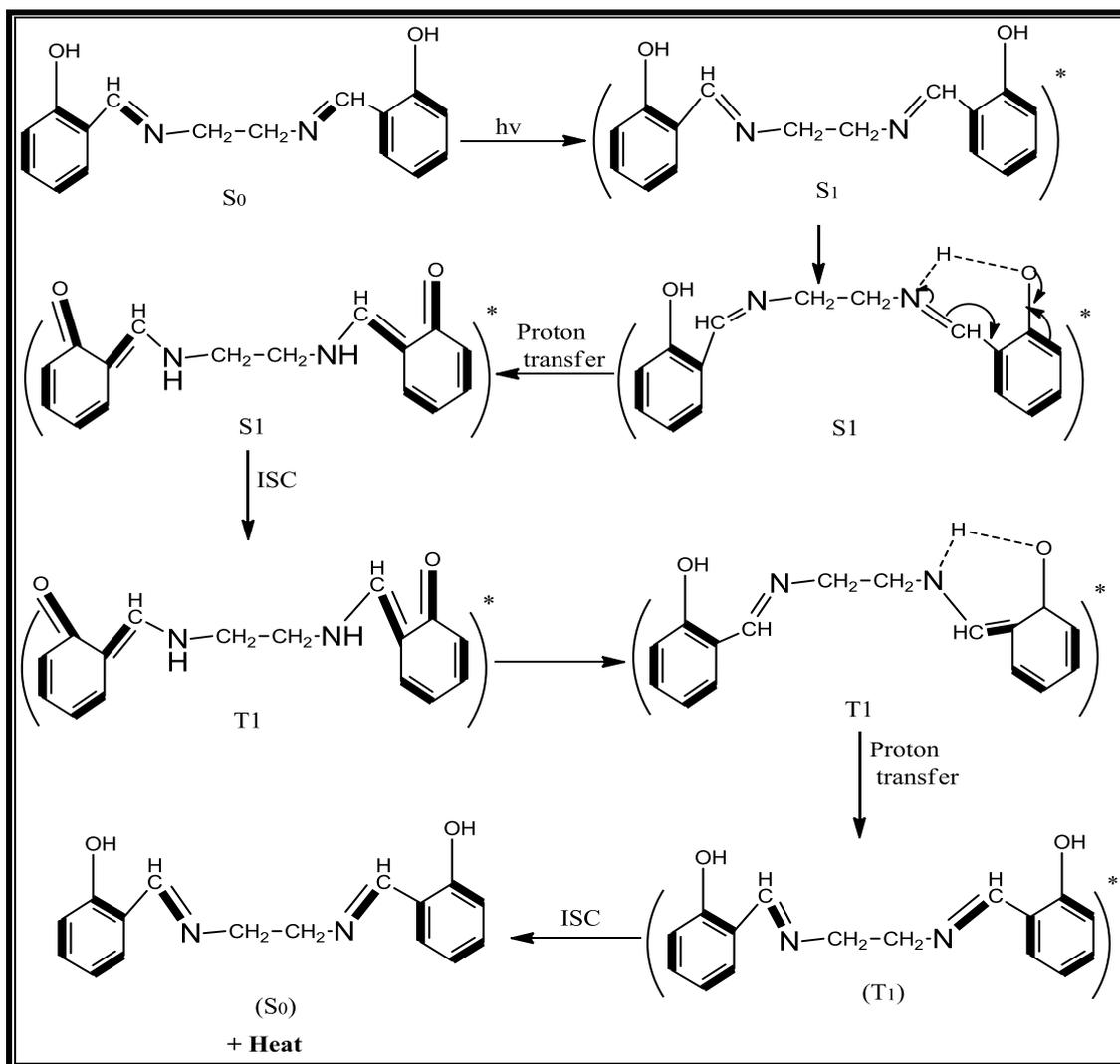
2- قانصات للجذور الحرة: تعمل هذه المركبات المضافة ك قانصات للجذور الحرة المتكونة اثناء عملة التحلل الضوئي وذلك من خلال نقل الطاقة وتشكل معقدات انتقال الشحنة غي المتفاعلة بين البوليمرات، لذلك فان الكروموفور (POO<sup>o</sup>) في الحالة المثارة سوف يستقر عن طريق حالة الروزونانس في حلقة البزين كما موضح في الشكل (4-131) [3,83].



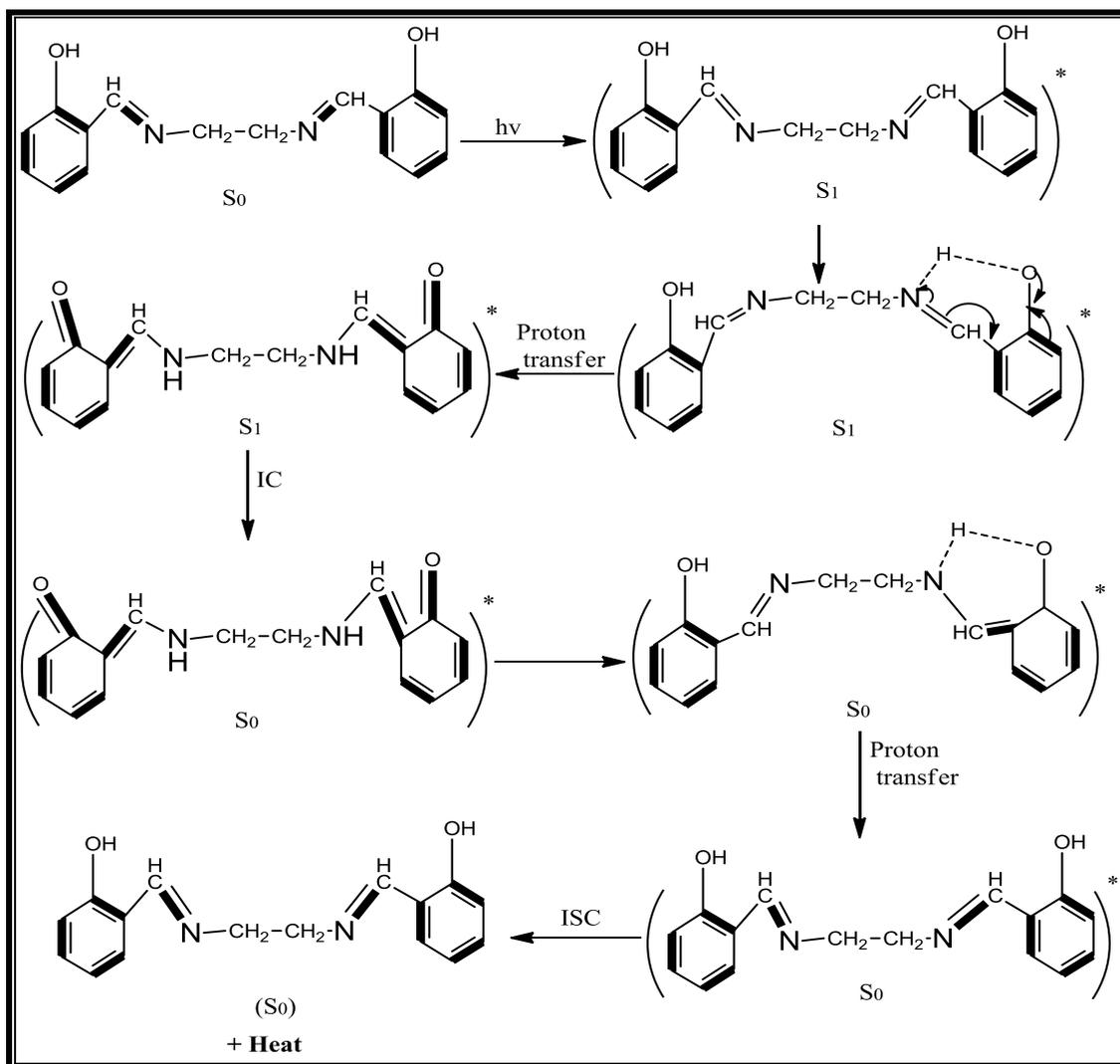
الشكل (4-131) الميكانيكية المقترحة لعمل المضافات في التثبيت الضوئي للرقائق البوليميرية كقنصات للجذور الحرة.

