



وزارة التعليم العالي والبحث
العلمي

جامعة ديالى

كلية العلوم

قسم الكيمياء



التجزئة الضوئية لبوليمر الستايرين المشوب ببعض المركبات العضوية الفلزية

رسالة

مقدمة الى مجلس كلية العلوم - جامعة ديالى

وهي جزء من متطلبات الحصول على شهادة ماجستير علوم في الكيمياء

من قبل

بُراق ناظم كاظم جواد

بكالوريوس كيمياء - كلية العلوم/ جامعة ديالى

2013

بإشراف

أ.د. كريم هنيكش حسن

أ.د. عامر فاضل داود

2018م

1439هـ

إقرار المشرفين

نقر بان إعداد الرسالة الموسومة (التجزئة الضوئية للبوليمر الستايرين المشوب ببعض المركبات العضوية الفلزية) المقدمة من الطالبة قد جرت تحت إشرافنا في كلية العلوم - جامعة ديالى وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء

المشرف

المشرف

التوقيع:

التوقيع

الاسم: عامر فاضل داود

الاسم: كريم هنيكش حسن

المرتبة العلمية: أستاذ

المرتبة: أستاذ

التاريخ: / / 2018

التاريخ: / / 2018

أقرار رئيس قسم علوم الكيمياء

بناء على التوصيات المتوافرة أرشح هذه الرسالة للمناقشة

التوقيع:

الاسم : أ.د أحمد نجم عبد

المرتبة العلمية: أستاذ دكتور

التاريخ: / / 2018

إقرار المقوم اللغوي

أقرّ أن أعداد هذه الرسالة الموسومة (التجزئة الضوئية للبوليمر الستايرين المشوب ببعض المركبات العضوية الفلزية) التي قدمها طالبة الماجستير (براق ناظم كاظم) قد تمت مراجعتها من الناحية اللغوية وصُحِّح ما ورد فيها من أخطاء لغوية وتعبيرية وبذلك أصبحت الرسالة مؤهلة للمناقشة بقدر تعلق الأمر بسلامة الأسلوب وصحة التعبير .

التوقيع:

الاسم: عبد الرسول سلمان ابراهيم

المرتبة العلمية: استاذ دكتور

التاريخ : / / 2018

إقرار الخبير العلمي

أقرّ أن الرسالة الموسومة (التجزئة الضونية للبوليمر الستايرين المشوب ببعض المركبات العضوية الفلزية) المقدّمة من الطالبة (إبراق ناظم كاظم) إلى قسم علوم الكيمياء قد تم مراجعتها من الناحية العلمية وبذلك أصبحت الرسالة مؤهلة للمناقشة

التوقيع :

الاسم: احلام محمد فرحان

المرتبة العلمية: استاذ دكتور

التاريخ : / / 2018

اقرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة، نشهد اننا اطلعنا على هذه الرسالة (الموسومة) وقد ناقشنا الطالبة (براق ناظم كاظم) في محتوياتها وفيما لها علاقة بها، ونجد انها جديرة بالقبول لنيل درجة ماجستير في الكيمياء .

رئيس اللجنة

التوقيع:

الاسم: أحمد نجم عبد

المرتبة العلمية : أستاذ دكتور

التاريخ: / / 2018

عضوا

التوقيع :

الاسم: غالب عطية ادريس

المرتبة العلمية :أستاذ مساعد دكتور

التاريخ: / / 2018

عضوا ومشرفا

التوقيع :

الاسم :كريم هنيكش حسن

المرتبة العلمية : أستاذ دكتور

التاريخ: / / 2018

عضوا

التوقيع:

الاسم :احمد عبد الاله احمد

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد دكتور

التاريخ: / / 2018

عضوا ومشرفا

التوقيع:

الاسم: عامر فاضل داود

المرتبة العلمية : أستاذ دكتور

التاريخ: / / 2018

مصادقة عمادة كلية العلوم

التوقيع:

الاسم : أ.د. تحسين حسين مبارك

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: / / 2018

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

﴿قُلْ لَوْ كَانَ الْبَحْرُ مَدَادًا لَّكَلَّمَاتِ رَبِّي لَنَفِدَ
الْبَحْرُ قَبْلَ أَنْ تُنْفِدَ كَلِمَاتُ رَبِّي وَلَوْ جِئْنَا بِمِثْلِهِ
مَدَدًا﴾

صدق الله العظيم

سورة الكهف ﴿109﴾

الإهداء

الى...

خير خلق الله... قبلة العارفين، ومنارة العلماء، النبي الامي الذي علم العلماء، رسولنا الكريم (صلى الله عليه وسلم).

الى...

من بين يديها كبرت، وفي دفء قلبها احتमित، وبين ظلوعها اختبأت، ومن عطائها ارتويت، امي الحبيبة.

الى...

من أزاح الظلمة عن فجرى وأنار بشمسهِ سمائي، الحكيم الذي يسهل الدرب امامي، الى القلب النابض في صدري، والفكر الدائم في ذهني، وابتسامة حياتي وقُدوتي، والدي العزيز.

الى...

سندي وقوة ملاذي، الى من حبهم يجري في عروقي، الى من أظهروا لي ماهو اجمل من الحياة، اخي واخواني.

الى...

من أمدني بزاهر العلم والفائدة اساتذتي الافاضل.

إليكم اهدي ثمرة جهدي المتواضع

والله ولي التوفيق



بُردة

شكر وامتنان

احرك لساني حمداً وتسبيحاً واثني هامتي ركوعاً وتواضعاً واکرم جبهتي باديم الارض سجوداً وتذلاً لله الذي منحني صبراً والهمني علماً واعانني في ضعفي ونصرني في مساعي فاكملت طريقي بفضلته ورحمته وكرمه انه نعم المولى ونعم البصير، وافضل صلوات الله واکمل تسليماته على خير الخلق الحبيب المصطفى محمد وعلى اله الطيبين واصحابه الميامين.

يطيب لي وان انهي رسالتي ان اتوجه بخالص شكري وامتناني وعميق احترامي وتقديري الى مشرفين الافاضل الدكتور عامر فاضل والدكتور كريم هنيكش لما ابدياه من حسن المتابعة والدعم المستمر طيلة فترة البحث جزاهما الله الجزاء الاوفى.

كما اتقدم بشكري وامتناني العميق الى عمادة كلية العلوم المتمثلة بالاستاذ الدكتور تحسين مبارك ورئاسة قسم الكيمياء دكتورة وسن باقر ودكتور احمد نجم ودكتور احمد عبد الاله احمد ودكتور فاضل لفته والاستاذ حسن صلاح حميد وكافة منتسبي القسم من اساتذة وموظفين لجهودهم المبذولة في تذليل كثير من العقبات التي اعترضت مسيرة البحث.

ويعجز لساني عن تقديم شكري واعتزازي الى من كان سبب ابتسامتي في حياتي، الى من ينبض قلبه لاجلي وينبض بوجوده قلبي والذي الغالي ادامه الله بالف خير والى النور لذي اضاء خطواتي والدتي العزيزة.

كما اعبر عن امتناني ووفائي الى الشموع التي انارت طريقي لكل ما قدموه من محبه، ودعم وتصحية، وحث على مواصلة المسيره اخواتي، داعية من الله عز وجل ان يرزقهم ماتمنوا ويوفق سعيهم نحو المعالي.

وبوافر من الاعتزاز والتقدير اتقدم بخالص شكري وفائق امتناني الى خالاتي وعماتي الاعزاء لما ابدوه من تشجيع دعم معنوي طوال مدة الدراسة جزاهما الله الجزاء الاوفى وايدهما لما يحبه ويرضاه.

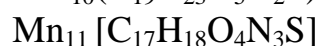
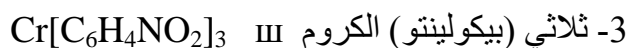
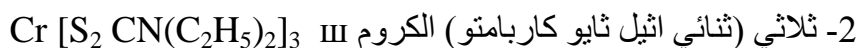
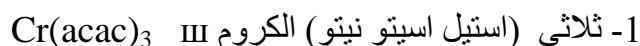
ويطيب لي ان اقدم شكري وامتناني الى الاخ وزميل محمد رضا .. الى ما قدمه لي من نصائح وتميزا بالوفاء والعطاء والى يبايع الصدق الصافي الى من معهم سعدت، وبرفقتهم في دروب الحياة سرت الى من كانوا معي على طريق النجاح والخير صديقاتي وزملائي الاعزاء.

واخيرا التمس عذرا الى كل من قدم لي يد العون والمساعدة ولم يرد ذكره، وجزاهم الله عني خير الجزاء.

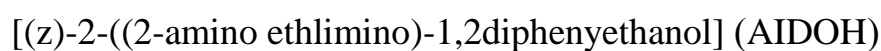


براق

في هذه الدراسة تم تحضير عدد من المركبات العضوية الفلزية ودراسة تأثيرها في التجزئة الضوئية لمتعدد (PS) (polysteren)، وهذا المركبات هي:

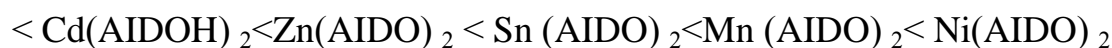
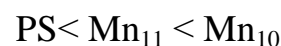
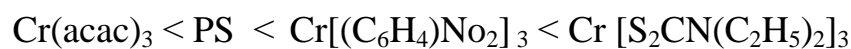


5- معقدات لقاعدة شف



التجزئة الضوئية للرقائق البوليمرية المشعة بواسطة جهاز التشعيع المعجل يعطي طيفاً ضمن المدى 290-360 نانو متر واقصى شدة عند طول موجي 313nm وذات شدة $10^4 \times 1.8 \text{ einstine.dm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}$. تمت متابعتها بتقنية FTIR وذلك بقياس شدة الامتصاص الكاربونيل والهيدروكسيل (I_{OH}, I_{CO}) مع زمن التشعيع، وتم حساب ثابت معدل سرعة التحلل الضوئي (K_d) بتقنية UV وحسابات نقصان الوزن وحسابات اللزوجة لمتابعة معدل الوزن الجزئي اللزوي ودراسة السطح الخارجي مع زمن التشعيع.

وجد أنّ قيم معامل الكاربونيل والهيدروكسيل (I_{OH}, I_{CO}) بسمك 80 مايكروميتر وتركيز المضاف 0.05w/w% تزداد مع زيادة زمن التشعيع، وأنّ سرعة التجزئة هذه تعتمد على نوع المضاف المستعمل اذ تبين ان $Cr(acac)_3$ محفز ضوئي في حين بقية المضافات مثبتات ضوئية وفعالية التثبيت الضوئي للمضاف حسب الترتيب الاتي:



PS

كما اظهرت دراسة تأثير تركيز المضاف $Cr [S_2CN(C_2H_5)_2]_3$ في التجزئة الضوئية لرقائق البولي ستايرين بسلك 80 مايكروميتر، و ان فعالية التثبيت الضوئيا تبعت الترتيب الاتي:

$$PS < 0.04 < 0.03 < 0.02$$

كذلك عن تغيير سلك الرقائق من 80 الى 110 مايكروميتر تقل سرعة التجزئة الضوئية

بزيادة السلك وبتركيز 0.05 وزنا من المضاف $Cr [S_2CN(C_2H_5)_2]_3$

ووجد ان وزن الرقائق البوليميرية يقل مع زيادة زمن التشعيع لجميع المضافات. وتمت

دراسة مورفولوجية لسطح رقائق (بولي ستايرين) فأظهرت الدراسة أنّ سطح (بولي ستايرين)

يعطي تغيرا واضحا في اللون وتشققات للسطح ناتجة من التفاعل مع طاقة الأشعة فوق البنفسجية

، وبشكل يتناسب طرديا مع زمن التشعيع.

وتمت دراسة درجة البلمرة ودرجة التحلل وقيم منتج الكم لقطع السلسلة البوليميرية، إذ

وجد أن جميع المضافات تسلك كمثبات ضوئية باستثناء $Cr(acac)_3$ كمحفز ضوئي.

قائمة المحتويات

الرقم	العنوان	الصفحة
الفصل الأول : المقدمة واستعراض المراجع		
1.1	البوليمرات	1
1.2	تصنيف البوليمرات	2
1.3	تعريف التجزئة الضوئية	3
1.4	بولي ستايرين	4
1.5	انواع البولي ستايرين	5
1.6	التجزئة الضوئية لبولي الستايرين	6
1.7	الاكسدة الضوئية لبولي ستايرين	9
1.8	استهلاك العالمي لبولي ستايرين	9
1.9	الحماية البيئية من تحلل البوليمرات	10
1.10	التفاعلات الكيميائية الضوئية	10
1.11	تحلل الضوئي للبوليمرات	11
1.12	خطوات تحلل البوليمرات بواسطة الأكسدة الضوئية	13
1.13	مثبتات الأشعة فوق البنفسجية	16
1.13.1	الحاجبات الضوئية	16
2.13.1	محلل الهيدروبيروكسيد الهيدروجين	16
3.13.1	قنصات الجذور الحرة	16
1.14	ميكانيكية التجزئة الضوئية المؤكسدة	17
15.1	التثبيت الضوئي لمتعدد (البولي ستايرين)	18
1.16	المراجع	19
17.1	هدف الحث	23
الفصل الثاني		
2	الجزء العملي	25
2.1	المواد الكيميائية المستخدمة	26
2.2	الأجهزة المستخدمة	27
3.2	تنقية البولي ستايرين	28
4.2	تحضير رقائق بولي ستايرين	29
5.2	تحضير المعقدات	29
6.2	قياس شدة الضوء	31
7.2	الطرائق قياس تحلل الطيفي	33
1.7.2	قياس معدل التحلل الضوئي لرقائق البوليمر باستعمال مطيافية الأشعة تحت الحمراء	33

34	قياس معدل التحلل الضوئي باستعمال مطيافية الأشعة فوق البنفسجية لرقائق البوليمر	2.7.2
35	قياس التجزئه الضوئيه لرقائق البوليمر بطريقة فقدان الوزن	3.7.2
35	قياس التجزئه الضوئيه لرقائق البوليمر بواسطة دراسة الشكل السطحي	4.7.2
35	تحديد المعدل اللوزن الجزئي باستعمال مقياس اللزوجة	5.7.2
36	حساب معدل قطع السلسلة البوليميرية	6.7.2
37	حساب درجة التجزئه البوليمر	7.7.2
37	حساب درجة البلمرة للبوليمر	8.2. 2
37	حساب منتج الكم لانفصال السلسلة البوليميرية	9.7.2
38	تعين معامل الامتصاص المولاري للمعقدات عند طول الموجي 313	10.7.2
الفصل الثالث		
40	مناقشة النتائج	3
40	المركبات العضوية المستعملة في التثبيت والتجزئة الضوئية بولي ستايرين	1.3
41	الخصائص الفيزيائية للمعقدات	3.2
44	دراسة التفكك الكيميائي الضوئي لرقائق (بولي ستايرين) بواسطة طريق مطيافية الأشعة تحت الحمراء	3.3
47	تأثير سمك رقائق متعدد (بولي ستايرين) بوجود المضافات بتركيز 0.05%	1.3.3
52	استخدام تركيز المضافات	2.3.3
54	استخدام السمك 110 مايكرومتر	3.3.3
57	دراسة التفكك الضوئي مطيافية الأشعة فوق البنفسجية لمعدل التحلل الضوئي في رقائق بولي ستايرين	4.3
58	استخدام السمك 80 مايكرومتر	1.4.3
64	تأثير تركيز المضافات مع ثبات سمك الرقائق البوليميرية	2.4.3
66	تأثير السمك 110 مايكرومتر	3.4.3
67	تحديد المعدل اللزوجي الوزن الجزئي (بولي ستايرين) بطريقة اللزوجة	5.3
70	تحديد الوزن الجزئي لوقائق البولي ستايرين بوجود وعدم وجود المضافات لمعقدات الكروم بتركيز 0.05 وزنا وسمك 80µm	1.5.3
82	تحديد الوزن الجزئي لرقائق البولي ستايرين بوجود وعدم وجود المضافات بتركيز مختلفة 0.02,0.03,0.04% وزنا وسمك 80µm	2.5.3
86	تحديد الوزن الجزئي لرقائق البولي ستايرين بوجود وعدم وجود المضافات بتركيز 0.05 وزنا وسمك 110µm	3.5.3
89	تحديد كفاءة الاستقرارية لرقائق (بولي ستايرين) بطريقة فقدان الوزن	6.3

89	تأثير سمك رقائق (بولي ستايرين) بوجود المضافات بتركيز 0.05%	1.6.3
92	تأثير تركيز المضافات مع ثبات سمك الرقائق البوليميرية	2.6.3
94	تأثير السمك 110 مايكرومتر	3.6.3
95	الشكل السطحي لرقائق متعدد (بولي ستايرين)	7.3
97	الميكانيكية المقترحة لعملية التثبيت الضوئي للبولي ستايرين	8.3
99	الاستنتاجات	9.3
100	التوصيات	10.3
102	المصادر	
114	الملحق	

قائمة الرموز

The meaning	المعنى	الرمز
polyethylen	بولي اثلين	PE
polypropene	بولي بروبيلين	PP
Polystyrene	بولي ستايرين	PS
polycoloroethylene	بولي كلوريد الفينيل	PVC
Class transition degree	درجة انتقال زجاجي	Tg
The intensity of the light filling	شدة الضوء الساقط	I _o
absorption	الامتصاصية	A
volume	الحجم	V
Quantum yield	الكم الناتج	Q _λ
Factor absorption	معامل الانقراض المولي	ε
Irradiation time	وقت التشعيع	t
Absorption bound during Irradiation time	امتصاصية الاصرة خلال التشعيع	As
Absorption bound bookmark	امتصاصية الاصرة المرجعية	Ar

Factor group under consideration	معامل المجموعة قيد الدراسة	Is
Relative transmittance	النفاذية النسبية	% T
Concentration installer befor irradiation	تركيز المثبت قبل التشعيع	a
Concentration installer after irradiation	التغير في تركيز المثبت بعد وقت التشعيع	x
Absorption Thin polymer before irradiation	امتصاصية رقيقة البوليمر قبل التشعيع	A_o
Absorption Thin polymer after irradiation	امتصاصية رقيقة البوليمر بعد وقت التشعيع	A_t
Absorption Thin polymer before endless	امتصاصية رقيقة البوليمر بعد ما لانهاية	A_{∞}
weight	الوزن	W
Constant dissociation	ثابت التفكك	k_d
concentration	التركيز	C
Viscosity relative	اللزوجة النسبية	η_{re}
Viscosity specified	اللزوجة المحددة	η_{sp}
constant	ثوابت	K, α
Average of viscosity molecular weight before Irradiation time	المعدل اللزوجي لوزن الجزيئي قبل التشعيع	$\bar{M}_{v,o}$
Scission of chain	قطع السلسلة البوليمرية	S
Average of viscosity molecular weight after Irradiation time	المعدل اللزوجي لوزن الجزيئي بعد التشعيع	$\bar{M}_{v,t}$
Degree of degradion	درجة التحلل	α
Average of viscosity molecular weight before monomer	معدل اللزوجي لوزن الجزيئي للمونيمر	M_o

Viscosity radical	اللزوجة الجوهرية	η
Number of avgadro	عدد أفوكادرو	A
Wave length	الطول الموجي	λ

قائمة الاشكال

الصفحة	اسم الموضوع	رقم الشكل
1	البوليمرية السلاسل لتراكيب الثلاثة الأنواع	1.1
5	العلاقة بين درجة حرارة الانتقال الزجاجي والوزن الجزيئي	2.1
5	(PS) ستايرين بولي لبوليمر الكيميائية يوضح الصيغة	3.1
6	يوضح انواع البولي ستايرين	4.1
6	يوضح الشكل الميكانيكية العامة للتجزئة الضوئية للبولي ستايرين	5.1
7	وصف الميكانيكية	6.1
8	الميكانيكية العامة للتجزئة الضوئية للبولي ستايرين	7.1
9	يوضح استهلاك البولي ستايرين العالمي في عام 2010	8.1
25	يوضح صورة للجهاز التشعيع مع العينات	1.2
31	منحني المعايرة	2.2
46	طيف الأشعة تحت الحمراء لرقائق بولي ستايرين قبل التشعيع وبعد مايكرومتر 30080 ساعة وبسمك	1.3
48	معامل الكربونيل (I_{CO}) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك ($80\mu m$) بوجود 0.05% من المضافات	2.3
48	معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك ($80\mu m$) بوجود 0.05% من المضافات	3.3
49	معامل الكربونيل (I_{CO}) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك ($80\mu m$) بوجود 0.05% من المضافات	4.3
50	معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك ($80\mu m$) بوجود 0.05% من المضافات	5.3
51	معامل الكربونيل (I_{CO}) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك ($80\mu m$)	6.3

	وجود 0.05% من الإضافات	
52	معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك ($80\mu m$) وجود 0.05% من الإضافات	7.3
53	معامل الكربونيل (I_{CO}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد (بولي ستايرين) بسمك ($80\mu m$) وجود 0.02,0.03,0.04% من الإضافات.	8.3
54	معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد (بولي ستايرين) بسمك ($80\mu m$) وجود 0.02,0.03,0.04% من الإضافات.	9.3
55	معامل الكربونيل (I_{CO}) مع زمن لتشعيع لرقائق متعدد (بولي ستايرين) بسمك ($110\mu m$) وجود 0.05% من الإضافات	10.3
56	معامل الهيدروكسيل (I_{HO}) مع زمن لتشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك ($110\mu m$) وجود 0.05% من الإضافات	11.3
56	معامل الكربونيل مع زمن التشعيع ذات سمك ($80,110\mu m$) المتضمنة 0.05% وزنا من المضاف $Cr[S_2 CN(C_2H_5)_2]_3$	12.3
58	تغيير الـ ($\ln(A_t.A_\infty)$) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) وبسمك ($80\mu m$).	13.3
58	تغيير الـ ($\ln(A_t.A_\infty)$) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد $Cr[S_2 (CN(C_2H_5)_2)_3]$ وبسمك ($80\mu m$).	14.3
59	تغيير الـ ($\ln(A_t.A_\infty)$) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد $(Cr(acac)_3)$ وبسمك ($80\mu m$).	15.3
59	تغيير الـ ($\ln(A_t.A_\infty)$) مع زمن التشعيع لرقائق $(Cr(C_6H_4NO_2)_3)$ وبسمك ($80\mu m$).	16.3
60	تغيير الـ ($\ln(A_t.A_\infty)$) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد ($Mn10$) وبسمك ($80\mu m$).	17.3
60	تغيير الـ ($\ln(A_t.A_\infty)$) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد ($Mn11$) وبسمك ($80\mu m$).	18.3
61	تغيير الـ ($\ln(A_t.A_\infty)$) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد $(Cd(AIDO)_2)$ وبسمك ($80\mu m$).	19.3
62	تغيير الـ ($\ln(A_t.A_\infty)$) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد $(Zn(AIDO)_2)$ وبسمك ($80\mu m$).	20.3
62	تغيير الـ ($\ln(A_t.A_\infty)$) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد $(Sn(AIDO)_2)$ وبسمك ($80\mu m$).	21.3
62	تغيير الـ ($\ln(A_t.A_\infty)$) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد $(Ni(AIDO)_2)$ وبسمك ($80\mu m$).	22.3
63	تغيير الـ ($\ln(A_t.A_\infty)$) مع زمن التشعيع لرقائق مع $(Mn(AIDO)_2)$ وبسمك ($80\mu m$).	23.3
64	تغيير الـ ($\ln(A_t.A_\infty)$) مع زمن التشعيع للمركب $(Cr[S_2 CN(C_2H_5)_2])$ بتركيز 0.03 % في رقائق بولي ستايرين وبسمك ($80\mu m$)	24.3

64	تغيير الـ $\ln(A_t.A_\infty)$ مع زمن التشعيع للمركب $(Cr[S_2CN(C_2H_5)_2])$ بتركيز 0.02 % في رقائق بولي ستايرين وبسمك $(80 \mu m)$	25.3
65	تغيير الـ $\ln(A_t.A_\infty)$ مع زمن التشعيع للمركب $(Cr[S_2CN(C_2H_5)_2]_3)$ بتركيز 0.04 % في رقائق بولي ستايرين وبسمك $(80 \mu m)$	26.3
65	تغيير الـ $\ln(A_t.A_\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق بولي ستايرين وبسمك $(80 \mu m)$	27.3
66	تغيير الـ $\ln(A_t.A_\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق بولي ستايرين وبسمك $110 \mu m$	28.3
67	تغيير الـ $\ln(A_t.A_\infty)$ مع زمن التشعيع للمركب $(Cr(S_2CN(C_2H_4)_3)$ بتركيز $110 \mu m$ وبسمك 0.05%	29.3
70	تغيير $(\bar{M}v)$ مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بتركيز 0.05% من المضافات وبسمك $80 \mu m$	30.3
71	تغيير قيم (S) مع زمن لتشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك $(80 \mu m)$ بوجود تركيز 0.05 % المضافات	31.3
72	تغير قيم (α) درجة التحلل لرقائق (بولي ستايرين) مع زمن التشعيع وبسمك $80 \mu m$ بوجود من 0.05% المضافات	32.3
73	تغيير قيم معكوس البلمرة درجة مع زمن التشعيع لرقائق (البولي ستايرين) $80 \mu m$ % المضافات بسمك 0.05 بوجود من تركيز	33.3
74	تغيير $(\bar{M}v)$ مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بتركيز 0.05% من المضافات وبسمك $80 \mu m$	34.3
75	تغيير قيم (S) مع زمن لتشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك $(80 \mu m)$ بوجود تركيز 0.05 % من المضافات	35.3
75	تغير قيم درجة التحلل (α) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد (بولي ستايرين) بسمك $(80 \mu m)$ بوجود 0.05% من المضافات	36.3
76	تغيير قيم معكوس البلمرة درجة $(1/DP)$ مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك $(80 \mu m)$ بوجود تركيز 0.05% من المضافات	37.3
78	تغيير $(\bar{M}v)$ مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بتركيز 0.05% من المضافات وبسمك $80 \mu m$	38.3
79	تغيير قيم (S) مع زمن لتشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك $(80 \mu m)$ بوجود تركيز 0.05 % المضافات	39.3
80	تغير قيم درجة التحلل (α) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد (بولي ستايرين) بسمك $(80 \mu m)$ بوجود 0.05% من المضافات	40.3
81	تغيير قيم معكوس البلمرة درجة $(1/DP)$ مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك $(80 \mu m)$ بوجود تركيز 0.05% من المضافات	41.3
83	تغيير $(\bar{M}v)$ مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بتركيز 0.02, 0.03, 0.04 %	42.3

	من الإضافات وبسك $80 \mu\text{m}$.	
83	تغيير قيم (S) مع وقت التشعيع لرقائق متعدد(بولي ستايرين) بوجود تركيز $0.02, 0.03, 0.04\%$ من الإضافات وبسك $80 \mu\text{m}$	43.3
84	تغيير قيم درجة التحلل (α) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسك ($80 \mu\text{m}$) بوجود $0.02, 0.03, 0.04\%$ من الإضافات	44.3
85	تغيير قيم معكوس البلمرة درجة ($1/DP$) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسك ($80 \mu\text{m}$) بوجود تركيز $0.02, 0.03, 0.04\%$ من الإضافات	45.3
86	تغيير (\bar{M}_v) مع وقت التشعيع لرقائق متعدد(بولي ستايرين) بتركيز 0.05% من الإضافات وبسك $110 \mu\text{m}$.	46.3
87	تغيير قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد(بولي ستايرين) بسك ($110 \mu\text{m}$) بوجود تركيز 0.05% الإضافات	47.3
87	تغيير قيم درجة التحلل (α) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسك ($110 \mu\text{m}$) بوجود 0.05% من الإضافات	48.3
88	تغيير قيم معكوس البلمرة درجة ($1/DP$) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسك ($110 \mu\text{m}$) بوجود تركيز 0.05% من الإضافات	49.3
90	نسبة الوزن المفقود لرقائق (بولي ستايرين) بسك $80 \mu\text{m}$ بوجود 0.05% من الإضافات	50.3
91	نسبة الوزن المفقود لرقائق (بولي ستايرين) بسك $80 \mu\text{m}$ بوجود 0.05% من الإضافات	51.3
92	نسبة الوزن المفقود لرقائق (بولي ستايرين) بسك $80 \mu\text{m}$ بوجود 0.05% من الإضافات	52.3
93	تغيير نسبة الوزن المفقود لرقائق (بولي ستايرين) مع زمن التشعيع بتركيز $0.02, 0.03, 0.04\%$ من الإضافات بسك ($80 \mu\text{m}$)	53.3
94	نسبة الوزن المفقود لرقائق متعدد(بولي ستايرين) بسك $110 \mu\text{m}$ بوجود 0.05% من الإضافات	54.3
96	السطح قبل وبعد التشعيع للبولي ستايرين بوجود تراكيز مختلفة من المضاف $\text{Cr}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$ وبسك 80 مايكروميتر	55.3

97	السطح البولي ستايرين قبل وبعد التشعيع 0.05% من المضاف $Cr[S_2CN(C_2H_4)_3]$ بسمك 110 مايكرومتر	56.3
115	يوضح طيف I.R لمعقد ثلاثي (ثلاثي اسيتونيتو) لكروم $Cr(C_2H_7O_2)_3$	1.4
115	يوضح طيف I.R لمعقد ثلاثي (ثنائي استيل ثنائي ثايوكاربامتو) لكروم $Cr[S_2CN(C_2H_5)_3]$	2.4
155	يوضح اطيف IR لمعقد ثلاثي (بيكولينتو) لكروم $Cr(C_6H_4NO_2)_3$	3.4
116	يوضح طيف IR $Sn(AIDO)_2$	4.4
116	يوضح طيف IR $Cd(AIDO)_2$	5.4
116	يوضح طيف IR $Ni(AIDO)_2$	6.4
117	يوضح طيف الاشعة فوق البنفسجية $Mn(AIDO)_2$	7.4
117	يوضح طيف الاشعة فوق البنفسجية $Zn(AIDO)_2$	8.4
117	معامل الامتصاص المولاري لليكند $Cr[S_2CN(C_2H_5)_2]_3$	9.4
118	معامل الامتصاص المولاري لليكند $Cr(C_6H_4NO_2)_3$	10.4
118	معامل الامتصاص المولاري لليكند $Cr(acac)_3$	11.4
118	مع الليكند معامل الامتصاص المولاري للفلز الزنك	12.4
119	معامل الامتصاص المولاري للفلز الكاديوم مع الليكند	13.4
119	مع الليكند القصدير معامل الامتصاص المولاري للفلز	14.4
119	مع الليكند معامل الامتصاص المولاري للفلز النيكل	15.4
120	معامل الامتصاص المولاري للفلز المنغنيز مع الليكند	15.4
120	$Cr[S_2CN(C_2H_5)_2]_3$ طيف الاشعة فوق البنفسجية	16.4
120	يوضح طيف الاشعة فوق البنفسجية للفلز الزنك مع الليكند	17.4
121	يوضح طيف الاشعة فوق البنفسجية للفلز القصدير مع الليكند	18.4
121	يوضح طيف الاشعة فوق البنفسجية للفلز الكاديوم مع الليكند	19.4
121	الاشعة فوق البنفسجية $Cr(acac)_3$	20.4
122	يوضح الاشعة فوق البنفسجية $Cr(C_6H_4NO_2)_3$	21.4
122	يوضح طيف الاشعة فوق البنفسجية للفلز المنغنيز مع الليكند	22.4

122	Cr[S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂] ₃ طيف الاشعة فوق البنفسجية	23.4
123	يوضح طيف الاشعة فوق البنفسجية للفلز الزنك مع الليكند	24.4
123	يوضح طيف الاشعة فوق البنفسجية للفلز القصدير مع الليكند	25.4
123	يوضح طيف الاشعة فوق البنفسجية للفلز المنغنيز مع الليكند	26.4
124	يوضح صيغة التركيبة لليكند Mn ₁₀ [4.((4.(dimethylamino)benzylidene)amino).N.(pyrimidin2yl)benzene sulfonamide	27.4
124	يوضح قاعد شف وارتباطها مع المنغنيز Mn ₁₀ [4.((4.(dimethylamino)benzylidene)amino).N.(pyrimidin.2.yl)benzen esulfonamide]	28.4
124	يوضح الصيغة التركيبة لليكند Mn ₁₁ [4.((2.hydroxylbenzylidene)amino).N.(5.methylisoxazol.3.ly))benzenesulfonamide]	29.4

الجدول

الصفحة	اسم الموضوع	رقم الجدول
4	الخصائص النقية لبوليمر بولي ستايرين	1.1
26	المواد الكيميائية المستخدمة	1.2
43	الخواص الفيزيائية للمعقدات	3.1
47	معامل الكاربونيل (I _{CO}) مع زمن التشعيع لرفائق (بولي ستايرين) عند بسمك (80μm) بوجود 50.05% من المضافات.	2.3
48	معامل الهيدروكسيل (I _{OH}) مع زمن التشعيع لرفائق متعدد (بولي ستايرين) بسمك (80μm) بوجود 0.05% من المضافات	3.3
49	معامل الكاربونيل (I _{CO}) مع زمن التشعيع لرفائق (بولي ستايرين) عند بسمك (80μm) بوجود 50.05% من المضافات.	4.3
49	معامل الهيدروكسيل (I _{OH}) مع زمن التشعيع لرفائق (بولي ستايرين) بسمك (80μm) بوجود 0.05% من المضافات.	5.3
50	معامل الكاربونيل (I _{CO}) مع زمن التشعيع لرفائق (بولي ستايرين) عند بسمك (80μm) بوجود 50.05% من المضافات	6.3
51	معامل الهيدروكسيل (I _{OH}) مع زمن التشعيع لرفائق متعدد (بولي ستايرين) بسمك (80μm) بوجود 0.05% من المضافات	7.3
53	معامل الكاربونيل (I _{CO}) مع وقت التشعيع لرفائق (بولي ستايرين) بسمك	8.3

	(80µm) بوجود 0.02,0.03,0.04% من المضافات.	
54	معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع وقت التشعيع لرقائق متعدد (بولي ستايرين) بسمك (80µm) بوجود 0.02,0.03,0.04% من المضافات	9.3
55	بين تغير قيم معامل كاربونيل (I_{CO}) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك (110µm) بوجود 0.05% من المضافات	10.3
55	معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك (110µm) بوجود 0.05% من المضافات	11.3
56	معامل الكاربونيل لرقائق البولي ستايرين ذا سمك 80,110 µm المتضمنة 0.05% وزنا من المضاف $Cr[S_2 CN(C_2H_5)_2]_3$ مع زمن التشعيع	12.3
59	سرعة ثوابت التحلل الضوئي (k_d) لرقائق الـ (بولي ستايرين) سمك (80µm) تحتوي على 0.05% من المضافات	13.3
61	سرعة ثوابت التحلل الضوئي (k_d) لرقائق الـ (بولي ستايرين) سمك (80µm) تحتوي على 0.05% من المضافات	14.3
63	سرعة ثوابت التحلل الضوئي (k_d) لرقائق الـ (بولي ستايرين) سمك (80µm) تحتوي على 0.05% من المضافات	15.3
65	قيم ثوابت سرعة التحلل الضوئي (k_d) لرقائق الـ (بولي ستايرين) سمك (80µm) تحتوي على 0.02,0.03,0.03% من المضافات.	16.3
67	قيم ثوابت سرعة التحلل الضوئي (k_d) لرقائق الـ (بولي ستايرين) سمك (110µm) تحتوي على 0.05% من المضافات.	17.3
70	تغيير (\bar{M}_v) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد بولي ستايرين بسمك (80µm) بوجود تركيز 0.05% من المضافات	18.3
71	قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد (بولي ستايرين) بسمك (80µm) بوجود تركيز 0.05% المضافات.	19.3
71	قيم درجة التحلل (α) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك (80µm) بوجود 0.05% من المضافات	20.3
72	قيم درجة البلمرة (DP) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد (بولي ستايرين) بسمك (80µm) بوجود تركيز 0.05% من المضافات	21.3
72	قيم معكوس درجة البلمرة ($1/DP$) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك (80µm) بوجود تركيز 0.5% من المضافات	22.3
73	منتوج الكم لقطع السلسلة (Φ_{CS}) لرقائق (بولي ستايرين) سمك 80µm مع وبدون مضافات بعد 300 ساعة	23.3
74	تغيير (\bar{M}_v) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد بولي ستايرين بسمك (80µm) بوجود تركيز 0.05% من المضافات.	24.3
74	قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد (بولي ستايرين) بسمك (80µm) بوجود تركيز 0.05% المضافات	25.3
75	قيم درجة التحلل (α) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك (80µm) بوجود 0.05% من المضافات.	26.3
76	قيم درجة البلمرة (DP) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد (بولي ستايرين) بسمك	27.3

	بوجود تركيز 0.05% من المضافات (80μm)	
76	قيم معكوس درجة البلمرة (1/DP) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك (80μm) بوجود تركيز 0.5% من المضافات	28.3
77	منتوج الكم لقطع السلسلة (Φcs) لرقائق (بولي ستايرين) سمك 80μm مع وبدون مضافات بعد 300 ساعة	29.3
77	تغيير (M̄v) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد بولي ستايرين بسمك (80μm) بوجود تركيز 0.05% من المضافات.	30.3
78	قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد (بولي ستايرين) بسمك (80μm) بوجود تركيز 0.05% المضافات.	31.3
79	قيم درجة التحلل (α) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك (80μm) بوجود 0.05% من المضافات	32.3
80	قيم درجة البلمرة (DP) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد (بولي ستايرين) بسمك (80μm) بوجود تركيز 0.05% من المضافات	33.3
80	قيم معكوس درجة البلمرة (1/DP) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك (80μm) بوجود تركيز 0.5% من المضافات	34.3
81	منتوج الكم لقطع السلسلة (Φcs) لرقائق (بولي ستايرين) سمك 80μm مع وبدون مضافات بعد 300 ساعة	35.3
82	تغيير (M̄v) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد بولي ستايرين بسمك (80μm) بوجود تركيز 0.04, 0.02, 0.03% من المضافات	36.3
83	قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد (بولي ستايرين) بسمك (80μm) بوجود تركيز 0.02, 0.03, 0.04% من المضافات	37.3
84	قيم درجة التحلل (α) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد (بولي ستايرين) بسمك (80μm) بوجود 0.02, 0.03, 0.04% من المضافات	38.3
84	قيم درجة البلمرة (DP) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك (80μm) بوجود تركيز 0.02, 0.03, 0.04% من المضافات	39.3
85	قيم معكوس درجة البلمرة (1/DP) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك (80μm) بوجود تركيز 0.02, 0.03, 0.04% من المضافات	40.3
86	تغيير (M̄v) مع زمن التشعيع لرقائق بولي ستايرين بسمك (110μm) بوجود تركيز 0.05% من المضافات	41.3
86	تغيير قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد (بولي ستايرين) بسمك (110μm) بوجود تركيز 0.05% المضافات	42.3
87	تغيير قيم (a) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد (بولي ستايرين) بسمك (110μm) بوجود تركيز 0.05% المضافات	43.3
88	قيم درجة البلمرة (DP) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك (80μm) بوجود تركيز 0.05% من المضافات	44.3

88	قيم درجة البلمرة (DP) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك (110µm) بوجود تركيز 0.05% من المضافات	45.3
89	قيم معكوس درجة البلمرة (1/DP) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك (110µm) بوجود تركيز 0.05% من المضافات	46.3
90	نسبة الوزن المفقود لرقائق (بولي ستايرين) بسمك (80µm) بوجود 0.05% من المضافات	47.3
91	نسبة الوزن المفقود لرقائق (بولي ستايرين) بسمك (80µm) بوجود 0.05% من المضافات	48.3
93	نسبة الوزن المفقود لرقائق متعدد (بولي ستايرين) بتركيز 0.02, 0.03, 0.04% من المضافات بسمك (80µm).	49.3
94	نسبة الوزن المفقود لرقائق متعدد (بولي ستايرين) بسمك (110µm) بوجود 0.05% من المضافات.	50.3
125	يبين ترددات الحزم الامتصاص لطيف الاشعة تحت الاحمرء لليكنيدات مع معقداتها	1.4

المخطط

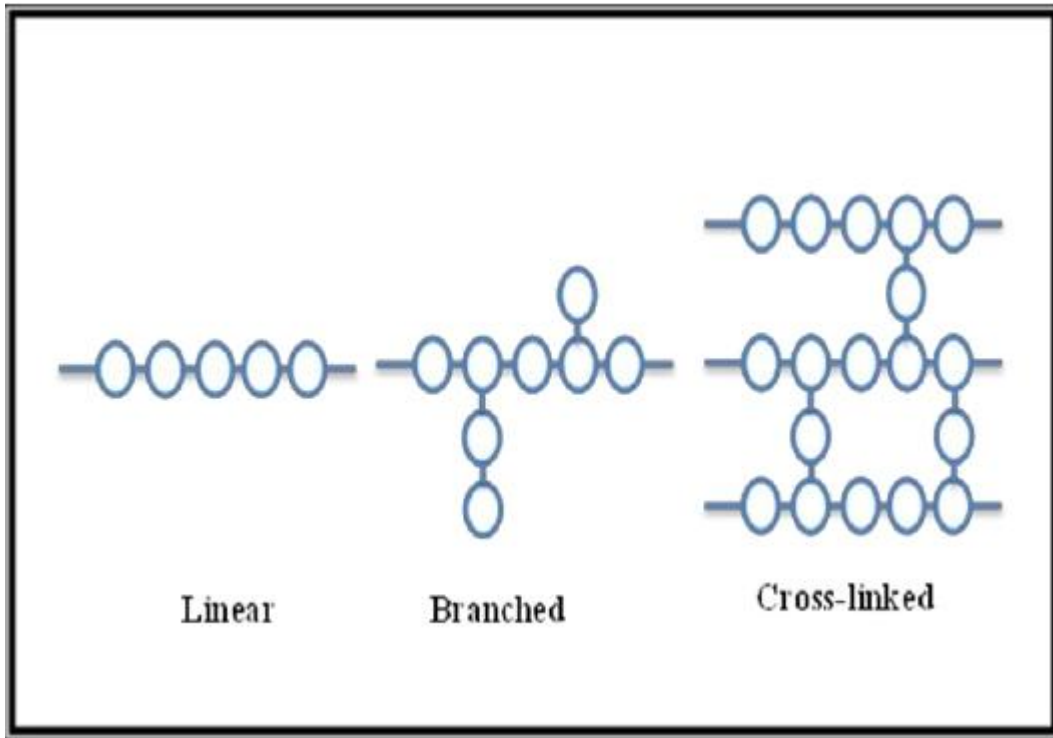
الصفحة	اسم الموضوع	رقم المخطط
13	رسم تخطيطي لمراحل تحلل الضوئي وتوضيح التقنيات المتنوعة في التقليل من اثاره	1.1
16	يوضح المخطط الأوكسدة العامة والأوكسدة الضوئية في البوليمرات	2.1
40	مخطط يوضح طريقة تحضير [(Z).2.((2.aminoethyl)imino).1,2.diphenylethanol] AIDOH)	1.3
40	مخطط طريقه ارتباط الفلز باليكند ₂ (Zn,Mn,Ni,Cd,Sn) (AIDO)	2.3

الفصل الأول

المقدمة وأستعراض المراجع

1.1 البوليمرات Polymers

بوليمر (Polymer) هي كلمة لاتينية الاصل متكونة من مقطعين وهما (Poly) وتعني متعدد وكلمة (Mer) وتعني الجزء أو الوحدة، لذلك فان كلمة (Polymer) تعني لغويا مايسمى المتعدد الوحدات، و تعرف البوليمرات أنها عبارة عن مركبات كيميائية ضخمة متكونة من وحدات بنائية صغيرة تسمى (Monomers) وتكرر عدة مرات وترتبط الوحدات بعضها بأواصر كيميائية مكونة سلاسل جزيئية طويلة. واحيانا تأخذ أشكالا مختلفة خطية أو متفرعة أو متشابكة [2.1]. والشكل (1.1) يوضح الأنواع الثلاثة لتراكيب السلاسل [3].