3- تعمل قواعد شف المستخدمة أيضا كمثبتات ضوئية للرقائق البوليميرية بأكثر من ميكانيكية منها كان تكون ممتصات للأشعة فوق البنفسجية التي تم توضيحها في الفقرة رقم (1).

وأیضا من الممكن ان نقترح ميكانيكية عملها اذ بتغيير طاقة الفوتون الممتصة الى الانتقال البروتوني بين الجزيئات والذي من الممكن أي يحدث بطريقتين الأول هو العبور بين الأنظمة (Inter system crossing ISC) الى الحالة الثلاثية كما موضحة في الشكل (3-132)، والثاني التحويل الداخلي (Internal conversion IC) الى الحالة الأرضية المستقرة وكما موضحة في الشكل (4-133)[3,83].

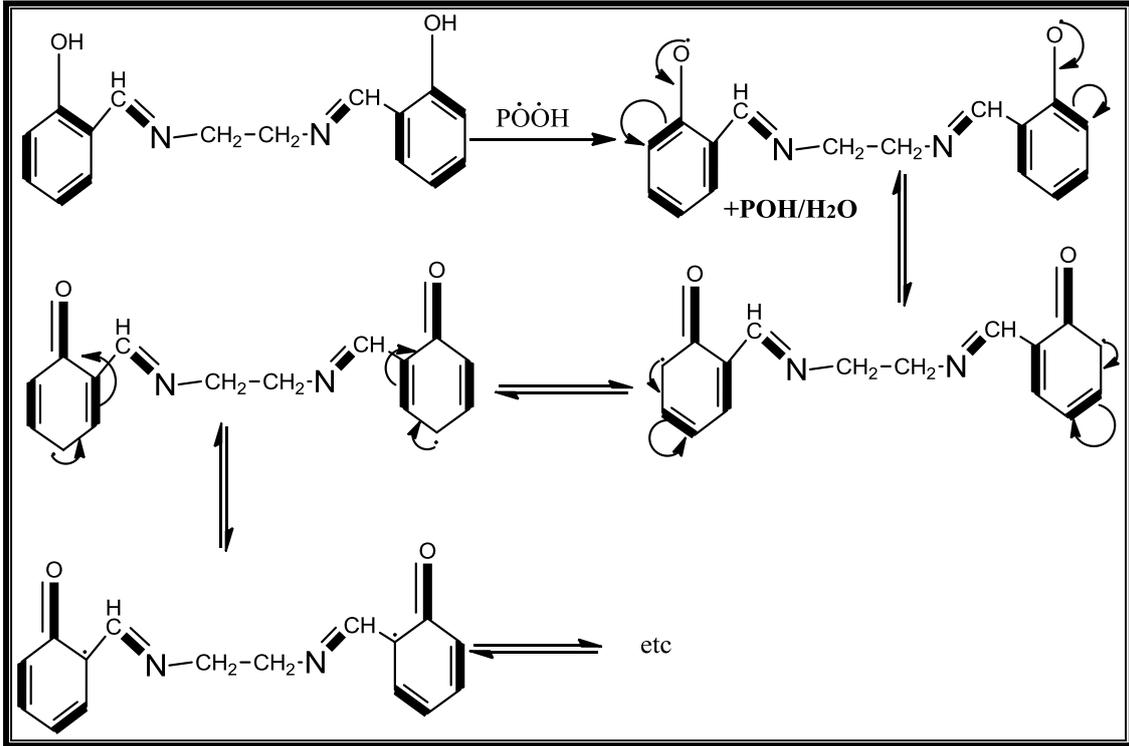


الشكل (4-132) الميكانيكية المقترحة لعمل المضافات في التثبيت الضوئي للرقائق البوليميرية من خلال امتصاص الأشعة فوق البنفسجية وحدث انتقال بروتوني بين الجزيئات بما يعرف (Inter system crossing ISC).



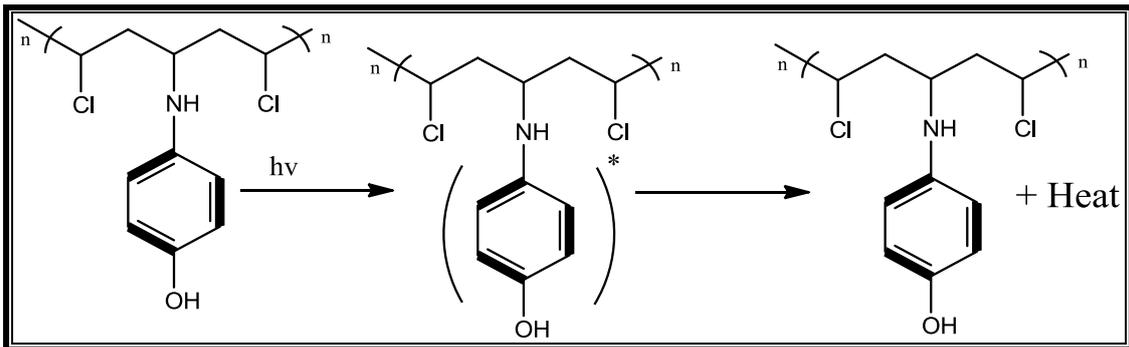
الشكل (4-133) الميكانيكية المقترحة لعمل المضافات في التثبيت الضوئي للرقائق البوليميرية من خلال امتصاص الأشعة فوق البنفسجية وحدث انتقال بروتوني بين الجزيئات بما يعرف . (Internal conversation IC)

4- ومن الممكن أن تعمل مجموعة الهيدروكسيل الموجود في قواعد شف المحضرة كقائمه للجور الحرة وبالتالي يكون تأثيرها في التثبيت الضوئي فعالا وكما موضح في الشكل :[3,83](134-4)



الشكل (4-134) الميكانيكية المقترحة لعمل المضافات كمشببات ضوئية لرقائق متعدد الستايرين ومتعدد كلوريد الفاينيل كقائصات للجذور الحرة .

5- ادخال الامينات الاولية الى التركيب الداخلي البنائي لمتعدد كلوريد الفاينيل اعطاه صفة الاستقرارية الضوئية والتي من الممكن تفسير واقترح ميكانيكيتها الى أنها تعمل كقائصات للجذور الحرة كما تم توضيحها في الفقرة رقم (2) وأيضا تعمل كمتصات للأشعة فوق البنفسجية كما موضح في الشكل (4-135).



الشكل (4-135) الميكانيكية المقترحة لعمل الأمينات الأولية كمشببات ضوئية لمتعدد كلوريد الفاينيل كمتصات للأشعة فوق البنفسجية .

## 4-3-7 الاستنتاجات:

بينت النتائج التي تم الحصول عليها من مطيافية الأشعة تحت الحمراء ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية وحسابات فقدان الوزن وحسابات قياس اللزوجة للحصول على المعدل اللزوي للوزن الجزيئي وبالتالي حسابات معدل قطع السلاسل البوليمرية ودرجة التحلل للبوليمرات ان جميع المضافات التي استخدمت في هذه الدراسة أثبتت نجاحها كمثبتات ضوئية لمتعدد الستايرين ومتعدد كلوريد الفاينيل .

ويمكن ترتيب فعالية المركبات الكيميائية المضافة (المعقدات ) في التثبيت الضوئي لمتعدد الستايرين كالآتي :



ويمكن ترتيب فعالية المركبات الكيميائية المضافة (المعقدات ) في التثبيت الضوئي لمتعدد كلوريد الفاينيل كالآتي:



وفعالية التثبيت الضوئية للمركبات الكيميائية المضافة (قواعد شف) التي تم الحصول عليها يمكن ترتيبها بالتسلسل الآتي :



أما متعدد كلوريد الفاينيل المحور بالأمينات الأولية ، بينت النتائج أن هذه المركبات تسلك كمثبتات ضوئية وحسب التسلسل الآتي :



#### 4-4 التوصيات للعمل المستقبلي :

- 1 – دراسة الفعالية الضوئية للمضافات مع بوليمرات أخرى مثل PVA, LDPE, HDPE ومقارنة فعاليتها مع الاستقرارية الضوئية مع PVC, PS.
- 2 – دراسة تأثير تغير تراكيز المضافات المستخدمة على الفعالية الضوئية لمتعدد الستايرين ومتعدد كلوريد الفاينيل.
- 3 – دراسة تأثير تغير سمك الرقائق البوليمرية على الفعالية الضوئية لمتعدد الستايرين ومتعدد كلوريد الفاينيل عند استخدام المركبات الكيميائية المحضرة كمضافات.
- 4 – استخدام ظاهرة التأثير التارزي وذلك بإضافة معقدين الى الرقائق البوليميرية ودراسة تأثيرها في التجزئة الضوئية والتثبيت الضوئي.
- 5 – يمكن دراسة تأثير درجة الحرارة على كفاءة المضافات.
- 6- دراسة كفاءة المضافات المستخدمة مع المثبتات التجارية.
- 7- دراسة الصفات الميكانيكية (قوة الشد والاستطالة وقوة التأثير ومعامل المرونة).

# المصادر

- 1- ALNiimi, A. F. D. Hassan, K. H. Kadhim, B. M. (2017). Photostabilization of polystyrene films by Schiff base [(Z)-2-((2-aminoethyl)imino)-1,2 diphenylethanol] Transition metal complex." M.Sc thesis "University of Diyala , College of science , Department of chemistry.
- 2- Paul. C. P. and M. M. Coleman, 2009," Essentials of polymers science and engineering", Destech publications, Inc, ISBN: 978-1-932078-75-6, 538 pages.
- 3- Yousif, E., & Haddad, R. (2013). Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene. SpringerPlus, 2(1), 398.
- 4- Ashter, S. A. (2016). Introduction to bioplastics engineering. Genesis library. William Andrew.
- 5- Alahapperuma, K. G., & Samarasekara, A. M. P. B. (2017). Analysis of photo-degradation behavior of poly vinyl chloride based products. page, 1, 94.
- 6- La Mantia, F. P., Morreale, M., Botta, L., Mistretta, M. C., Ceraulo, M., & Scaffaro, R. (2017). Degradation of polymer blends: A brief review. Polymer Degradation and Stability, 145, 79-92
- 7- . Hassan, O. A., & Otaiwi, A. M. (2008). Photodegradation Study of PVC by New Metal Complexes of Thiourea Derivatives. *Iraqi National Journal Of Chemistry*, (31), 501-513.
- 8- Ismael, A. H., & AL-Shimary, B. M. (2008). The Effect of New Metal Complexes on the Photo Degradation of Poly (vinyl chloride) Films. *Iraqi National Journal Of Chemistry*, (31), 428-438.
- 9- Rasheed, R., Mansoor, H., Yousif, E., Hameed, A., Aziz, Y. F. A., & Graisa, A. (2009). Photostabilizing of PVC films by 2-(aryl)-5-[4-(aryloxy)-phenyl]-1, 3, 4-oxadiazole compounds. *European Journal of Scientific Research*, 30(3), 464-477.
- 10- Yousif, E. A., Aliwi, S. A., Ameer, A. A., & Ukal, J. R. (2009). Improved photostability of PVC films in the presence of 2-thioacetic acid-5-phenyl-1, 3, 4-oxadiazole complexes. *Turkish Journal of Chemistry*, 33(3), 399-410.
- 11- Abdel-Naby, A. S., & Al-Dossary, A. O. (2009). Stabilization of poly (vinyl chloride) against photo-

- degradation using dienophilic compounds. *Journal of applied polymer science*, 114(5), 3218-3228.
- 12- Majeed, Z. N. (2010). Photodegradation of poly (vinyl chloride-co-vinyl acetate). *Journal of College of Education*, (6), 244-261.
  - 13- Redayan, M. A., & Shneshil, M. K. (2010). Photo stabilization of PVC films by using some novel tetra Schiff bases derived from 1, 2, 4, 5-tetra-[5-amino-1, 3, 4-thiadiazole-2-yl]-benzene. *Diyala Journal For Pure Science*, 7(1), 34-46.
  - 14- Yousif, E., Salih, N., & Salimon, J. (2010). Improvement of the photostabilization of PVC films in the presence of 2N-salicylidene-5-(substituted)-1, 3, 4-thiadiazole. *Journal of Applied Polymer Science*, 120(4), 2207-2214.
  - 15- Al Ani, K. E., & Ramadhan, A. E. (2010). Plasticization effect on the photodegradation of poly (4-chlorostyrene) and poly (4-bromostyrene) films. *Materials Sciences and Applications*, 1(06), 358.
  - 16- Ali, H. K. (2010). A study on plastic containers to reduce their effect on the environment .
  - 17- Naif, O. A. (2011). Synthesis of new modified PVC and their photostability study. *Tikrit Journal of Pure Science*, 16(4), 101-117.
  - 18- Naief, O. A., Najim, T. S., & Aliwi, S. M. (2011). Photostabilization of poly (vinyle chloride) using natural products. *Journal of College of Education*, (1), 357-390.
  - 19- Yang, C., Ye, L., Tian, L., Peng, T., Deng, K., & Zan, L. (2011). Photodegradation activity of polyvinyl chloride (PVC)-perchlorinated iron (II) phthalocyanine (FePcCl<sub>16</sub>) composite film. *Journal of colloid and interface science*, 353(2), 537-541.
  - 20- Chai, R., Chen, S., & Zhang, J. (2012). Combined effect of hindered amine light stabilizer and ultraviolet absorbers on photodegradation of poly (vinyl chloride). *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 18(1), 17-25.
  - 21- Yousif, E., Salimon, J., & Salih, N. (2012). New stabilizers for polystyrene based on 2-N-salicylidene-5-(substituted)-1, 3, 4-thiadiazole compounds. *Journal of Saudi Chemical Society*, 16(3), 299-306.
  - 22- Yousif, E., Salimon, J., & Salih, N. (2012). New stabilizers for polystyrene based on 2-thioacetic acid benzothiazol complexes. *Journal of applied polymer Science*, 125(3), 1922-1927.