الشكل : (1.1) الأنواع الثلاثة لتراكيب السلاسل البوليمرية [3]

ان عملية ربط وحدات المونومر مع بعضها البعض تدعى بعملية البلمرة (Polymerization)، وقد صنفت حسب توصيات الاتحاد العالمي للكيمياء التطبيقية صنفت تفاعلات البلمرة إلى نوعين [4]

1. بلمرة الاضافة (بلمرة التفاعل المتسلسل) (Addition Polymerization): ويتضمن هذا النوع إضافة الوحدات التركيبية (Monomers) إلى بعضها البعض بشكل متعاقب ودون نواتج عرضية.

2. بلمرة التكثيف (بلمرة التفاعل الخطوي) (Condensation Polymerization): و يتضمن هذا النوع تفاعلات تكثيف متعاقبة بين المجاميع الوظيفية وتكون مصحوبة بنواتج ثانوية. والبوليمرات ذات درجة بلمرة الكبيرة باسم بالبوليمرات ذات الوزن الجزيئي العالي، أما البوليمرات ذات درجة البلمرة الصغيرة فتسمى ذات الوزن الجزيئي الواطئ (Oligomers) [5]

2.1 تصنيف البوليمرات Classification of Polymer

تصنف البوليمرات بالاعتماد على خواصها واستعمالاتها العملية الى الأصناف الآتية:

a. البوليمرات المطاوعة للحرارة Thermoplastic Polymers

وتكون ذات سلاسل جزيئية طويلة قليلة التفرع ، و قد تكون ذات سلاسل خطية . وترتبط هذه السلاسل الطويلة ذات الجزيئات المتشابهة معا بواسطة قوى ضعيفة ثانوية تدعى قوى قاندر فالز [6]. عند تسليط حرارة عليها سوف تتحول الى منصهرات، وعندما تقترب درجة الحرارة من درجة حرارة الانتقال الزجاجي تصبح مرنة، اما في درجات الحرارة العالية فان الأواصر بين السلاسل تنكسر بسهولة اكبر وتكون مادة منصهرة لزجة و ثم تعود الى حالتها الصلبة مرة أخرى عند التبريد وتستعمل هذه الخاصية في تصنيع البلاستيك والألياف الصناعية، وان التلين (Softening) بواسطة الحرارة والتصلب بالتبريد يمكن تكرارها لعدد غير محدد [7,8]، تتغير خصائص هذه البوليمرات عندما يتم تغير طول السلسلة المنفردة او تغير شكلها، وذلك بوضع تفرعات من الجزيئات المتجمعة أو المجاميع الجانبية عليها مما يؤدي الى تغير في متانة الأواصر ضمن السلاسل، وتم تغير في متانة الأواصر بين السلاسل ومن الأمثلة على هذه الصنف بولي اثلين (PE) وبولي بروبيلين (PP) وبولي ستايرين (PS) و بولي كلوريد الفينيل (PVC).

وتمتاز المواد المطاوعة للحرارة بالصفات الآتية [9]

1. ذات صلادة عالية.
2. مقاومة عالية لاجهادات الكسر.
3. ذات قابلية للتمدد والاستطالة.
4. تكون عادة غير موحدة الخواص (Anisotropic) أي متباينة اعتماداً على الظروف اثناء عملية التصلب أو التجمد (Solidification) والمضافات.

b. البوليمرات المتصلبة حرارياً Thermoset Polymers

وتكون بشكل راتنجات سائلة، تعاني تغيرات كيميائية عند التسخين فتصبح متشابكه بسبب وجود مجاميع امين او هيدروكسيل واواصر منفردة، ثم تصبح بعد معاملتها الحرارية غير قابلة للانصهار، وريئة التوصيل للحرارة والكهربائية وتتحول الى مواد اكثر صلابة، هشاشة من

البوليمرات المطاوعة للحرارة وبواسطة التشابك الكيميائي (Crosslinking Chemical) الذي يؤدي الى تكوين شبكة مترابطة بقوة ثلاثية الابعاد من السلاسل البوليمرية [7,8]. ولا يمكن اعادة تشكيلها الا بعد عملية التفاعل الابتدائي وذلك إذ بزيادة الحرارة سوف تتفحم (Char) و تفكك [9] (degrade). ومن الامثلة راتنجات الايبوكسي وراتنجات الفينولية. وتمتاز بما يأتي [10].

1. الاستقرار الحراري العالي ويعود ذلك الى ان الجزيئات ذات ربط تشابكي كثيف.
2. تكون غير بلورية وذات درجات انتقال زجاجي عالي.
3. تتميز الصلابه (Stiffness) والقوة.
4. تمتاز بخصائص عزل كهربائية عالية و حراري عالين .

c. البوليمرات المرنة مطاطيا Elastomer polymer

تكون هذه البوليمرات من سلاسل جزيئية خطية ملتفة فضلا عن وجود قليل من التشابك في هذه السلاسل، ولهذه المواد معدلات انفصال عالية عندما تسلط الجهد عليها ، ويامكانها استرجاع ابعادها الاصلية بازالة القوة المسلط عليها، ان قابلية هذا الصنف من البوليمرات لإظهار صفات المرونة تعتمد على مرونة الجزيئات ذات السلاسل الطويلة الموجودة في وضعيات ملتفة على بعضها بصورة عشوائية، ويكون معدل المسافة بين نهايتي جزيئة البوليمر أقل بكثير من المسافة عندما تكون الجزيئة في الوضعية الممتدة، ومن أمثلتها المطاط الطبيعي [7,8]. ومن أهم مميزاتها [10]

1. تملك درجة انتقال زجاجي (Tg) واطئة.
2. جزيئات هذه المواد تكون ذات التفاف عالي جدا.

3.1 تعريف التجزئة الضوئية Definition of photodegradation

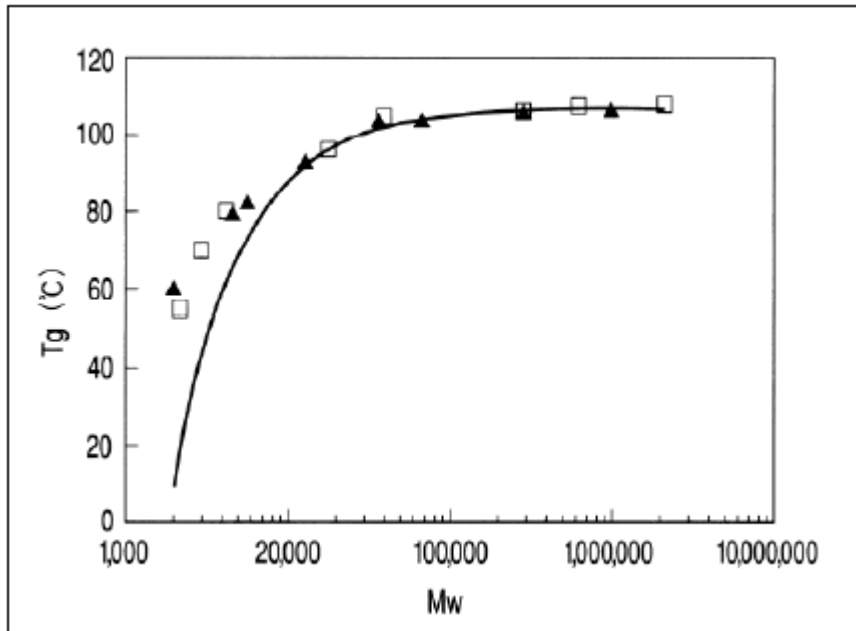
تعرف عملية التجزئة للبوليمرات بأنها عملية تغيير الخصائص الفيزيائية والميكانيكية والكيميائية لها بفعل مؤثر خارجي ميكانيكي او حراري فضلا عن الاشعاع فوق البنفسجي والمرئي والاشعاع عالي الطاقة او بفعل كيميائي مثل الاوكسجين والمعقدات والاملاح الفلزية والماء والحوامض والقواعد اضافة الى الملوثات الجوية اذ تعمل هذا الملوثات بصوره منفردة او المتجمعة [11]. تعاني جميع انواع البوليمرات (الطبيعية،الصناعية،وشبة الصناعية) من عملية التجزئة الضوئية خصوصا عند تعرضها للأشعة ذات الطاقة العالية حيث يصبح اللون مائلا الى الاصفرار وتغير في خصائصها الميكانيكية والكيميائية [12]. ان التجزئة الضوئية وسيلة مهمة للحد من مشكلة التلوث البيئي الذي تسببه بقايا المواد البوليمرية (البلاستيكية)،لذلك بذلت جهود كبيرة لزيادة قابلية

البوليمرات على التجزئة بمساعدة ضوء الشمس لكي نحصل على مركبات ذات وزن جزيئي واطي والتي بدورها تتفكك بفعل الكائنات الحية الدقيقة^[13]. تكون المحفزات اما على هيئة مضافات فعالة ضوئيا او تمزج هذا المضافات مع السلاسل البوليمرية، او تكون على هيئة مجاميع ممتصة للون ومتحده كيميائيا في الهيكل البنائي للمادة البوليمرية^[14].

Polystyrene

1- 4 بولي ستايرين

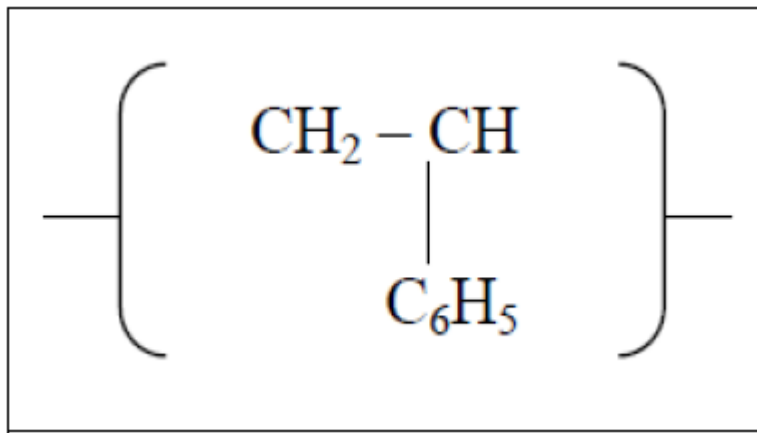
يعد هو من البوليمرات المطاوعة للحرارة التي تنصهر بزيادة درجة الحرارة ويقاوم فعل الكثير من المواد الكيميائية كالحوامض والقواعد ويذوب في العديد من المذيبات^[15]. أما درجة حرارة الانتقال الزجاجي له فيتراوح بين (60-100 °C) وتعتمد على معدل الوزن الجزيئي له كما في الشكل (1.2)^[16]. يعد البولي ستايرين من أهم البوليمرات المستخدمة في الوقت الحالي وذلك بسبب أمتصاصيته الواطئة للماء و خصائصه الفيزيائية مثل صلابته وكلفته الواطئة. تم استعماله في الكثير من التطبيقات الصناعية والمنزلية والدوائية وتوسعت استعمالاته تحضر هذا البوليمر كبوليمر موصل عند خلطه مع أنابيب الكربون النانوية، وكذلك عند خلطه مع الياف الكربون النانوية^[17] وكماة أساس لملئها بجسيمات نانوية لاستعمالها في المركبات الحرارية^[18]. والجدول (1.1) يوضح الخصائص النقية في البولي ستايرين^[19]



الشكل (2.1) العلاقة بين درجة حرارة الانتقال الزجاجي والوزن الجزيئي

الجدول (1 . 1) الخصائص النقية لبوليستيرين

البولي ستايرين	خصائص البوليمر
(60-100 °C)	درجة الانتقال الزجاجي T_g
(210-249 °C)	درجة الانصهار البلوري T_m
$(35-84) 10^5 \text{ kg/m}^2$	قوة الشد
(1.0-2.5)%	الاستطالة
$(1.04-1.09) \text{ g/cm}^3$	الكثافة
1.59-1.60	معامل الانكسار
2.4 -2.65	ثابت العزل الكهربائي
اصفرار	تأثير ضوء الشمس
يهاجم من قبل الحوامض	تأثير الحوامض القوية والقواعد القوية
ذائب	تأثير المذيبات العضوية



الشكل (3.1) يوضح الصيغة الكيميائية للمونيمر بولي ستايرين (PS) ^[20]

1.5 انواع البولي ستايرين

Types of polystyrene

يمكن تصنيف بولي ستايرين على اساس البنية الى ثلاثة اقسام: كما في شكل (4.1).

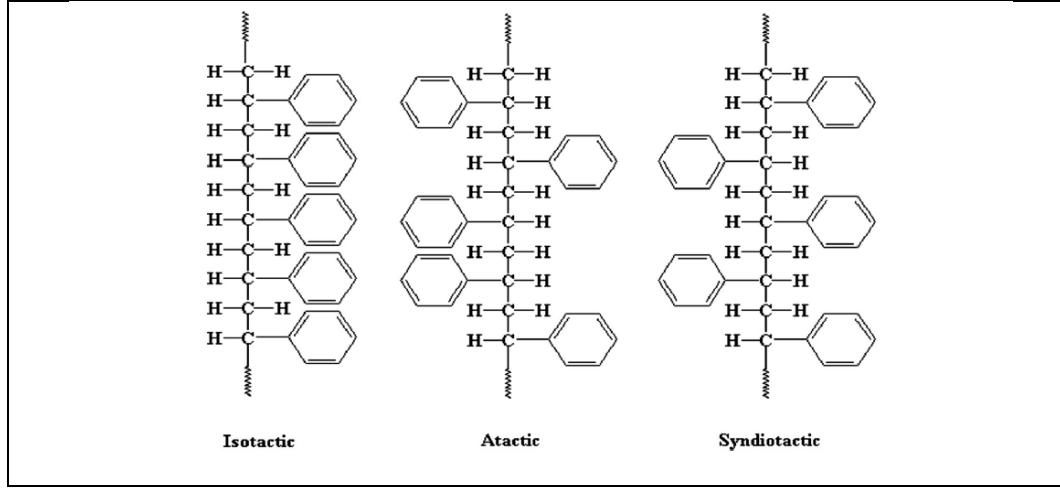
1. بولي ستايرين يحتوي على مجموعات فنيل على جانب واحد متعرج توصف بانها بولي

ستايرين ايزوتاكتيك (Isotactic polystyrene).

2. واذا تم توزيع مجموعة فنيل عشوائيا يسمى بولي ستايرين رنحي (Atactic polystyrene).

3. ويتم وصف بولي ستايرين الذي يحتوي على مجموعات فنيل بالتناوب على جانبي السلسلة

كما في بولي ستايرين [Syndotactic (SPS)] وان هذه الانواع تكون بلورية للغاية وهذا يعطيها مقاومة كيميائية وخصائص انصهار عالية [21,22]

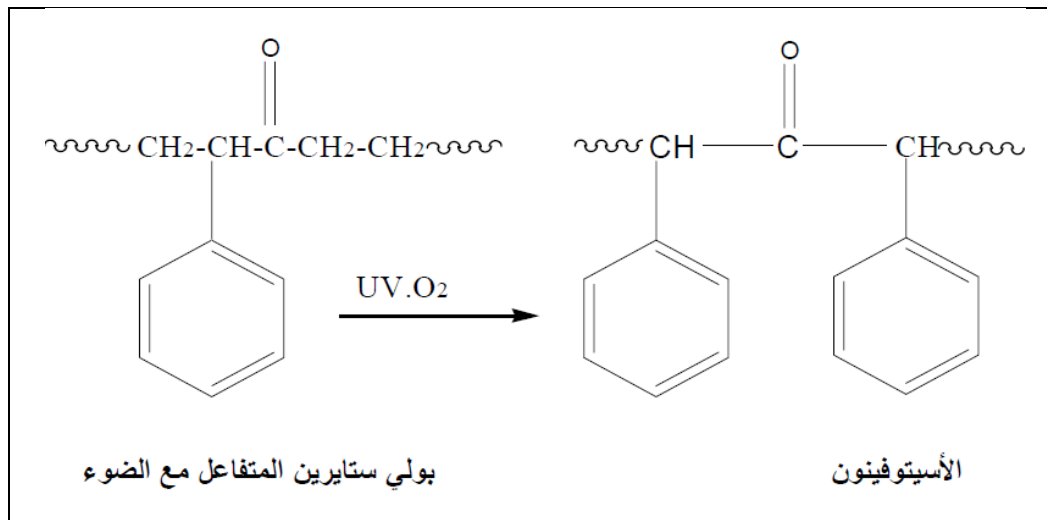


الشكل (4.1) يوضح انواع البولي ستايرين

6.1 التجزئة الضوئية للبولي ستايرين

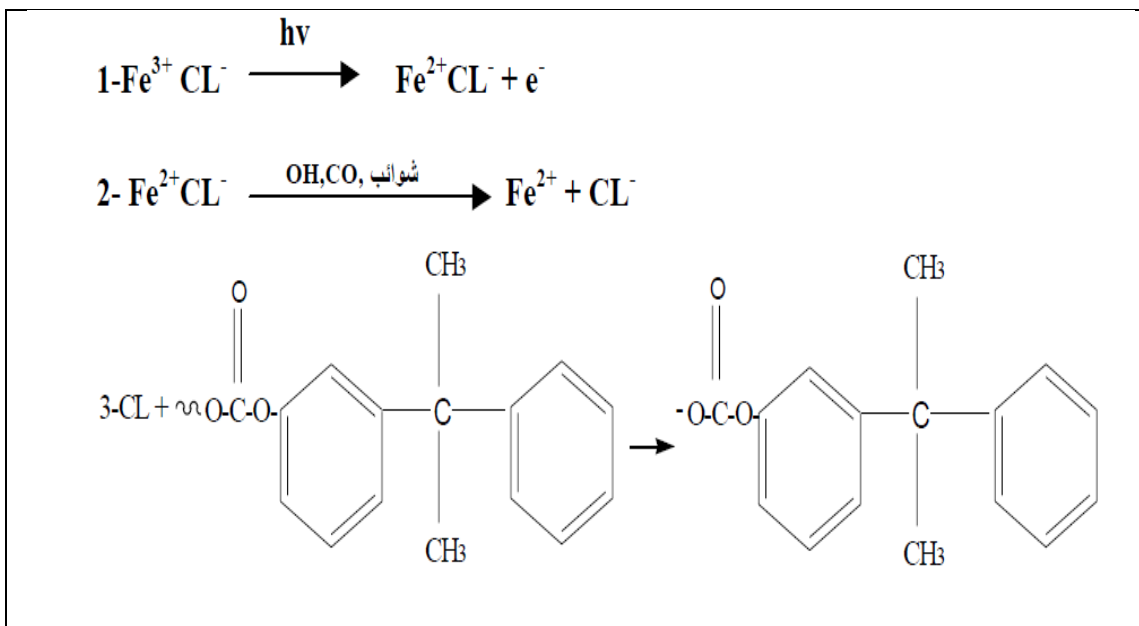
Photodegradation of polystyrene

يعاني البولي ستايرين من التفكك بامتصاص الأشعة فوق البنفسجية ذات الطاقة العالية بطول موجي اعلى من 250 نانوميترًا ويزداد التفكك عند وجود شوائب داخلية تزيد من امتصاص الضوء حيث يتولد الاستيتوفينون من تفاعل الاوكسجين الجوي مع البوليمر اثناء عملية الاكسدة بسبب انتاج الكربونيل والبيروكسيدات وتكوين معقد انتقال الشحنة من تفاعل البولي ستايرين مع الاوكسجين بوجود عوامل مساعد مثل املاح العناصر الانتقالية^[23] كما في الشكل (5.1) ادناة :

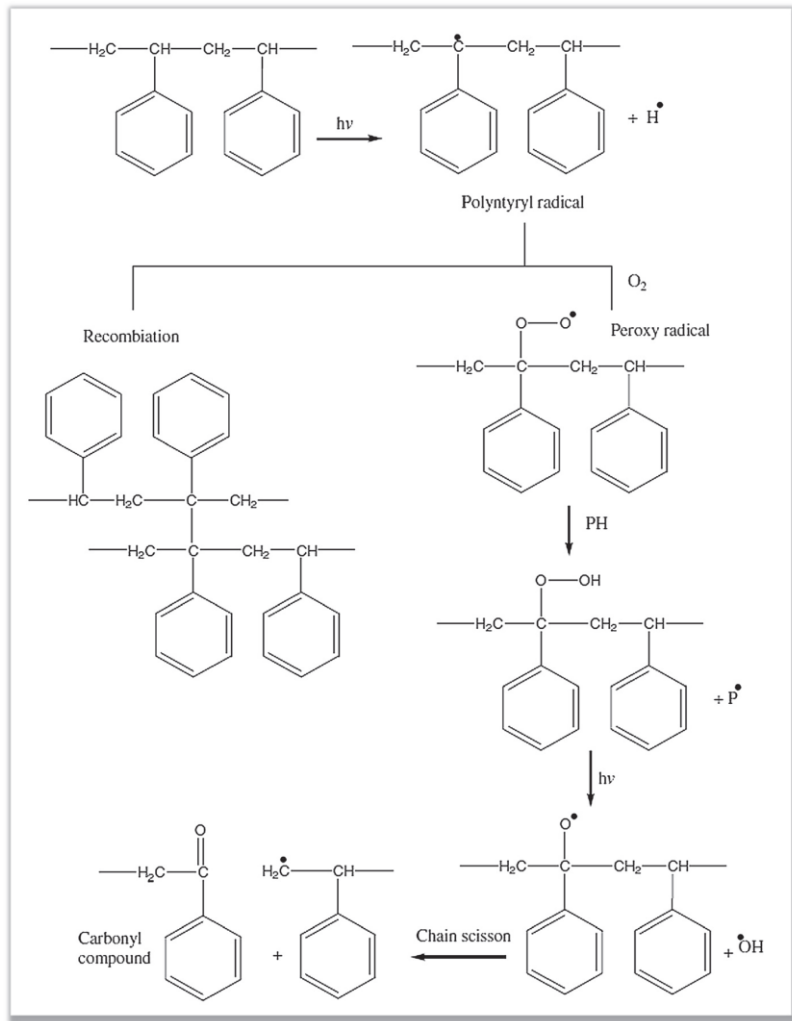


الشكل (5.1) يوضح تفاعل البولي ستايرين مع الاوكسجين بوجود عوامل مساعدة

اشارت الدراسات و الادبيات المنشورة الى ان استخدام بعض المعقدات واملاح العناصر الانتقالية الى تسريع التفكك كما في استخدام كلوريد الحديد اللامائي حيث تحفز املاح العناصر الانتقالية التجزئة الضوئية للبوليمر واستعمل كلوريد الحديد الامائي منذ عام 1958^[24] ولايزال يجذب الكيميائي استعماله كمحفز لتفكك البوليمرات حيث استخدم في كميات قليلة (تراكييز واطئة). وفي دراسة تفكك البولي كربونات وجد انها تتفكك عند طول موجي مقداره 340 نانوميترًا وعند درجة حرارة 77 K حيث يمتص المزدوج ($Fe^{+3}Cl^{-1}$) الضوء ويمكن متابعة ذلك في طيف البرم الاكتروني (ESR)^[25] ويمكن وصف الميكانيكية التفكك في (6.1) ادناه،



الشكل (6.1) وصف الميكانيكية التفكك الضوئي



الشكل (7.1) يوضح الشكل الميكانيكية العامة للتجزئة الضوئية للبولي ستايرين [27,26]

يمكن متابعة التفكك او الاستقرار الضوئي للبوليمرات المعرضة لاشعة فوق البنفسجية من خلال ملاحظة السطح لمعرفة هل عملية التفكك تحصل على شكل قطع للسلسلة او تحلل للمجاميع المعوضة. وهذا يعطي دلالة واضحة عن مقارنة البوليمر للظروف الجوية وكيفية صناعة بوليمرات قاسية وكذلك معرفة التشوهات [29,28] الحاصلة من تعرض البوليمرات للظروف الجوية للمساعدة على انتاج الادوات ذات الاستخدام الواحد والتي تسبب الان مشكلة في التلوث .

7.1 الاكسدة الضوئية للبولي ستايرين Photo-oxidative of polystyrene

ان عملية التجزئة بالأكسدة الضوئية للبوليميرية التي تتضمن قطع الهيكل البنائي للسلسلة البوليميرية وقطع التشابك (Cross.Linking) وتفاعلات الاكسدة الثانوية تحدث بالية الجذور الحرة [30]. استخدمت المعقدات الاليفاتية والارماتية كمضافات لزيادة سرعة التجزئة بالاكسدة الضوئية لرفائق متعدد ستايرين واطهرات تلك الدراسة ان هذا المضافات تحدث التجزئة بالاكسدة الضوئية في بعض البوليمرات [31] ان اغلب معقدات العناصر الانتقالية هي مركبات ملونة وهذا يعني ان لها قابلية على امتصاص الطاقة في منطقة الأشعة فوق البنفسجية والمنطقة المرئية ومنطقة تحت الحمراء.

8.1 الاستهلاك العالمي للبولي ستايرين

Consumption of polystyrene in the world

البولي ستايرين ثرموبلاستيك تم معالجته بسهولة وله العديد من التطبيقات مثل التغليف والبناء ولعب الاطفال والادوات المنزلية والالكترونيات، كما هو موضح بالشكل (8.1) الاستهلاك العالمي للبولي ستايرين وحيث تصدرت قارة اسيا المركز الاول في الاستهلاك ونسبته 47% في عام 2010. في شمال امريكا وغرب اوروبا بنسبة 17.19%. وخلال فترة الركود ارتفعت النسبة الى 40.44% من 2007 الى 2010. وتوسع الطلب العالمي من عام 2000 الى 2010 14.9 مليون طن.



الشكل (8.1) يوضح استهلاك البولي ستايرين في العالم 2010⁽³²⁾

9.1 حماية البيئة من تحلل البوليمرات

Protection of environmental from degradation in polymers

1- إنَّ المواد البوليميرية الاصطناعية، وشبة الاصطناعية، تكون قابلة للتحلل الضوئي، كذلك احتواؤها على المضافات الملائات، بقايا المحفزات، المثبتات^[33].

ان استخدم المثبتات في اللدائن بشكل واسع هو لمنع، حصول التحلل الضوئي فيها ومن الاشعة فوق البنفسجية في ضوء الشمس^[34].

اما المثبت الضوئي والمستخدم كمضاد للتحلل في البوليمرات يستخدم لايقاف من تفاعلات الاكسدة كبادئ تحلل، من تأثيرات الاشعة فوق البنفسجية وقد تم تطوير عدد من التقنيات لمواجهة هذه التأثيرات، مثل استخدام طبقات طلاء متعددة. إنَّ الملائات مثل اسود الكربون يمكن استخدامها ايضا في حجب، و يتم امتصاص الشعاع بدون ضرر من مواد كيميائية تعمل على تشتيت طاقة الفوتون من دون إحداث اي تغيير كيميائي^[35].

وكذلك يعتقد جميع المثبتات لها وظائف متعددة في طريقة عملها، لأنَّ الية الأكسدة الضوئية والمثبتات، تعتمد بدورها على تركيبة البوليمر والمتغيرات الاخرى مثل التصنيع والعمل والمعالجة والظروف^[36].

10.1 التفاعلات الكيميائية الضوئية Photochemical Reactions

تشمل التفاعلات الكيميائية الضوئية امتصاص الفوتونات الجزيئية وذلك لإنتاج حالة الكتروني مثارة وأنَّ سرعة التفاعلات الكيميائية الضوئية يتم التحكم بها بمعرفة خصائص امتصاص الضوء. ووفقا لقانون بلانك، تتناسب طاقة الفوتون مع التردد طرديا، وكما يلي^[37,38]:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot C / \lambda \quad (1.1)$$

$h =$ ثابت، بلانك، 6.626×10^{-34} (جول.ثانية)،

$\nu =$ التردد (هيرتز)،

$C =$ سرعة الضوء، 3×10^8 (م/ثا)،

$\lambda =$ الطول الموجي للضوء (نانومتر).

وهنا الفوتون ذو الطول الموجي الاقصر يكون ذا طاقة أعلى، ويعرف القانون الاول للكيمياء الضوئية بقانون Grotthus.Draper، وينص على أن "الضوء لا بد ان يتم امتصاصه من المادة الكيميائية بانتظام في التفاعل الكيميائي الضوئي"^[39].

يحفز التفاعل الكيميائي الضوئي بواسطة الطول الموجي الملائم، وأن امتصاص الضوء من جزيء مادة التفاعل يسمح لحدوث التفاعل ليس فقط من جلب الجزيء الى طاقة التنشيط اللازمة، وإنما عن طريق تغيير التماثل في الجزيء الالكتروني يتبعه تغير في الاستقطابية، و للتفاعل الكيميائي الضوئي شروط اساسية لازمة هي:

1. توافق طاقة مصدر الضوء مع الانتقال الإلكتروني الحاصل بين المدارات.
2. لا بد ان يكون الضوء المنبعث قادرا على النفاذ الى المجموعة العاملة المستهدفة من دون حصول عاقبة من المواد المفاعل والوسط او المجموعات العاملة الاخرى المتواجدة.

ويسمى القانون الثاني للكيمياء الضوئية بقانون Stark.Einstein، وينص على أن "مقابل كل فوتون تم امتصاصه من النظام الكيميائي، يتفاعل جزيء واحد فقط للتفاعل الكيميائي الضوئي".
اي ان مقابل كل مول من المادة التي تتفاعل يتم امتصاص مول مكافئ من الكمات الضوئية^[39].

11.1 التحلل الضوئي للبوليمرات Photodegradation of Polymers

تعد البوليمرات جزيئات كبيرة جدا مكونة من وحدات صغيرة، تسمى مونيمرات تتأخر تساهميا معا ونوع الطريقة التي ترتبط مع بعضها البعض^[41,40] وتحلل البوليمر : هو تغيير في الخواص وفي اللون والشكل للبوليمر بسبب عدد من العوامل البيئية مثل الحرارة او الضوء او المواد الكيميائية^[42]، ويبدأ تحلل البوليمرات من السطح الخارجي ومن ثم يخترق تدريجيا الى الجزء الاكبر للمادة^[43].

وقد يحصل تحلل البوليمر بالحرارة ويسمى (التحلل الحراري)، وبالضوء يسمى (التحلل الضوئي)، والتشعيع المؤين يسمى (التحلل الاشعاعي)، والتفاعل الميكانيكي، او بالفطريات والبكتريا والاشنات والخمائر وانزيماتها يسمى (التحلل الاحيائي).

إنَّ التأثيرات التالفة للعوامل الجوية على البوليمرات تعود الى مجموعة معقدة من العمليات التي تؤثر في عمل ضوء الاشعة فوق البنفسجية والاكسجين، وقد يحصل التأثير الحراري الخالص، لأنَّ الاوكسجين موجود دائما لذا فإنَّ العملية تتمثل بالتحلل المؤكسد الحراري^[44].

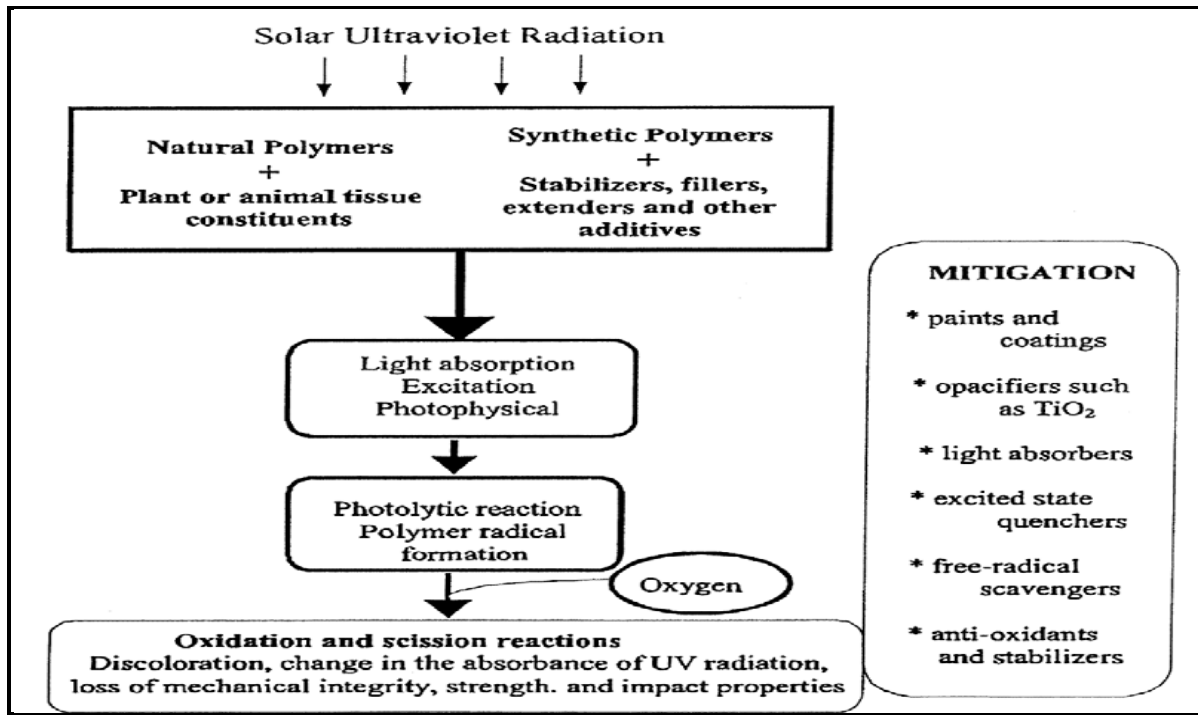
التحلل الضوئي : هو تحلل للجزيئات المحتوية على مجاميع لونية من خلال امتصاص الفوتونات الضوئية، ولاسيما تلك التي تحتاج الى اطوال موجية موجودة في الاشعة الشمسية مثل الاشعة تحت الحمراء، والضوء المرئي، والاشعة فوق البنفسجية^[44].