- 23- Al Ani, K. E., & Anabtawi, M. (2012). UV-irradiation effect on the photodegradation of plasticized poly (ortho, meta, and para-fluorostyrene) isomers in solid films. *International Journal of Chemistry*, 4(5), 62.
- 24- Majeed, Z. N. (2013). Study and Comparison the Photodegradation and Biodegradation of Poly Vinyl chloride in Absence and Presence Alizarin Dye and 2-(Benzylidene) Benzothiazole Hydrazone-Pd Complex. *Al-Mustansiriyah Journal of Science*, 24(1), 93-104.
- 25- Nief, O. A. (2013). Photostabilization of Poly (Vinyl Chloride) by Some Schiff Base Derived from 2-amino pyridine. *Al-Nahrain Journal of Science*, 16(4), 18-28.
- 26- Pinto, L. F., Goi, B. E., Schmitt, C. C., & Neumann, M. G. (2013). Photodegradation of polystyrene films containing UV-visible sensitizers. *Journal of Research Updates in Polymer Science*, 2(1), 39-47.
- 27- Rabie, S. T., Ahmed, A. E., Sabaa, M. W., & El-Ghaffar, M. A. (2013). Maleic diamides as photostabilizers for polystyrene. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(6), 1869-1878.
- 28- Nakatani, H., & Miyazaki, K. (2013). Polystyrene photodegradation with a novel titanium dioxide/poly (ethylene oxide)/methyl linoleate paint photocatalyst system. *Journal of Applied Polymer Science*, 129(6), 3490-3496.
- 29- Kocielek, M. G., & Casbohm, J. S. (2013). Benzisoxazole 2-oxides as novel UV absorbers and photooxidation inhibitors. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 26(10), 863-867.
- 30- Hussain, Z., Yousif, E., Altaie, A., & Zageer, D. (2014). Study the rate constant of photostabilization of PVC in presence of Schiff's bases of sulphamethoxazole. *Al-Nahrain Journal of Science*, 17(4), 39-43.
- 31- Sokhandani, P., Abdi, M. A., Ghaebi Mehmandoust, S., Babaluo, A. A., Mehdizadeh, R., Rezaei, M., & Rakhshani, M. (2014). Effects of carbon-coated titanium dioxide nanoparticles as a photostabilizer on the photodegradation of rigid poly (vinyl chloride). *Journal of Applied Polymer Science*, 131(9).
- 32- Al Safi, S. A., Al Mouamin, T. M., Al Sieadi, W. N., & Al Ani, K. E. (2014). Irradiation Effect on Photodegradation of Pure and Plasticized Poly (4-Methylstyrene) in Solid Films. *Materials Sciences and Applications*, 5(05), 300.

- 33- Ali, H. K., Shaker, A. H., (2014). A study of effect of copper(II) complex (Cu-BHBH) on the photodegradation of polystyrene films. *International Journal of Applied and Natural Sciences (IJANS)*, 3(3), 123-134.
- 34- Haddad, R., Yousif, E., & Yusop, R. M. (2014). Ultra violet spectra studies of polystyrene films in presence of some transition metal complexes with 4-amino-5-pyridyl)-4H-1, 2, 4-triazole-3-thiol. *Oriental Journal of Chemistry*, 30(4), 1565-1569.
- 35- Yousif, E., Yusop, R. M., Ahmed, A., Salimon, J., & Salih, N. (2015). Photostabilizing efficiency of PVC based on epoxidized oleic acid. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 19(1), 213-221.
- 36- Balakit, A. A., Ahmed, A., El-Hiti, G. A., Smith, K., & Yousif, E. (2015). Synthesis of new thiophene derivatives and their use as photostabilizers for rigid poly (vinyl chloride). *International Journal of Polymer Science*, 2015.
- 37- Mohammed, R. F., & Yousif, E. A. (2015). Photochemical study of PVC films in presence of 2-[4-(2-methyl propyl) phenyl] propanoate complexes. *Arab J. Phys. Chem*, 2(3), 67-78.
- 38- Yousif, E., Ahmed, A., Abood, R., Jaber, N., Noaman, R., & Yusop, R. (2015). Poly (vinyl chloride) derivatives as stabilizers against photodegradation. *Journal of Taibah University for Science*, 9(2), 203-212.
- 39- Al-khateb, E. I., Ahmed, A. A., & Alsamarrai, K. F. (2015). A Study of Photostability of PVC in Presence of Some Organic Compounds. *Journal of Iraqi Industrial Research Vol*, 2(2), 1-9.
- 40- Yousif, E., El-Hiti, G., Hussain, Z., & Altaie, A. (2015). Viscoelastic, spectroscopic and microscopic study of the photo irradiation effect on the stability of PVC in the presence of sulfamethoxazole Schiff's bases. *Polymers*, 7(11), 2190-2204.
- 41- Mylläri, V., Ruoko, T. P., & Syrjälä, S. (2015). A comparison of rheology and FTIR in the study of polypropylene and polystyrene photodegradation. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(28).
- 42- Al Ani, K. E., & Ramadhan, A. E. (2015). Kinetic study of the effect of plasticization on photodegradation of polystyrene solid films. *Materials Sciences and Applications*, 6(07), 617.

- 43- Nakatani, H., Kawajiri, G., Miyagawa, S., & Motokucho, S. (2016). Polystyrene photodegradation with a styrene block copolymer containing TiO<sub>2</sub> nanoparticle. *Polymer Degradation and Stability*, 130, 135-142.
- 44- Yousif, E., Haddad, R., Yahya, B. H., Aizad, S., Abidin, N. Z., Omar, H. & Zubairi, S. I. (2016). Induced photodegradation effect on the functionalized FE (III) complex additive-poly (Vinyl Chloride) thin film. *Jurnal Teknologi*, 78(7).
- 45- Khalil, A. M., Rabie, S. T., Kapralkova, L., & Abd El Ghaffar, M. A. (2016). Itaconamide derivatives as organic stabilizers for poly (vinyl chloride) against photodegradation. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 53(2), 96-103.
- 46- Al-khateb, E. I., Alsamarrai, K. F., & Ahmed, A. (2016). Pharmaceutical Compounds as Photostabilizers. *Al-Nahrain Journal of Science*, 19(3), 34-38.
- 47- Shaalan, N., Muslih, R., & Yousif, E. (2016). Photostability study of some modified poly (vinyl chloride) containing pendant Schiff's bases. *Baghdad Science Journal*, 13(2).
- 48- Zhang, X., Pi, H., Guo, S., & Fu, J. (2016). Influence of ultraviolet absorbers on the ultraviolet-irradiation behaviour of rigid poly vinyl chloride. *Plastics, Rubber and Composites*, 45(8), 352-361.
- 49- Rabie, S. T., & Abdel Monem, R. A. (2016). Effect of some biologically active pyridopyrimidine derivatives on photostability and bioactivity of rigid poly (vinyl chloride). *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 24(3), 208-216.
- 50- Ali, G., El-Hiti, G., Tomi, I., Haddad, R., Al-Qaisi, A., & Yousif, E. (2016). Photostability and performance of polystyrene films containing 1, 2, 4-triazole-3-thiol ring system Schiff bases. *Molecules*, 21(12), 1699.
- 51- Osajima, J. A., Schmitt Cavalheiro, C. C., & Neumann, M. G. (2016). Photosensitized Polystyrene Film for Dye TX under Different Radiation Sources. In *Materials Science Forum* (Vol. 869, pp. 820-823). Trans Tech Publications.
- 52- Awad, A. A., Al-Hasani, R. A., & Yousif, E. A. (2016). Study The Rate Constant of Photodecomposition of Polystyrene Films in Presence of Some 4-amino-5-(2-(6-methoxynaphthalen-2-yl) piperidino)-1, 2, 4-triazole-3-thion