إنَّ طاقة الفوتون في الاشعة الشمسية بسبب ضرر للبيئة، الذي يبدا التغيرات الكيميائية داخل المواد المكونة للبوليمرات^[45].

وإنَّ وجود المجاميع اللونية في الجزيئات الكبيرة شرط اساسي لبدء أي تفاعل كيميائي ضوئي^[42]. لذلك فإنَّ أهمية التحلل الضوئي للبوليمرات تستمد من أنَّ نسبة الاشعة فوق البنفسجية يمكن امتصاصها من مواد بوليميرية مختلفة، التحلل الضوئي قد يحدث عند غياب الاوكسجين (كسر السلسلة او التشابك)، وبوجود الاوكسجين تحلل (بالأكسدة الضوئية).

إنَّ الكيتونات (Ketones)، والبيروكسيدات (peroxides) من البادئات تعد مواد لبدء مختلف تفاعلات البلمرة الكيميائي الحاصل في المركبات العضوية^[46]. وهي تمتص الضوء عند حوالي 380 نانومترا، و تعمل على تحفيزها او فصلها عن جذورها الحرة، وإنَّ هذه الجذور قد تعمل لتحلل البوليمر، ومن التحولات الاخرى بنزع ذرة الهيدروجين من الجزيئات الكبيرة (البوليمرات)، ومن ثم تكوين بوليمر جذر الالكيلي^[47].

يوضح المخطط (1.1) الخطوات الاساسية للتحلل الضوئي وتوضح التقنيات المتنوعة التي تستعمل عموما في التقليل من اثار التحلل المحفز بالضوء للبوليمرات.



المخطط (1.1) يوضح الخطوات الضوئية وتوضح التقنيات المتنوعة التي تستعمل عموماً في

التقليل من اثاره [48].

1.1 خطوات الأكسدة الضوئية تحلل البوليمرات

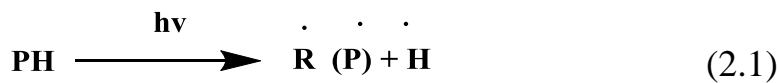
Steps of Photo.Oxidative Degradation of Polymers

ان التحلل بالأكسدة الضوئية تشمل الخطوات الآتية [49]:

(I) خطوة البادئ الضوئي Photoinitiation Step

تمتص مجاميع حاملات اللون الداخلية و الخارجية الضوء وتنتج جذوراً منخفضة الوزن الجزيئي

(R^{*}) و/ او جذور ماكروية بوليميرية (P^{*}) على النحو الآتي:



على الرغم من ان المعادلة غير متوازنة الالكترونيا الا انه يمكن افتراض ان التفاعل غير منتهي جراء طول السلسلة

يبدأ هذا التفاعل بعوامل فيزيائية مثل: الاشعة فوق البنفسجية، والحرارة، والتأين، واشعة كاما (γ .radiation)، والموجات فوق الصوتية، أو التأثير الميكانيكي أو بالعوامل الكيميائية (التفاعل المباشر مع O_2 او ذرة الأوكسجين والتحفيز او الحالة المثارة الاحادية (singlet) $[O_2^*]^1$).

(II) خطوة الانتشار Propagation Step

ويمكن تقسيم هذه الخطوة على ست خطوات مختلفة^[50].

a. التفاعل الآتي للجذور الحرة منخفضة الوزن الجزيئي بوليمر (P^\bullet) و جذر الالكيل (R^\bullet) في سلسلة عملية مشابه لإزالة الهيدروجين من جزيء البوليمر:



b. تفاعلات الجذور للبوليمر (P^\bullet) مع الأوكسجين، وخلالها يتشكل بوليمر جذور البيروكسي (POO^\bullet).



c. ازالة الهيدروجين من نفس او جزيء بوليمر اخر بواسطة جذر بوليمر الكيل البيروكسي، مع تشكيل مجموعة بيروكسيد الهيدروجين.



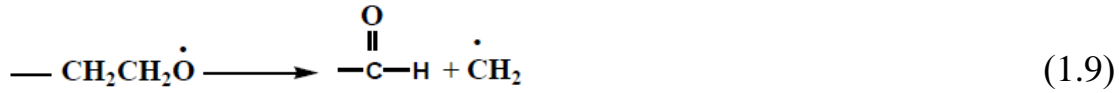
d. التحلل الضوئي لمجاميع بيروكسيد الهيدروجين مع تشكيل (تكوين) جذور بوليمر الكيل اوكسي (PO^\bullet)، وبوليمر البيروكسي (POO^\bullet) والهيدروكسيل (HO^\bullet).



e. انتزاع الهيدروجين من نفس او جزيء بوليمر اخر بواسطة جذر الكيل اوكسي، مع تشكيل مجموعات الهيدروكسيل في البوليمر.



f. تفاعل اللاتناسب (هو نوع من تفاعلات الاكسدة والاختزال redox التي تتم فيها اكسدة واختزال مادة ما في نفس الوقت لتكوين نواتج مختلفة)، (عملية انفصال بيتا) لجذور بوليمر الكوكسي مع تكوين نهاية الديهايد ونهاية جذور بوليمر الالكيل.

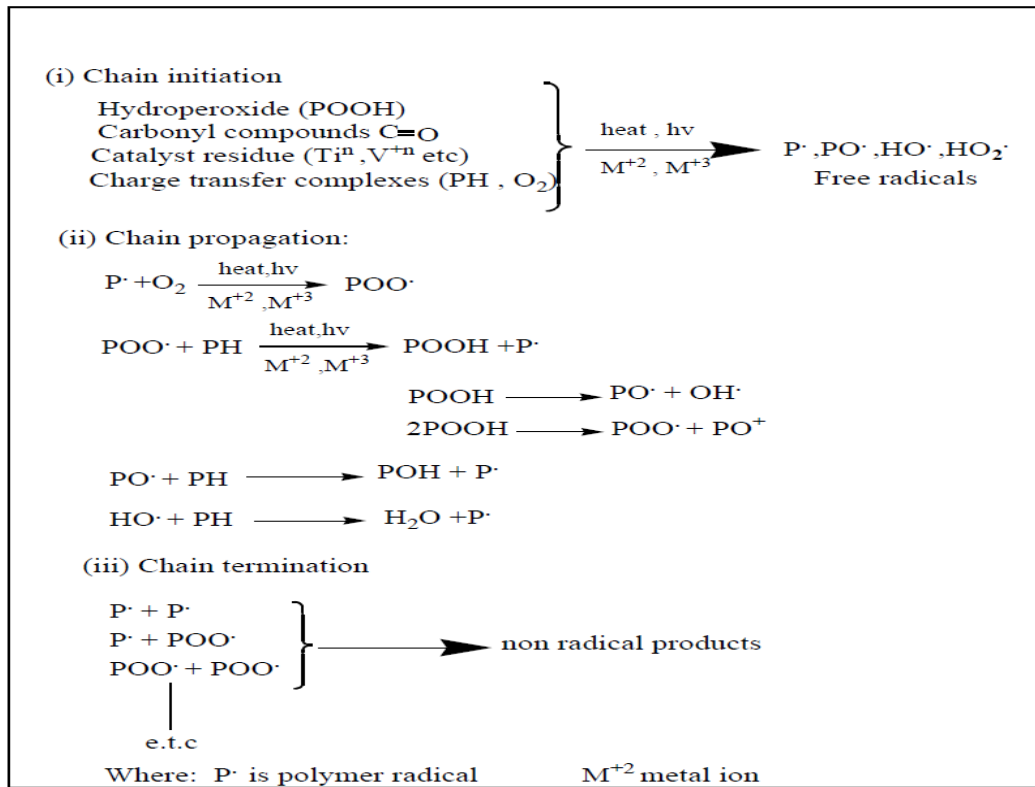


Termination Step (III) خطوة الانتهاء

ان خطوة الانتهاء تتكون من :

- a. التفاعلات التالية للجذور الحرة ($\text{PO}\cdot$, $\text{POO}\cdot$, $\text{P}\cdot$) بين بعضها البعض يؤدي الى التشابك في سلاسل البوليمر.
- b. تفاعلات الجذور الحرة للبوليمر مع جذور منخفضة الوزن الجزيئي الذي يؤدي الى تفاعلات الانتهاء.

وان الخطوات أعلاه موضحة في المخطط (2.1) :



المخطط (2.1) يوضح المخطط الأوكسدة العامة والأوكسدة الضوئية في البوليمرات [51].

Ultraviolet stabilizers**1- 13 مثبتات الاشعة فوق البنفسجية**

تعمل المضافات الى اللدائن على منع التحلل الضوئي او التشابك الضوئي الذي يحصل من جراء استعمال الاشعة فوق البنفسجية و اشعة الشمس و انواع مختلفة من مصادر الضوء الصناعي^[52].

وتصنيف مثبتات الاشعة فوق البنفسجية استنادا الى ميكانيكيات فعلها في عملية التثبيت الضوئي الى:

- (i) ماصات الاشعة فوق البنفسجية والحاجبات الضوئية.
- (ii) مثبطات (الغاء تنشيط الحالات المثارة الاحادية و الثلاثية).
- (iii) محلات بيروكسيد الهيدروجين.
- (iv) قانصات الجذور الحرة.
- (v) الاوكسجين الاحادي (1O_2).

Light Screeners**1.13.1 الحاجبات الضوئية**

وهي تقلل من كمية الاشعة فوق البنفسجية التي تصل الى المجاميع اللونية في البوليمرات سواء تعكس و تبعثر الاشعة، او بامتصاصها^[52]

Hydroperoxide Decomposer**2.13.1 تحلل الهيدروبيروكسيد الهيدروجين**

وهي مجاميع بيروكسيد الهيدروجين وتكون بواديء ضوئية اكثر فعالية من مجاميع الكربونيل وتحللها، وخاصة في المنتجات (الخاملة)، و تعد هذه طريقة مهمة الى تثبيت متعدد الاولييفينات^[53] (polyolefins)، وتوجد مضافات يمكن أن تحفز تحلل بيروكسيد الهيدروجين وهذا بدورها تقلل من معدل تفكك البواديء الضوئية^[54].

Free Radical Scavengers**3.13.1 قانصات الجذور الحرة**

يحتوي نظام التحلل على جذور مثل الالكيل (و الاريل) والكوكسي، والبيروكسي والهيدروكسي، وهذه تشترك في ادامة التحلل الضوئي، وأن تثبيت بعض البوليمرات (و لاسيما المتعدد الاولييفينات poly olefins)، تبعا لذلك يساعد على تقليل عدد وفعالية الجذور^[55].

وإنَّ قانصات الجذور تعمل على منع مع خطوة الانتشار في سلسلة الاكسدة، وهذا يمكن أن ينجز بطريقتين:

(i) تفاعل انتشار الجذور (P, PO, POO).

(ii) تفاعل مع ناتج تفاعل بيروكسيد الهيدروجين، وهي تمثل مصدرا للسلسلة المتفرعة من عملية الانتشار [44]..

وعموما فان الحماية الجيده للمثبتات الضوئية للبوليمرات تعتمد على عدة عوامل [56,57] منها:

1. الذوبانية العالية للمثبت في البوليمر.
2. التجانس العالي (Compatibility) مع الشبكة البوليمرية.
3. السرعة الواطئة لفقدان المثبت من البوليمر.
4. غياب الفعالية ما بين المثبت والبوليمر والمضافات الاخرى، بقايا الشوائب والملوثات .
5. انخفاض السمية والكلفة .
6. ارتفاع الثبات تجاه الضوء والحرارة .
7. الخمول تجاه التفاعل مع الاوكسجين الاحادي (O_2^1) او الاوزون (O_3).
8. ظهور التأثير التازري (Synergistic) مع المثبتات الاخرى المختلفة .
9. ارتفاع الامتصاصية المولارية في المنطقة ال UV من الطيف الشمسي وكفاءة الحماية العالية له. high protective efficiency.
10. عديم اللون ولا يغير اللون في البوليمر عند تعرضه للضوء والحرارة.

1.1 ميكانيكية التجزئة الضوئية المؤكسدة

Photo-Oxidative degradation Mechanism

تحتوي البوليمرات الصناعية (التجارية) على العديد من الشوائب والتي تقسم الى [58,56]

1. الشوائب الضمنية: هي عبارة عن مجاميع منمتصة للضوء (chromophoric groups) ضمن السلسلة البوليمرية مثل
 - i. الهيدرو بيروكسيدات
 - ii. الاواصر الغير مشبعة
 - iii. بقايا العوامل المساعدة
 - iv. معقدات انتقال الشحنة مع الاوكسجين

2. شوائب خارجية: هي عبارة عن مجاميع ممتصة للضوء ضمن نسيج المادة البوليمرية مثل:
- i. المذيبات والعوامل المساعدة
 - ii. مركبات هايدرو كاربونية متعددة الحلقات (polyunclear hydrocarbons) مثل النفثالين والانتروسين والتي تتواجد في الاجزاء الملوثة
 - iii. المضافات مثل الاصباغ والمثبتات الحرارية ومضادات الاكسده الحرارية ونواتج الاكسدة للمثبتات الضوئية
 - iv. اثار من الفلزات واكاسيد الفلزات من اجهزة التصنيع والحاويات مثل الحديد والنيكل والكروم والزنك..... الخ
- هذا الشوائب بانواعها يمكن ان تتواجد نتيجة
- أ- ظروف عملية البلمرة
 - ب - ظروف عملية تصنيع المواد البوليمرية
 - ت - التعرض للظروف الجوية المختلفة

15 -1 التثبيت الضوئي لمتعدد (البولي ستايرين)

Photostabilization of Polystyrene

يعمل التثبيت الضوئي في البوليمرات على تاخير العملية الكيميائية الضوئية في للبوليمرات واللدائن التي تحدث اثناء التشيع او القضاء عليها^[59]. وهناك طرائق مختلفة ومتعددة للتثبيت الضوئي، وهذه تعتمد الطريقة الامثل على البوليمر وعلى التطبيقات المطلوبة^[60]. إن أنظمة التثبيت التالية هي: (1) الحاجبات الضوئية (2) ماصات الأشعة فوق البنفسجية (3) مخمدات الحالة المثارة (4) محلات البيروكسيد (5) قانصات الجذور، ومن هذه الانظمة يعتقد عموماً أن الانواع 3 و4 و5 هي الاكثر فاعلية^[61,62].

تعمل المثبتات على عدم تكوين الأواصر وتحافظ على اللون في البداية جيداً في البوليمر، وهذه المثبتات تسمى ايضاً بالمثبتات الاولية^[61]، وفي الأخيرة ذكر استخدام مضافات مختلفة لزيادة الاستقرار الكيميائي الضوئي للمواد البوليمرية وكفاءة الاستقرارية الضوئية^[64,63].

1.1 المراجع السابقة

في سنة (1999) قام الباحث Amir.F.Dawood Al.Niaini بدراسة تأثير المعقدات الاستيل اسيتونات لعناصر الانتقالية باعداد تاكسدية مختلفة في التجزئة الضوئية لرقائق بولي ستايرين،البولي اثلين واطي الكثافة،البولي ميثاكريلات المثل والبولي خلات الفانيل.وتبين ان الطبيعة الفز المركزي وتراكيز المضاف وسمك الرقائق لها تأثير في التجزئة الضوئية .كذلك تمت دراسة تاثير اليكاند وذلك من خلال دراسة تاثير عدد من المعقدات β - ثنائي الكيتون وثنائي ثايوكاربومات و8.هايبروكسي كوينولين والبيكولين لايوني الحديد الثلاثي والنيكل الثلاثي كمضافات بنسبة 0,5% وزن. وتمت متابعة التجزئة الضوئية في تعيين قيم معامل الكربونيل ومعامل الهيدروكسيل وقياسات اللزوجة خلال فترة التشعيع وأيضا دراسة حركية التجزئة الضوئية لجميع هذا المعقدات^[64].

في سنة (2003) قام الباحث Jing Shang باستخدام TiO_2 مع البوليسترين كمحفز ضوئي،وتبين النتائج ارتفاع معدل فقدان الوزن، وانخفاض في معدل الوزن الجزيئي ، وزيادة معدل الكربونيل، ولوحظت ان المواد العضوية المتطايرة اقل مع زيادة ثاني أوكسيد الكربون المنبعث من التشعيع في عينة مركب $PS.TiO_2$ مقارنة مع عينة بولي ستايرين النقي.^[65]

في سنة (2007) قام الباحث طارق عبد الجليل واخرون بدراسة مورفولوجية لسطح الرقائق المتعدد الستايرين النقي المشوب باملاح فلزية لاحد العناصر الانتقالية (كلوريد الحديدالامائي)والمضاف بنسب وزنية (0.025%,0.05%,0.1%,0.4%,0.2%) اظهرت الدراسة ان سطح البوليمر يعطي تغيرا واضحا في اللون وتشققات وندبات للسطح ناتجة من تفاعل طاقة الاشعة فوق البنفسجية العالية وبطول موجي(365) وبشكل يتناسب مع التراكيز اعلاه ومع وقت التشعيع والبالغة 250 ساعة وعلى عدة مراحل.وجاءت نتائج الدراسة الطيفية بالاشعة تحت الحمراءوالاشعة فوق البنفسجية متطابقة مع ما يظهره سطح البوليمر من استجابة للمؤثرات الضوئية ذات الطاقة العالية.من خلال شكل الاطياف وقم الحزم اذ اعطيت التراكيز الواطئة (0.05,0.025) تسريعا للتفكك فيما اعطت التراكيز العالية (0.4,0.2,0.1) تثبيتا للبوليمرات. ومن خلال حساب معدل تكوين الكربونيل(I_{CO}) والهيدروكسيل (I_{OH}) واللذين كان نموها متناسبين مع عدد ساعات التشعيع ومؤشرا واضحا كاحد عوامل التثبيت والتفكك الناتجة من اضافة ملح كلوريد الحديد اللامائي.^[66]

وفي سنة (2008) قامت الباحثة ربيع واخرون باستعمال مشتقات اليوراسيل كمثباتات ضوئية للبوليسترين عن طريق القياس وفقدان الوزن٪. وكذلك قياس درجة تلون. النتائج تبين ان مشتقات اليوراسيل اعطت الاستقرارية اعلى بالنسبة إلى المادتين التجاريتين ومشتقات ساسليت فنيل و2. الهيدروكسي بنزوفينول مشتق وامتصاص الأشعة فوق البنفسجية ، ولاحظ تأثير التآزر عندما يتم مزج مثباتات مع 2. هيدروكسي بنزوفينون مشتق في نسب مختلفة. [67]

و في سنة (2009) قام الباحث محمد عبد واخرون بدراسة التثبيت الضوئي للبولي ستايرين بسمك 150 نانوميتر باستعمال نوعين من مشتقات الانثراكوينون

A[Bis(1,4.dihydroxyanthraquinone)]

B [Bis (1.amino.4.hydroxyanthraquinone)]

مع معقداتها باستخدام ثلاثة ايونات النحاس ثنائي والاكسوفناديوم خماسي والنيكل ثنائي وشخصت جميع مشتقات الانثراكوينون ومعقداتها بتقنه الاشعه تحت الحمراء والاشعه فوق البنفسجية وتمت متابعه درجة التفكك واللزوجة وفقدان الوزن ،ولوحظ من هذه الدراسه ان المعقدات المحضره اعطت تثبيبا ضوئيا جيدا وخصوصا معقدات النيكل [68].

في سنة (2010) قام الباحث يوسف علي واخرون بدراسة التجزئة الضوئية للبوليمر poly(exo.galactonsene) في الحالة الصلبة باستخدام الاشعة فوق البنفسجية عند طول موجي 313 نانومتر ومقارنة التجزئة الضوئية للبولي ستايرين ومتابعة التجزئة الضوئية بالطرق الطيفية IR ,UV وباستخدام نسب جزئية مختلفة من الستايرين الداخل في تركيب البوليمرات المشتركة [69]

في سنة (2010) قام الباحث محمد حميد عبدالله واخرون بتحضير أغشية من البولي ستايرين النقية والمشوبة بثاني كلوريد الحديد وبنسبة (2%) بطريقة الصب وفي درجة حرارة الغرفة ، وتم تسجيل اطياف الامتصاص والنفاذية لأغشية البوليمر النقية والمشوبة ولمدى من الاطوال الموجية (300.900)nm. وتم حساب معامل الامتصاص وفجوة الطاقة للانتقالات غير المباشرة المسموحة والممنوعة. [70]

في سنة (2010) قامت الباحثة كاترينا واخرون بتحضير مادة مركبة من السليكا SiO_2 والبولي ستايرين وبنسب وزنية مختلفة ووجد ان اضافة السليكا الى البولي ستايرين تحسن مقاومة التآكل للمادة المركبة الناتجة. [71]

في سنة (2013) قام الباحث علي حسن وعيد محمد بتحضير اغشية من البولي ستايرين النقية والمشوبة بمادة صبغة بروموثيمول بنسبة (4%) بطريقة الصب وفي درجة حرارة الغرفة وتم تسجيل طيفي الامتصاص والنفاذية لاغشية البولييمر النقي والمشوب ولمدى من الاطوال الموجية (200.900) nm ومن ثم حساب معامل الانكسار والانعكاسية وثابت العزل الحقيقي والخيالي وثابت الخمود.^[72]

في سنة (2013) قام الباحث حميد خالد وسمر عبد الجبار بدراسة التجزئة الضوئية لرقائق متعدد ستايرين بعد تعرضها الى الضوء باستخدام احدى قواعد شف لمعقد النيكل الثنائي، وتم تصنيع رقائق بوليمرية منها بعد مزجها مع محلول البولييمر وبنسب وزنية في مدى بين (0.4.0.025%) وبسبك (60±5) مايكرون في مذيب لكلورفورم. استخدم في تشيع النماذج ضوء بطول (365) نانو ميتر وشدة $1.5 \times 10^8 \text{ ein.dm}^3\text{s}^{-1}$ وبدرجة حرارة 40م° وبازمنه مختلفة. تمت متابعة التجزئة الضوئية للرقائق المحضرة، بوجود وعدم وجود المضاف باستخدام مطيافية الاشعة تحت الحمراء (FTIR) من خلال متابعة نمو مجموعة الكربونيل والهيدروكسيل وكذلك مطيافية الاشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV) باحساب ثابت سرعة التجزئة الضوئية للمضافات البوليمرية. اظهرت النتائج ان بزيادة تراكيز المعقد المضاف تزداد التجزئة الضوئية البوليمرية مقارنة مع الرقائق الخالية منها وصاحب ذلك زيادة في قيم معاملي الكابونيل والكربوكسيل. ان النتائج تتفق مع قيم ثابت السرعة للتجزئة الضوئية (اعلى قيمة K_d)، كما تمت دراسة التجزئة الضوئية للرقائق البوليمرية بوجود وعدم وجود وتركيز (0.05) من المعقد المضاف بمتابعة التغير في المعدل العددي للوزن الجزيئي ودرجة التجزئة، معدل قطع السلسلة وقيم ناتج الكم وحيث وجد انه بوجود المعقد يزداد التناقص في الوزن الجزيئي ويزداد معدل قطع السلسلة والنتائج الاخرى.^[73]

سنة (2013) قام حميد خالد علي واخرون في تحسين الخواص البصرية للبولي ستايرين باستخدام معقد النيكل الثنائي (Ni-SED) حيث تم تحضير اغشية الستايرين النقية والمشوبة باضافة معقد (Ni-SED) وبنسب تشويب مقدارها (0.1,0.2,0.3,0.05,0.025)% وبسبك ($65000 \pm 500 \mu\text{m}$). تمت دراسة الخواص البصرية والثوابت البصرية بواسطة طيف النفاذية والامتصاصية عند الاطوال الموجية (200.1100) nm. وبينت الدراسة ان نفاذية الاغشية قلت من 88% للغشاء النقي الى 77% عند اعلى نسبة تشويب، كما ان زيادة نسب التشويب ادت الى ازاحة الحافة البصرية من المنطقة البنفسجية عند الطول الموجي 280nm الى بداية المنطقة المرئية عند الطول الموجي (400) nm، الزيادة في نسب التشويب ادت الى زيادة في قيم الثوابت

البصرية اذ ازداد معامل الانكسار والجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي عند اعلى نسبة تشويب عند الطول الموجي (700nm).^[74]

في سنة (2014) الباحث يوسف واخرون بدراسة التثبيت الضوئي للرقائق البوليمرية باضافة 0.5% من 2،3،4 ثنائي هيدرو (5) ميركاب (1،3،4) أوكساديازول (2) ييل (2) فنيل (استبدال) (1،3،4) أوكسابين (4،7) مركبات ديون) بطريقة الصب من مذيب كلورفورم وتم متابعه معدل الكربونيل ومعدل الهيدروكسل وفقدان الوزن ومعدل الوزن الجزئي للزوجة وكذلك منتج الكم مع زمن التشيع.^[75]

في سنة (2015) قام الباحث خالد العاني بدراسة تاثير الفوثالات و نترات كحفزات ضوئية للبوليمر ستايرين. استخدمت تقنية الاشعة فوق البنفسجية والفلورة والاشعة تحت الحمراء لدراسة تجزئة الضوئية لفلام بولي ستايرين. تبين النتائج زياده في معدل كاربونيل مع زياده في زمن تشيع رقائق بولي ستايرين.^[76]

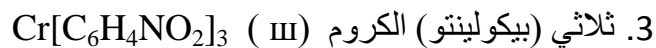
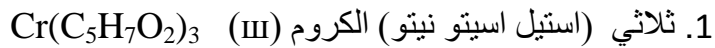
سنة (2016) قام الباحث عادل واخرون بدراسة التثبيت الضوئي لرقائق البوليمر ستايرين باستخدام ليكند جديد مع معقداتها من مركب [4.امينو (5).2(6) ميثوكسي نفتالين] بايريدين (1،2،4) ترايزول (3.ثايون) تحتوي رقايقه على 0.5% وزنا من ليكند بطريقة الصب من مذيب كلورفورم، وتم تحديد فعالية المركبات عن طريق حساب ثابت السرعة للتحلل الضوئي للمثبت الضوئي (K_d) وتبين ان هذا المضافات اعطت اسقرارية ضوئية للبوليمر ستايرين اكثر من المثبت الضوئي.^[77]

Aim of the study

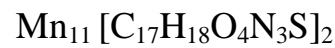
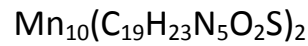
1.17 الهدف من الدراسة

تعد المواد البوليمرية الصلبة من مسببات تلوث البيئة لذلك بدأت في السنوات الاخيرة اجراء بحوث لتحويل البوليمرات الى مواد تتجزا بواسطة الضوء وتؤدي الى تجزئة ضوئية سريعة واستخدام بعض المتحسسات الضوئية تقوم بامتصاص الضوء ثم تجزئة السلسلة البوليمرية الى اوزان جزئية صغيرة تستطيع الطبيعة تتخلص منها من خلال التحلل البكتيري. بينما تعمل بعض المضافات على التثبيت الضوئي للبوليمرات مما يؤدي الى منع اوتقليل تحطم السلسلة البوليمرية مما يطيل من عمرها وهذا له اهمية اقتصادية كبيره لكثرة التطبيقات الصناعية للبوليمرات.

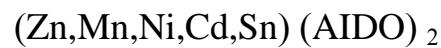
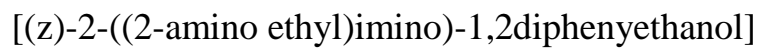
ويهدف البحث الحالي الى استخدام معقدات مختلفة لايون الكروم الثلاثي



استخدام معقدات مختلفة لايون المنغنيز الثنائي



وفي هذا البحث استخدم معقدات مختلفة لنفس الليكند



تمت متابعة التجزئة الضوئية لرقائق البوليمر بحساب معامل الكابونيل ومعامل الهيدروكسيل بتقنية الاشعة تحت الحمراء وايضا حساب معامل (K_d) بتقنية الاشعة فوق البنفسجية وكذلك تمت متابعة التغير في الوزن الجزئي اثناء عملية التشعيع لحساب قيم الكم في عملية التجزئة سلسله البوليمرات فضلا عن ذلك متابعة التجزئة الضوئية بطريقة فقدان الوزن واخيرا تم دراسة المظهر الخارجي للرقائق البوليمرية.

الفصل الثاني

طرائق العمل

Experimental work

2. طرائق العمل

Chemicals Used

1.2 المواد الكيماوية المستخدمة

استعملت المواد الآتية والمجهزة من الشركات المؤشرة إزاء كل مادة وكما في الجدول (1.2) وقد استعملت المواد من دون الحاجة إلى تنقية لكونها ذات درجة عالية من النقاوة. الجدول (1.2) المواد الكيماوية المستعملة والشركات المجهزة لها .

ت	اسم المادة الكيماوية	الشركة المجهزه	النقاوة
1.	Benzene	REF	99%
2.	Natriumdiethyldithiocarbamat	Fluka	95%
3.	Toluene	Fluka	99%
4.	Acetone	GCC	99.5%
5.	Ethanol	GCC	99.9%
6.	Chromic chloride	BDH	97%
7.	Ethylenediamine	Fluka	97%
8.	Benzoin	BDH	99.9%
9.	Chloroform	BDH	99%
10.	Picolinic acide	Fluka	99.5%
11.	Glacial acetic acid	GCC	98%
12.	PolyStyrene	BDH	97%
13.	Na[S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂]	Fluka	95%
14.	Petroleum ether	Fluka	99.5%
15.	Sodium acetate	Fluka	97%
16.	CrCl ₃ .6H ₂ O	BDH	97%
17.	Tine Chloride	Fluka	97.5%
18.	Ni Cl ₂ .6H ₂ O	REF	95%
19.	MnCl ₂ .4H ₂ O	BDH	95%
20.	SnCl ₂ .2H ₂ O	BDH	95%
21.	Zn Cl ₂	BDH	99%
22.	Cd(NO ₃).4H ₂ O	BDH	98%

23	Ethanolic	Fluka	95%
24	Acac	GCC	92%
25	Ethylenediamine	Fluka	98%
26	Urea	BDH	97%
27	Ammonia	FEF	98%
28	N.hexane	BDH	99%

Instruments used

2.2 الأجهزة المستعملة

تم استعمال الأجهزة الآتية في متابعة سرعة التجزئة الضوئية للرقائق البوليمرية علماً أنّ جميع القياسات تم إجراؤها في مختبرات جامعة ديالي كلية العلوم. قسم الكيمياء وكذلك في الجامعة المستنصرية كلية العلوم.

Infrared spectrophotometer

1. جهاز قياس طيف الأشعة تحت الحمراء

measurements

سجلت قياسات أطياف الأشعة تحت الحمراء للرقائق البوليميرية وباستعمال جهاز FTIR.4200 ذي المدى 4000.400 cm^{-1} والمجهز من شركة JASCO جامعة المستنصرية كلية العلوم.

UV.Vis spectrophotometer

2. جهاز قياس الأشعة فوق البنفسجية المرئية

measurements

تم قياس أطياف الأشعة فوق البنفسجية المرئية باستعمال جهاز UV.Visible Spectrophotometer.V.650 والمجهز من قبل شركة JASCO في جامعة ديالي كلية العلوم.

Sensitive Balance

3. ميزان حساس

استعمل ميزان حساس من نوع Sartorius BL 2214 ذي اربع مراتب عشرية لوزن المواد .

Heater

4. مسخن

استعمل مسخن كهربائي مزود بمحرك مغناطيسي من نوع IKA® RHbasic₂.

Microscope

5. مجهر

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

Micrometer

6. مقياس السمك

استعمل مقياس السمك نوع 2610A لقياس سمك الرقائق البوليميرية

7. فرن

يستخدم لتجفيف الادوات من نوع KERAPLE

8. جهاز طيف الاشعة تحت الحمراء Infrared spectrophotometer measurements

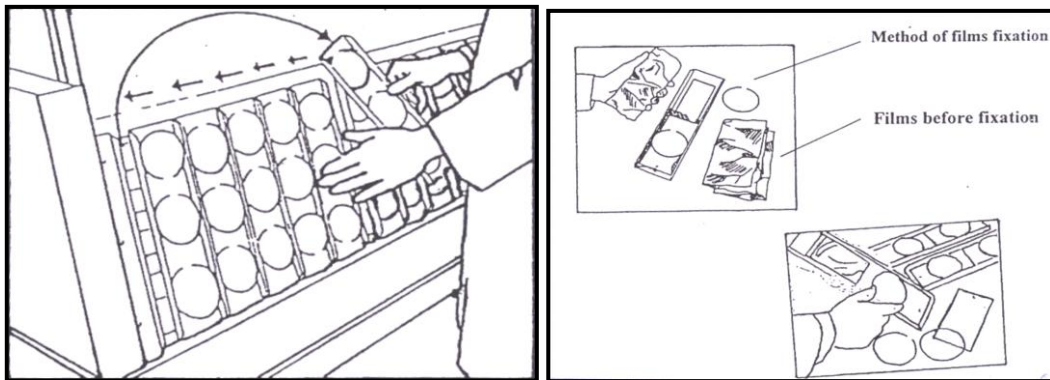
سجلت قياسات أطيف الأشعة تحت الحمراء للمعدات من نوع Perkin Elmer Spectrum 65 صنع من قبل شركة JASCO جامعة ديالى كلية العلوم .

9. جهاز قياس درجة الانصهار Militing Point

سجلت درجات الانصهار في جامعة ديالى كلية العلوم من نوع KPPNRAPLS

10. جهاز التشعيع Q.U.V.Accelerated weathering tester

جهاز المصنع من قبل شركة (Q.Panel) في الجامعة المستنصرية كلية العلوم، يحتوي جهاز التشعيع على حاوية من الحديد المقاوم للصدأ ذات فتحة من الجانب الامامي ومن الجانب الخلفي وفي كل جانب اربعة مصابيح من نوع (Florescent ultraviolet lights) وبقدرة 40 واط صنف 313 U.V.B والذي يصدر اشعاعا بمدى 360.290 نانوميتر واقصى شدة تقع عند طول موجي 313 نانوميتر. وان زمن التشعيع 300 ساعة تمثل سنة من التجوية.



الشكل (1.2) صورة للجهاز التشعيع مع العينات (87)

3.2 تنقيه البولي ستايرين

تمت تنقيه البولي ستايرين باخذ 10 غرام منه واذابته في 200 مل من الكلورفورم وبعد اذابته بشكل كامل يتم وضعه في بيكر ثاني يحتوي على مذيب ميثانول حيث يتكون راسب ابيض من البوليمر وبعدها يتم ترشيحه وتجفيفه في درجة حرارة المختبر.

4.2 تحضير رقائق بولي ستايرين [78]

Preparation of polystyene films

اعدت رقائق متعدد (بولي ستايرين) بإذابة 1 غم من متعدد استايرين (ps) في 25 مل من كلورفورم ومع التحريك المستمر، ثم تمت القولية بطريقة الصب بوضع (2مل) في اطباق زجاجية مصنوعة محليا وتركت في درجة حرارة الغرفة لمدة 24 ساعة لتكوين رقائق بوليمرية، لإزالة البقايا المحتملة من مذيب كلورفورم. بعد انتهاء عملية التبخير تزال الرقائق من الاطباق ثم يقاس السمك للرقائق البوليمرية بوساطة مايكروميتر نوع 2610A وتلصق على اوراق كارتون، تحتوي على فتحة ذات ابعاد 4 x 3 سم. واعدت رقائق (البولي ستايرين) المحورة عن طريق مزج تراكيز مختلفة من المركبات العضوية بتراكيز (0.05%) من الوزن الكلي للبوليمر.

5.2 تحضير المعقدات**1. ثلاثي (استيل اسيتو نيتو) كروم $Cr(C_5H_7O_2)_3$**

يحضر هذا المعقد حسب الطريقة المتبعة من قبل العالم [80]

(Fernelius and Blanch) باضافه 2.66 غم (0.01) مول من كلوريد الكروم سداسي ماء التبلور الى (100) مل من ماء المقطر وبعد اكتمال الاذابة يضاف (20) غم من اليوريا، 6 غم (0.06) مول من استيل اسيتون يغطي مزيج التفاعل في زجاجه ساعه ويسخن على حمام بخاري لمدة (12) ساعه، وعند تحلل اليوريا تحرر الامونيا، يتكون بلورات ذات لون احمر غامق (deep maroon) ترشح هذا البلورات وتجفف بالهواء بدرجة حرارة الغرفة وبعدها يذاب المركب الخام المجفف في (20) مل من البنزين ساخن ويضاف (75) مل من ايثر النقي الساخن ببطئ ويبرد الى درجة حرارة المختبر، واخذ له طيف IR و UV في الملحق وتقاس درجه انصهار هذا للمعقد (216م).

2. ثلاثي (ثنائي اثيل ثايو كاربامتو) الكروم $Cr[S_2CN(C_2H_5)_2]_3$, $Cr(DTC)_3$

يتم تحضير هذا المعقد حسب الطريقة المقترحة من قبل Whitre & CO. Workers بمزج محلول مائي ل 1,35 غم (0.005) مول من كلوريد الكروم سداسي مع محلول مائي لملاح الليكند $Na[S_2CN(C_2H_5)_2]$ 2.57 غم (0.015) مول مع التحريك حيث يتكون راسب مباشرة ذو لون (بنفسجي مزرق) تم غسله بالماء المقطر وجفف تحت ضغط مخلخل وبدرجه حراره المختبر. واخذ له طيف IR و UV في الملحق وان درجه انصهارها المعقد (243 م °). [81]

3. ثلاثي (بيكولينتو) لكروم $Cr[C_6H_4NO_2]_3$

يحضر هذا المعقد باتباع الطريقة المقترحة من قبل^[82] RAY&Co.Workers باذابه (1.8)غم (0.005) مول من $Cr(acac)_3$ في 60 مل من الايثانول المطلق بمزج مع محلول 0.62غم (0.005) مول من حامض البيكلونيك في (25) مل من نفس المذيب حيث تفصل بلورات لونها (ماروني).تجمع وتغسل و بالايثانول الجاف وتحفظ في مكان جاف. واخذ له طيف IR و UV في الملحق ودرجة انصهار المعقد (216) م°.