- Complexes. *Journal of Al-Nahrain University-Science*, 19(1), 69-75.
- 53- Mohammed, R., El-Hiti, G. A., Ahmed, A., & Yousif, E. (2017). Poly (vinyl chloride) doped by 2-(4-isobutylphenyl) propanoate metal complexes: enhanced resistance to UV irradiation. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 42(10), 4307-4315.
- 54- Khalil, A. M., & Rabie, S. T. (2017). Antimicrobial behavior and photostability of polyvinyl chloride/1-vinylimidazole nanocomposites loaded with silver or copper nanoparticles. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 23, E25-E33.
- 55- Ahmed, D., El-Hiti, G., Yousif, E., & Hameed, A. (2017). Polyphosphates as inhibitors for poly (vinyl chloride) photodegradation. *Molecules*, 22(11), 1849.
- 56- Ali, M., El-Hiti, G. A., Ibraheem, H., & Yousif, E. (2017). Investigation of the Photodecomposition Rate Constant of Poly (Vinyl Chloride) Films Containing Organotin (IV) Complexes. *Al-Nahrain Journal of Science*, 20(3), 18-23.
- 57- Ahmed, D., El-Hiti, G., Hameed, A., Yousif, E., & Ahmed, A. (2017). New tetra-Schiff bases as efficient photostabilizers for poly (vinyl chloride). *Molecules*, 22(9), 1506.
- 58- Yousif, E., Haddad, R., El-Hiti, G. A., & Yusop, R. M. (2017). Spectroscopic and photochemical stability of polystyrene films in the presence of metal complexes. *Journal of Taibah University for Science*, 11(6), 997-1007.
- 59- Shaalan, N., Laftah, N., El-Hiti, G., Alotaibi, M., Muslih, R., Ahmed, D., & Yousif, E. (2018). Poly (vinyl chloride) photostabilization in the presence of Schiff bases containing a thiadiazole moiety. *Molecules*, 23(4), 913.
- 60- Nief, O. A. (2018). Synthesis and Identification of Heterocyclic Compounds (Oxazepine, Tetrazole) Derived from Benzidine as Photostabilizing for Poly vinyl chloride. *Al-Mustansiriyah Journal of Science*, 28(2), 108-118.
- 61- Ghazi, D., El-Hiti, G., Yousif, E., Ahmed, D., & Alotaibi, M. (2018). The effect of ultraviolet irradiation on the physicochemical properties of poly (vinyl chloride) films containing organotin (IV) complexes as photostabilizers. *Molecules*, 23(2), 254.
- 62- Nief, O. A., Askar, F. W., & Jasim, M. N. (2018). Diamine Derivatives as Photostabilizers for

- Thermoplasticized Poly (Vinyl Chloride)[I]. *Baghdad Science Journal*, 15(2), 169-180.
- 63- Salman, H. N., Nief, O. A., & Ahmed, A. A. (2018). New Stabilizers for Poly (vinyl chloride) Derived from 1, 1-Bis (4-aminophenyl)-4-Phenyl Cyclohexane Compounds [II]. *Journal of Al-Nahrain University-Science*, 21(3), 61-69.
- 64- Kamil, A. (2018). Chemical Modification of Poly (Vinyl Chloride) Resin to Improve the Photostability Processes. *Al-Nahrain Journal of Science*, 21(4), 1-9.
- 65- AL-Niaini, A. F. D. Ahmed, A. A., Aliwy, S. B. (2017). Photo degradation of poly (vinyl chloride) films with some cobalt(III) complexes and Schiff bases as additives *International journal of research in pharmacy and chemistry*, 8(1) 200-207.
- 66- Yousif, E., Ahmed, D., El-Hiti, G., Alotaibi, M., Hashim, H., Hameed, A., & Ahmed, A. (2018). Fabrication of novel ball-like polystyrene films containing Schiff base microspheres as photostabilizers. *Polymers*, 10(11), 1185.
- 67- Khaled, A., Richard, C., Rivaton, A., Jaber, F., & Sleiman, M. (2018). Photodegradation of brominated flame retardants in polystyrene: Quantum yields, products and influencing factors. *Chemosphere*, 211, 943-951.
- 68- ALNiaini, A. F. D. Hassan, K. H. Kadhim, B. M. (2017). photos tabilization of polystyrene films by schiff base [(Z)-2-((2-aminoethyl)imino)-1,2 diphenylethanol)] Transition metal complex. *international journal of innovative research in science engineering and technology*, 6(11).
- 69- Hadi, A. G., Yousif, E., El-Hiti, G. A., Ahmed, D. S., Jawad, K., Alotaibi, M. H., & Hashim, H. (2019). Long-term effect of ultraviolet irradiation on poly (vinyl chloride) films containing naproxen diorganotin (IV) complexes. *Molecules*, 24(13), 2396.
- 70- El-Hiti, G. A., Alotaibi, M. H., Ahmed, A. A., Hamad, B. A., Ahmed, D. S., Ahmed, A., ... & Yousif, E. (2019). The morphology and performance of poly (vinyl chloride) containing melamine Schiff bases against ultraviolet light. *Molecules*, 24(4), 803.
- 71- Yousif, E., Yusop, R. M., & Ahmed, D. S. (2019). Photostability of PVC Films by using Safety Synthetic Biolubricant as Additives. *MALAYSIAN JOURNAL OF CHEMISTRY (MJChem)*, 21(2), 36-42.

- 72- Yousif, E., Ahmed, D. S., Ahmed, A. A., Hameed, A. S., Muhamed, S. H., Yusop, R. M., ... & Mohammed, S. A. (2019). The effect of high UV radiation exposure environment on the novel PVC polymers. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(10), 9945-9954.
- 73- Hadi, A. G., Jawad, K., El-Hiti, G. A., Alotaibi, M. H., Ahmed, A. A., Ahmed, D. S., & Yousif, E. (2019). Photostabilization of Poly (vinyl chloride) by Organotin (IV) Compounds against Photodegradation. *Molecules*, 24(19), 3557.
- 74- Yousif, E., & Ahmed, D. S. (2019). Poly (vinyl chloride) reinforced Schiff base as an eco-friendly alternative to conventional PVC. *SN Applied Sciences*, 1(9), 955.
- 75- Hussain, Z., Alsayed, R., Alwash, A., Ahmed, A., Noaman, R., Jawad, A. H., & Yousif, E. (2019). Controlling the Photo-Degradation Rate Constant of PS Containing Nickel (II) Complex. *Al-Nahrain Journal of Science*, 22(3), 8-17.
- 76- Greco, A., Ferrari, F., & Maffezzoli, A. (2017). UV and thermal stability of soft PVC plasticized with cardanol derivatives. *Journal of Cleaner Production*, 164, 757-764.
- 77- Luyi. S., J. T. O'Reilly, C. W. Tien and H. J. Sue, 2008, "Preparation of Electrically Conductive Polystyrene/Carbon Nanofiber Nanocomposite Films", *Journal of Chemical Education*, Vol. 85, p.p. 1105-1107.
- 78- Silva, N.A. (2015). Surface Composition Age Analysis of Photo-oxidized Polystyrene Thin Films by X-ray Photoelectron Spectroscopy. Oregon State University" Baccalaureate Thesis of Science in Chemical Engineering".
- 79- Ruoko (2012) UV light induced degradation of polyethylene and polystyrene –spectroscopic and DSC study. Tampere University of Technology, MSc thesis.
- 80- Andrady A, Hamid S, Hu X, Torikai A (1998) Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology* 46:96–103.
- 81- Rabek JF (1987) Mechanism of Photophysical Process and Photochemical Reaction in polymers. John Wiley and Sons, New York.
- 82- Yousif, E.A. Shneine, J.K. Salman, H.E. (2009). New photostabilizers for poly vinyl chloride based on some metal complexes of 2-(6-Methoxynaphthalen-2-

- yl)propanoate,"M.Sc Thesis" , Al-Nahrain University, College of Science ,Department of Chemistry.
- 83- Yousif, E., & Hasan, A. (2015). Photostabilization of poly (vinyl chloride)—Still on the run. *Journal of Taibah University for Science*, 9(4), 421-448.
  - 84- Yousif, E. Salimon, J. Salih, N. (2012). New photostabilizer for PVC based on some diorganotin(IV) complexes, *J. Saudi Chem. Soc.*16 1–9.
  - 85- Yousif, E., Abdallah, M., Hashim, H., Salih, N., Salimon, J., Abdullah, B. M., & Win, Y. F. (2013). Optical properties of pure and modified poly (vinyl chloride). *International Journal of Industrial Chemistry*, 4(1), 4.
  - 86- Shi, W., Zhang, J., Shi, X. M., & Jiang, G. D. (2008). Different photodegradation processes of PVC with different average degrees of polymerization. *Journal of applied polymer science*, 107(1), 528-540.
  - 87- Abbas, H. (2008). *photostabilization of poly (vinyl chloride) by bis (2-amino acetate benzothiazole) complexes* (Doctoral dissertation, M. Sc. Thesis, College of Science, Al Nahrain University).
  - 88- Akay,M. (2012) *Introduction to Polymer Science and Technology*,Ventus Publishing ApS, Ankara.
  - 89- Zimmermann, H. (1996). Poly (vinyl chloride) polymerization performance-enhancing initiators with emphasis on high activity grades and water-based dispersions. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2(4), 287-294.
  - 90- Xie, T. Y., Hamielec, A. E., Wood, P. E., & Woods, D. R. (1991). Suspension, bulk, and emulsion polymerization of vinyl chloride—mechanism, kinetics, and reactor modelling. *Journal of Vinyl Technology*, 13(1), 2-25.
  - 91- Endo, K. (2002). Synthesis and structure of poly (vinyl chloride). *Progress in Polymer science*, 27(10), 2021-2054.
  - 92- Dawood,.A.F.Ahmed,.A.A.Aied,.S.B.A.(2018).Photodegradation of poly vinyl chloride in presence of metal organic compounds, "M.Sc Thesis" University of Diyala ,College of Science ,Department of Chemistry
  - 93- Wiles, D. M. (1978). Photostabilization of macromolecules by excited state quenching. *Pure and Applied Chemistry*, 50(4), 291-297.
  - 94- González, A., Pastor, J. M., & De Saja, J. A. (1989). Monitoring the UV degradation of PVC window frames by

microhardness analysis. *Journal of applied polymer science*, 38(10), 1879-1882.

- 95- Yousif, E., Ahmed, A., & Mahmoud, M. (2012). **New Organic Photo-Stabilizers for Rigid PVC Against Photodegradation: Organic Photo-Stabilizers for Rigid Poly (vinyl chloride) Against Photodegradation.** LAP LAMBERT Academic Publishing.
- 96- Nief, O.A.Salman, H.N. (2018). **Photostabilization of prepared Schiff base compounds on poly vinyl chloride , "M.Sc. Thesis"**
- 97- Jamarani, R., Erythropel, H. C., Nicell, J. A., Leask, R. L., & Marić, M. (2018). **How green is your plasticizer?.** *Polymers*, 10(8), 834.
- 98- Hadi, A. G., Jawad, K., El-Hiti, G. A., Alotaibi, M. H., Ahmed, A. A., Ahmed, D. S., & Yousif, E. (2019). **Photostabilization of Poly (vinyl chloride) by Organotin (IV) Compounds against Photodegradation.** *Molecules*, 24(19), 3557.
- 99- El-Hiti, G.A.; Alotaibi, M.H.; Ahmed, A.A.; Hamad, B.A.; Ahmed, D.S.; Ahmed, A.; Hashim, H.; Yousif, E. (2019). **The morphology and performance of poly(vinyl chloride) containing melamine Schiff bases against ultraviolet light.** *Molecules* , 24, 803.
- 100- Mohammed, R.; El-Hiti, G.A.; Ahmed, A.; Yousif, E. **Poly(vinyl chloride) doped by 2-(4-isobutylphenyl)propanoate metal complexes: Enhanced resistance to UV irradiation.** *Arab. J. Sci. Eng.* 2017, 42, 4307–4315.
- 101- Fiaq ,R.I.( 2008) **“Photostabilization of Thermoplastic Polymers by 2-Amino-5-Thiol-1,2,3-Thiadiazol,”** Ph.D. Thesis; Al-Mustansiriyah University.
- 102- Real, L. P., Ferraria, A. M., & do Rego, A. B. (2007). **The influence of weathering conditions on the properties of poly (vinyl chloride) for outdoor applications. An analytical study using surface analysis techniques.** *Polymer Testing*, 26(1), 77-87.
- 103- Sampers, J. (2002). **Importance of weathering factors other than UV radiation and temperature in outdoor exposure.** *Polymer degradation and stability*, 76(3), 455-465.
- 104- Belhaneche-Bensemra, N. (2002). **Influence of atmospheric pollutants on the natural and artificial aging of rigid poly (vinyl chloride).** *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 8(1), 45-54.

- 105- Strlic M, Kolar J (2005) Aging and stabilization of papers. Distributed by the National and university Library, Turjaška 1, 1000 Slovenia.
- 106- Valkoa L, Kleinb E, Kovarikb P, Simonb P (2001) HPLC stanovenie sacharidov v procese modelovaného zrýchleného starnutia papiera. Eur Polym J 37:1123–1133.
- 107- Wiles, D. M. (2005). Oxo-biodegradable polyolefins in packaging. In Biodegradable polymers for industrial applications (pp. 437-450). Woodhead Publishing.
- 108- Yousif, E., (2004), " Photostabilization of PVC by 1,3,4-thiodiazole and 1,3,4-oxadiazole Chelate Complexes and Some of their Free Ligand, Ph D thesis", Al-Nashrain University.
- 109- Schnabel W (1981) Polymer Degradation: Principle and Practical Applications. Chapter 14. Hanser Int, München.
- 110- Wiles, D. M. (1978). Photostabilization of macromolecules by excited state quenching. Pure and Applied Chemistry, 50(4), 291-297.
- 111- Step, E. N., Turro, N. J., Gande, M. E., & Klemchuk, P. P. (1994). Mechanism of polymer stabilization by hindered-amine light stabilizers (HALS). Model investigations of the interaction of peroxy radicals with HALS amines and amino ethers. Macromolecules, 27(9), 2529-2539.
- 112- Stretanski, J. (1981). A New Light Stabilizer for Polyolefine. Spectric Polyolefins III.
- 113- Yousif, E., & Hasan, A. (2015). Photostabilization of poly (vinyl chloride)–Still on the run. Journal of Taibah University for Science, 9(4), 421-448.
- 114- Cabot.( 1990). Carbon Blacks for Protection of Plastics Exposed to Ultraviolet Light, CABOT Technical Report S-114, Cabot Corporation, Billerica, MA, pp. 7.
- 115- Turton, T. J., & White, J. R. (2001). Effect of stabilizer and pigment on photo-degradation depth profiles in polypropylene. Polymer Degradation and Stability, 74(3), 559-568.
- 116- Olson, D. R., & Schroeter, S. H. (1978). UV screen progenitors. Thermally labile urethane derivatives of hydroxyphenylbenzotriazoles and hydroxybenzophenones. Journal of Applied Polymer Science, 22(8), 2165-2172.
- 117- Lamolla ,A.( 1969) Energy Transfer and Organic Photochemistry, Technique of Organic Chemistry, Wiley, New York, , pp.114 (Chapter 2).