4. تحضير الليكند

[(z).2.((2.amino ethyl)imino).1,2diphenyethanol] (AIDOH)

يسخن مذيب ايثانول ونضيف (4.24)غم (0.02) مول من البنزوين و(1.2) غم و(0.02) مل من اثيلان داي امين و اضافه بعض القطرات من حامض الخليك الثلجي و يصعد المزيج لمدة ثلاثه ساعات وبعدها يبرد المحلول في بدرجة حراره المختبر حيث يتكون راسب يرتقالي من قاعد شفت وبعدها يرشح ويغسل بالماء المقطر ويجفف و يتم اعاده بلورته بالايثانول و يجفف حيث يتكون راسب اصفر ويتم قياس طيف الاشعة تحت الحمراء IR و الاشعة فوق البنفسجية UV^[83].

6.تحضير المعقدات (Zn,Mn,Ni,Cd,Sn) $(AIDO)_2$

تم اذابة الليكند (AIDOH) (0.001gm) في (10 ml) من ايثانول واذابة (0.0005gm) من املاح الفلزات في (10 ml) من نفس المذيب وبعدها نعمل مزيج من المحلولين ويتم تصعيد المزيج لمدة ساعتين وبعدها يبرد المحلول في درجه حراره المختبر حيث تكون بلورات وبعدها ارشح الناتج وبعدها حصل على راسب واغسله بالايثانول المطلق ويتم قياس طيف الاشعة تحت الحمراء IR و UV وكذلك درجة الانصهار .

7.تحضير ليكند المشتق من (Sulfadiazine)

حضر ليكند المشتق باذابة كل من الباراكثنائي مثيل امين بنزلديهايد من (2.50gm,0.01ml) في 10ml من الايثانول مع السلفاديازين (1.49gm,0.01ml) في 10ml من الايثانول واضيف له قطرتين من حامض الخليك الثلجي كعامل مساعد وسخن المزيج بعملية التصعيد لمدة ساعتين ثم برد المحلول حتى ظهور راسب لونه (اصفر مخضر) ورشح المحلول وجفف وتم اعاده بلورته مرتين بمذيب الهكسان وتم قياس درجة انصهاره (235-237) واخذت له طيف IR^[84].

8. تحضير معقد المنغنيز مع الليكند المشتق (Sulfaniamide)^[84]

حضر باضافة (0.868gm) من الليكند المذاب في الايثيلي الى (MnCl₂.4H₂O) المذاب بنفس المذيب وسخن المحلول بعملية التصعيد لمدة ساعة وترك جانبا ليبرد حتى ظهور الراسب لونة بني مصفر وجفف واعادة بلورته بالهكسان وتم قياس درجة انصهاره (152-154) واخذ طيف IR .

9. تحضير ليكند المشتق من (Sulfamethoxazole)^[84]

حضر ليكند المشتق باذابة كل من الباراكثنائي مثيل امين بنزليدهايد من (2.53gm,0.01ml) في 10ml من الايثانول مع السلفاميثوكزازول (1.49gm,0.01ml) في 10ml من الايثانول واضيف اليه قطرتين من حامض الخليك الثلجي كعامل مساعد وسخن المزيج بعملية التصعيد لمدة ثلاث ساعات ثم برد المحلول حتى ظهور راسب لونه (برتقالي) ورشح المحلول وجفف وتمت اعادة بلورته مرتين بمذيب الهكسان وتم قياس درجة انصهاره (183-185) واخذ له طيف IR.

10. تحضير معقد المنغنيز مع الليكند المشتق (Sulfamethoxazole)

حضر باضافة (0.752gm) من الليكند المذاب في الكحول الايثيلي الى (0.276gm) من (MnCl₂.4H₂O) المذاب بنفس المذيب وسخن المحلول بعملية التصعيد لمدة ساعة وترك جانبا ليبرد حتى ظهور راسب لونه اصفر وجفف واعادة بلورته بالهكسان وتم قياس درجة انصهاره (146-149) واخذ طيف IR وUV^[84].

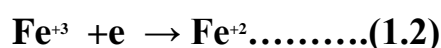
6.2 قياس شدة الضوء الساقط Incident light intensity measurement

لقياس شدة الضوء الساقط استخدمت طريقة actinometer potassium ferrioxalate كما وصفها (Hatchard and Parker)^[85]

حضر محلول potassium ferrioxalate actinometer $6 \times 10^{-3} \text{ M}$ بإذابة 3 غم من K₃Fe(C₂O₄)₃.3H₂O في 800 مل من الماء المقطر، اضيف 100 مل من 1N H₂SO₄ وأكمل الحجم الى لتر باستعمال الماء المقطر. يمتص المحلول 100% من الضوء الساقط عليه عند $\lambda = 365 \text{ nm}$.

يتضمن قياس شدة الضوء الساقط تشعيع محلول مقياس قوة اشعة الضوء لفترة معروفة من الزمن (3 دقائق)، ويقدر تركيز ايون الحديدوز طيفيا باستعمال 1,10.phenanthroline (0.1%) كعامل معقد.

ووفق طريقة (Hatchard and Parker)، فإن ايونات الحديديك تختزل الى ايونات الحديدوز



اذ يكون الفينانثرولين معقداً مع Fe^{+2} ، الذي يمتص بقوة عند الطول الموجي 510 nm. (معادلة 2.1) الكم الناتج لتكوين Fe^{+2} (Q) هو معروف ويساوي (1.24)، لذا يمكن حساب شدة الضوء، بعد ان يتم الحصول على منحنى المعايرة لـ Fe^{+2} باستعمال المحاليل المائية الآتية:

(i) 4×10^{-4} مولاري من $FeSO_4$ في 0.1 عياري من $FeSO_4$

(ii) 0.1% w/v فينانثرولين احادي الماء في الماء

(iii) حضر محلول الخزن من خلط 600 مل من 1 عياري من CH_3COONa و 360 مل من

1 عياري من H_2SO_4 مخفف الى 1 لتر، حضرت محاليل بتركيز مختلفة من محلول (i) بأخذ

حجوم مختلفة منه في قناني حجمية سعة (25 مل)، ولكل من هذه القناني

(a) تم اضافة 2 ml من محلول الفينانثرولين.

(b) يضاف 5ml من محلول الخزن.

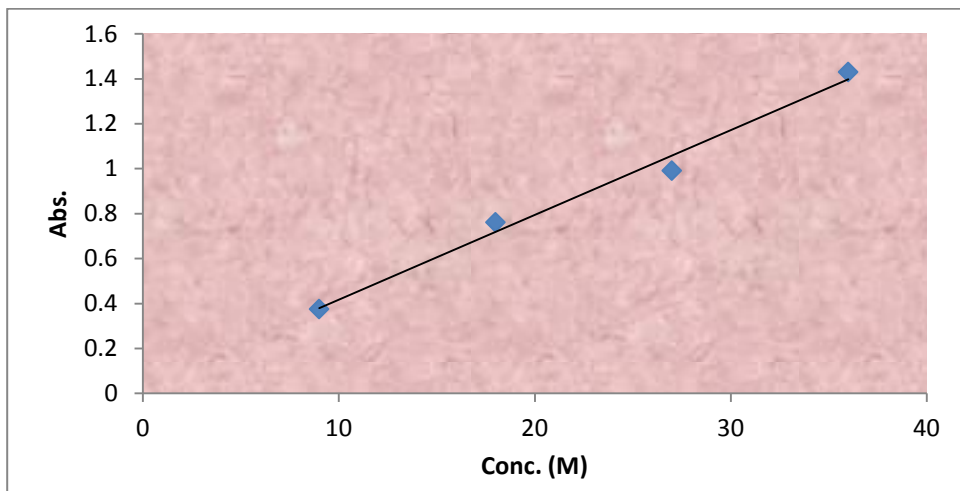
(c) يضاف 10 ml من 0.1 عياري من H_2SO_4 ويخفف كل محلول الى 25 ml بالماء المقطر.

تغطى القناني الحجمية برقائيق الالمنيوم، وتحفظ في الظلام لمدة 30 دقيقة، ثم تقاس الكثافة البصرية

عند $\lambda = 510 \text{ nm}$.

اعطى رسم الكثافة البصرية مقابل تركيز ايون الحديدوز خطأً مستقيماً، والميل يعطي معامل

الامتصاص لمحلول لـ $FeSO_4$ ، ويساوي $(\epsilon = 1.2 \times 10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$.



شكل (2.2) منحنى المعايرة لـ $FeSO_4$

من أجل تحديد شدة الضوء، وضع 3 مل من محلول مقياس قوة اشعة الضوء في خلية التشعيع. بعد التشعيع، نقل 1 مل من المحلول المشع الى قنينه حجمية (25) مل، ثم اضافة 2 مل من محلول الفينانثرولين و 0.5 مل من المحلول المنظم ثم خفف الحجم الى 25 مل بالماء المقطر. تم تحضير محلول البلاستيك بخلط 1 مل من محلول مقياس قوة اشعة الضوء مع المكونات الاخرى، ترك المحلول في الظلام لمدة (30 دقيقة)، ثم تم قياس الكثافة البصرية عند $(\lambda=510\text{nm})$ ، وتم حساب شدة الضوء الساقط حسب العلاقة الآتية^[85]

$$I_0 = (A \times V_1 \times 10^{-3} \times V_3) / (Q_\lambda \times \epsilon \times V_2 \times t) \dots \dots \dots (2.2)$$

إذ أن:

I_0 = شدة الضوء الساقط (einstein $\text{dm}^{-3} \text{sec}^{-1}$).

A = الامتصاصية عند $(\lambda = 510 \text{ nm})$.

V_1 = الحجم الاولي.

V_2 = الحجم المستعمل في محلول التشعيع (1ml).

V_3 = الحجم النهائي (25ml).

Q_λ = ناتج الكم (1.24).

ϵ = معامل الانقراض المولي (الميل من منحني المعايرة) $(\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1})$.

t = وقت التشعيع بالثواني

2.7 طرائق قياس التجزئة الضوئية

Photodegradation measuring methods

1.7.2 قياس معدل التحلل الضوئي لرقائق البوليمر باستعمال مطيافية الاشعة تحت

الحمراء

Measuring the photodegradation rate of polymer films using infrared spectrophotometry

تم متابعة التجزئة الضوئية لعينات رقائق بولي ستايرين باستعمال جهاز مطياف الاشعة تحت الحمراء FTIR، اذ تم تسجيل طيف الامتصاص لعينات الرقائق للمدى (400.4000) سم⁻¹، ويتم تحديد موقع امتصاص الكربونيل عند 1730 سم⁻¹، ومجموعة الهيدروكسيل عند 3440 سم⁻¹.^[87]

لقد تمت متابعة التجزئه الضوئية خلال اوقات مختلفة من التشعيع من مراقبة التغييرات في قمة امتصاص الكاربونيل، المرجع، الهيدروكسيل، ثم حسبت المعاملات للكاربونيل (Ico)، ، الهيدروكسيل (IOH) بالمقارنة مع قمة امتصاص الاشعة تحت الحمراء عند 1730 سم⁻¹، و 3440 سم⁻¹ على التوالي مع القمة المرجعية عند 1450 سم⁻¹ التي تعود الى مجموعة CH₂، وتدعى هذه الطريقة بطريقة المعامل (Index method) التي تتضمن [87].

$$I_s = \frac{A_s}{A_r} \quad \dots\dots\dots (3.2)$$

=A_s = امتصاصية الاصرة خلال التشعيع.

=A_r = امتصاصية الاصرة المرجعية التي لا تتغير اثناء التشعيع.

=I_s = معامل المجموعة قيد الدراسة.

ويتم حساب الامتصاصية باستعمال قانون بيير. لامبيرت في المعادلة الآتية:

$$\left. \begin{aligned} A &= \log (100/\%T) \\ A &= \log 100 \cdot \log \%T \\ A &= 2 \cdot \log \%T \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (4.2)$$

إنَّ الامتصاصية الفعلية، تمثل الفرق بين الامتصاصية لخط الاساس واعلى قمة (A لاعلى

قمة - A خط الاساس)، [88].

2.7.2 قياس معدل التجزئة الضوئية باستعمال مطيافية الاشعة فوق البنفسجية

لرقائق البوليمر [89]

Measuring the photodegradation rate of polymer films using ultra violet spectrophotometry

تم استخدام مطيافية الاشعة فوق البنفسجية. المرئية نوع V.650 JASCO لقياس التغييرات في طيف الاشعة فوق البنفسجية المرئية اثناء وقت التشعيع لكل مركب عند اقصى حزمة امتصاص (λ_{max})، وتم قياس طيف الامتصاص لمدى الاطوال الموجية (200.400) نانومتر وتم تسجيل (λ_{max}) عند كل امتصاص في كل مرة لأوقات مختلفة من التشعيع، ولمدى 300 ساعة وافترضت الامتصاصية ما لانهاية بعد وقت التشعيع ما لانهاية. لتحديد ثابت سرعة التحلل الضوئي استعملت معادلة المرتبة الاولى:

$$\ln(a.x) = \ln a - kat \quad \dots\dots\dots (5.2)$$

إذ إنَّ a : تمثل تركيز الابتدائي قبل التشعيع.

x: التغير في تركيز المضاف بعد وقت التشعيع t.

A_0 تمثل امتصاصية رقيقة البوليمر الذي يحتوي على مثبت قبل التشعيع، A_t تمثل امتصاصية رقيقة البوليمر بعد وقت التشعيع، A_∞ تمثل امتصاصيه مالانهاية ثم:

$$a = A_0 - A_\infty$$

$$x = A_0 - A_t$$

$$a - x = A_0 - A_\infty - A_0 + A_t = A_t - A_\infty \dots\dots\dots (6.2)$$

وبالتعويض عن a و a - x من المعادلة (6.2) في (5.2) تعطي:

$$\ln(A_t - A_\infty) = \ln(A_0 - A_\infty) - k_d t \dots\dots\dots (7.2)$$

وبالتالي فان رسم $\ln(A_t - A_\infty)$ مقابل وقت التشعيع (t) يعطي خطأً مستقيماً ويكون الميل مساوياً لـ k_d وهذا يدل على أن التحلل الضوئي للمضافات هو من الدرجة الاولى.

3.7.2 قياس التجزئه الضوئية لرقائق البوليمر بطريقة فقدان الوزن^[90]

Measuring the photodegradation of polymer films by weight loss method

وهو نسبة تغير الوزن كدالة لوقت التشعيع يمكن أن يكون مقياساً جيداً لدرجة التجزئة. ولذلك يمكن قياس فاعلية تحقيق الاستقرار للاستقرار، وتم قياس نسبة فقدان الوزن وفقاً للمعادلة الآتية:

$$\text{Weight loss \%} = [(W_1 - W_2) / W_1] \times 100 \dots\dots\dots (8.2)$$

اذ حيث W_1 و W_2 هو وزن العينة قبل وبعد التشعيع، على التوالي.

4.7.2 قياس التجزئه الضوئية لرقائق البوليمر بواسطة دراسة الشكل السطحي^[91]

Measuring the photodegradation of polymer films by morphology study

استعمل المجهر الالكتروني لدراسة شكل وتركيب سطح رقائق البوليمر المشععة مجهر، ويظهر السطح العلوي للرقائق المشععة وتمت دراسة تركيب وشكل سطح الرقائق غير المشععه (البولي ستايرين) الفارغة (البولي ستايرين) بوجود عشرت انواع من المضافات والمشععة لـ 300 ساعة.

5.7.2 تحديد المعدل اللزوي الوزن الجزيئي باستعمال مقياس اللزوجة

Determination of average of molecular weight by using viscometer

تم استعمال خاصية اللزوجة لتحديد معدل الوزن الجزيئي للبوليمر وتم ذلك باستعمال علاقة Mark.Houwink، وتم قياس اللزوجة الجوهرية لمحلول البوليمر في محلول التولوين عند 30 °م باستعمال مقياس انبوب اللزوجة (Ostwald U.tube)^[92]، المعادلة (9.2) استعملت لحساب المعدل اللزوي للوزن الجزيئي^[93].

$$[\eta] = K\bar{M}_v^\alpha \dots\dots\dots (9.2)$$

$$[\eta] = (\sqrt{2}/C)(\eta_{sp} \cdot \ln \eta_{re})^{1/2} \dots\dots\dots (10.2)$$

$$\bar{M}_v^\alpha = \text{المعدل اللزوي للوزن الجزيئي}$$

$$[\eta] = \text{اللزوجة الجوهرية.}$$

$$K, \alpha = \text{ثابت تعتمد على نظام مذيب البوليمر في درجة حرارة معينة.}$$

$$C = \text{تركيز محلول البوليمر (غم/ 100 مل).}$$

حضر المحلول عن طريق اذابة البوليمر في المذيب (1غم/100 مل) فاذا كان وقت نزول محلول البوليمر والمذيب النقي هي t و t₀ على التوالي. يتم حساب اللزوجة النوعية كما يأتي:

$$\eta_{re} = t / t_0 \dots\dots\dots (11.2)$$

$$\eta_{re} = \text{اللزوجة النسبية.}$$

$$\eta_{sp} = \eta_{re} - 1 \dots\dots\dots (12.2)$$

$$\eta_{sp} = \text{اللزوجة النوعية.}$$

لقد تم حساب الاوزان الجزيئية (البولي ستايرين) مع وبدون مضافات من اللزوجة الجوهرية في محلول التولوين، باستعمال المعادلات الاتية⁽⁸⁷⁾:

$$[\eta] = 3.7 \times 10^{-4} (\bar{M}_v)^{0.62} \dots\dots\dots (13.2)$$

6.7.2 حساب معدل قطع السلسلة البوليميرية

Calculating the average scission of chain polymeric

تم حساب معدل قطع السلسلة البوليميرية باستعمال العلاقة الاتية^[94]:

$$S = [\bar{M}_{v,o} / \bar{M}_{v,t}] \cdot 1 \dots \dots \dots (14.2)$$

$\bar{M}_{v,o}$ = المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي قبل التشعيع

$\bar{M}_{v,t}$ = المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي بعد التشعيع

S = قطع السلسلة البوليمرية.

7.7.2 حساب درجة التجزئه البوليمر

Calculating the degree of degradation polymer

تم حساب درجة التحلل للبوليمر باستعمال العلاقة الاتية^[95]:

$$\alpha = \bar{M}_{v,o} \cdot S / \bar{M}_{v,t} \dots \dots \dots (15.2)$$

اذ $\bar{M}_{v,o}$ = المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي قبل التشعيع

$\bar{M}_{v,t}$ = المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي بعد التشعيع

α = درجة التحلل او التجزئة

8.2. 2 حساب درجة البلمرة للبوليمر

Calculating the degree of polymerization of the polymer

باستعمال العلاقة الاتية تم حساب درجة البلمره للبولمر^[96]:

$$DP_n = X_n = M_n / M_0 \dots \dots \dots (16.2)$$

حيث M_n = معدل الوزن الجزيئي و M_0 هو الوزن الجزيئي لوحدة المونمر.

9.7.2 حساب منتج الكم لانفصال السلسلة البوليمرية

Calculating the quantum yield for chain scission of polymer

تم حساب منتج الكم لانفصال السلسلة الرئيسية^[97] (Φ_{CS}) ان قياس اللزوجة باستعمال

العلاقة الاتية:

$$\Phi_{CS} = (CA / \bar{M}_{v,o}) \left[\frac{([\eta]_0 / ([\eta])^{1/\alpha} \cdot 1)}{I_0 \cdot t} \right] \dots \dots \dots (17.2)$$

حيث ان :

C = التركيز .

A = عدد أفوكادرو .

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

η_0 = اللزوجة الجوهرية للبوليمر قبل التشعيع .

η = اللزوجة الجوهرية للبوليمر بعد التشعيع .

α = الاس في العلاقة $[\eta] = K(M_v)^\alpha$.

I = شدة الضوء الساقط .

t = وقت التشعيع بالثواني .

10.7.2 تعين معامل الامتصاص المولاري للمعقدات عند طول الموجي 313

نانومير [87]

ايجاد معامل الامتصاص المولاري للمعقدات المضافة وذلك بتحضير تراكيز مختلفة من المعقدات في الكلورفورم كمذيب وتسجيل المطيافية لكل تركيز وباستخدام قانون بير لامبر

$$A = \epsilon_c CL \dots \dots \dots (18.1)$$

ورسم العلاقة بين الامتصاصية والتركيز مول \ لتر وبتبوت السمك خلية التشعيع والبالغ 1 سم

نحصل على خط مستقيم ميله يمثل معامل الامتصاص المولاري مول¹ لتر سم¹

الموضح في الملحق .

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

Results and discussion

3. النتائج والمناقشة

1.3 المركبات العضوية المستعملة في التثبيت الضوئي للبولي ستايرين

Organic compounds used in photostabilization of polystyrene

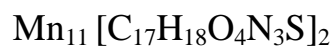
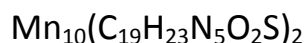
تم تحضير معقدات مختلفة الليكندات لأيون الكروم الثلاثي.^[82,81,80]

1- ثلاثي (استيل اسيتو نيتو) الكروم III $\text{Cr}(\text{acac})_3$

2- ثلاثي (ثنائي اثيل ثايو كاربامتو) الكروم III $\text{Cr} [\text{S}_2 \text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$

3- ثلاثي (بيكولينتو) الكروم III $\text{Cr}[\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2]_3$

وكذلك تم تحضير معقدات مختلفة الليكندات لأيون منغنيز الثنائي^[84]



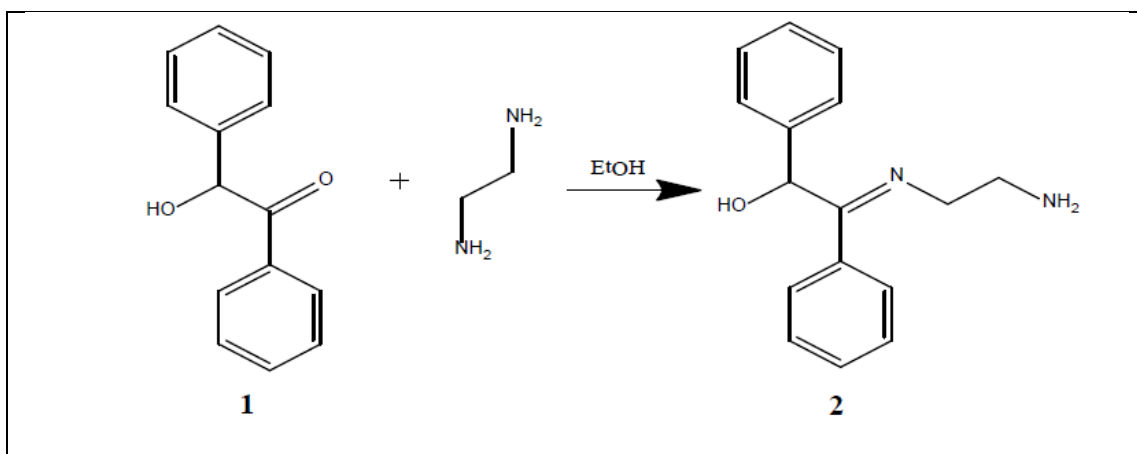
بعدها تم تحضير ليكند (AIDOH) و استخدامه لتحضير بعض المعقدات باستخدام فلزات مختلفة.

^[83] [(z)-2-((2-amino ethyl)imino)-1,2diphenylethanol]



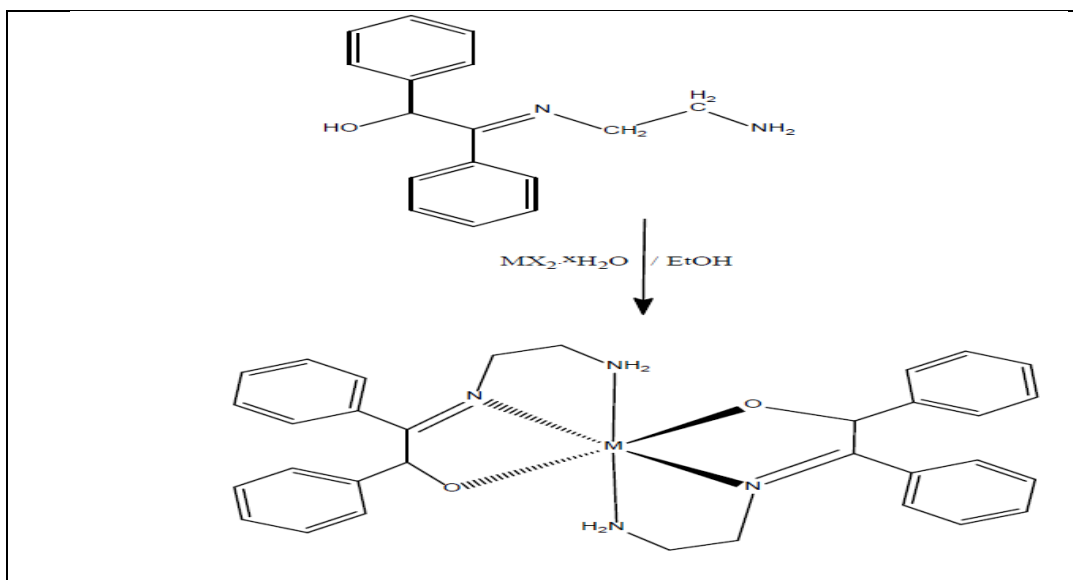
والموضحة في المخطط رقم (1-3) و(2-3) طريقة تحضير الليكند وكذلك تكوين

المعقدات.



المخطط (1-3) يوضح طريقة تحضير (Z)-2-((2-aminoethyl)imino)-1,2-diphenylethanol (AIDOH)

(AIDOH) diphenylethanol]



المخطط (2-3) طريقه ارتباط الفلز بالليكند₂ (AIDO) (Zn,Mn,Ni,Cd,Sn)

3.2 الخصائص الفيزيائية للمعقدات المضافة

ان الخصائص الفيزيائية للمضاف والبوليمر تعد من العوامل المهمة والتي تلعب دورا كبيرا في تحديد فعالية المضافات للبوليمر فمثلا قابلية التطاير يعد عامل مهما يحدد بقاء تراكيز ثابتة اثناء التشعيع^[87]. ولكن لم تظهر هذه الخاصية في المركبات المستعملة وذلك لارتفاع درجات انصهارها. اما العامل الاخر فهو الامتزاجية المادة المضافة مع البوليمر فمثلا اوليفينات لها القابلية اذابة قليلة للمضافات وان هذا المضافات ذات درجات انصهار عالية تكون اكثر ميلا للنضوح الى سطح البوليمر^[87] ولقد لوحظت هذا الظاهرة في المضافات الثلاثة Cr[S₂ و Cr(acac)₃

$\text{Cr}[\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2]_3$ و $\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ والتي تعاني من الهجرة الى سطح الرقائق البوليمرية وسهولة ازالتها ويمكن ان تعزى هذه الظاهرة الى الوزن الجزيئي الواطئ لهذا المركبات مقارنة مع المركبات الاخرى وقلة ذوبانها في الكلور فورم وبالتالي سهولة هجرة هذه المركبات وانتشارها على سطح الرقائق البوليمرية.

ان كمية الضوء الممتص يتاثر بتركيز المضاف ومعامل الامتصاص المولاري للمضاف وسمك الرقائق من خلال قانون بير- لمبرت فقد لاحظ كوكومس ان ميكانيكية عمل الممتصات الاشعة فوق البنفسجية يكون اقل اهمية كلما قل سمك النموذج المشع مقارنة بميكانيكيات التثبيت الاخرى. [87]

لذا تم حساب معامل الامتصاص المولاري للمركبات المستخدمة عند الطول الموجي 313 نانومتر (الطول الذي شععت به الرقائق البوليمرية) وبين الجدول (3-1) قيم معاملات الامتصاص المولارية التي تم تحضيرها

وتم اخذ طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة وكان طيفها مشابها لطيف المعقدات المحضرة من قبل الادبيات.

بالنسبة لطيف الأشعة تحت الحمراء للكينيد (AIDOH) مع المعقداتها ظهرت حزمتان قويتان تعود لمط الأصرة الأروماتية والايفاتية $2944-2855 \text{ cm}^{-1}$ و $3122-3015 \text{ cm}^{-1}$ للاصوة (C-H). عند المقارنة بين قواعد شف تعطي عدد موجي اقل أو اعلى في المعقدات وهذا يدل على مشاركة النتروجين وازوميثين في التنسيق (M-N) وجدت حزمة جديدة في الطيف في منطقة (586-543) تعود الى $1586-1490 \text{ cm}^{-1}$ (M-O) الى اهتزاز المط للمعقد $\text{M}(\text{AIDO})_2$. وظهرت عدة حزم متوسطة شدة في المنطقة (1671-1693) cm^{-1} تعود الى اهتزاز المط لاصرة الاليفاتية (C-N) قويتان (1233-1245) و $1654-1603 \text{ cm}^{-1}$ (C=N) على التوالي. قواعد شف مع معقد المنغنيز أظهرت حزمه $3425-3066 \text{ cm}^{-1}$ تعود الى مط الأصرة (C=N) وكذلك تمتلك حزمه عند مدى $3425-3066 \text{ cm}^{-1}$ تعود الى (OH). [83]

وتمتلك هذه القواعد حزمة قوية تعود الى تردد المط (C=C) تعود للحلقة الأروماتية. كما تمتلك بعض قواعد شف ضمن المنطقة $1603-1583 \text{ cm}^{-1}$ تعود الى الأصرة (C=N) الحلقة كما تمتلك بعض هذا القواعد حزمة ضمن $3287-2972 \text{ cm}^{-1}$ تعود الى الأصرة (C-H) كما

أظهرت حرمة SO_2 المط المتماثل عنده cm^{-1} (1181-1149) كما ظهرت حزمه اهتزاز مط الأصرة غير متماثل لل SO_2 عند cm^{-1} (1370-1280). اما في طيف المعقدات تبين تغير واضح في حزم الامتصاص اذ يعزى الى تناسق بين الذرات المانحة الليكند والفلز. اذا ظهرت حزمة امتصاص CN ضمن المدى cm^{-1} (1655-1602) و ظهرت حزمة جديدة ضمن cm^{-1} (541-573) تعود الى اصرة M- N وان السبب ظهور حزمة الامتصاص لهذا النوع في الأواصر في المناطق المذكورة أعلاه تعود الى الكتله الثقيلة نسبيا للذرة الفلزية. اما حزمه امتصاص CN للحلقة فظهرت ضمن مدى cm^{-1} (1591-1539) مما يؤكد اشتراكها في عملية التناسق. وكذلك تبين من ظهور حزمة SO_2 تغيرات في الشكل والتردد وهذا يدل على اشتراك المجموعة بالتناسق مع الفلز وان حزمة التارجح في المعقدات المائية حددت من قبل الباحثين في الدراسات السابقة تقع ضمن مدى cm^{-1} (880-650) للأملاح اللاعضوية للماء المتناسق.^[84]

عند تناسق الليكند استيل اسيتون تصبح ذرتا الاوكسجين متكافئتين بين طيف الاشعة تحت الحمراء حزمة الامتصاص في المنطقة cm^{-1} 1750-1560 المميزة لمجموعة الكاربونيل وتظهر عرضا عن ذلك حزمة قوية جدا عند العدد الموجي cm^{-1} 1590 والتي تعود الى معقدات الاستيل اسيتونيت ونسبت الدراسات السابقة لمعقدات الاستيل اسيتونيت الحزمة القوية الشدة عند cm^{-1} 1590 والحزمة عند cm^{-1} 1520 الى C=C و C=O على التوالي.^[87]

الجدول (3- 1) يوضح الخواص الفيزيائية للمعقدات

No	Compounds chemical formula	Coluor	Melting point °C	Molar extinction coefficient 313nm $\epsilon(L.mol^{-1}.cm^{-1})$
1	Cr(acac) ₃	احمر غامق	216-214	22.44
2	Cr[S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂] ₃	بنفسجي مزرق	241-243	240.17
3	Cr[C ₆ H ₄ NO ₂] ₃	ماروني	216-214	44.45
4	Mn(AIDO) ₂	اصفر	85 - 87	832.13
5	Zn(AIDO) ₂	اصفر فاتح	96-98	266.78
6	Ni(AIDO) ₂	اصفر داكن	112-110	655.83
7	Sn(AIDO) ₂	اصفر	75-79	17.56
8	Cd(AIDO) ₂	اصفر	85-87	233.81
9	Mn ₁₀	اصفر	172-170	862
10	Mn ₁₁	بني مصفر	154-152	727

3.3 دراسة التفكك الكيميائي الضوئي لرقائق (بولي ستايرين) بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء

Photochemical study of the polystyrene films by infrared spectroscopy

عند تشعيع البولي ستايرين النقي بضوء الأشعة المنبعثة من جهاز التشعيع المعجل الذي يصدر اشعاعاً بمدى 360-290 نانو متر واقصى شدة تقع عند 313 نانوميتر يؤدي الى تغيرات واضحة في اطياف الاشعة تحت الحمراء. ويوضح التغير في طيف الأشعة تحت الحمراء لرقائق (بولي ستايرين) ذات بسمك 80 μm الخالية من المضافات والمشعة بزمن مقداره (50) (100) و (150) و(200) و(250) و (300) ساعة على التوالي كما في الشكل (3-1).

ان امتصاص الاوكسجين في البداية الى تكوين الهيدروبيروكسيد التي تشخص في طيف الاشعة تحت الحمراء في المنطقة 3200-3600 سم⁻¹ يؤدي التفكك الضوئي للبيروكسيدات الى تكوين مجاميع الاسيتوفينون الطرفية نوعين من كيتونات اليقاتي (1720 – 1775) سم⁻¹، والتي تنمو بزيادة التشعيع^[98]، التي هي احد الانواع المتكونة من عملية التحلل ل (بولي ستايرين)، علماً أنّ هذه الحزمة الامتصاصية موجودة ضعيفة قبل بدء عملية تشعيع الرقائق نتيجة الاكسدة الحرارية اثناء عملية تصنيع البوليمر^[99].

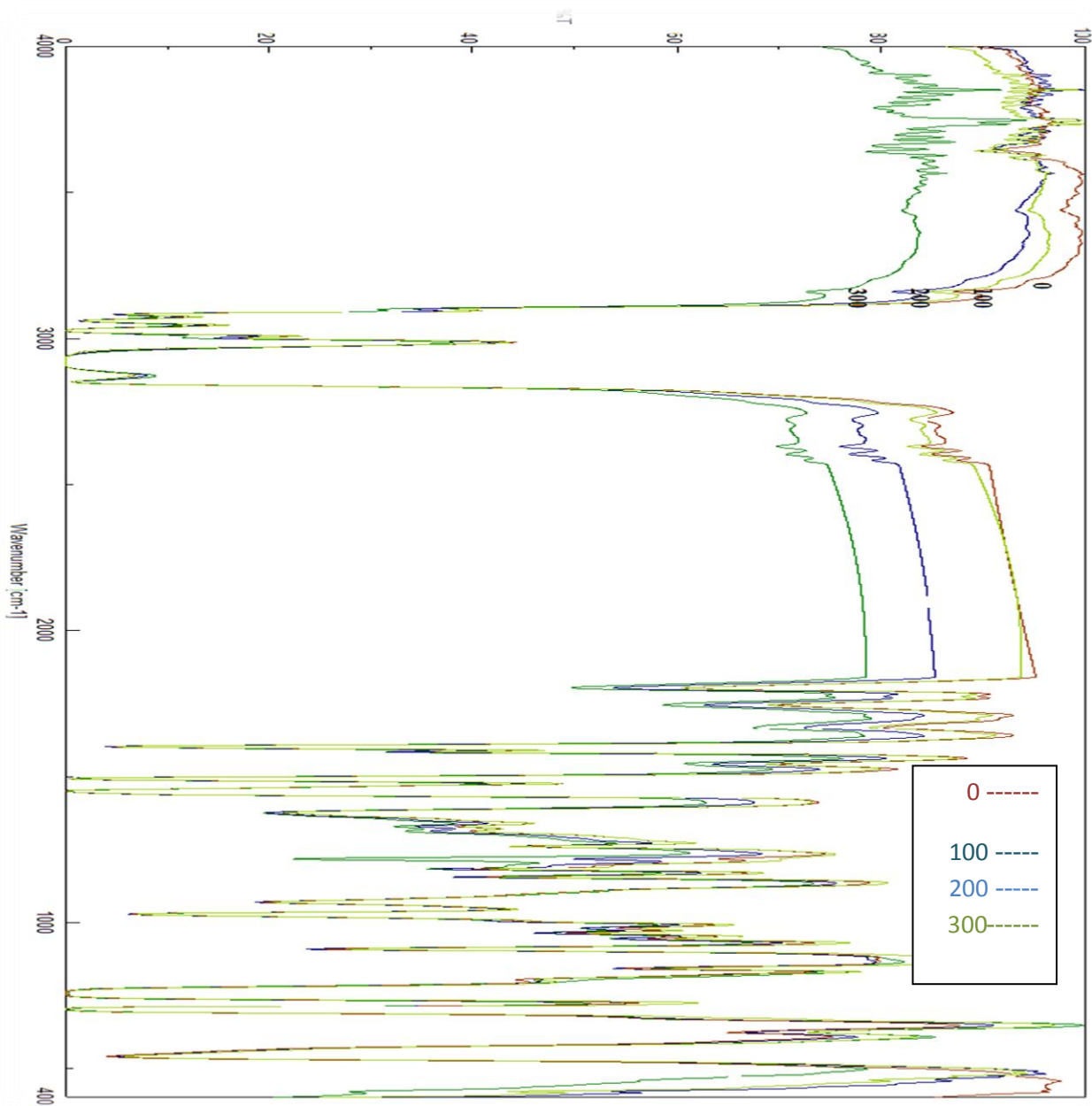
ان تشعيع رقائق البولي ستايرين بطول موجي 313 نانومتر ادى الى تغيرات مميزة في مطيافية الاشعة تحت الحمراء وأظهرت حزمة عريضة 3600-3100 التي تعود الى تكوين مجاميع الهيدروكسيد والبيروكسي^[87]

تعود الحزمة عند 3540 سم⁻¹ -3440 سم⁻¹ المتكونة عند الاكسدة الضوئية لرقائق البولي ستايرين الى ترددات مجاميع الهيدروبيروكسيد والى التاصر الهيدروجيني لمجاميع الهيدروكسيد عند ذرات الكربون الثلاثية في الهيكل البنائي لسلسلة البوليمر على التوالي^[100]

وان التغير الاكثر لوحظ في شدة الحزمة 1730 سم⁻¹ والمنطقة 1400-900 سم⁻¹ هذا التغير لوحظ في الدراسات السابقة للتجزئة الضوئية للبولي ستايرين^[101] ومن الجدير بالذكر حزمة الامتصاص 1730 سم⁻¹ تعود الى امتصاص حزمة الكربونيل لحمض اروماتي^[101] وحزمة الامتصاص عند 1450 سم⁻¹ تعود الى CH_2 .

ويعزي الامتصاص 1690 سم⁻¹ الى مجموعة الكربونيل في الالستوفينون ومجاميع الكربونيل في Muconaldehyde مناسبة لتكوين مجاميع الكربونيل التي تمتص عند 1690 سم⁻¹ [102] في مرحلة بداية الاكسدة الضوئية حزمة الالستوفينون عند 1685 سم⁻¹ يمكن فصلها عن الحزمة 1730 سم⁻¹ عندما تتعرض لفترات طويلة الاشعاع ان هذه الحزمة الضعيفة نسبيا تتداخل مع الحزمة القوية عند 1730 سم⁻¹ وان هذه الحزمة تستعمل كدليل لحركات الاكسدة الضوئية للبولي ستايرين [101].

استعملت المركبات العضوية كمثبتات ضوئية لرقائق (بولي ستايرين) للمقارنة مع رقائق البوليمر غير الحاوي على هذه المضافات، وذلك لأجل دراسة الفعالية الكيميائية الضوئية لتلك المضافات لغرض التثبيت الضوئي لرقائق (بولي ستايرين)، وتمت متابعة امتصاصية مجاميع الكربونيل والهيدروكسيل مع زمن التشعيع باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء أيضاً، إذ يمكن ملاحظة تكوين مجموعة الكربونيل (C=O) والهيدروكسيل (O-H) خلال التحلل الضوئي لرقائق (بولي ستايرين)، اذ تمت متابعة معاملات الهيدروكسيل (IOH) والكربونيل (ICO) [103].



الشكل (1-3) طيف الاشعة تحت الحمراء لرقائق البولي ستايرين ذات سمك 80 مايكرو ميتر قبل تشعيع وبعد 300 ساعة.

1.3.3 التجزئة الضوئية لرقائق (بولي ستايرين) بوجود المضافات بتركيز 0.05% وزنا وسمك 80 مايكروميتر.

Photodegradation of Polystyrene films using additives with concentration of 0.05% and thickness 80µm.

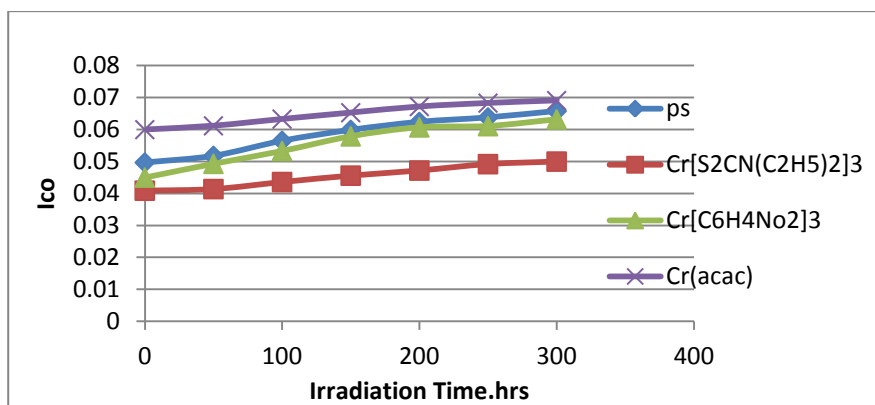
إنَّ سمك رقائق البوليمر له تأثير كبير على معدل عملية التحلل الضوئي المؤكسدة، ويمكن أن يؤثر في امتصاص الضوء وانتشار الاوكسجين، اذ ان دور الاوكسجين في التحلل الضوئي لل (بولي ستايرين) بتقليل طاقة التنشيط ^[104]، ويسبب تغير لون البوليمر، ويساعد على انفصال السلسلة والتشابك ^[105].

وعموما ينخفض معدل الاكسدة الضوئية مع زيادة سمك رقائق البوليمر ^[106]، إذ إنَّ معدل انتشار الاوكسجين لكمية معينة من البوليمر يتناسب مع المساحة السطحية، ويتناقص مع زيادة سمك رقائق البوليمر ^[107,108]، وإنَّ زيادة سمك الرقائق البوليمرية تقلل سرعة التحلل الضوئي ^[109]، حيث تم دراسة التحلل الضوئي باستخدام بسمكين مختلفين (80,110) مايكروميتر.

تمت متابعة زيادة رقائق (بولي ستايرين) بوجود وعدم وجود المضاف من خلال معامل الكاربونيل (Ico)، ومعامل الهيدروكسيل (Ioh) بسمك 80 مايكروميتر. كما موضح في الجدول (2-3) الى (10-3)

الجدول (2-3) تغير قيم معامل الكاربونيل (Ico) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) عند سمك (80µm) بوجود 0.05% من المضافات.

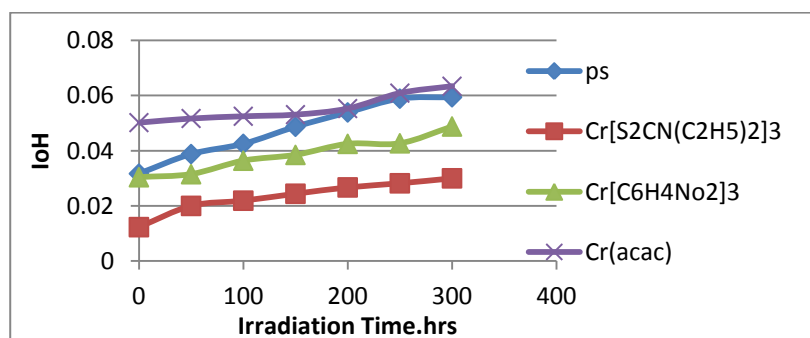
زمن التشعيع (ساعة)							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
0.0658	0.0638	0.0624	0.0599	0.0565	0.0518	0.0497	PS
0.05	0.0492	0.0472	0.0456	0.0436	0.0414	0.0409	Cr[S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂] ₃
0.0632	0.0611	0.0607	0.0579	0.0533	0.0493	0.045	Cr[(C ₂ H ₄)NO ₂] ₃
0.0691	0.0683	0.0672	0.0653	0.0633	0.0612	0.06	Cr(acac) ₃



الشكل (2-3) تغير قيم تغير معامل الكربونيل (I_{CO}) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك ($80\mu\text{m}$) بوجود 0.05% من المضافات

الجدول (3-3) تغير قيم معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك ($80\mu\text{m}$) بوجود 0.05% من المضافات.

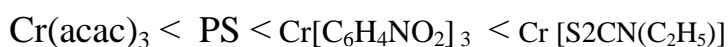
زمن التشعيع (الساعة)							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
0.0594	0.0589	0.0539	0.0487	0.0425	0.0388	0.0321	PS
0.03	0.0282	0.0267	0.0244	0.0219	0.02	0.0123	Cr[S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂] ₃
0.0488	0.0427	0.0425	0.0385	0.0364	0.0315	0.0304	Cr[C ₆ H ₄ NO ₂] ₃
0.0634	0.0609	0.0553	0.0531	0.0525	0.0517	0.0502	Cr(acac) ₃



الشكل (3-3) تغير قيم معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك ($80\mu\text{m}$) بوجود 0.05% من المضافات

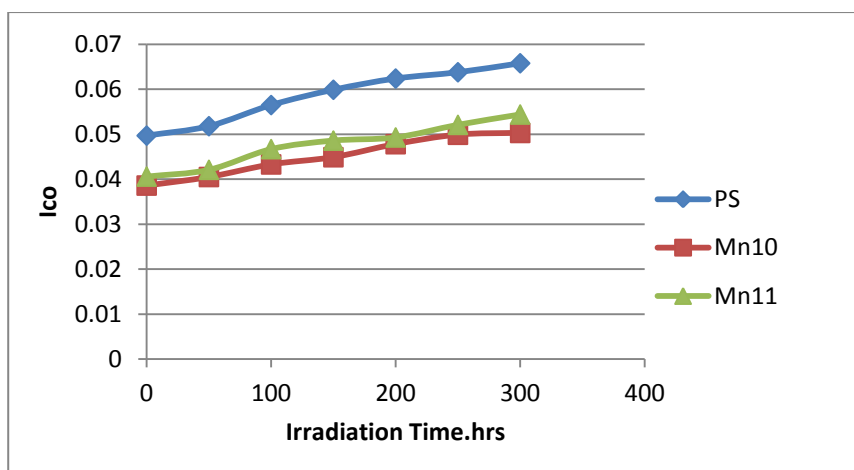
وقد اظهرت النتائج ان $\text{Cr}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ اعطى استقرارا ضوئيا بولي ستايرين اعلى من بقية المركبات ويظهر ذلك من خلال المعاملات (I_{OH} و I_{CO})، حيث كان تسلسل المركبات في

تأثيرها على التثبيت الضوئي ل (بولي ستايرين) كالاتي:



الجدول (4-3) تغير قيم معامل الكربونيل (I_{CO}) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسبك ($80\mu\text{m}$) بوجود 0.05% من المضافات.

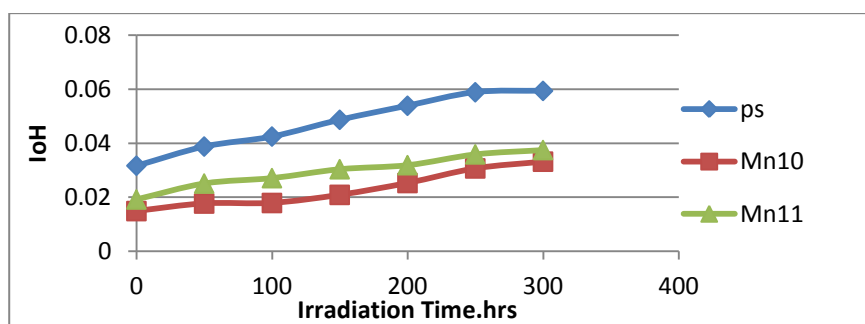
زمن التشعيع (الساعة)							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
0.0658	0.0638	0.0624	0.0599	0.0565	0.0518	0.0497	PS
0.0503	0.0499	0.0478	0.0449	0.0433	0.0405	0.0386	Mn ₁₀
0.0544	0.0521	0.0493	0.0486	0.0467	0.0421	0.0406	Mn ₁₁



الشكل (4-3) تغير قيم معامل الكربونيل (I_{CO}) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسبك ($80\mu\text{m}$) بوجود 0.05% من المضافات

الجدول بين (5-3) تغير معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسبك $80\mu\text{m}$ بوجود 0.05% من المضافات

زمن التشعيع (الساعة)							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
0.0594	0.0589	0.0539	0.0487	0.0425	0.0388	0.0321	PS
0.0332	0.0307	0.0253	0.0209	0.0179	0.0177	0.0149	Mn ₁₀
0.0375	0.0359	0.0319	0.0304	0.0271	0.0251	0.0192	Mn ₁₁



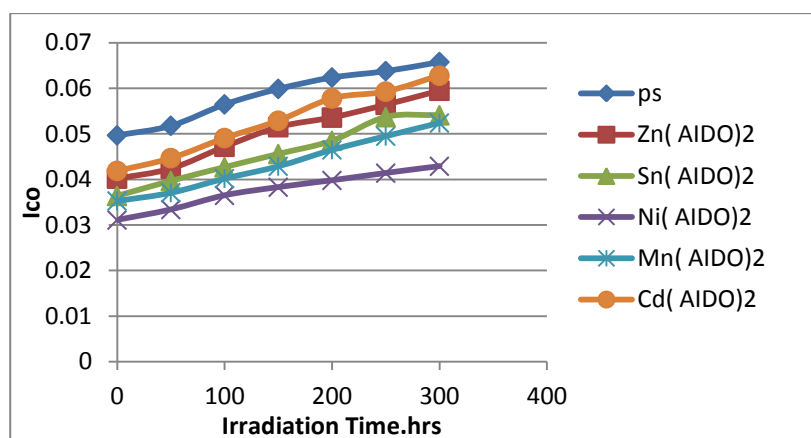
الشكل (3-5) تغير قيم معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع زمن التشعيع لرقائق بولي ستايرين ذات بسك ($80\mu\text{m}$) بوجود 0.05% من المضافات

وقد اظهرت ان Mn_{10} اعطى استقراراً ضوئياً لبولي ستايرين اعلى من Mn_{11} ويظهر ذلك من خلال المعاملات (I_{OH} و I_{CO})، حيث وكان تسلسل المركبات في تأثيرها على التثبيت الضوئي لبولي ستايرين كالاتي:

$$PS < Mn_{11} < Mn_{10}$$

الجدول (3-6) تغير قيم معامل الكاربونيل (I_{CO}) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسك ($80\mu\text{m}$) بوجود 0.05% من المضافات.

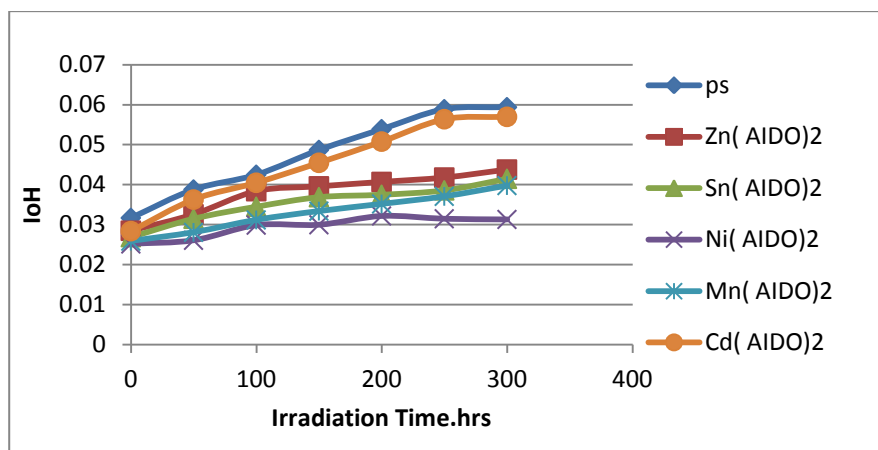
زمن التشعيع (الساعة)							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
0.0658	0.0638	0.0624	0.0599	0.0565	0.0518	0.0497	PS
0.0595	0.0564	0.0536	0.0515	0.0472	0.0424	0.0402	$Cd(AIDO)_2$
0.0541	0.0537	0.0485	0.0456	0.0427	0.0397	0.0364	$Zn(AIDO)_2$
0.0429	0.0414	0.0398	0.0383	0.0365	0.0334	0.0311	$Sn(AIDO)_2$
0.0524	0.0495	0.0465	0.0429	0.0402	0.0371	0.0353	$Ni(AIDO)_2$
0.0628	0.0593	0.0578	0.0529	0.0491	0.0447	0.0419	$Mn(AIDO)_2$



الشكل (3-6) تغير قيم معامل الكربونيل (I_{CO}) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك $(80\mu m)$ بوجود 0.05% من المضافات.

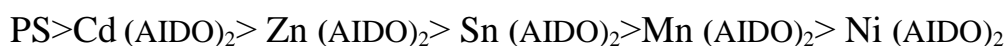
الجدول (3-7) معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك $(80\mu m)$ بوجود 0.05% من المضافات

زمن التشعيع (الساعة)							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
0.0594	0.0589	0.0539	0.0487	0.0425	0.0388	0.0321	PS
0.0438	0.0418	0.0407	0.0396	0.0384	0.0326	0.0285	Cd(AIDO) ₂
0.0415	0.0386	0.0375	0.0369	0.0345	0.0315	0.0269	Zn(AIDO) ₂
0.03133	0.0315	0.0322	0.03	0.0299	0.0261	0.0252	Sn(AIDO) ₂
0.0398	0.0371	0.0352	0.0334	0.0312	0.0281	0.0259	Ni(AIDO) ₂
0.057	0.0564	0.0508	0.0455	0.0405	0.0363	0.0284	Mn(AIDO) ₂

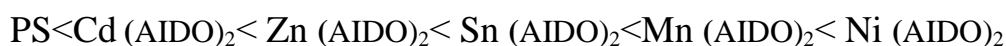


الشكل (7-3) تغير قيم معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك ($80\mu m$) بوجود 0.05% من المضافات

اظهرت النتائج ان $Ni(AIDO)_2$ اعطى اعلى فعالية لتثبيت بولي ستايرين من بقية معقدات الليكند $M(AIDO)_2$ اذ يظهر ذلك من خلال المعاملات (I_{OH} و I_{CO})، اذ كانت قيمها اقل من رقائق (البولي ستايرين) النقيه عند ازمة التشعيع المختلفة. كما مبين في الجداول (7-3) و (8-3)



ولذا يكون تسلسل المركبات في فعاليتها كمثبتات ضوئية في التجزئة الضوئية لرقائق (البولي ستايرين) تتبع الترتيب الآتي:



2.3.3 استخدام تركيز المضافات $Cr[S_2CN(C_2H_5)_2]_3$

Use of additives the concentration of

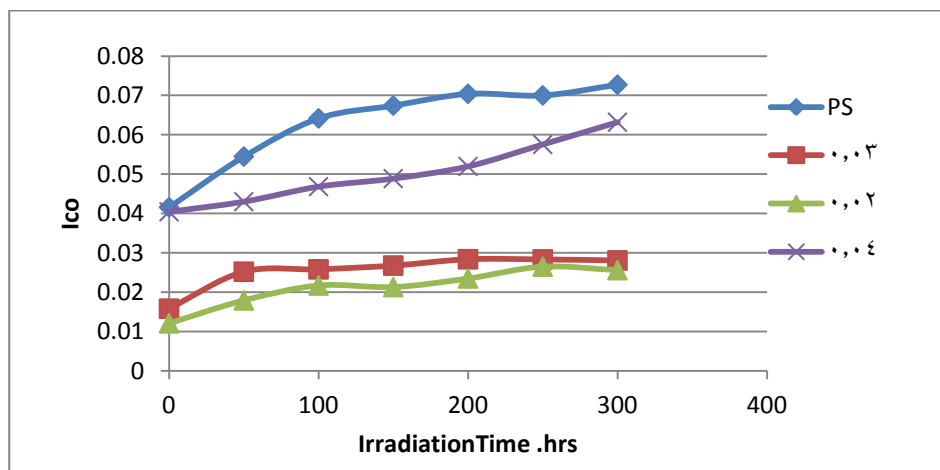
إن تركيز المضافات يلعب دورا مهما في الاستقرار الضوئية والتحلل الضوئي للبوليمرات، وقد درس كثير من الباحثين اثر تركيز المواد المضافة على الاستقرار الضوئية والتحلل الضوئي للبوليمرات^[110].

في هذا العمل تمت دراسة تأثير تركيز المضافات على الاستقرار الضوئية لرقائق (بولي ستايرين) بثبوت بسمك الرقائق عند (80) مايكروميتر وبتراكيز مختلفة , لرقائق (بولي ستايرين) بوجود وعدم وجود المضافات.

اظهرت نتائج تشعيع رقائق بولي ستايرين بوجود المضافات بأن قيمة معامل الكربونيل ومعامل الهيدروكسيل بزيادة التركيز كانت اقل بالمقارنة مع رقائق بولي ستايرين من دون مضافات مما يدل على أنّ هذه المضافات تزداد فعاليتها في التثبيت الضوئي لرقائق بولي ستايرين كما هو مبين في الجداول (8-3) و(9-3).

الجدول (8-3) معامل الكربونيل (I_{CO}) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك ($80\mu m$) بوجود 0.02,0.03,0.04% من المضافات.

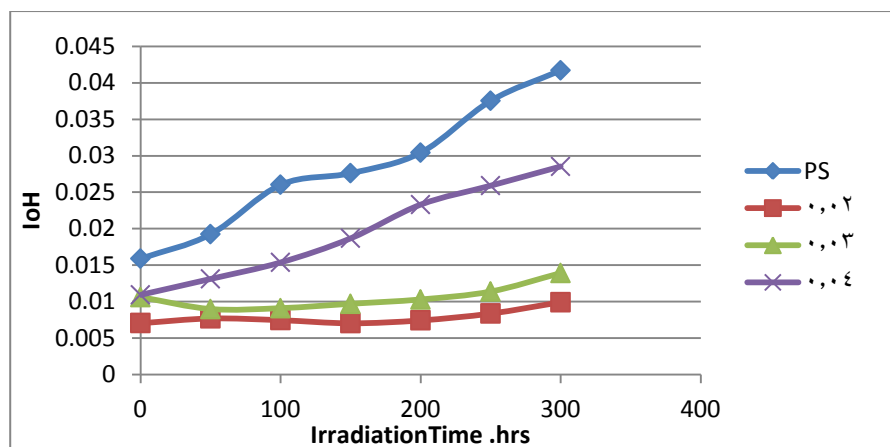
زمن التشعيع (الساعة)							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
0.07275	0.07002	0.07042	0.06743	0.06418	0.05447	0.04159	PS
0.0256	0.0265	0.02348	0.0213	0.0217	0.017903	0.0120757	0.02
0.02807	0.0283261	0.0283725	0.026756	0.0258	0.0252	0.01581	0.03
0.0632	0.05755	0.05197	0.04887	0.04683	0.04302	0.03344	0.04



الشكل (8-3) تغير قيم معامل الكربونيل (I_{CO}) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك ($80\mu m$) بوجود 0.02,0.03,0.04% من المضافات.

الجدول (9-3) تغير قيم معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك $(80\mu m)$ بوجود 0.02,0.03,0.04 % من المضافات

زمن التشعيع (الساعة)							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
0.0417	0.03753	0.03042	0.02761	0.02603	0.01925	0.0159	PS
0.00992	0.00838	0.00745	0.007059	0.00748	0.007714	0.00707	0.02
0.01393	0.01139	0.0103	0.0097	0.0091011	0.0089806	0.01062	0.03
0.028527	0.0259	0.0233	0.01868	0.01538	0.013122	0.010939	0.04



الشكل (9-3) تغير قيم عامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك $(80\mu m)$ بوجود 0.02,0.03,0.04 % من المضافات.

وقد تبين ان نسبة 0.02 اعطى استقرارا ضوئيا بولي ستايرين اعلى من بقية التراكيز ويظهر ذلك من خلال المعاملات (I_{OH} و I_{CO})، حيث وكان تسلسل المركبات في تأثيرها على التثبيت الضوئي (البولي ستايرين) كالآتي:

$$ps < 0.04 < 0.03 < 0.02$$

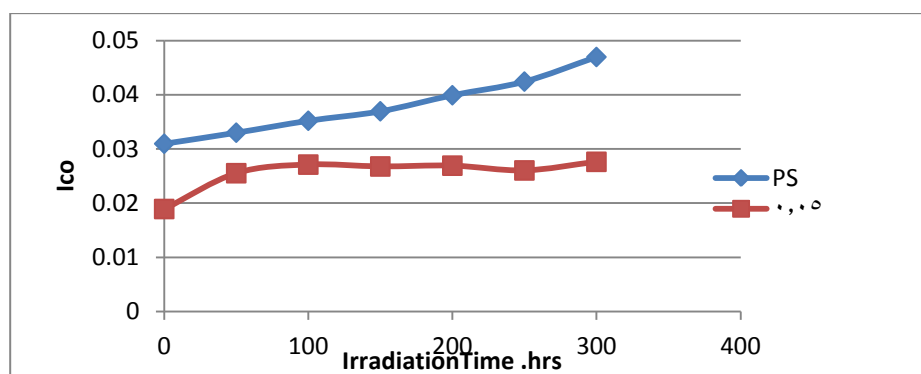
3.3.3 استخدام السمك 110 مايكروميتر $Cr[S_2 CN(C_2H_5)_2]_3$

تمت متابعة زيادة تحلل رقائق بولي ستايرين بوجود وعدم وجود المضافات من نمو معامل الكاربونيل (I_{CO})، ومعامل الهيدروكسيل (I_{OH}) بسمك 110 مايكروميتر

أظهرت نتائج تشعيع رقائق بولي ستايرين بوجود المضافات بأن قيمة معامل الكربونيل بزيادة التشعيع كانت أقل بالمقارنة مع رقائق بولي ستايرين من دون مضافات مما يدل على أن هذه المضافات قللت من تحلل رقائق بولي ستايرين كما في الجدول (10-3).

الجدول (10-3) يبين تغير قيم معامل كربونيل (I_{CO}) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك $(110\mu m)$ بوجود 0.05% من المضافات.

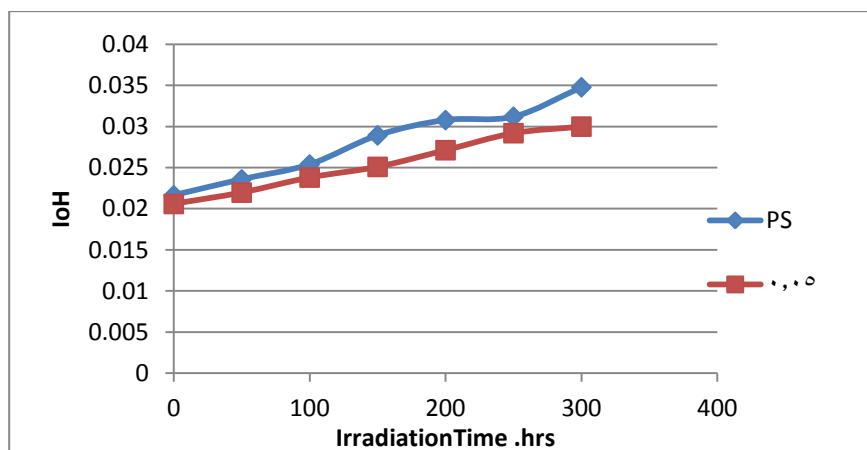
زمن التشعيع (الساعة)							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
0.04696	0.04242	0.0399	0.03694	0.03519	0.03299	0.030952	PS
0.02761	0.02602	0.0269	0.026753	0.0271	0.02551	0.0189	0.05+PS



الشكل (10-3) تغير قيم معامل الكربونيل (I_{CO}) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك $(110\mu m)$ بوجود 0.05% من المضافات

الجدول (11-3) تغير قيم معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك $(110\mu m)$ بوجود 0.05% من المضافات

زمن التشعيع (الساعة)							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
0.03478	0.0312	0.03079	0.02893	0.02539	0.02358	0.02164	PS
0.03	0.0292	0.02713	0.0251	0.0238	0.02197	0.02059	0.05

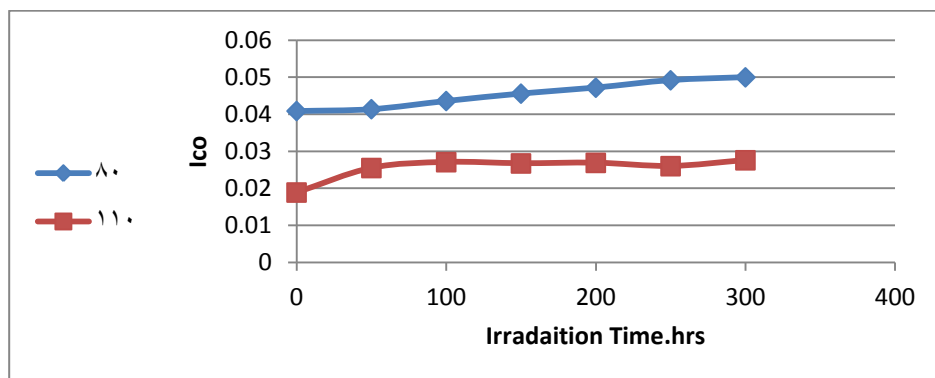


الشكل (11-3) تغير معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك ($110\mu\text{m}$) بوجود 0.05% من المضافات

وقد اعطى التركيز 0.05 ذو سمك $110\mu\text{m}$ تجزئة ضوئية (بولي ستايرين) اعلى من ستايرين ويظهر ذلك من خلال المعاملات (I_{OH} و I_{CO}).

بين من الشكل (12-3) معامل الكاربونيل لرقائق البولي ستايرين ذات سمك $80,110\mu\text{m}$ المتضمنة 0.05% وزنا من المضاف $\text{Cr}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ مع زمن التشعيع.

زمن التشعيع (الساعة)							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
0.05	0.0492	0.0472	0.0456	0.0436	0.0414	0.0409	80
0.02761	0.02602	0.0269	0.026753	0.0271	0.02551	0.0189	110



الشكل (12-3) بين معامل الكاربونيل مع زمن التشعيع ذات سمك ($80,110\mu\text{m}$) المتضمنة 0.05% وزنا من المضاف $\text{Cr}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$

وعموماً من المتوقع أنّ عمل المضافات في الاستقرارية الضوئية هو اما امتصاص الأشعة فوق البنفسجية، وان كاسحات الجذور، لذلك فإنّ عمل هذه المضافات في رقائق (البولي ستايرين) يمكن ان يعزى الى امتصاص الأشعة فوق البنفسجية وتشتتت طاقة الأشعة فوق البنفسجية الى طاقة حرارية غير ضارة [111].

4.3 دراسة التفكك الضوئي للمضافات باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية لمعدل التحلل الضوئي في رقائق بولي ستايرين

Studies of photodegradation additive using Ultra-violet spectral rate in poly (Styrene) films

إنّ تشيع بولي ستايرين النقي بأشعة فوق البنفسجية عالية وبطول موجي 313 نانو ميتر تؤدي الى تغيرات واضحة في اطياف الأشعة تحت الحمراء، مجاميع الكربونيل والهيدروكسيل تتكون اثناء عملية الاكسدة الضوئية للبوليمر، إذ إنّ التغيير في طيف الأشعة فوق البنفسجية بعد التشيع يشير الى تشكيل هذه المجاميع [112]. ان البولي ستايرين بإمكانه تكوين معقد انتقال الشحنة مع جزيئة الاوكسجين عند الاثارة بالأشعة فوق البنفسجية حيث يتكون مباشرة معقد انتقال الشحنة مع مجاميع الهيدروكسيد [98].

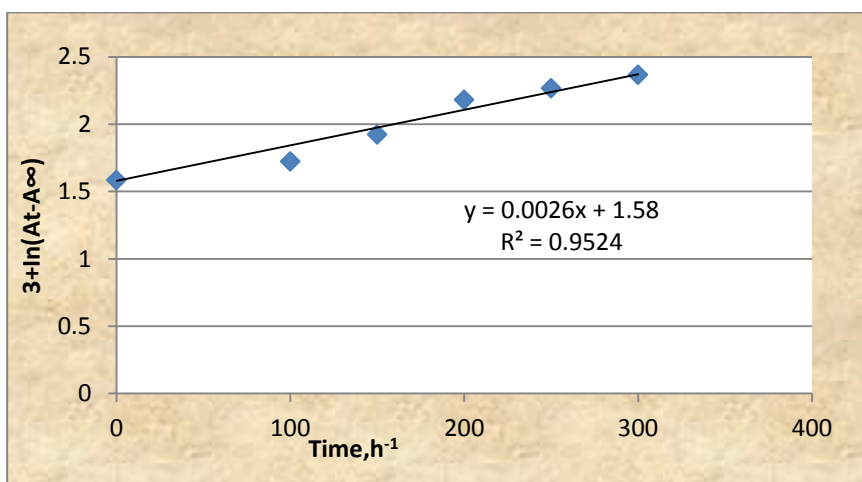
اذ تظهر حزمة واسعة ضمن المدى (3650-3150) سم⁻¹ والتي تزداد بزيادة زمن التشيع، بسبب تكون مجاميع الهيدروكسيل والهيدروبيروكسيد البوليمر [75]، والتي هي احدى الانواع المتكونه من عملية التفكك للمتعد الستايرين، علما ان هذا الحزمة الامتصاصية موجودة بقمة ضعيفة جدا قبل بدء عملية تشيع الرقائق نتيجة الاكسدة الحراية اثناء عملية تصنيع البوليمر وتظهر حزمة اخرى للكابونيل ضمن المدى (1700-1660) سم⁻¹ تشير الى تكوين مشتقات مختلفة من مجاميع الكابونيل (C=O) وهذا يؤكد تفسير زيادة الامتصاصية عند الاطوال الموجية الاعلى من 270 نانومتر، والتي تتداخل مع امتصاص الاواصر المزدوجة المتعددة وتمتد الى اطوال موجية اعلى من 400 نانومتر في مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية.

إنّ الاستقرارية الضوئية الرديئة بولي ستايرين ناتجة عن التشوهات الهيكلية التي تكون موجودة بدرجات مختلفة في انواع مختلفة من عينات البوليمر المتوفرة تجارياً، مثل مجموعات النهاية غير المشبعة، والهايكل (التراكيب) المؤكسدة مثل مجاميع الهيدروكسيل (هيدروبيروكسيد) ومجاميع الكربونيل [113,114].

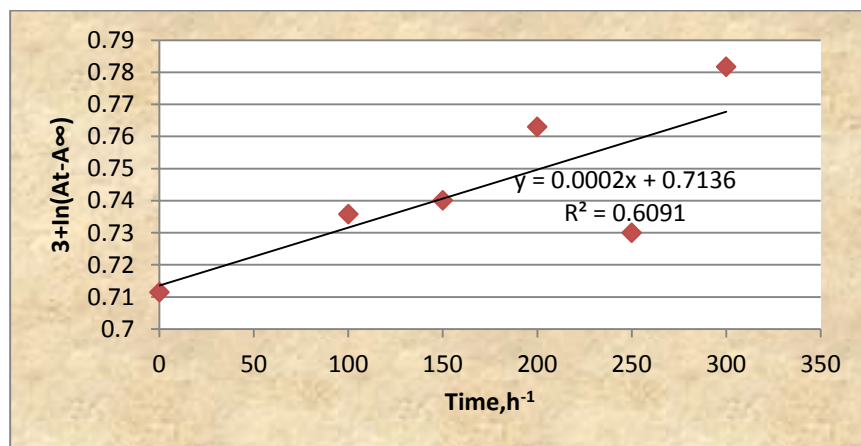
درس تأثير المركبات العضوية على تحلل بولي ستايرين باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية من خلال عاملين هما:

1.4.3 استخدام السمك 80 مايكروميتر

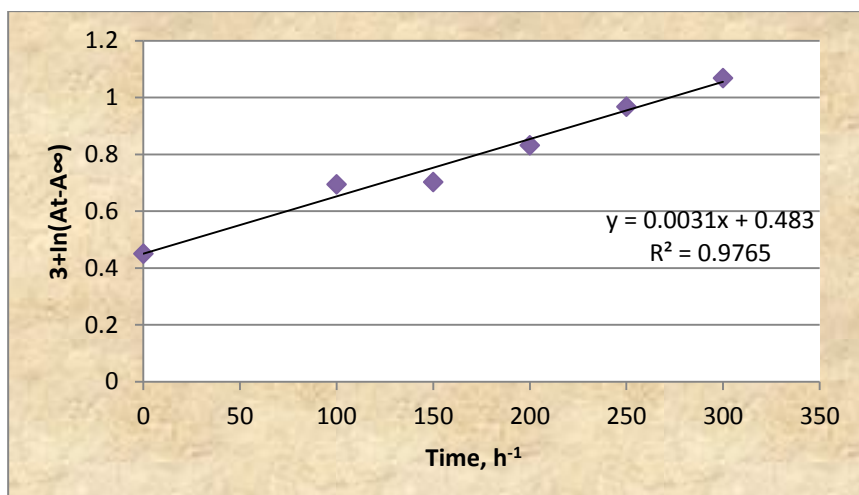
تم حساب ثابت سرعة التحلل الضوئي (K_d) photodecomposition rate constant باستخدام التغييرات في أطراف الأشعة فوق البنفسجية لرقائق (بولي ستايرين) بسمك ($80\mu\text{m}$) والتي تحتوي 0.05% من المضافات وان رسم $\ln(A_t - A_\infty)$ مقابل زمن التشعيع يعطي خطا مستقيما يشير الى أن التفاعل من الدرجة الاولى، أما الميل فيساوي ثابت سرعة التحلل (k_d)، والاشكال من (13-3) الى (23-3) تظهر تغيير مقدار $\ln(A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) المشوبة وغير مشوبة عند $\lambda = 365 \text{ nm}$.



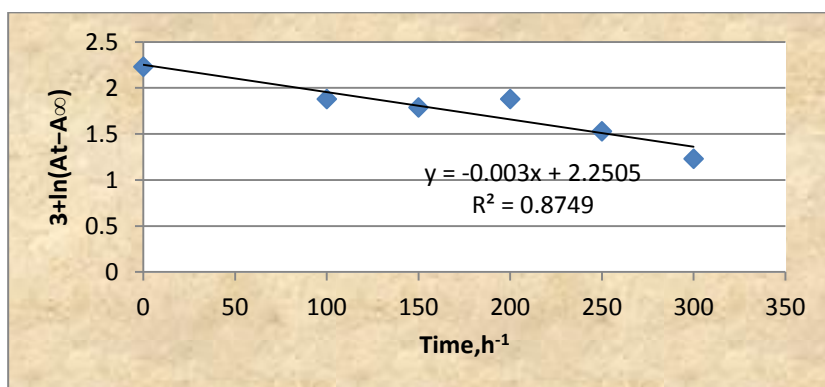
الشكل (13-3) تغيير الـ $\ln(A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) وبسمك ($80 \mu\text{m}$).



الشكل (14-3) تغيير الـ $\ln(A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع للمركب $(\text{Cr}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_3)$ بتركيز 0.05% في رقائق (بولي ستايرين) وبسمك ($80 \mu\text{m}$)



الشكل (15-3) تغيير الـ $\ln(A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع للمركب $(Cr(acac)_3)$ بتركيز 0.05 % في رقائق (بولي ستايرين) وبسمك $(80 \mu m)$



الشكل (16-3) تغيير الـ $\ln(A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع للمركب $(Cr[C_6H_4NO_2]_3)$ بتركيز 0.05 % في رقائق بولي ستايرين وبسمك $(80 \mu m)$.

يبين الجدول (13-3) تغيير قيم ثوابت سرعة التحلل لرقائق بولي ستايرين الغير مشوبة قبل

وبعد المضافات.

الجدول (13-3) سرعة ثوابت التحلل الضوئي (kd) لرقائق الـ (بولي ستايرين) سمك $(80 \mu m)$ تحتوي على 0.05% من المضافات.