- 118- Gugumus, F. (1993). Current trends in mode of action of hindered amine light stabilizers. *Polymer Degradation and Stability*, 40(2), 167-215.
- 119- Felder, B. (1985). *Polymer Stabilization and Degradation*, 280, American Chemical Society, Washington, DC, pp. 69.
- 120- Danko, M., Chmela, Š., & Hrdlovič, P. (2003). Photochemical stability and photostabilizing efficiency of anthracene/hindered amine stabilizers in polymer matrices. *Polymer degradation and stability*, 79(2), 333-343.
- 121- Stretanski, J. A., & Loffelman, F. F. (1987). U.S. Patent No. 4,670,491. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- 122- Yousif, E. (2012). *Photostabilization of Thermoplastic Polymers*, Lambert, Academic Publishing, Germany.
- 123- Suits, L. D., & Hsuan, Y. G. (2003). Assessing the photodegradation of geosynthetics by outdoor exposure and laboratory weatherometer. *Geotextiles and Geomembranes*, 21(2), 111-122.
- 124- Wahab, H.S. Shakir, A.R. (2017). Photocatalytic degradation of Orange G onto doped Au/TiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub> nano particles."M.Sc. thesis" Al-Nahrain University, college of science, Department of chemistry.
- 125- Ibraheem, H. A. (2017). Synthesis and Modification of Some New Transition Metal Complexes of Poly (vinyl chloride). *Baghdad Science Journal*, 14(1), 202-207.
- 126- Ahmed, A. (2015). Synthesis and Modified of Poly (Vinyl chloride) Contains Triazole Moieties and Studying the Optical Properties of New Polymers. *Journal of Al-Nahrain University-Science*, 18(1), 66-73.
- 127- Al-Diwan, T. A. (2011). Synthesis and Characterization of Some Divalent Transition Metals Complexes of Schiff Bases Derived from Salicylaldehyde Diamine Derivatives. *Al-Mustansiriyah Journal of Science*, 22(2), 101-108.
- 128- Jassim, S. A. (2016). Evaluation of Ligand Competitive Ability for Binding in Mixed Ligand Complex. *Al-Nahrain Journal of Science*, 19(4), 32-40.
- 129- Ramachandran, S., Bharathi, B., Lavanya, R., Nandhini, R., Sivaranjani, R., & Sundhararajan, R. (2017). Synthesis, characterisation, antimicrobial evaluation of 2-hydroxy phenyl thiazolidine-4-one derivative. *Int. J. Pharm. Pharm. Sci*, 6, 278-283.

- 130- Yusop, M. R., Ahmed, A., & Najeeb, D. A. (2017). Synthesis, Characterization and Theoretical Study of 1, 2 (2, 2-dihydroxy benzelidenamine) Phenyl Complexes. *Al-Nahrain Journal of Science*, 20(3), 12-17.
- 131- ALNiimi,A.F.D.Hassan,K.H.Kadhim,B.M.(2017).photos tabilization of polystyrene films by schiff base [(Z)-2-((2-aminoethyl)imino)-1,2 diphenylethanol)] Transition metal complex. international journal of innovative research in science engineering and technology,6(11).
- 132- Ali, H. K., & Shukkur, A. H.(2014). A Study of effect of copper (II)-complex (Cu-BHBH) on the photodegradation of polystyrene films.International Journal of applied and natural Science (IJANS),3(3),123-134.
- 133- Hussain, Z., Alsayed, R., Alwash, A., Ahmed, A., Noaman, R., Jawad, A. H., & Yousif, E. (2019). Controlling the Photo-Degradation Rate Constant of PS Containing Nickel (II) Complex. *Al-Nahrain Journal of Science*, 22(3), 8-17.
- 134- Hadi, A. G., Jawad, K., El-Hiti, G. A., Alotaibi, M. H., Ahmed, A. A., Ahmed, D. S., & Yousif, E. (2019). Photostabilization of Poly (vinyl chloride) by Organotin (IV) Compounds against Photodegradation. *Molecules*, 24(19), 3557.
- 135- Gopalakrishnan,S. and Joseph,J. (2009), Antifungal activities of copper(II) with biosesitive macrocycle Schiff base ligends derived from 4-aminoantipyrine derivatives ,*Mycoboilogy*,37(2):141-146.
- 136- Riyadh,M.A.,Enaam,I.Y.,HasanA.H.,and Mohamad,J.A.(2013).Metal complexes of macrocyclic Schiff base ligand :Preparation,characterization , and biological activity ,*Scientific world journal*.
- 137- Al-Diwan, T. A. (2011). Synthesis and Characterization of Some Divalent Transition Metals Complexes of Schiff Bases Derived from Salicylaldehyde Diamine Derivatives. *Al-Mustansiriyah Journal of Science*, 22(2), 101-108.
- 138- Toyssie P. and Charette.( 1963). 3,3' -(alkanediy)bis-(2,2,2-triary-1-oxa stiba-3-azabenzodicyclohex-5-enes). *Spectrochem. Acta*. 19. 1407 -1423.

- 139- Lopez-Garriga, J. J., Babcock, G. T., & Harrison, J. F. (1986). Factors influencing the C: N stretching frequency in neutral and protonated Schiff's bases. *Journal of the American Chemical Society*, 108(23), 7241-7251.
- 140- Downing, R. S., & Urbach, F. L. (1968). An anomalous sign reversal in the circular dichroism spectra of tetradentate Schiff base complexes of nickel (II) and copper (II). *Journal of the American Chemical Society*, 90(19), 5344-5345.
- 141- Jassim, S. A. (2016). Evaluation of Ligand Competitive Ability for Binding in Mixed Ligand Complex. *Al-Nahrain Journal of Science*, 19(4), 32-40.
- 142- Padma R. Praveen K., Kishorebabu B., Padma M., Anna S.( 2013). Zinc dimethylglyoxime complexes, *Der Pharma Chem.*, 5(5),280-284.
- 143- Yusop, M. R., Ahmed, A., & Najeeb, D. A. (2017). Synthesis, Characterization and Theoretical Study of 1, 2 (2, 2-dihydroxy benzelidenamine) Phenyl Complexes. *Al-Nahrain Journal of Science*, 20(3), 12-17.
- 144- Shakir, M., Islam, K. S., Mohamed, A. K., Shagufta, M., & Hasan, S. S. (1999). Macrocyclic complexes of transition metals with divalent polyaza units. *Transition Metal Chemistry*, 24(5), 577-580.
- 145- AL-Niaimi, A.F.D.Ahmed, A, A., Aliwy, S,B.(2017).Photo degradation of poly (vinyl chloride) in presence of some metal organic compound. M.Sc. thesis, college of science, Department of chemistry, Diyala University.
- 146- Alniami,A.F.D (1999). Induced photodegradatin of vinyl polymers by chelate complexes of transition metals. , ph.D thesis, college of science, department of chemistry, Almustansiria University.
- 147- Balakit, A. A., Ahmed, A., El-Hiti, G. A., Smith, K., & Yousif, E. (2015). Synthesis of new thiophene derivatives and their use as photostabilizers for rigid poly (vinyl chloride). *International Journal of Polymer Science*, 2015.
- 148- Gardette, J. L., Gaumet, S., & Lemaire, J. (1989). Photooxidation of poly (vinyl chloride). 1. A reexamination of the mechanism. *Macromolecules*, 22(6), 2576-2581.