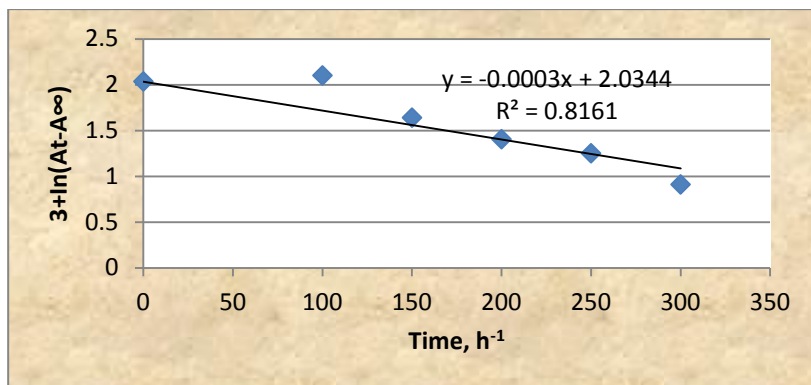
Kd (h ⁻¹)	المضافات
0.0031	PS+Cr(acac) ₃
0.0024	PS +Cr[C ₆ H ₄)NO ₂] ₃
0.0002	PS+Cr[S ₂ CN(C ₂ H ₄) ₂] ₃
0.0026	PS

اظهرت نتائج تشعيع رقائق بولي ستايرين بوجود 0.05% من المضافات وبسمك (80) مايكرومتر، تناقصاً في قيمة ثابت سرعة التفاعل الذي يخضع للمرتبة الاولى لكل المضافات في رقائق البوليمر، وتمتلك المثبتات الضوئية على الدوام قيم (kd) واطئة، وبديل هذا على أن هذه المضافات اجرت تعديلا على البوليمر، مما يعني أن هذا البوليمر المعدل يكون مستقراً تجاه الاشعة فوق البنفسجية إذ تتناقص قيم Kd حسب الترتيب الآتي:

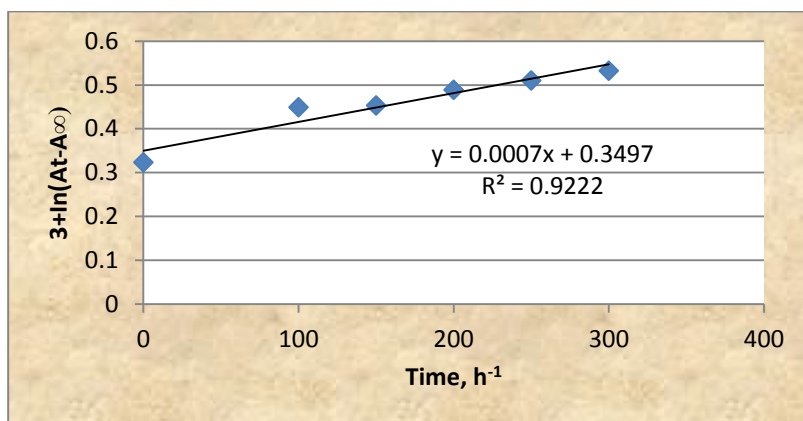


وهذا يشير الى زيادة الاستقرارية الضوئية للبوليمر عند وجود

المضافات



الشكل (17-3) تغيير الـ $\ln(A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع للمركب (Mn₁₀) بتركيز 0.05 % في رقائق بولي ستايرين وبسمك (80 μm)



الشكل (18-3) تغيير الـ $\ln(A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع للمركب (Mn₁₁) بتركيز 0.05 % في رقائق بولي ستايرين وبسمك (80 μm).

ويبين الجدول (14-3) قيم ثوابت سرعة التحلل لرقائق بولي ستايرين الغير مشوبة قبل وبعد وجود المضافات.

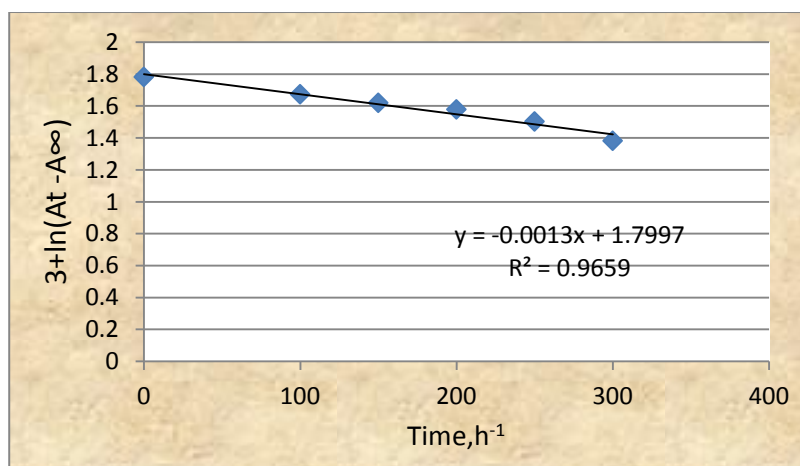
الجدول (14-3) قيم سرعة ثوابت التحلل الضوئي (kd) لرقائق الـ (Ps) سمك (80µm) تحتوي على 0.05% من المضافات.

المضافات	Kd (h ⁻¹)
PS+Mn ₁₀	0.0003
PS+Mn ₁₁	0.0007
PS	0.0026

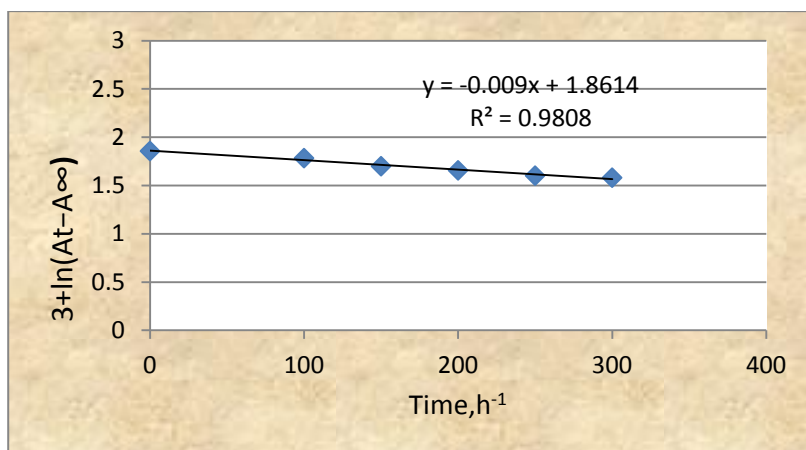
اظهرت نتائج تشيع رقائق ابولي ستايرين بوجود 0.05% من المضافات وبسمك (80) مايكروميتر، تناقصاً في قيم ثابت سرعة التفاعل الذي يخضع للمرتبة الاولى لكل المضافات في رقائق البوليمر، وتمتلك المثبتات الضوئية على الدوام قيم (kd) واطئة، ويدل هذا على أنّ هذه المضافات اجرت تعديلا على البوليمر، مما يعني أنّ هذا البوليمر المعدل يكون مستقراً تجاه الاشعة فوق البنفسجية إذ تتناقص قيم K_d بالترتيب الآتي:

$$PS < Mn_{11} < Mn_{10}$$

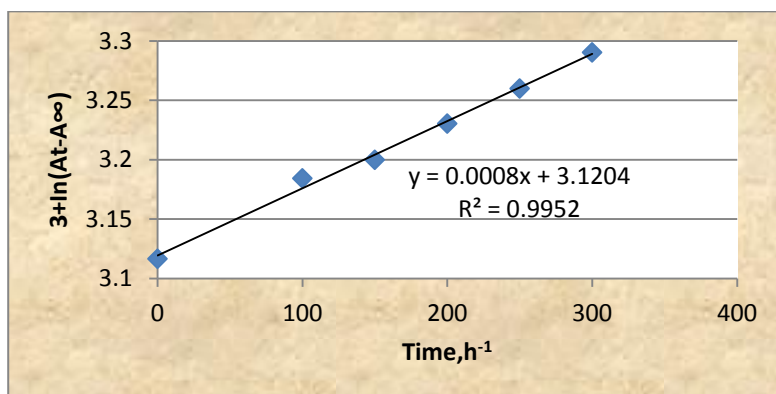
وهذا يشير الى زيادة الاستقرارية الضوئية للبوليمر بوجود المضافات



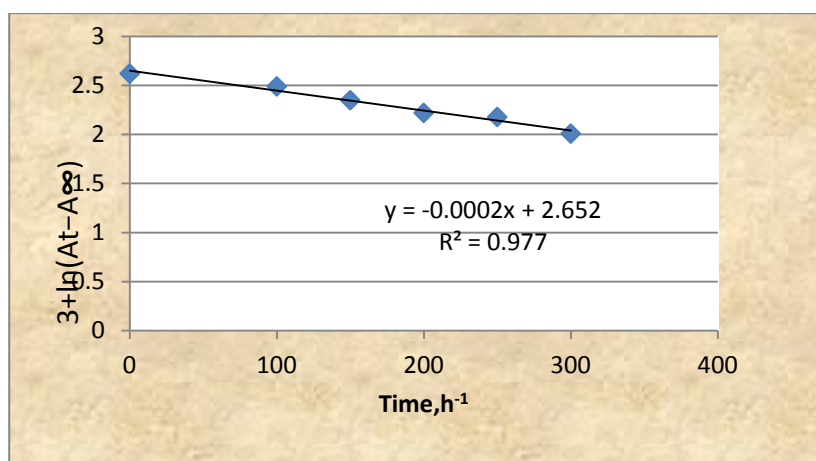
الشكل (19-3) تغيير الـ $\ln(A_t - A_\infty)$ مع زمن التشيع للمركب $(Cd(AIDO)_2)$ بتركيز 0.05 % في رقائق بولي ستايرين وبسمك (80 µm)



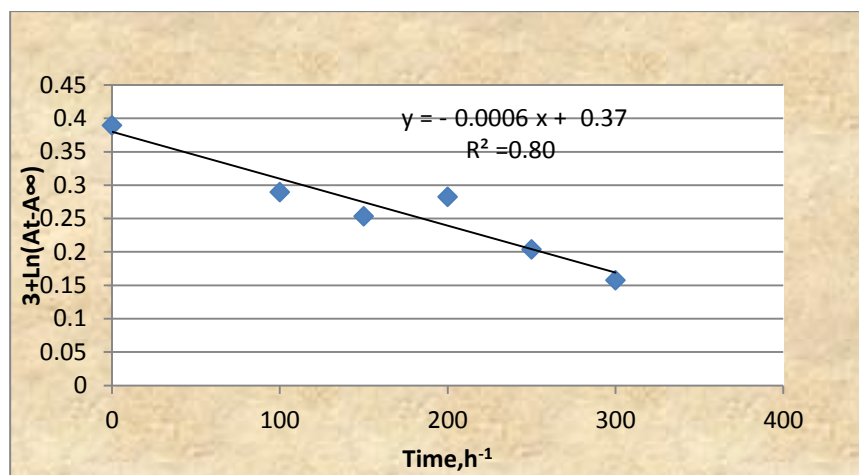
الشكل (20-3) تغيير الـ $\ln(A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع للمركب $(Zn(AIDO)_2)$ بتركيز 0.5 % في رقائق بولي ستايرين وبسمك $(80 \mu m)$



الشكل (21-3) تغيير الـ $\ln(A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع للمركب $(Sn(AIDO)_2)$ بتركيز 0.05 % في رقائق بولي ستايرين وبسمك $(80 \mu m)$



الشكل (22-3) تغيير الـ $\ln(A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع للمركب $(Ni(AIDO)_2)$ بتركيز 0.05 % في رقائق بولي ستايرين وبسمك $(80 \mu m)$



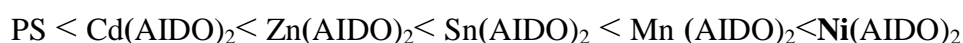
الشكل (23-3) تغيير الـ $\ln(A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع للمركب $(Mn(AIDO)_2)$ بتركيز 0.05 % في رقائق (بولي ستايرين) وبسمك $(80 \mu m)$.

وبيين الجدول (15-3) قيم ثوابت سرعة التحلل لرقائق بولي ستايرين الغير مشوبة قبل وبعد وجود المضافات.

الجدول (15-3) نقيم ثوابت سرعة التحلل الضوئي (k_d) لرقائق الـ (بولي ستايرين) سمك $(80 \mu m)$ تحتوي على 0.05 % من المضافات.

المضافات	$K_d (h^{-1})$
PS+Cd(AIDO) ₂	0.0013
PS+Zn(AIDO) ₂	0.0009
PS+Sn(AIDO) ₂	0.0008
PS +Ni(AIDO) ₂	0.0002
PS	0.0026
PS+ Mn(AIDO) ₂	0.0006

اظهرت نتائج تشعيع رقائق بولي ستايرين بوجود 0.05% من المضافات وبسمك (80) مايكروميتر، تناقصاً في قيمة ثابت سرعة التفاعل الذي يخضع للرتبة الاولى لكل المضافات في رقائق البوليمر، وتمتلك المثبتات الضوئية على الدوام قيم (k_d) واطئة، ويدل هذا على أنّ هذه المضافات اجرت تعديلا على البوليمر، مما يعني أنّ هذا البوليمر المعدل يكون مستقراً تجاه الاشعة فوق البنفسجية حيث تتناقص قيم K_d بالترتيب الآتي:

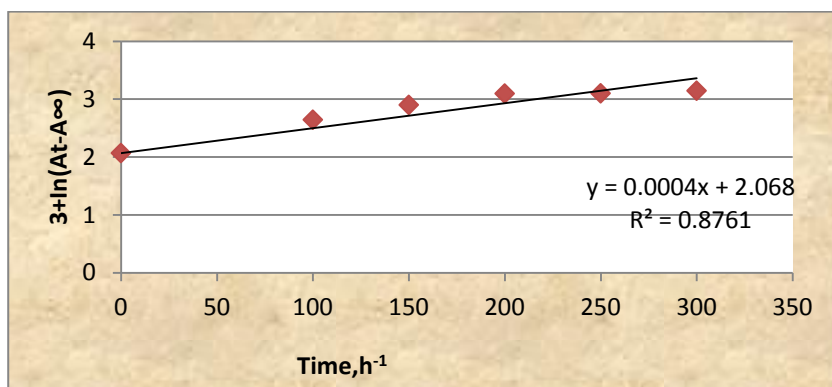


وهذا يشير الى زيادة الاستقرارية الضوئية للبوليمر بوجود المضافات

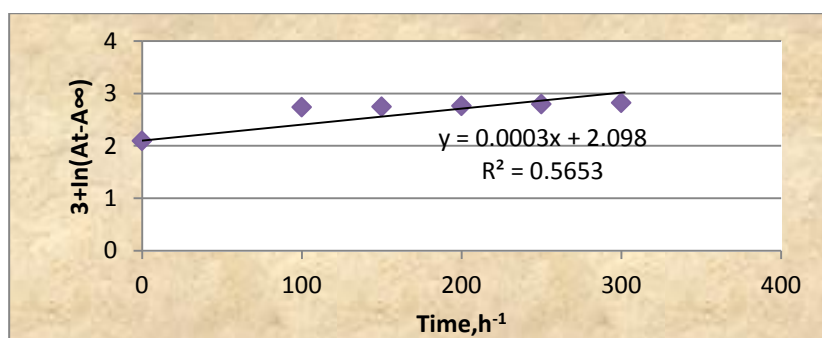
2.4.3 تأثير تركيز المضافات مع ثبات سمك الرقائق البوليميرية $Cr[S_2CN(C_2H_5)_2]_3$

تم حساب ثابت سرعة التحلل الضوئي (K_d) photodecomposition rate constant باستخدام التغييرات في اطياف الأشعة فوق البنفسجية لرقائق بولي ستايرين بالتركيز 0.02% و 0.03% و 0.04% من المضافات بسمك ثابت (80) مايكرومتر.

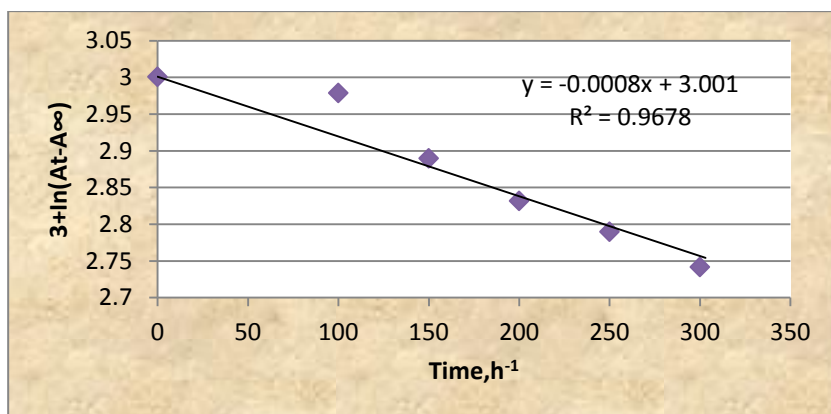
تمت متابعة زيادة تحلل لرقائق (البولي ستايرين) بوجود وعدم وجود المضافات بتركيز 0.02%, 0.03%, 0.04% من حساب ثابت سرعة التحلل الضوئي (K_d)، وأنَّ رسم $\ln(A_t - A_\infty)$ مقابل زمن التشعيع، يعطي خطاً مستقيماً مما يشير الى أنَّ التفاعل من الدرجة الاولى، أما الميل فيساوي ثابت سرعة التحلل (k_d)، والاشكال من (24-3) الى (27-3) تظهر تغيير مقدار $\ln(A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق (البولي ستايرين) الفارغة والحاوية على المضافات عند $\lambda = 365 \text{ nm}$.



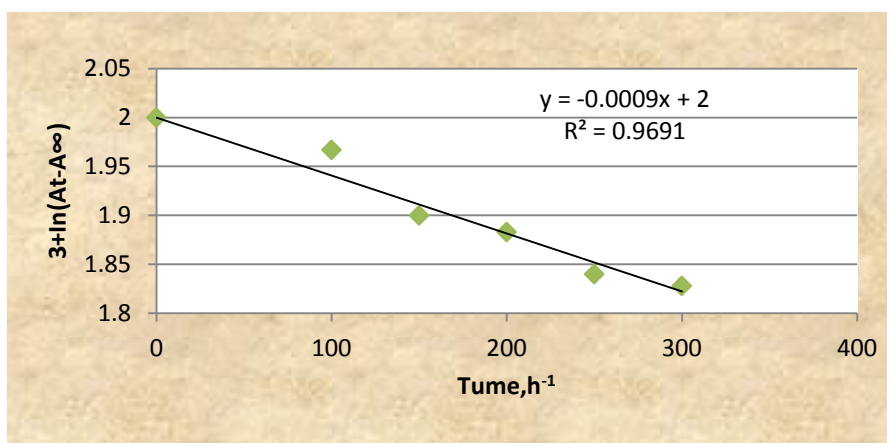
الشكل (24-3) تغيير الـ $\ln(A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع للمركب $Cr[S_2CN(C_2H_5)_2]_3$ بتركيز 0.03% في رقائق بولي ستايرين وبسمك (80 μm)



الشكل (25-3) تغيير الـ $\ln(A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع للمركب $Cr[S_2CN(C_2H_5)_2]_3$ بتركيز 0.02% في رقائق بولي ستايرين وبسمك (80 μm)



الشكل (26-3) تغيير الـ $\ln(A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع للمركب $(Cr[S_2CN(C_2H_5)_3])$ بتركيز 0.04 % في رقائق بولي ستايرين وبسمك (80 μm)



الشكل (27-3) تغيير الـ $\ln(A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق بولي ستايرين وبسمك (80 μm)

ويبين الجدول (16-3) قيم ثوابت سرعة التحلل لرقائق (بولي ستايرين) بوجود وعدم وجود المضافات.

الجدول (16-3) قيم ثوابت سرعة التحلل الضوئي (kd) لرقائق الـ (بولي ستايرين) سمك (80 μm) تحتوي على 0.02, 0.03, 0.03 % من المضافات.

Kd (h ⁻¹)	المضافات
0.0003	PS+Comp.(0.02)
0.0004	PS+Comp.(0.03)
0.0008	PS+Comp.(0.04)
0.0009	PS

اظهرت نتائج تشعيع رقائق بولي ستايرين بوجود المضافات بتركيز 0.02 % وبسمك (80) مايكروميتر، تناقصاً في قيم ثابت سرعة التفاعل الذي يخضع للمرتبة الاولى لكل المضافات

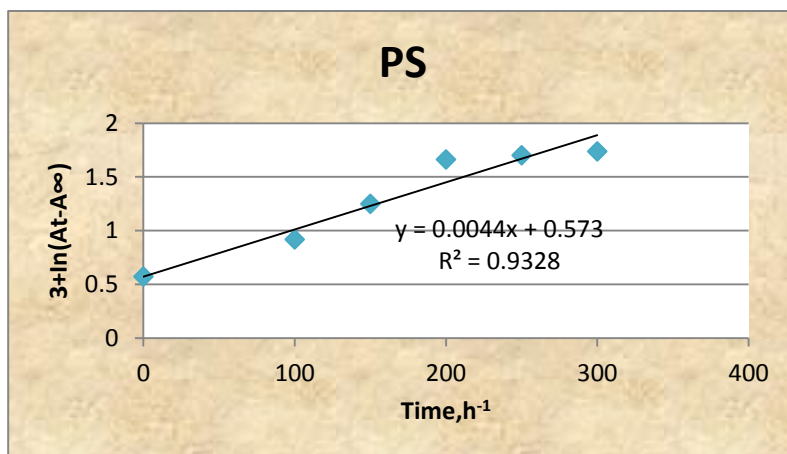
في رقائق البوليمر، تمتلك المثبتات الضوئية على الدوام قيم (k_d) واطئة، ويدل هذا على أن هذه المضافات اجرت تعديلا على البوليمر، مما يعني أن هذا البوليمر المعدل يكون مستقرا تجاه الأشعة فوق البنفسجية حيث تتناقص قيم K_d بالترتيب الآتي:

$$SP < 0.04 < 0.03 < 0.02$$

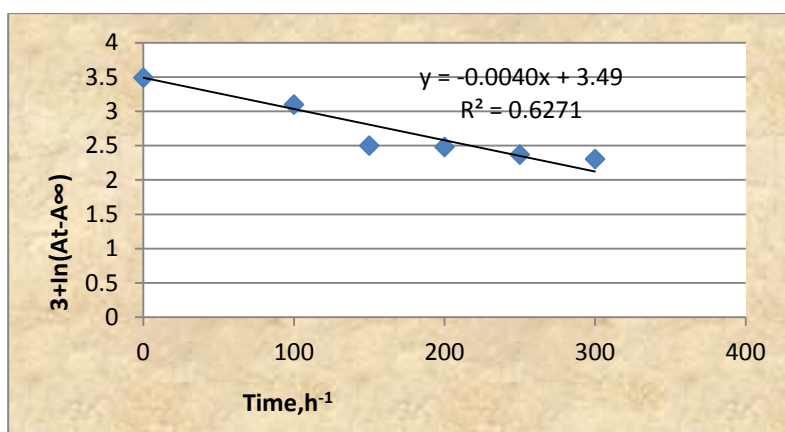
وهذا يشير الى زيادة الاستقرارية الضوئية بوليمر بوجود المضافات

3.4.3 تأثير السمك 110 مايكروميتر $Cr[S_2 CN(C_2H_5)_2]_3$

تم حساب ثابت سرعة التحلل الضوئي (K_d) photodecomposition rate constant باستخدام التغييرات في اطياف الأشعة فوق البنفسجية لرقائق (بولي ستايرين) بسمك ($110\mu m$) التي تحتوي 0.05% من المضافات وان رسم $\ln(A_t - A_\infty)$ مقابل زمن التشعيع اعطي خطا مستقيماً يشير الى أن التفاعل من الدرجة الاولى، أما الميل فيساوي ثابت سرعة التحلل (k_d)، والشكل (28-3) و (29.3) تظهر تغيير مقدار $\ln(A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق بولي ستايرين بوجود وعدم وجود المضافات عند $\lambda = 365 \text{ nm}$.



الشكل (28-3) تغيير الـ $\ln(A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق بولي ستايرين وبسمك ($110\mu m$)



الشكل (29-3) تغيير الـ $\ln(A_t - A_\infty)$ مع زمن التشيع للمركب $(Cr[S_2CN(C_2H_5)_3])$ بتركيز 0.05 % في رقائق (بولي ستايرين) وبسمك (110 μm)

ويبين الجدول (17-3) قيم ثوابت سرعة التحلل لرقائق بولي ستايرين بوجود وعدم وجود المضافات.

الجدول (17-3) قيم ثوابت سرعة التحلل الضوئي (k_d) لرقائق الـ (بولي ستايرين) سمك (110 μm) تحتوي على 0.05% من المضافات.

Ka (h ⁻¹)	المضافات
0.0044	PS
0.0040	PS+Comp.(0.05)

5.3 تحديد المعدل الوزني الجزيئي (بولي ستايرين) بطريقة اللزوجة

Determination average molecular weight of poly (Styrene) from Viscosity

إن لزوجة محلول البوليمر تعتمد على الوزن الجزيئي للبوليمر المذاب لذا فإن قياس لزوجة المحلول تعطي فكرة عن وزنه الجزيئي، وإن طرائق قياس اللزوجة بسيطة ولكن تحديد الوزن الجزيئي ومعدل اللزوجي للوزن الجزيئي تكون أقل دقة، فعلى سبيل المثال \bar{M}_v يعتمد على دقة الباحث الذي يعتمد على المذيب المستعمل لقياس اللزوجة، أي إن قياس الوزن الجزيئي يعتمد على المذيبات المستعملة، وعلى الرغم من هذه العيوب فإن تقنيات اللزوجة مفيدة [116]. أجريت قياسات وزن اللزوجة باستخدام البولي ستايرين ذات سمك 80 مايكرومير الحاوية 0.05 % وزنا من

$\text{Cr}(\text{acac})_3$ المذابة في التولوين عند درجة حرارة 30°C وتم حساب معدل الوزن الجزئي للبوليمر قبل وبعد التشعيع وبفترات زمنية معلومة بالاعتماد على ثوابت $k=3.7 \times 10^{-4}$, $a=0.62$. تم اختيار المعقد $\text{Cr}(\text{acac})_3$ لانه اظهر كفاءة عالية في تحفيز التجزئة الضوئية الموكسدة للبولي ستايرين.

وتحليل التغيرات النسبية في المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي \bar{M}_v ، يوضح اختصاراً متنوعاً لقطع السلسلة العشوائية^[117]، إنَّ اشعاع الاشعة فوق البنفسجية يسبب تحلل الاكسدة الضوئية مما يؤدي الى كسر سلاسل البوليمر، وتنتج الجذور الحرة ويقل الوزن الجزيئي، مما يسبب تدهور الخواص الميكانيكية^[43].

وإنَّ المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي يتناقص سريعاً في بداية التشعيع، ويعزى النقصان السريع الى كسر الاواصر في السلسلة البوليمرية عند الارتباطات الضعيفة^[118]. وفضلاً عن ذلك فإنَّ تناقص المعدل للوزن الجزيئي للجزء الذائب من البوليمر المتحلل بوجود المثبتات بالمقارنة مع البوليمر، دليل اضافي لفاعلية تحقيق الاستقرار الضوئي ومدة الاستقرار، وكذلك فإنَّ الانخفاض القليل المعدل الوزن الجزيئي للبوليمر المتحلل بوجود المثبتات مقارنة مع البوليمر يمكن استخدامه كدليل على أنَّ هذه المثبتات تحمي السلاسل البوليميرية المتحللة، ولاسيما اذا كانت الجذور عند نهايات السلسلة هي المسؤولة عن الزيادة في اللزوجة كدالة لزمن التشعيع^[119].

اما رقائق البوليمر المعرضة لاشعاع لمدة طويله تكون ذات لون اصفر وكمية كبيرة منها لا تذوب في التولوين نتيجة حدوث التشابك العرضي او التفرع في سلسلة بولي ستايرين اثناء التحلل الضوئي^[87] ويعزى تحول لون الرقائق متعدد الستايرين بعد عملية التشعيعها للون الاصفر الى مجاميع الكربونيل المختلفة والواصر المزدوجة المتعددة ونواتج فتح حلقة بنزين وهي نواتج لاكسدة البوليمر^[75]. ولغرض اعطاء دعم اضافي لاثبات التجزئة الضوئية للبولي ستايرين تم حساب معدل قطع السلسلة البوليميرية. يؤدي تحلل (بولي ستايرين) الى انخفاض في المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي لأنَّ البوليمر المتحلل سوف ينخفض وزنه الجزيئي اكثر من البوليمر غير المتحلل، والذي يخضع لقطع السلسلة التي تقلل من الوزن الجزيئي^[121].

ولتقديم دعم افضل في هذه الدراسة، تم حساب معدل قطع السلسلة (معدل قطع كل سلسلة مفردة) $(s)^{[94]}$ ، إنَّ الزيادة في قيم معدل قطع السلسلة تنشأ من حدوث التشابك، وإنَّ المواد غير القابلة للذوبان خلال التشعيع هو دليل اضافي على فكرة حدوث التشابك^[122].

وكذلك إنَّ الاوصرة الضعيفة التي تنكسر عشوائيا بسرعة في مراحل التحلل الضوئي، تعرف بدرجة التحلل (α) .

وتكون قيم α للعينات المشعة اعلى عند عدم وجود المضافات وتكون اقل بوجود المضافات، ففي مراحل التحلل او التجزئة الضوئي للبوليمر، فإنَّ قيمة (α) تزداد بسرعة مع مرور زمن التشعيع، ويشير هذا الى كسر عشوائي بأواصر سلسلة البوليمر^[123].

وتعرف درجة البلمرة: بأنَّها عدد الوحدات المونيمرية (الاحادية) في جزيء كبير او البوليمر، للبوليمر المتجانس نوع واحد فقط من الوحدات المونيمرية (الاحادية)^[96]

إنَّ $1/DP$ يعني معكوس درجة البلمرة، ويشير المنحني الى زيادة في معكوس معدل درجة البلمرة مع زمن التشعيع^[124].

هناك طريقة اخرى لوصف تفاعل التحلل، تعد هذه الطريقة هي قياسات منتج الكم لقطع السلسلة (Φ_{CS})^[129] قيم (Φ_{CS}) الاصغر تفسر باحتمال الطاقة التي تمتصها الحلقات البنزين تتوزع على طول السلسلة فتكون احتمالية كسر الاوصرة المنفردة الصغيرة او باحتمال اخمد الطاقة الممتصه من قبل البنزين بطريقة واخرى مثل اتحاد ضم السلاسل او التصادمات المشتتة للطاقة وتحولها الى حرارة،

وايضا يرجع تفسير انخفاض قيم الـ (Φ_{CS}) الى أنَّ البوليمر يمتص الطاقة في مكان واحد و ثم تتوزع الاثارة الالكترونية على العديد من الاواصر، إذ تقل احتمالية كسر الاوصرة الواحدة او الطاقة الممتصة تنتشتت بعمليات غير فعالة^[130].

تمت دراسة تأثير المركبات العضوية على تحلل بولي ستايرين باستخدام طريقة حساب المعدل الوزني الجزيئي وقطع سلسله ودرجة التحلل والبلمرة ومعكوس درجة البلمرة ومنتوج الكم لقطع السلسه من :

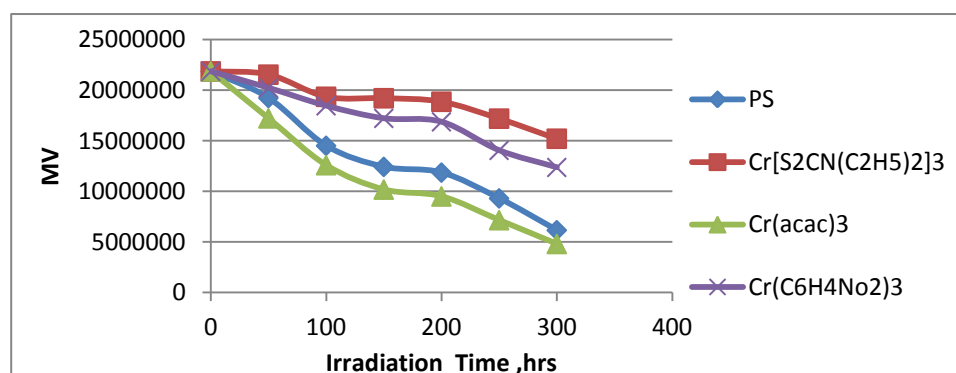
1.5.3 تحديد الوزن الجزئي لوقائق البولي ستايرين بوجود وعدم وجود المضافات

لمعدات الكروم بتركيز 0.05 وزنا وسمك 80µm

تمت متابعة زيادة تحلل رقائق بولي ستايرين بوجود وعدم وجود المضافات من حساب المعدل اللزوجي لوزن الجزئي لرقائق بولي ستايرين التي تحتوي 0.05% من المضافات بسمك 80 مايكروميتر، ويوضح الجدول (3-17) تغيير (\bar{M}_v) مع زمن التشعيع لرقائق بولي ستايرين بسمك (80µm) بوجود تركيز 0.05% من المضافات.

الجدول (3-18) تغيير (\bar{M}_v) مع زمن التشعيع لرقائق بولي ستايرين بسمك (80µm) بوجود تركيز 0.05% من المضافات.

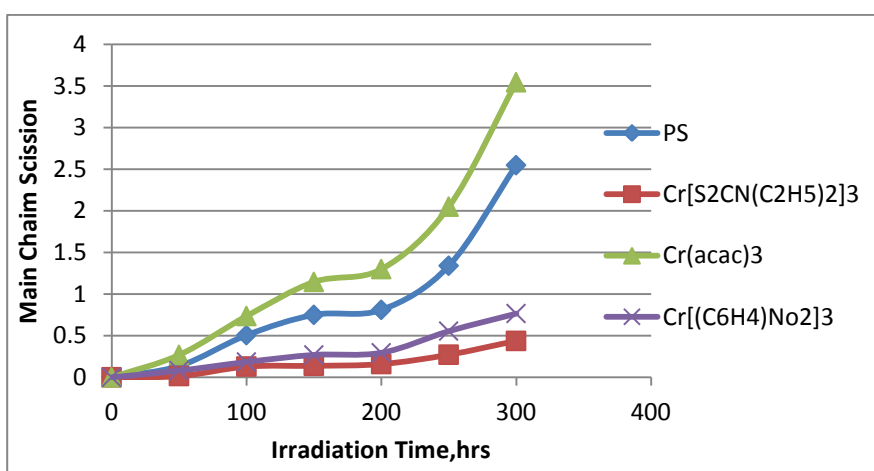
زمن التشعيع (الساعة)							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
6169375	9315378	11864770	12432590	14518874	19238911	21871444	PS
15213811	17200069	18870066	19217567	19359011	21545998	21871444	Cr[S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₃
4811948	7165021	9509149	10190121	12598252	17228103	21871444	Cr(acac) ₃
12378021	14062474	16882845	17225012	18470459	20236012	21871444	Cr(C ₆ H ₄)NO ₂] ₃



الشكل (30-3) تغيير (\bar{M}_v) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بتركيز 0.05% من المضافات وبسمك (80 µm)

الجدول (19-3) قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك (80µm) بوجود تركيز 0.05 % المضافات.

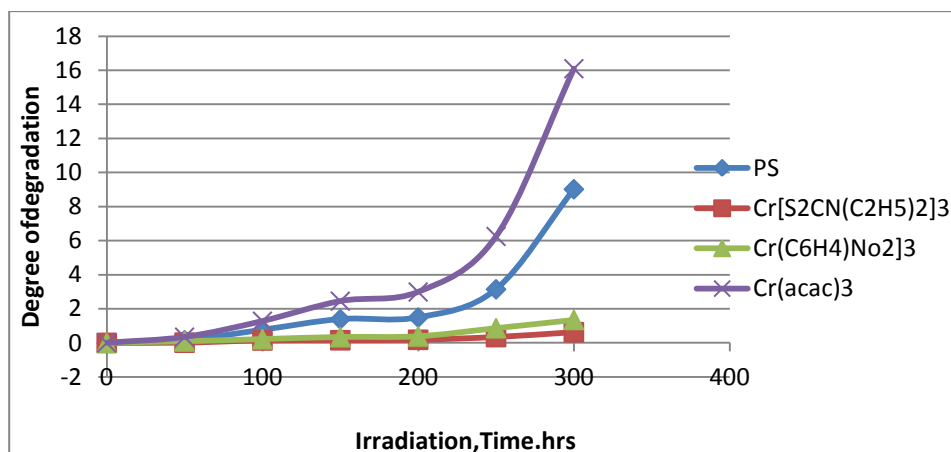
زمن التشعيع (الساعة)							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
2.548	1.34	0.81	0.75	0.506	0.136	0	PS
0.437	0.271	0.159	0.138	0.129	0.015	0	Cr[S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂] ₃
3.545	2.05	1.3	1.146	0.736	0.269	0	Cr(acac) ₃
0.766	0.555	0.295	0.269	0.184	0.08	0	Cr[(C ₆ H ₄)NO ₂] ₃



شكل (31-3) تغيير قيم (S) مع زمن لتشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك (80µm) بوجود تركيز 0.05 % المضافات

جدول (20-3) قيم درجة التحلل (α) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك (80µm) بوجود 0.05% من المضافات

زمن التشعيع (الساعة)							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
300	250	200	150	100	50	0	PS
9.02	3.146	1.49	1.39	0.762	0.154	0	Cr[S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂] ₃
0.628	0.344	0.184	0.157	0.145	0.0152	0	Cr(acac) ₃
16.1	6.25	2.99	2.45	1.277	0.341	0	Cr[(C ₆ H ₄)NO ₂] ₃



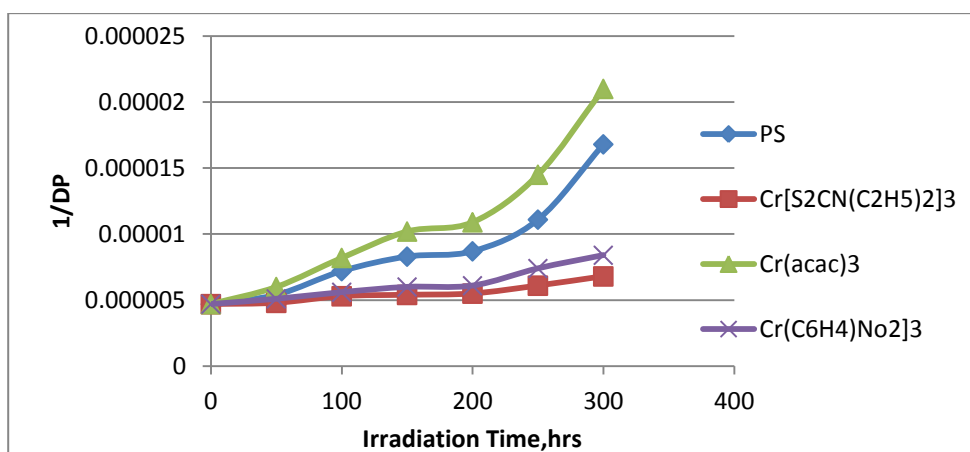
الشكل (32-3) تغير قيم درجة التحلل (α) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك ($80\mu\text{m}$) بوجود 0.05% من المضافات

الجدول (21-3) قيم درجة البلمرة (DP) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك ($80\mu\text{m}$) بوجود تركيز 0.05% من المضافات.

زمن التشعيع (الساعة)							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
59320	89570	114084	119544	139604	184989	210302	PS
146286	165385	181332	184784	186144	207173	210302	Cr[S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂] ₃
46268	688944	91434	97981	121137	165654	210302	Cr[(C ₆ H ₄)NO ₂] ₃
11894	135216	162335	165625	177600	194577	210302	Cr(acac) ₃

الجدول (22-3) قيم معكوس درجة البلمرة ($1/DP$) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك ($80\mu\text{m}$) بوجود تركيز 0.5% من المضافات.

زمن التشعيع (الساعة)							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
0.0000168	0.0000111	0.0000087	0.0000083	0.0000072	0.0000054	0.0000047	PS
0.0000068	0.0000061	0.0000055	0.0000054	0.0000053	0.0000048	0.0000047	Cr[S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂] ₃
0.000021	0.0000145	0.0000109	0.0000102	0.0000082	0.000006	0.0000047	Cr(acac) ₃
0.0000084	0.0000074	0.0000061	0.000006	0.0000056	0.0000051	0.0000047	Cr[(C ₆ H ₄)NO ₂] ₃



الشكل (33-3) تغيير قيم معكوس البلمرة درجة (1/DP) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك (80µm) بوجود تركيز 0.05% من المضافات

الجدول (23-3) منتج الكم لقطع السلسلة (Φ_{cs}) لرقائق (بولي ستايرين) سمك (80µm) مع وبدون مضافات بعد 300 ساعة.

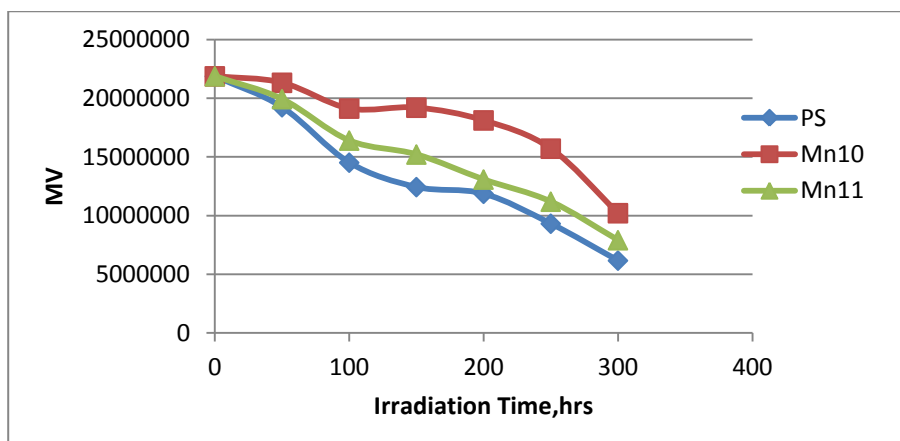
منتج الكم (Φ_{cs})	المضافات
1.01×10^{15}	PS
2.13×10^{14}	PS+ Cr[S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂] ₃
0.28×10^{15}	PS +Cr[C ₆ H ₄)NO ₂] ₃
1.11×10^{15}	PS+ Cr(acac) ₃

من النتائج التي تم الحصول عليها، فإن الكفاءة للمركبات العضوية المستعملة كمثبتات لرقائق (بولي ستايرين) باستثناء Cr(acac)₃ يعمل كمحفز ضوئي يمكن أن تأخذ ترتيباً وفقاً للتغير الحاصل في حساب ثابت التحلل، وقياس نسبة خسارة الوزن، والمعدل اللزوجي لوزن الجزيئي، ومعدل قطع السلسلة، ودرجة التحلل، ودرجة البلمرة، ومعكوس درجة البلمرة ومنتج الكم لقطع السلسلة كما هو موضح في جميع الأشكال السابقة.

$$\text{Cr(acac)}_3 < \text{PS} < \text{Cr}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NO}_2]_3 < \text{Cr}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$$

الجدول (24-3) تغيير ($\bar{M}v$) مع زمن التشعيع لرقائق بولي ستايرين بسمك ($80\mu m$) بوجود تركيز 0.05 % من المضافات.

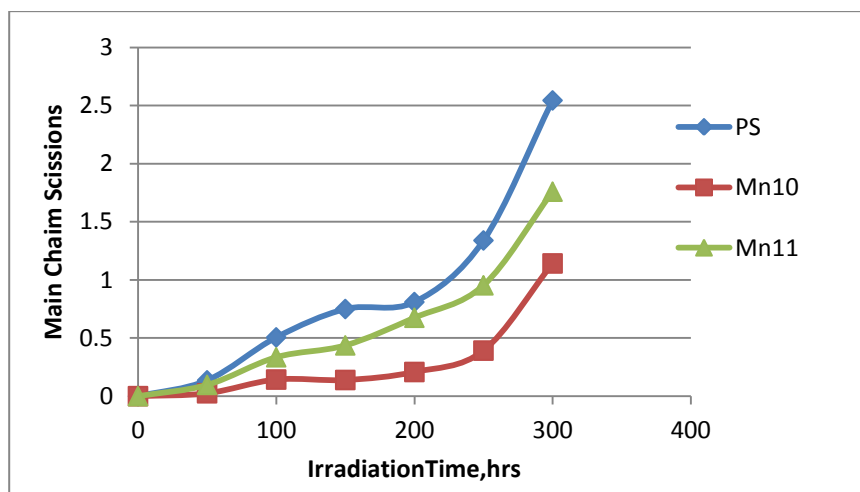
زمن التشعيع (الساعة)							لمضافات
300	250	200	150	100	50	0	
6169375	9315378	11864770	12432590	14518874	19238911	21871444	PS
10210613	15708901	18115024	19200345	19124343	21320321	21871444	Mn10
7910790	11189763	13078123	15212065	16399255	19930558	21871444	Mn11



الشكل (34-3) تغيير ($\bar{M}v$) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بتركيز 0.05 % من المضافات وبسمك $80\mu m$.

الجدول (25-3) قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك ($80\mu m$) بوجود تركيز 0.05 % المضافات.

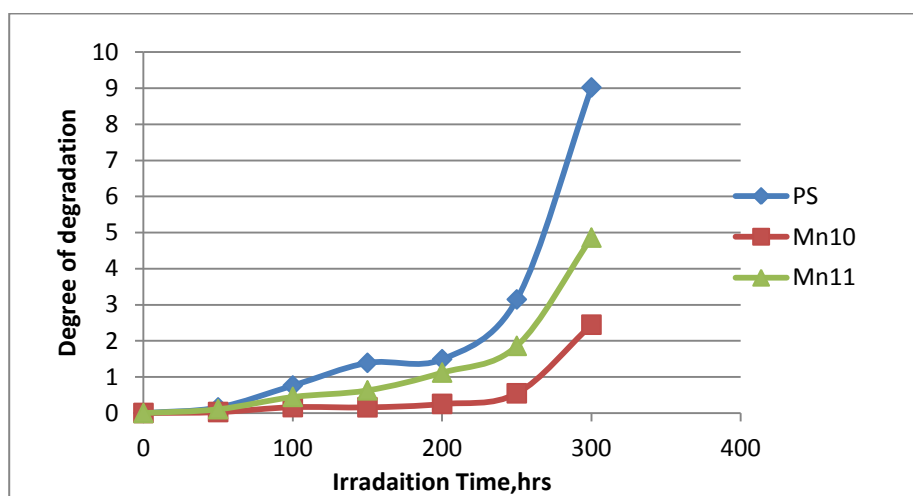
زمن التشعيع (الساعة)							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
2.545	1.34	0.81	0.75	0.506	0.136	0	PS
1.142	0.392	0.208	0.139	0.143	0.025	0	Mn10
1.76	0.954	0.675	0.437	0.335	0.097	0	Mn11



الشكل (35-3) تغيير قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك (80µm) بوجود تركيز 0.05 % المضافات

الجدول (26-3) قيم درجة التحلل (α) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) ذات بسمك (80µm) بوجود 0.05% من المضافات

زمن التشعيع (الساعة)							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
9.02	3.146	1.49	1.39	0.762	0.154	0	PS
2.446	0.545	0.251	0.158	0.163	0.026	0	Mn ₁₀
4.86	1.86	1.12	0.628	0.446	0.106	0	Mn ₁₁



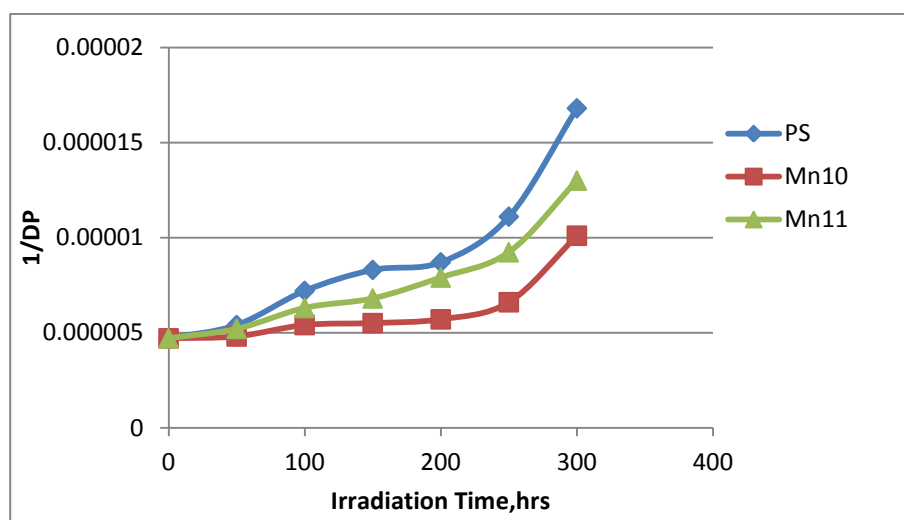
الشكل (36-3) تغيير قيم درجة التحلل (α) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك (80µm) بوجود 0.05% من المضافات

الجدول (27-3) قيم درجة البلمرة (DP) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك (80µm) بوجود تركيز 0.05% من المضافات.

زمن التشعيع (الساعة)							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
59320	89570	114084	119544	139604	184989	210302	PS
98178	151047	174182	184618	183887	205003	210302	Mn10
76065	107593	125751	146269	157685	191639	210302	Mn11

الجدول (28-3) قيم معكوس درجة البلمرة (1/DP) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك (80µm) بوجود تركيز 0.05% من المضافات.

زمن التشعيع (الساعة)							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
0.0000168	0.0000111	0.0000087	0.0000083	0.0000072	0.0000054	0.0000047	PS
0.0000101	0.0000066	0.0000057	0.0000055	0.0000054	0.0000048	0.0000047	Mn10
0.000013	0.00000923	0.0000079	0.0000068	0.0000063	0.0000052	0.0000047	Mn11



الشكل (37-3) تغيير قيم معكوس البلمرة درجة (1/DP) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك (80µm) بوجود تركيز 0.05% من المضافات.

الجدول (29-3) منتج الكم لقطع السلسلة (Φ_{CS}) لرقائق (بولي ستايرين) سمك ($80\mu\text{m}$) مع وبدون مضافات بعد 300 ساعة.

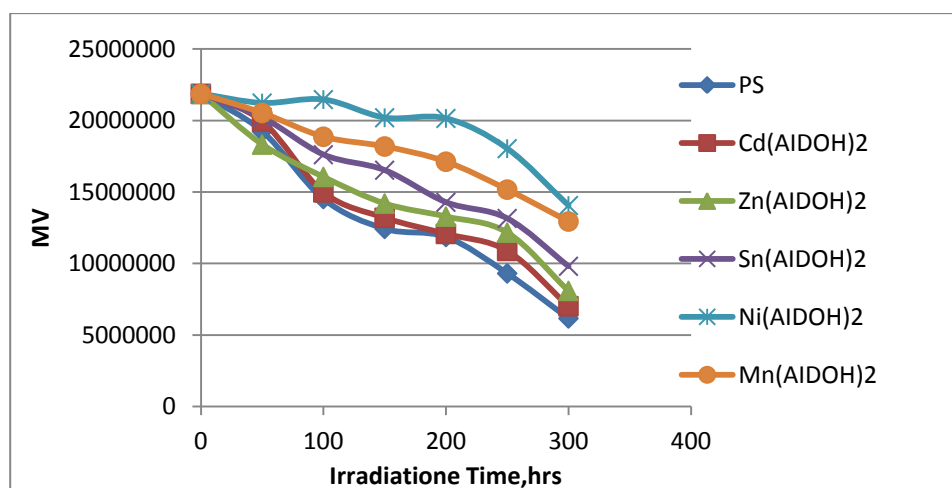
منتج الكم (Φ_{CS})	المضافات 0.05 %
1.01×10^{15}	PS
0.285×10^{14}	PS +Mn10
2.20×10^{14}	PS +Mn11

من النتائج التي تم الحصول عليها، فإنَّ الكفاءة للمركبات العضوية المستعملة كمثبتات لرقائق (بولي ستايرين) يمكن أن تأخذ ترتيباً وفقاً للتغير الحاصل في قياس الكربونيل والهيدروكسيل، وحساب ثابت التحلل، وقياس نسبة خسارة الوزن، والمعدل اللزوي لوزن الجزيئي، ومعدل قطع السلسلة، ودرجة التحلل، ودرجة البلورة، ومعكوس درجة البلورة ومنتج الكم لقطع السلسلة كما هو موضح في جميع الأشكال السابقة.

$$PS < Mn_{11} < Mn_{10}$$

الجدول (30-3) تغيير (\bar{M}_v) مع زمن التشعيع لرقائق بولي ستايرين بسمك ($80\mu\text{m}$) بوجود تركيز 0.05 % من المضافات.

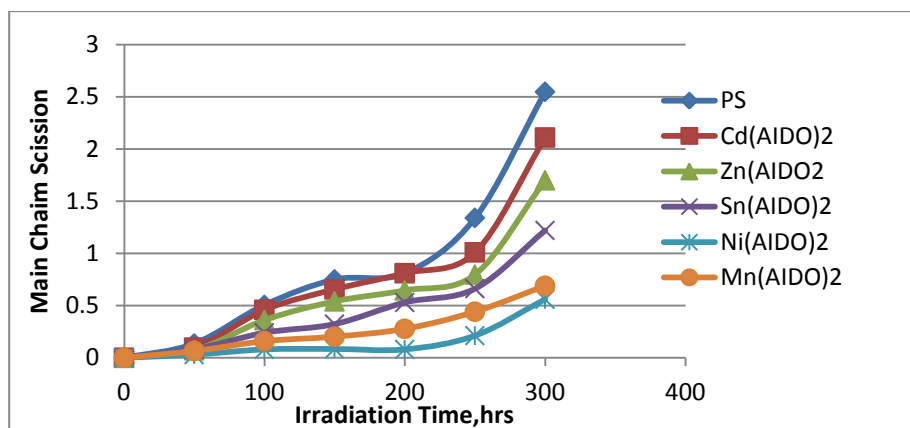
زمن التشعيع (الساعة)							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
6169375	9315378	11864770	12432590	14518874	19238911	21871444	PS
7019546	10890180	12078123	13203780	14980795	19935201	21871444	Cd (AIDO) ₂
8093862	12170123	13292918	14200791	16062474	18328013	21871444	Zn (AIDO) ₂
9811948	13158310	14289982	16531428	17618197	20224671	21871444	Sn (AIDO) ₂
14062474	18040312	20154322	20201780	21470459	21231067	21871444	Ni (AIDO) ₂
12945894	15174289	17126638	18190356	18870063	20531891	21871444	Mn (AIDO) ₂



الشكل (38-3) تغيير ($\bar{M}v$) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بتركيز 0.05% من المضافات وبسمك $(80 \mu m)$.

الجدول (31-3) قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك $(80 \mu m)$ بوجود تركيز 0.05% المضافات.

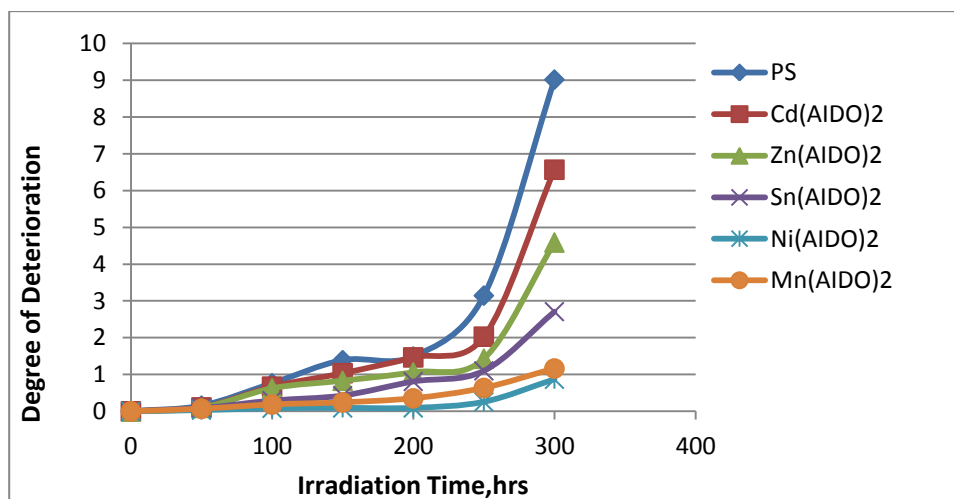
زمن التشعيع (الساعة)							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
2.548	1.34	0.81	0.75	0.506	0.136	0	PS
2.11	1.01	0.81	0.656	0.459	0.097	0	Cd (AIDO) ₂
1.7	0.797	0.645	0.54	0.361	0.072	0	Zn (AIDO) ₂
1.22	0.662	0.53	0.323	0.24	0.081	0	Sn (AIDO) ₂
0.56	0.212	0.08	0.084	0.08	0.03	0	Ni (AIDO) ₂
0.6891	0.441	0.277	0.202	0.159	0.065	0	Mn (AIDO) ₂



الشكل (39-3) قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسبك (80µm) بوجود تركيز 0.05 % المضافات.

الجدول (32-3) قيم درجة التحلل (α) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسبك (80µm) بوجود 0.05% من المضافات

زمن التشعيع (الساعة)							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
9.02	3.146	1.49	1.39	0.762	0.154	0	PS
6.57	2.03	1.466	1.036	0.671	0.106	0	Cd(AIDO) ₂
4.59	1.43	1.06	0.83	0.624	0.094	0	Zn(AIDO) ₂
2.71	1.1	0.81	0.427	0.29	0.087	0	Sn(AIDO) ₂
0.87	0.257	0.092	0.09	0.081	0.031	0	Ni(AIDO) ₂
1.164	0.635	0.353	0.242	0.184	0.069	0	Mn(AIDO) ₂



الشكل (40-3) تغير قيم درجة التحلل (α) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك ($80\mu\text{m}$) بوجود 0.05% من المضافات

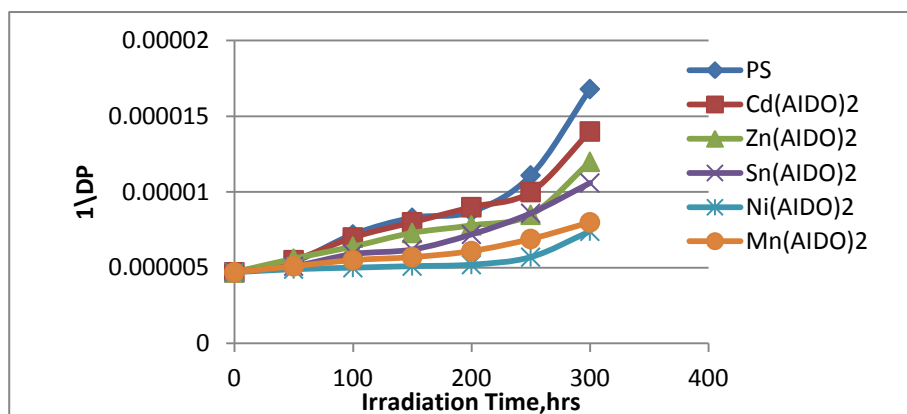
الجدول (33-3) تغير قيم درجة البلمرة (DP) مع زمن التشعيع لرقائق (البولي ستايرين) بسمك ($80\mu\text{m}$) بوجود تركيز 0.05% من المضافات.

زمن التشعيع (الساعة)							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
59320	89570	114084	119544	139604	184989	210302	PS
67495	104713	116135	126959	144046	191684	210302	Cd(AIDO) ₂
77825	117020	127816	136546	154446	176230	210302	Zn(AIDO) ₂
94345	117020	137403	158956	169405	194467	210302	Sn(AIDO) ₂
135216	173464	193791	194247	206446	204202	210302	Ni(AIDO) ₂
124479	145906	164679	174916	181442	197422	210302	Mn(AIDO) ₂

الجدول (34-3) تغير قيم معكوس درجة البلمرة ($1/DP$) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك ($80\mu\text{m}$) بوجود تركيز 0.05% من المضافات.

زمن التشعيع (الساعة)							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
0.0000168	0.0000111	0.0000087	0.0000083	0.0000072	0.0000054	0.0000047	PS
0.000014	0.00001	0.000009	0.000008	0.000007	0.0000055	0.0000047	Cd(AIDO) ₂
0.000012	0.0000085	0.0000078	0.0000073	0.0000064	0.0000056	0.0000047	Zn(AIDO) ₂

0.0000106	0.0000086	0.0000072	0.0000062	0.0000059	0.0000051	0.0000047	Sn(AIDO) ₂
0.0000074	0.0000057	0.0000052	0.0000051	0.000005	0.0000049	0.0000047	Ni(AIDO) ₂
0.000008	0.0000069	0.0000061	0.0000057	0.0000055	0.0000051	0.0000047	Mn(AIDO) ₂



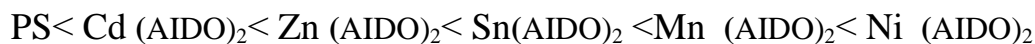
الشكل (3-41) تغيير قيم معكوس البلمرة درجة (1/DP) مع زمن التشعيع لرقائق (البولي ستايرين) بسمك (80µm) بوجود تركيز 0.05% من المضافات

الجدول (3-35) منتج الكم لقطع السلسلة (Φ_{CS}) لرقائق (بولي ستايرين) سمك 80µm مع وبدون مضافات بعد 300 ساعة.

منتج الكم (Φ _{CS})	المضافات 0.05%
1. 01 x 10 ¹⁵	PS
0.84x 10 ¹⁵	PS +Cd(AIDO) ₂
0.56 x 10 ¹⁵	PS +Zn(AIDO) ₂
0.59x 10 ¹⁵	PS +Sn(AIDO) ₂
2.2x 10 ¹⁴	PS +Ni(AIDO) ₂
0. 304x 10 ¹⁵	PS+ Mn(AIDO) ₂

من النتائج التي تم الحصول عليها، فإنَّ الكفاءة للمركبات العضوية المستعملة كمثبتات لرقائق (بولي ستايرين) يمكن أن تأخذ ترتيباً وفقاً للتغير الحاصل في قياس الكربونيل والهيدروكسيل، وحساب ثابت التحلل، وقياس نسبة خسارة الوزن، والمعدل اللزوجي لوزن الجزيئي، ومعدل قطع

السلسلة، ودرجة التحلل، ودرجة البلورة، ومعكوس درجة البلورة ومنتوج الكم لقطع السلسلة كما هو موضح في جميع الاشكال السابقة:

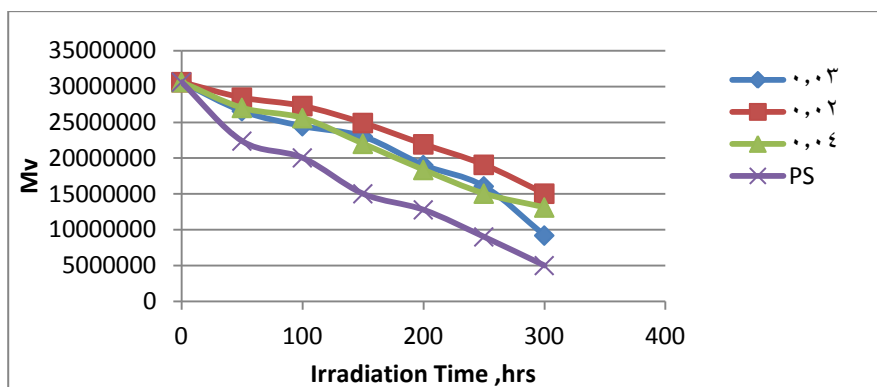


2.5.3 تحديد الوزن الجزئي لرقائق البولي ستايرين بوجود وعدم وجود المضاف $Cr[S_2CN(C_2H_5)_3]$ بتركيز مختلفة 0.02,0.03,0.04% وزنا وسمك 80µm

تمت متابعة زيادة تحلل رقائق (بولي ستايرين) بوجود عدم وجود المضافات بتركيز 0.02,0.03,0.04% من حساب المعدل الوزني الجزيئي مقابل زمن التشعيع، ويوضح الجدول (3-19) المعدل الوزني الجزيئي لرقائق (بولي ستايرين) بتركيز 0.02,0.03,0.04% من المضافات بسمك 80 مايكروميتر.

الجدول (36-3) تغيير (\bar{M}_v) مع زمن التشعيع لرقائق بولي ستايرين بسمك (80µm) بوجود تركيز 0.04,0.02,0.03% من المضافات

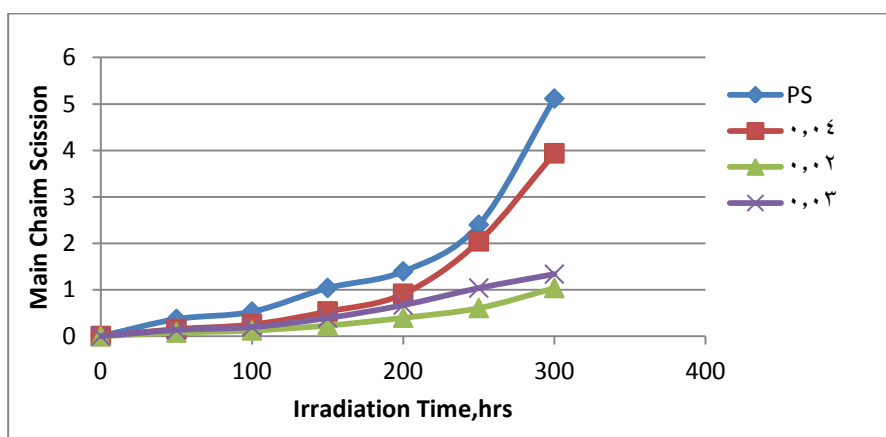
زمن التشعيع (الساعة)							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
5007325	9013679	12792386	15035681	20050210	22389011	30618871	PS
15045998	19078901	21940210	24915890	27290385	28456901	30618871	0.02
9202577	16069213	19036903	23015952	24475846	26578021	30618871	0.03
13122183	15057891	18365402	22018018	25605467	27031671	30618871	0.04



الشكل (3-42) تغيير (\bar{M}_v) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بتركيز 0.02, 0.03, 0.04 % من المضافات وبسمك $80 \mu\text{m}$.

الجدول (3-37) قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك ($80 \mu\text{m}$) بوجود تركيز 0.02, 0.03, 0.04 % من المضافات.

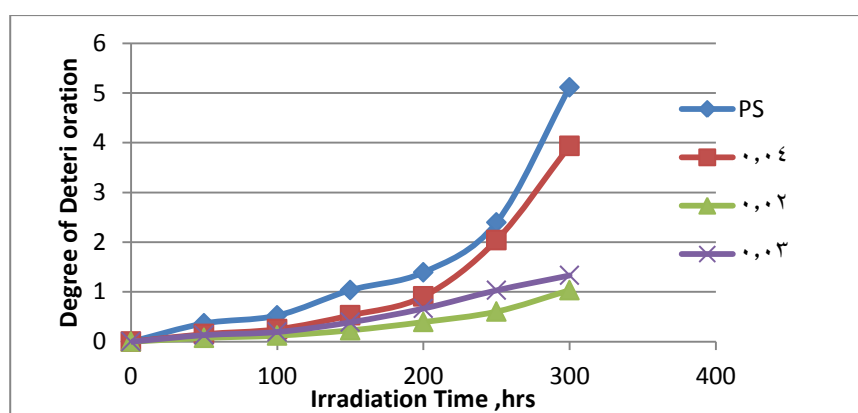
زمن التشعيع (الساعة)							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
5.114815	2.396933	1.393523	1.0364136	0.527109	0.367584	0	PS
1.035017	0.604855	0.395559	0.228889	0.121965	0.075973	0	0.02
1.33336	1.03341	0.667203	0.390627	0.195794	0.132703	0	0.03
3.936475	2.04084	0.909275	0.529723	0.250983	0.152037	0	0.04



الشكل (3-43) تغيير قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك ($80 \mu\text{m}$) بوجود تركيز 0.02, 0.03, 0.04 % من المضافات

الجدول (38-3) قيم درجة التحلل (α) مع زمن التشعيع لرقائق (البولي ستايرين) بسمك (80 μ m) بوجود 0.02,0.03,0.04% من المضافات.

زمن التشعيع (الساعة)							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
5.114815	2.396933	1.393523	1.0364136	0.527109	0.367584	0	PS
1.035017	0.604855	0.395559	0.228889	0.121965	0.075973	0	0.02
1.33336	1.03341	0.667203	0.390627	0.195794	0.132703	0	0.03
3.936475	2.04084	0.909275	0.529723	0.250983	0.152037	0	0.04



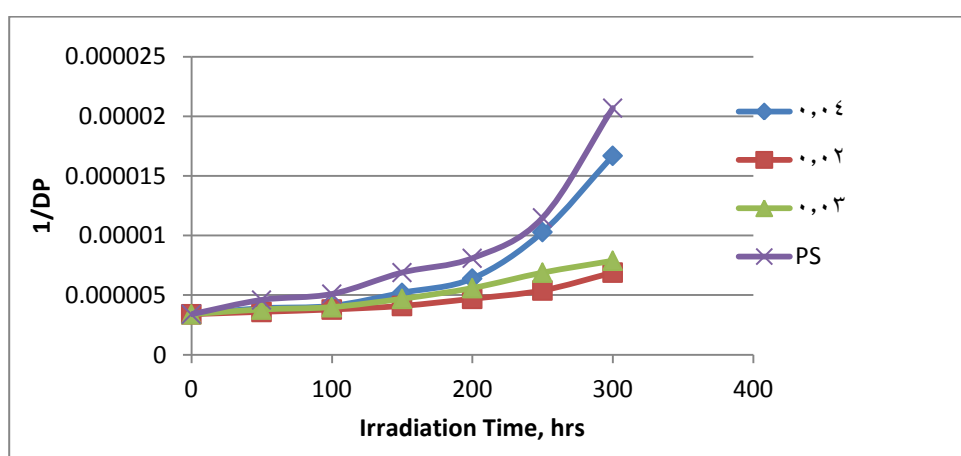
الشكل (3-44) تغير قيم درجة التحلل (α) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك (80 μ m) بوجود 0.02,0.03,0.04% من المضافات.

الجدول (39-3) قيم درجة البلمرة (DP) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك (80 μ m) بوجود تركيز 0.02,0.03,0.04% من المضافات.

زمن التشعيع (الساعة)							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
48078	86545	122826	144365	192512	214968	293892	PS
144464	183186	210659	239230	262029	273229	293892	0.02
59554	96679	153978	192183	245005	255189	293892	0.03
125993	144578	176336	211406	245851	259545	293892	0.04

الجدول (3-40) قيم معكوس درجة البلمرة (1/DP) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك (80µm) بوجود تركيز 0.02,0.03,0.04 % من المضافات.

زمن التشعيع (الساعة)							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
0.0000207	0.0000115	0.0000081	0.0000069	0.0000051	0.0000046	0.0000034	PS
0.0000069	0.0000054	0.0000047	0.0000041	0.0000038	0.0000036	0.0000034	0.02
0.0000079	0.0000069	0.0000056	0.0000047	0.000004	0.0000038	0.0000034	0.03
0.0000167	0.0000103	0.0000064	0.0000052	0.0000041	0.0000039	0.0000034	0.04



الشكل (3-45) تغيير قيم معكوس البلمرة درجة (1/DP) مع زمن التشعيع لرقائق (البولي ستايرين) بسمك (80µm) بوجود تركيز 0.02,0.03,0.04 % من المضافات

من النتائج التي تم الحصول عليها، فإن الكفاءة $Cr[S_2CN(C_2H_5)_3]$ المستعملة كمثبتات لرقائق (بولي ستايرين) يمكن أن تأخذ ترتيباً وفقاً للتغير الحاصل في قياس الكربونيل ووالهيدروكسيل، وحساب ثابت التحلل، وقياس نسبة خسارة الوزن، والمعدل اللزوجي لوزن الجزيئي، ومعدل قطع السلسلة، ودرجة التحلل، ودرجة البلمرة، ومعكوس درجة البلمرة كما هو موضح في جميع الأشكال السابقة:

$$PS < 0.04 < 0.03 < 0.02$$

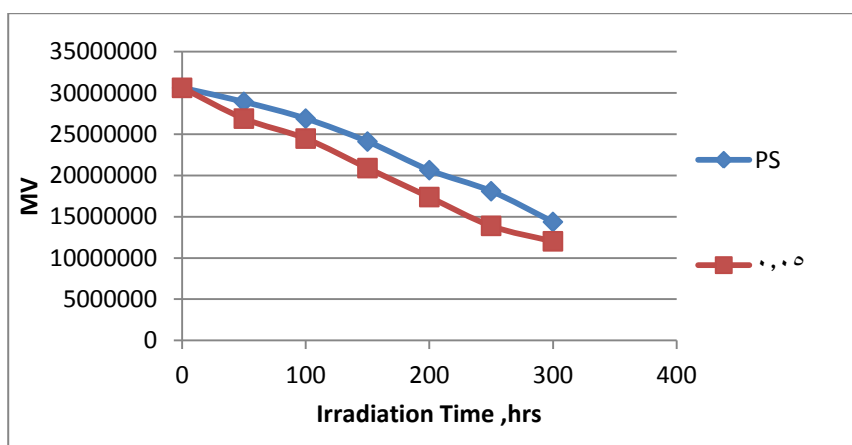
3.5.3 - تحديد الوزن الجزيئي لرقائق البولي ستايرين بوجود وعدم وجود المضاف

Cr[S₂CN(C₂H₅)₃] بتركيز 0.05 ووزننا وسمك 110µm

تمت متابعة زيادة تحلل رقائق بولي ستايرين بوجود او عدم وجود المضافات من حساب المعدل اللزوجي لوزن الجزيئي باستخدام قوانين اللزوجة لرقائق بولي ستايرين التي تحتوي 0.05% من المضافات بسمك 110 مايكروميتر، ويوضح الجدول (3-21) تغيير (\bar{M}_v) مع زمن التشعيع لرقائق بولي ستايرين بسمك 110 مايكروميتر بوجود تركيز 0.05 % من المضافات.

الجدول (3-41) تغيير (\bar{M}_v) مع زمن التشعيع لرقائق بولي ستايرين بسمك (110µm) بوجود تركيز 0.05 % من المضافات.

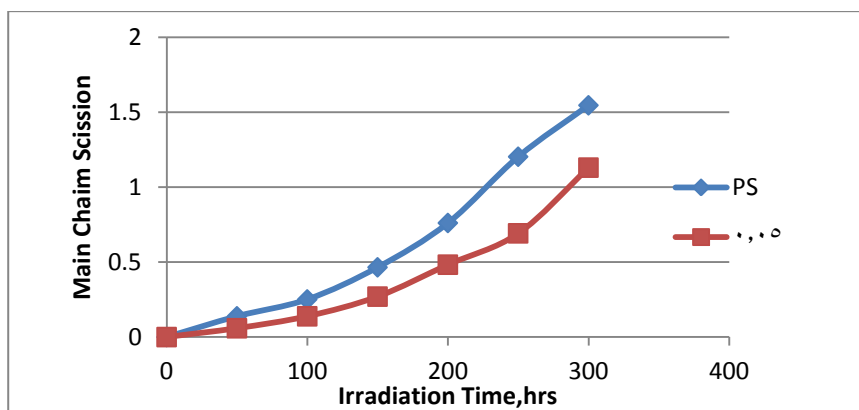
زمن التشعيع (الساعة)							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
14365402	18089018	20641398	24104678	26890049	28917301	30618871	PS
12018875	13890167	17379911	20890248	24470459	26890118	30618871	0.05



الشكل (3-46) تغيير (\bar{M}_v) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بتركيز 0.05% من المضافات وبسمك 110 µm.

الجدول (3-42) قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك (110µm) بوجود تركيز 0.05 % من المضافات.

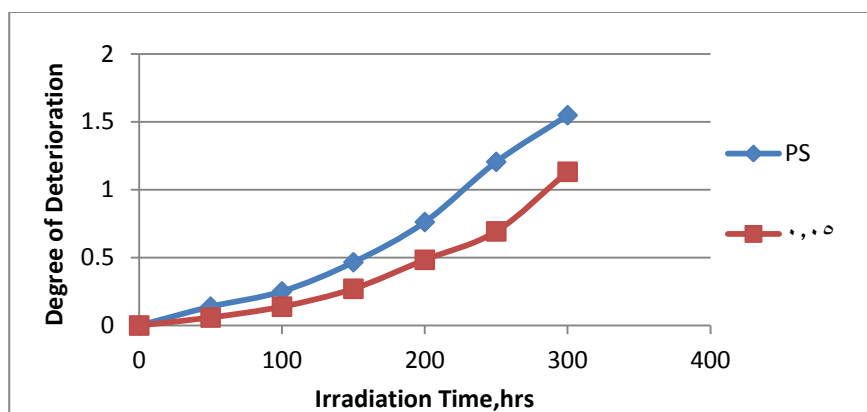
زمن التشعيع (الساعة)							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
1.54756	1.204355	0.761739	0.465701	0.251258	0.138666	0	Ps
1.131431	0.692677	0.483371	0.270246	0.138669	0.058842	0	0.05



الشكل (47-3) تغيير قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك (110 μ m) بوجود تركيز 0.05 % المضافات

الجدول (43-3) قيم درجة التحلل (α) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك (110 μ m) بوجود 0.05% من المضافات.