- 149- Yousif, E., Hameed, A., Rasheed, R., Mansoor, H., Farina, Y., Graisa, A., ... & Salimon, J. (2010). Synthesis and photostability study of some modified poly (vinyl chloride) containing pendant benzothiazole and benzimidazole ring. *International Journal of Chemistry*, 2(1), 65.
- 150- Ali, M., El-Hiti, G. A., Ibraheem, H., & Yousif, E. (2017). Investigation of the Photodecomposition Rate Constant of Poly (Vinyl Chloride) Films Containing Organotin (IV) Complexes. *Al-Nahrain Journal of Science*, 20(3), 18-23.
- 151- Pospíšil, J., & Nešpurek, S. (2000). Photostabilization of coatings. Mechanisms and performance. *Progress in Polymer Science*, 25(9), 1261-1335.
- 152- Jafari, A. J., & Donaldson, J. D. (2009). Determination of HCl and VOC emission from thermal degradation of PVC in the absence and presence of copper, copper (II) oxide and copper (II) chloride. *Journal of Chemistry*, 6(3), 685-692.
- 153- Yousif E, El-Hiti GA, Hussain Z, Altaie A (2015) Viscoelastic, spectroscopic and microscopic study of the photo irradiation effect on the stability of PVC in the presence of sulfamethoxazole Schiff's bases. *Polymers* 7:2190–2204.
- 154- Valko L, Klein E, Kovařík P, Bleha T, Šimon P (2001) Kinetic study of thermal dehydrochlorination of poly(vinyl chloride) in the presence of oxygen: III. Statistical thermodynamic interpretation of the oxygen catalytic activity. *Eur Polym* 37:1123–1133.
- 155- Sabaa M, Oraby E, Abdel Naby A, Mohamed R (2006) N-phenyl-3- substituted 5-pyrazolone derivatives as organic stabilizers for rigid poly(vinyl chloride) against photodegradation. *J App Polym Sci* 101:1543–1555.
- 156- Naif, O. and Salih, H. (2011). Synthesis of New Modified PVC and their Photostability Study. *Tikrit Journal of Pure Science*, 16 (4): 101-117.
- 157- Yousif, E., Salih, N., & Salimon, J., (2011), "Improvement of the photostabilization of PVC films in the presence of 2N-salicylidene-5-(substituted)-1,3,4-thiadiazole", *J. Appl. Polym. Sci.*, 120: 2207-2214.

- 158- Yousif, E., Salimon, J., Salih, N. & Ahmed, A., (2012), "Improvement of the photostabilization of PMMA films in the presence of 2N-salicylidene-5-(substituted)-1,3,4-thiadiazole", *J. King Saud University*, 24: 131-137.
- 159- Yousif, E., Salimon, J., & Salih N., (2012), "New Photostabilizer for PVC based on some diorganotin (IV) complexes", *J. Saudi Chem. Soc.*, 19: 133-141.
- 160- Yousif, E., (2013), "Triorganotin (IV) complexes photostabilizers for rigid PVC against photodegradation," *J. Taibah University for Science*, 7: 79–87.

## Abstract:

This study, involves the preparation of some Schiff bases which were then used to synthesise some organometallic complexes. These complexes were tested for their effect on photodegradation of poly styrene (PS) and poly vinyl chloride (PVC). The prepared complexes are:

- 1- Schiff base (L1) which prepared by reaction of ethylene diamine with salicylaldehyde, and the complexes derived from it are: (Zn-L1(C1), Ni-L1(C2), Cu-L1(C3), Co-L1(C4), Mn-L1(C5), Fe-L1(C6)).
- 2- Complex (C7) derived from (1,10 Phenanthroline) with  $\text{NiCl}_2$ .
- 3- Schiff base (L2) which prepared from reaction of Isonizide with Salicylaldehyde and the complex C8 (Cl-Ni-L2) was derived from it.
- 4- Schiff base (L3) was prepared from reaction of O-phenylene diamine with Salicylaldehyde and the complex C9 (Ni-L3) which derived from it.
- 5- Preparation of modified polyvinyl chloride with different primary amines (p-amino phenol, o-Tolidine, p-bromo aniline, 3-Hydroxy aniline and Phenyl hydrazine) and study their effect on photodegradation of poly vinyl chloride.

The pure polymer films with and without additives of PS and PVC are prepared by a casting method in a home made glass basin with (THF) solvent for PVC and chloroform solvent for PS. Thickness of films is (80 $\mu\text{m}$ ), concentration of additives is (0.05% w/w).

The photodegradation of polymeric films with and without additives (Schiff bases and complexes and modified PVC) which irradiated in simple home made irradiation system based on the dimensions of the expedited irradiation system at Al-Mustansiriya University. Light intensity ( $4 \times 10^{-5}$  einstein. $\text{dm}^{-3}$ .sec) using infrared spectroscopy by monitoring the growth of carbonyl groups ( $I_{\text{CO}}$ ), hydroxyl group ( $I_{\text{OH}}$ ) and polyene group ( $I_{\text{PO}}$ ) for PVC. And carbonyl groups ( $I_{\text{CO}}$ ), hydroxyl group ( $I_{\text{OH}}$ ) for PS with change in irradiation time. Ultraviolet and visible spectroscopy was used to calculate the rate constant for the polymeric films and additives. , weight loss

measurements, morphology changes, viscosity measurements, chain scission average and deterioration degree were also investigated.

The results indicate that these additives worked as photostabilizers. with the efficiency of these complexes on photostabilization of poly styrene can be arranged as following:

**C8 > C9 > C3 > C2 > C4 > C5 > C6 > C8 > C7 > PS Pure**

and the efficiency of these complexes on photostabilization of poly vinyl chloride can be arranged also in following:

**C6 > C9 > C4 > C7 > C5 > C8 > C2 > C1 > C3 > PVC Pure**

Finally the efficiency of these Schiff bases on photostabilization of poly vinyl chloride and poly styrene can be arranged as following:

**L2 > L3 > L1 > PS Pure**

**L3 > L2 > L1 > PVC Pure**

And the efficiency of first amines photostabilization of poly vinyl chloride can be arranged as following:

**P-bromo aniline > Phenyl hydrazine > P-amino phenol > 3-hydroxy aniline > O-tolidine > PVC Pure.**



**Ministry of Higher Education  
and Scientific Research  
Diyala University  
College of Science  
Department of Chemistry**



**Effect of sciff base and their complexes on photostabilization of poly  
styrene and poly vinyl chloride**

A thesis submitted to the council of the  
college of science, University of Diyala, in  
partial fulfillment of the requirement for the  
degree of master in chemistry

**by**

**MUSTAFA NAJIM ABDOUN**

B.Sc.in science of chemistry/Baghdad  
University 2011

**Supervised by**

**Prof. Dr. Amir Fadhil Dawood**

**1442 A.H**

**2020 A.D**