زمن التشعيع (الساعة)							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
1.54756	1.204355	0.761739	0.465701	0.251258	0.138666	0	PS
1.131431	0.692677	0.483371	0.270246	0.138669	0.058842	0	0.05



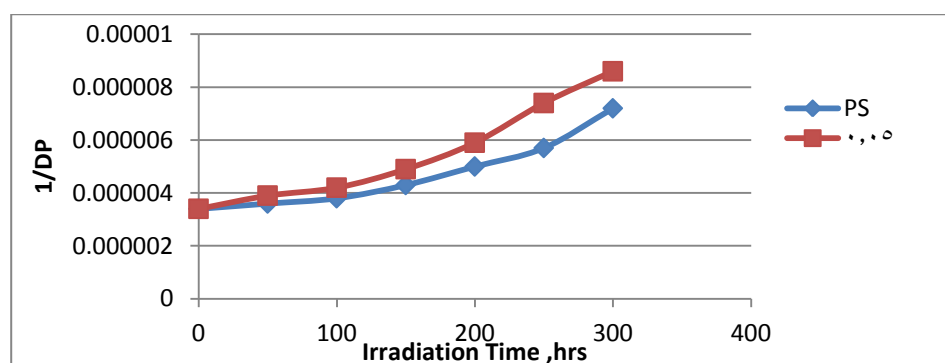
الشكل (48-3) تغيير قيم درجة التحلل (α) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك (110 μ m) بوجود 0.05% من المضافات

الجدول (3-44) قيم درجة البلمرة (DP) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك (80µm) بوجود تركيز 0.05% من المضافات.

زمن التشعيع (الساعة)							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
137929	173682	198189	231441	258185	277650	293892	PS
115399	133366	166873	200578	234953	258186	293892	0.05

الجدول (3-45) قيم معكوس درجة البلمرة (1/DP) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك (80µm) بوجود تركيز 0.5% من المضافات.

زمن التشعيع (الساعة)							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
0.0000072	0.0000057	0.000005	0.0000043	0.0000038	0.0000036	0.0000034	PS
0.0000086	0.0000074	0.0000059	0.0000049	0.0000042	0.0000039	0.0000034	0.05



الشكل (3-49) تغيير قيم معكوس درجة البلمرة (1/DP) مع زمن التشعيع لرقائق (بولي ستايرين) بسمك (110µm) بوجود تركيز 0.05% من المضافات

من النتائج التي تم الحصول عليها، فإن الكفاءة $Cr[S_2CN(C_2H_5)_3]$ وبسمك 110µm المستعملة كمثبتات لرقائق (بولي ستايرين) يمكن أن تأخذ ترتيباً وفقاً للتغير الحاصل في قياس الكربونيل والهيدروكسيل، وحساب ثابت التحلل، وقياس نسبة خسارة الوزن، والمعدل اللزوجي لوزن الجزيئي، ومعدل قطع السلسلة، ودرجة التحلل، ودرجة البلمرة، ومعكوس درجة البلمرة كما هو موضح في جميع الأشكال السابقة.

6.3 تحديد كفاءة الاستقرارية لرقائق (بولي ستايرين) بطريقة فقدان الوزن

Determination of the stabilizing efficiency of polystyren by weight loss method

تم تحديد كفاءة الاستقرار عن طريق قياس نسبة فقدان الوزن % للتحلل الضوئي لرقائق (البولي ستايرين) بوجود وعدم وجود المواد المضافة.

ويكون التحلل الضوئي (البولي ستايرين) تكون خسارة بالوزن، والتي تزداد بزيادة مدة التشعيع^[125]، وهكذا يمكن ان تكون النسبة المئوية للفقدان بالوزن كدالة لزمان التشعيع، وتكون مقياساً جيداً لدرجة التحلل، وبالتالي يمكن قياس فاعلية الاستقرارية للتثبيت، وامكانية قدرة المثبت حماية البوليمر.

تمت دراسته تأثير المركبات العضوية على تحلل (البولي ستايرين) بواسطة استعمال طريقة فقدان الوزن من خلال عاملين هما:

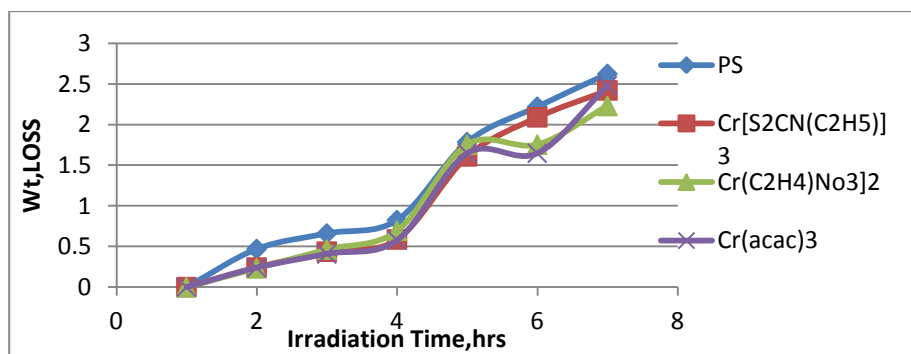
1.6.3 لوقائق البولي ستايرين بوجود وعدم وجود المضافات لجميع معقدات

بتركيز 0.05 وزنا وسمك 80µm

تم متابعة زيادة تحلل رقائق (بولي ستايرين) بوجود وعدم وجود المضافات من حساب نسبة فقدان الوزن لرقائق (بولي ستايرين) التي تحتوي 0.05% من المضافات بسمك 80 مايكروميتر، ويوضح الجدول (3-42) نسبة الوزن المفقود لرقائق (بولي ستايرين) بسمك 80 مايكروميتر وتحتوي 0.05% من المضافات.

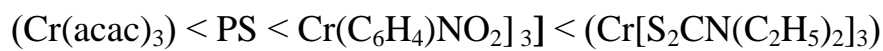
الجدول (3-46) نسبة الوزن المفقود لرقائق (بولي ستايرين) بسمك (80µm) بوجود 0.05% من المضافات.

زمن التشعيع							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
2.6242	2.2204	1.7849	0.8249	0.6599	0.469	0	PS
2.422	2.091	1.6099	0.5868	0.4363	0.2407	0	Cr[S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂] ₃
2.23	1.7541	1.7541	0.6935	0.4623	0.2311	0	Cr(C ₆ H ₄)NO ₂] ₃
2.4792	1.6481	1.6481	0.5775	0.4085	0.2394	0	Cr(acac) ₃



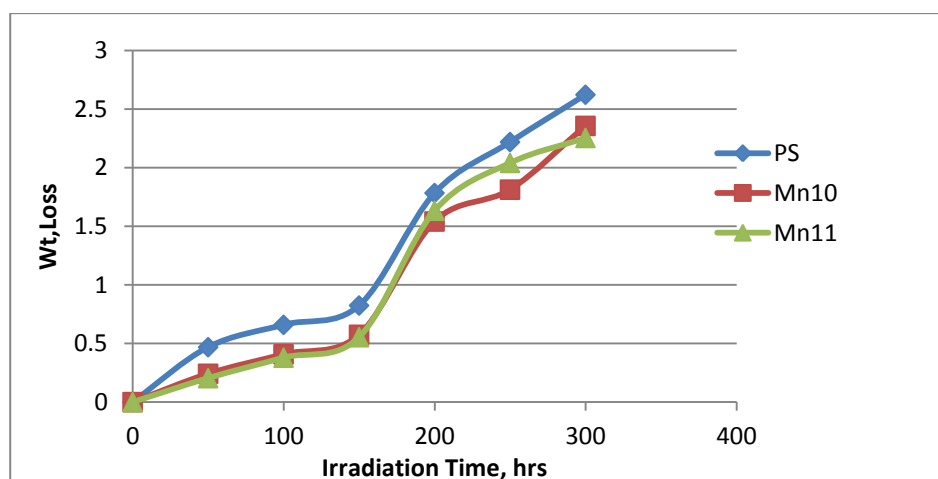
الشكل (3-50) نسبة الوزن المفقود لرقائق (بولي ستايرين) بسمك 80 μm بوجود 0.05% من المضافات

اظهرت النتائج مدى انخفاض الوزن (البولي ستايرين) المشوبة وغير مشوبة، إذ إنَّ فقدان الوزن لرقائق (بولي ستايرين) يزداد كلما زاد زمن التشعيع، وتبين أنَّ المركب $(Cr[S_2CN(C_2H_5)_2]_3)$ اكثر فعالية كمثبت من الاخريات ووجد أنَّ كفاءة التثبيت للمثبتات الضوئية تخضع لهذا التتابع:



الجدول (3-47) نسبة الوزن المفقود لرقائق (بولي ستايرين) بسمك (80μm) بوجود 0.05% من المضافات.

زمن التشعيع							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
2.6242	2.2204	1.7849	0.8249	0.6599	0.469	0	PS
2.358	1.814	1.542	0.5746	0.4082	0.2419	0	Mn ₁₀
2.2554	2.042	1.6341	0.5544	0.3793	0.2045	0	Mn ₁₁



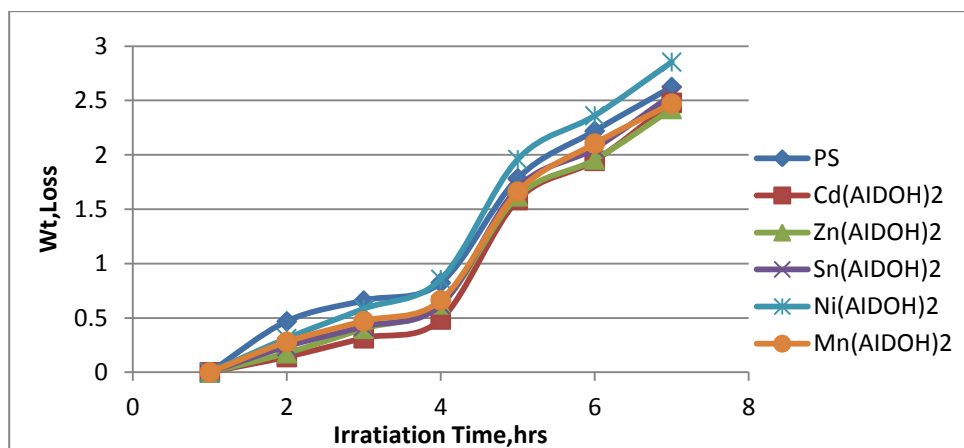
الشكل (51-3) نسبة الوزن المفقود لرقائق (البولي ستايرين) بسلك (80 μm) بوجود 0.05% من المضافات

أظهرت النتائج مدى انخفاض الوزن (البولي ستايرين) المشوبة وغير المشوبة، إذ إنَّ فقدان الوزن لرقائق (البولي ستايرين) يزداد كلما زاد زمن التشعيع، وتبين أنَّ المركب (Mn₁₀) أكثر فعالية كمثبت من الاخريات ووجد أنَّ كفاءة التثبيت للمثبتات الضوئية تخضع لهذا التتابع:

$$PS < Mn_{11} < Mn_{10}$$

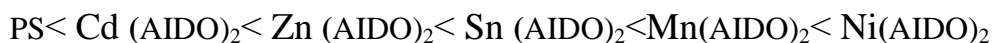
الجدول (48-3) نسبة الوزن المفقود لرقائق (بولي ستايرين) بسلك (80μm) بوجود 0.05% من المضافات.

زمن التشعيع (الساعة)							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
2.6242	2.2204	1.7849	0.8249	0.6599	0.469	0	PS
2.479	1.9463	1.5853	0.4865	0.3139	0.1412	0	Cd(AIDO) ₂
2.4229	1.9576	1.6201	0.6258	0.4011	0.1765	0	Zn(AIDO) ₂
2.5497	2.0594	1.6951	0.62024	0.4202	0.2381	0	Sn(AIDO) ₂
2.8541	2.3611	1.959	0.8562	0.5838	0.3113	0	Ni(AIDO) ₂
2.472	2.1045	1.662	0.6622	0.4709	0.2796	0	Mn(AIDO) ₂



الشكل (3-52) نسبة الوزن المفقود لرقائق (البولي ستايرين) بسلك $80 \mu\text{m}$ بوجود 0.05% من المضافات

أظهرت النتائج مدى انخفاض الوزن (البولي ستايرين) المشوبة وغير المشوبة، إذ إنَّ فقدان الوزن لرقائق (بولي ستايرين) يزداد كلما زاد زمن التشعيع، وتبين أنَّ المركب Ni(AIDO)_2 أكثر فعالية كمثبت من الاخرى ووجد أنَّ كفاءة التثبيت للمثبتات الضوئية تخضع لهذا التتابع:



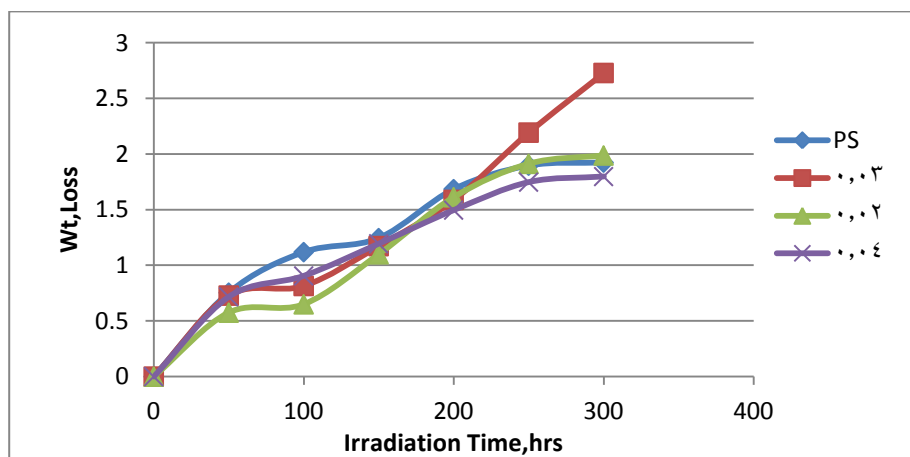
2.9.3. تحديد فقدان الوزن لرقائق البولي ستايرين بوجود وعدم وجود المضافات لمعدنات

$\text{Cr[S}_2\text{CN(C}_2\text{H}_5)_2\text{]}_3$ بتركيز 0.04, 0.03, 0.02 وزنا وسلك ($80 \mu\text{m}$)

تم متابعة زيادة تحلل لرقائق (بولي ستايرين) بوجود وعدم وجود المضافات بتركيز 0.02, 0.03, 0.04% من حساب نسبة فقدان الوزن مقابل زمن التشعيع، ويوضح الجدول (3-46) نسبة الوزن المفقود لرقائق (بولي ستايرين) بتركيز 0.02, 0.03, 0.04% من المضافات بسلك 80 مايكروميتر.

الجدول (3-49) نسبة الوزن المفقود لرقائق (بولي ستايرين) بتركيز 0.02,0.03,0.04 % من المضافات بسمك (80µm).

زمن التشعيع							لمضافات
300	250	200	150	100	50	0	
1.9238	1.8965	1.68489	1.24481	1.11907	0.75443	0	PS
1.9877	1.912739	1.612701	1.100137	0.650068	0.57507	0	0.02
3.7291	2.19328	1.58817	1.172984	0.814915	0.72848	0	0.03
1.79806	1.747768	1.49629	1.1945177	0.905318	0.71671	0	0.04



الشكل (3-53) تغيير نسبة الوزن المفقود لرقائق (البولي ستايرين) مع زمن التشعيع بتركيز 0.02,0.03,0.04 % من المضافات بسمك (80 µm)

واظهرت النتائج أنَّ المضافات الثلاثة تحقق الاستقرار ضد التحلل الضوئي لعينات (البولي ستايرين) تؤدي الى انخفاض في نسبة فقدان الوزن مقارنة مع لرقائق (البولي ستايرين) الخالية من المضاف، إذ أنَّ التركيز له تأثير على الاستقرار، ولوحظ أنَّه عند استخدام تركيز 0.02 % أدى الى انخفاض في نسبة فقدان الوزن للرقائق البوليمرية.

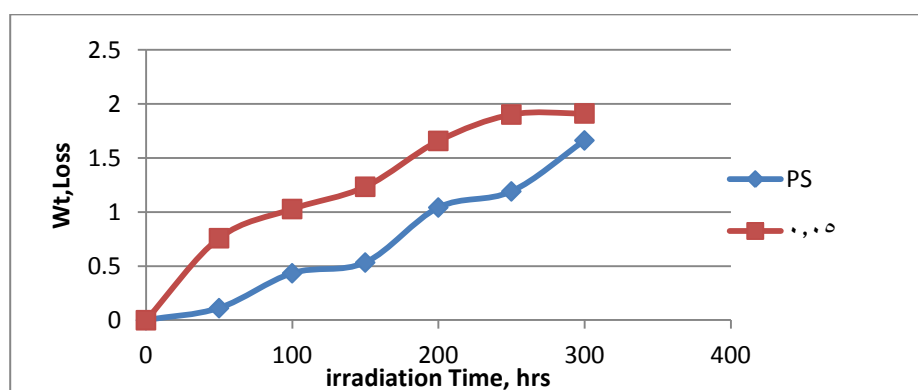
$$PS < 0.04 < 0.03 < 0.02$$

3.7.3 لرقائق البولي ستايرين بوجود وعدم وجود المضاف $\text{Cr}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ بتركيز 0.05 ووزنا وسمك $110\mu\text{m}$

تمت متابعة زيادة تحلل لرقائق (بولي ستايرين) بوجود وعدم وجود المضافات من حساب نسبة فقدان الوزن لرقائق (بولي ستايرين) التي تحتوي 0.05% من المضافات بسمك 110 مايكروميتر، ويوضح الجدول (3-45) نسبة الوزن المفقود لرقائق (بولي ستايرين) بسمك 110 مايكروميتر وتحتوي 0.05% من المضافات.

الجدول (3-50) نسبة الوزن المفقود لرقائق (بولي ستايرين) بسمك ($110\mu\text{m}$) بوجود 0.05% من المضافات.

زمن التشعيع							المضافات
300	250	200	150	100	50	0	
1.6633	1.1916	1.0427	0.5337	0.4344	0.1117	0	PS
1.9128	1.9028	1.6585	1.23425	1.0285	0.75854	0	0.05



الشكل (3-54) نسبة الوزن المفقود لرقائق (البولي ستايرين) بسمك $110\mu\text{m}$ بوجود 0.05% من المضافات

اظهرت النتائج مدى انخفاض الوزن (البولي ستايرين) المتحلل ضوئياً المستقر بواسطة المركبات العضوية بالمقارنة مع خسارة الوزن (البولي ستايرين) المتحلل ضوئياً غير المستقر (غير حاوي على مثبتات) إذ إنَّ فقدان الوزن لرقائق (بولي ستايرين) يزداد كلما زاد زمن التشعيع.

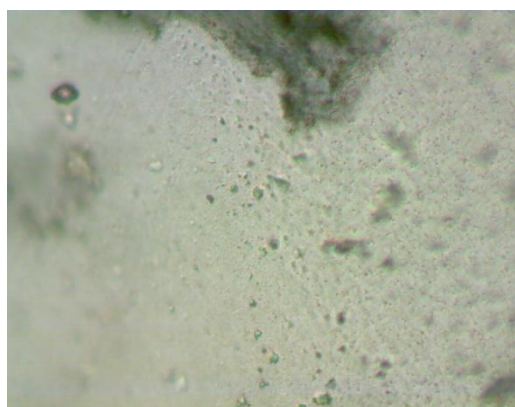
7.3 الشكل السطحي لرقائق (بولي ستايرين)

Surface morphology for the polystyrene films

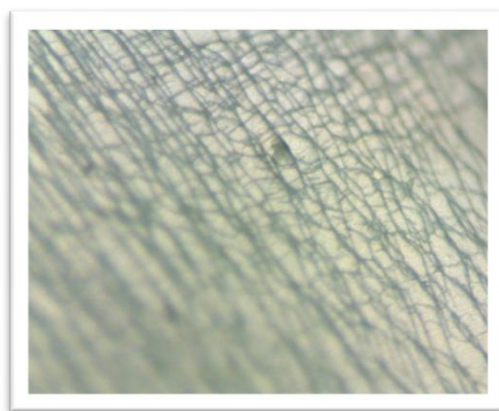
إنَّ دراسة شكل سطح البوليمرات يعطي صورة واضحة عن بعض الخصائص الفيزيائية للبوليمر كالحالة البلورية والجزيئات السطحية غير النظامية، وتجانس السطح وكيفية تكوينها. وتظهر هذه الدراسة أيضا طبيعة العيوب السطحية الناتجة عن فوتونات تفاعل الضوء مع جزيء البوليمر^[126].

ويمكن متابعة التحلل، أو التثبيت الضوئي للبوليمرات عند تعرضها للأشعة فوق البنفسجية بواسطة ملاحظة سطح البوليمرات، يمكن ان تصل الى حد ما انفصال في السلسلة^[127]، و تم دراسة شكل سطح رقائق بولي ستايرين غير المعرض للإشعاع (من دون مضافات) و رقائق بولي ستايرين غير المعرض للإشعاع مع المضافات، و رقائق بولي ستايرين المعرض للإشعاع لمدة 300 ساعة و رقائق بولي ستايرين مع المضافات المعرض للإشعاع 300 ساعة، والتي تكون بسمك (80) مايكرومتر، كما في الاشكال من (3-55) الى (3-56).

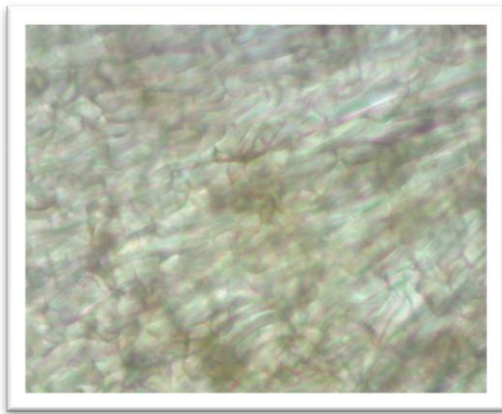
إنَّ سطح رقيقة بولي ستايرين الفارغة كان املس و فارغا من اي بقع تشير الى التحلل، في حين كان سطح رقيقة (بولي ستايرين) المشع لـ 300 ساعة، في حالة بولي ستايرين المحور (اي مع المضافات) المشع لـ 300 ساعة، يكون سطحه املس تقريبا، وتظهر عليه بقع اقل، وهذا يبين كفاءة الاستقرار الكبيرة للمثبت، وتبين دراسة الشكل أنَّ سطح البوليمر يتغير لونه وتظهر شقوق على سطحها، عند التفاعل مع الطاقة العالية للأشعة فوق البنفسجية ($\lambda = 313 \text{ nm}$)، وتناسب هذه الشقوق وتغيير اللون طرديا مع ساعات التشعيع^[128].



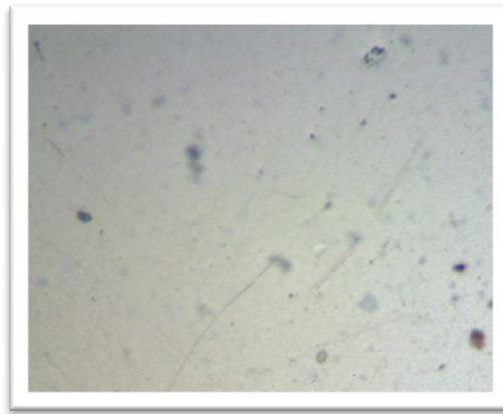
بعد تشعيع 0.02%



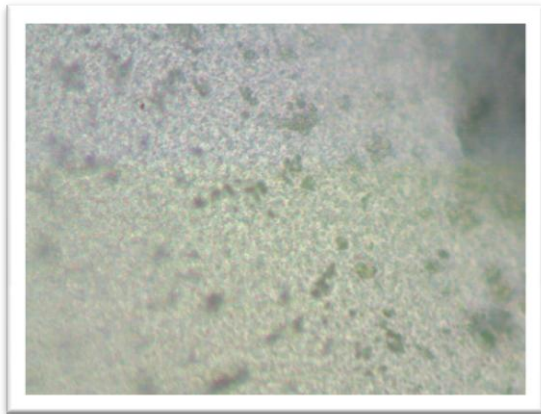
قبل تشعيع 0.02%



بعد تشعيع 0.03%



قبل تشعيع 0.03%

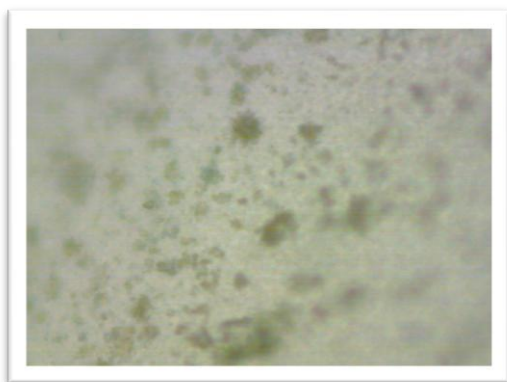


بعد تشعيع 0.04%

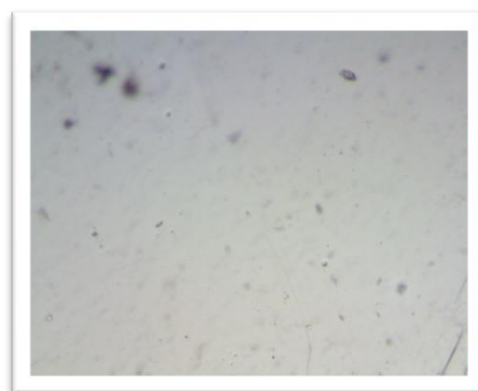


قبل تشعيع 0.04%

الشكل (3-55) يبين السطح قبل وبعد التشعيع للبولي ستايرين بوجود تراكيز مختلفة من المضاف $Cr[S_2CN(C_2H_4)_2]_3$ وبسمك 80 مايكروميتر وقوة تكبير 10×40 .

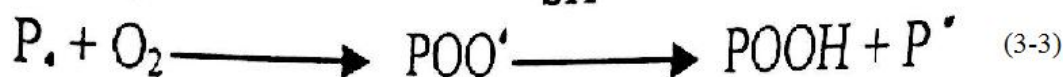
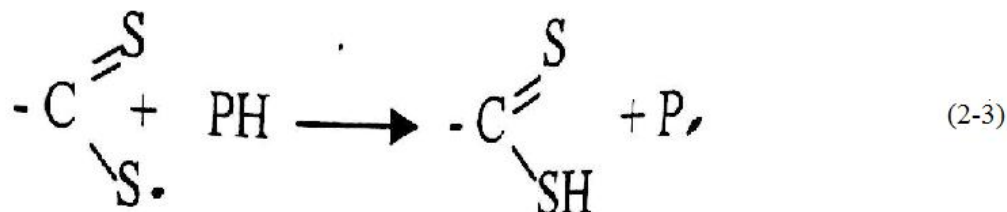


بعد تشعيع سمك 110 مايكروميتر بتركيز 0.05%

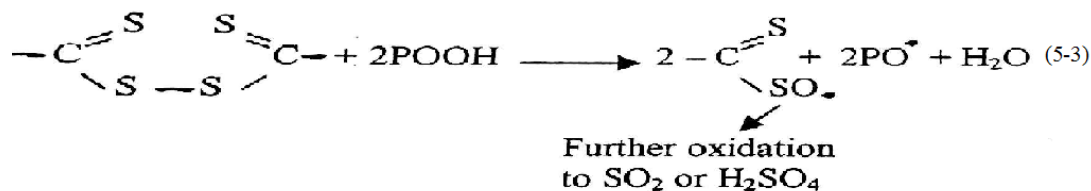
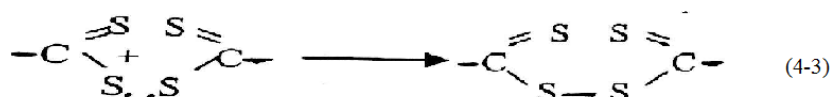


قبل التشعيع سمك 110 بتركيز 0.05%

يستطيع جذر ثنائي الكبريت يسحب الهيدروجين من جزئية البوليمر وتكوين جذر الاكيل (p) الذي يتأكسد بدوره الى PO, POO وتكوين POOH كما في المعادلة (2-3)



وتستطيع الجذور ثنائية الكبريت الاتحاد ومن ثم تحطيم الهيدرو بيروكسيد طبقا الى التفاعل الاتي :



بزيادة الهيدروبيروكسيد تتكون غازات من SO₂, SO₃ وحامض الكبريتيك التي تعمل على التجزئة الايونية لمجاميع الهيدرو بيروكسيد املاح الفلزات ثاني الثايو كربمايت الكروم تعمل كمثبتات للبولي.

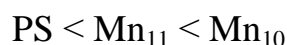
عملية تفكك ثاني الثايو كربمايت الكروم تتولد حوامض لويس مثل SO₂, SO₃ التي تعمل كمحفزات لتحطيم الهيدروبيروكسيدات .

Conclusion

8.3 الاستنتاجات

سلكت بعض المضافات المستعملة في هذا العمل سلوكا ناجحا كمثبتات ضوئية لرقائق (بولي ستايرين).

و اخذت المضافات التابع الاتي في فعالية التثبيت الضوئي فبعض منها ثبت الليكند وغير الفلز والبعض الاخر ثبت الفلز وغير الليكند كما مبين في المجموعات :



وفقا لانخفاض معاملات الكربونيل والهيدروكسيل (I_{OH} ، I_{CO})، وخسارة الوزن، وثابت التحلل لرقائق متعدد (بولي ستايرين) بوجود المضافات، فإن (بولي ستايرين) ثبت من خلال استخدام هذه المضافات، وكذلك فإن انخفاض المعدل الوزني الجزيئي ومعدل قطع السلسلة ودرجة التحلل ومنتوج الكم لقطع السلسلة في (بولي ستايرين) بوجود المضافات يكون اقل بالمقارنة مع متعدد (بولي ستايرين) الخالي من المضافات.

وجد ان جميع المضافات أعطت كفاءة في عملية الاستقرار الضوئية باستثناء Cr(acac)_3 كمحفز ضوئي وهذا يدعم استخدام هذا المركب كمثبت للـ PS.

Suggestions for future work

9-3 التوصيات للعمل المستقبلي

1. دراسة الفعالية الضوئية للمضافات في بوليمرات اخرى مثل PVC و PVA و LDPE و HDPE ومقارنة فعالية هذه المضافات في الاستقرارية الضوئية للـPS.
2. مقارنة كفاءة المضافات المستخدمة مع بعض المثبتات التجارية المستخدمة.
3. دراسة تأثير الطول الموجي في التجزئة الضوئية للرقائق البوليمرية وايضا دراسته تاثير اشعة كاما في التجزئة البوليمرات اذ تولف العوازل الكهربائية وخاصة المواد البوليمرية مكوناً اساسياً في الكثير من الاجهزة الكهربائية المستخدمة لاغراض القياسات النووية. ودراسة التجزئة الضوئية للبوليمرات تحت ظروف التشعيع الطبيعية (تعرضها لاشعة الشمس)
4. دراسة تأثير درجة الحرارة على كفاءة المضافات المستخدمة.
- 5-دراسة الخواص البصرية والتوصليه والميكانيكية للبوليمرات.
6. توسيع نطاق الدراسة باستخدام تراكيز مختلفة للمضافات ودراسة اثرها على عملية التثبيت الضوئي والتجزئة غير التراكيز المستخدمة.

المصادر

1. Painter, P. C ,and Coleman, M. M. (2008). Essentials of polymer science and engineering. DEStech Publications, first edition, USA:80-96.
2. Ebewele, R. O. (2000). Polymer science and technology. Chemical Rubber Company, France: 255-263..
3. Harper. C. A., 2002, "Handbook of Plastics Elastomers and Composites", Mc Graw Hill Companies, Inc New York, NY 10121-229.p.884.
4. Pethrick, R. A., Amornsakchai, T., and North, A. M. (2011). *Introduction to molecular motion in polymers*. Whittles.
5. حامد عبد الامير مخيبر، 2016. "دراسة الخواص الفيزيائية لمركبات البولي ستايرين (ps) المدعمة بانابيب الكربون النانوية"، رسالة ماجستير غير منشورة، جامعة ديالى، كلية العلوم.
6. Amin. S and M. Amin, (2011), **Thermoplastic elastomeric (tpe) materials and their use in outdoor electrical insulation**”, Advance Materials Science, 29(2). 15-30.
7. Bower. D. I., (2002). **An Introduction to Polymer Physics**, Cambridge .
8. Fried. J. R., (2003) . **Polymer Science and Technology**, Prentice Hall, Inc, Upper Saddle Rivers, Newjersey,.
9. Thomas. S., J. Kuruvilla, S. K. Malhotra, K. Goda and M. S. Sreekala, (2012), **Polymer Composites**,1(1), 814-815, Wiley-VCH Verlag,.
10. Sura. A. M.,(2013).**Effect of glass additive on wearing resistance of polymer on (polymer – glass) composites**, M.Sc Thesis, University of Baghdad.
11. Kaczmarck, H. and Rabek, J. F. , (1997). "**Die angewonote makromole kulore chemie**" p. 247-248.
12. Valkoa, L., Kleinb. E and Simonb, P. 2001, Eur Polymer. J. P.37, 1123.
13. Pospisil, J. D., 1994," Polymer Composites Makrolekulare Chemie",P. 216, 55.

14. Rabek, J. F. 1987, "Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers", John Wiley and sons, New York. P.P.478, 571.
15. محمد، مجدي عبد الله واصل، (2008). **كيمياء البوليمرات** جامعة الأزهر، كلية العلوم، دار الفجر للنشر والتوزيع، الطبعة الثانية.
16. Louis .B., H. Jean and L. A. Shadi, (1974). **Effect of Molecular Weight on Glass Transition by Diflerential Scanning Calorimetry**, Canadian Journal of Chemistry, 52(3): 3710-3714.
17. Luyi. S., J. T. O'Reilly, C. W. Tien and H. J. Sue,(2008). **Preparation of eletrically conductive polystyrene/carbon nanofiber nanocomposite films**", Journal of Chemical Education, 85(2):. 1105-1107.
18. Gianfranco. C. and N. Francesca, (2009) .**Reversible Thermochromic Nanocomposites Based on Thiolate-Capped Silver Nanoparticles Embedded in Amorphous Polystyrene**, Materials,. 2(1):1323 -1340.
19. Hassan. W. K., (2011). **Studying Dielectric Properties of Polystyrene-Bentonite Composite and Effective Parameters**, Journal of Kufa-Physics, 41 (2): 23-28.
20. Hassan .W. K.,(2015). **Effect of Iraqi Bentonite granules addition on physical characteristics for polystyrene**", Journal University of Karblaa ,13 (.1). 257-270.
21. Gupper. A, Kazarian .S.G(2005). **Study of solventdiffusion and solvent inducedcrystallization syndiotactic polystyrene using FTIR spectroscopy and imagingmacromolecules**, 38(6):2327–2332.
22. Saitoh. A, Amutharani. D, Yamamoto Y, Tsujita Y, Yoshimizu H, Okamoto S ,(2003). **Structure and properties of the mesophase of syndiotactic polystyrene IV.Release of guest molecules from δ form of syndiotactic polystyrene by timeresolved FT-IR and WAXD measurement**, Polym J 35(11):868–871

23. Rabak, J. F . ,1971, "Mechanism of photo physical processes and photo chemical reaction in polymers", John wiley and sons, Ny , p57.
24. Joffe, Z and Randy, J. B. 1974. Appl. Polymer.sci, Appl.polymer.symp.p35, 302.
25. Baxendale, J.H. and Thomas, J. K.,(1958), trans faraday, V12,No2,P54-60.
26. Yousif E, Salimon J, Salih N , (2011a). **New stabilizer for polystyrene based on 2 -N-Salicylidene-5-(substituted)-1,3,4-thiadiazole compounds**, Journal of Saudia Chemical Society 16(3):299–306, A
27. Yousif E, Salimon J, Salih N , 2011b.**Photostability of poly (vinyl chloride). Dr. mzsauler publisher, VDM Verlag, B**
28. Kleinb, L. E. and Kovarikb, P. ,2001, simonb.Eur. polymer. J.37,1123.
29. Fox, R. B. and Price, T. R. 1965, polymer .Sci .A3, P 3303 .
30. Mansor AL Derzi, N. W. ,2004,," Induced Photodegradation Thermo Plastic Polymers by Molybdenum Complexes", Ph.D. Thesis, Technology University
31. Allen, N.S and Mckellar, J. F. ,(1980). "Photochemistry of Dyed and Pigmented. Applied Science Publishers", Ltd., London, P.247.17.
32. Yousif, E., and Haddad, R. (2013). **Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene.** *SpringerPlus*, 2(1), 398.
33. Balakit, A., Ahmed, A, Gamal, A., Smith, K. and Yousif, E.,(2015), **Synthesis of new thiophene derivatives and their use as photostabilizers for rigid poly(vinyl chloride)**, Int. J. Polym. Sci., 1-10
34. Yousif, E., Bakir, E., Salimon, J. and Salih, N.,(2012). **Evaluation of Schiff bases of 2,5-dimercapto-1,3,4- thiadiazole as photostabilizer for poly(methyl methacrylate)**, J. Saudi Chem. Soc., 16(3): 279–285.

35. Labarta, J., Herrero, M., Tiemblo, P., Mijangos, C. and Reinecke, H., (2003). **"Wet chemical surface modification of plasticized PVC, Characterization by FTIR-ATR and Raman microscopy, Polymer"**, 44: 2263-2269.
36. Salih, N., Salimon, J., Yousif, E. and Hamed, A., (2013). **Microwave synthesis of some new 1,3-oxazepine compounds as photostabilizing additives for poly(vinyl chloride) film**, Asian J. Chem., 25(12): 6748-6754.
37. Barltrop, J. A. , and Coyle, D. J., (1978)." Principle of Photochemistry", New York.
38. Thomas, J. K. (1984). Remarks on the Association of Rodlike Macromolecules in Dilute Solution, Am. Chem. Soc., Washington DC
39. Wayne, C. E. , and Wayne, P. R., 1996, Photochemistry, Oxford University Press, New York.
40. Callister, D. W., (2000). **Materials science and engineering: an introduction**, 5th Ed, Wiley, New York.
41. Billmeyer, F. W., 2007, Textbook of Polymer Science, Wiley Limited.
42. Ashwin Kumar, A., and Arumugam, P. K., (2011). **Properties of biodegradable polymers and degradation of sustainable development"**, Int. J. Chem. Engin. and Appl., 2: 3.
43. Blaga, A. , Sereda, PJ, Litvin,(1980)." GG (eds). Durability of Building Materials and Compounds", ASTM STP 691. ASTM, Philadelphia. 26: 827-737.
44. Yousif, E. , Haddad, R. , and Ahmed, A., (2013). **Photodegradation and Photostabilization of Polystyrene**, Lambert, Germany.
45. Trozzolo, M. A., (1972)., Polymer Stabilization. W. L. Hawkins, ed., Wiley-Inter Science. 159

46. Dindar, B. , and Icli, S., (2001). **Unusual Photo Reactivity of Zinc Oxide Irradiated by Concentrated Sunlight**, Journal of photochem. Photobio. A: Chem. 140(1): 263-268.
47. Rabek, J. F., (1983). Polymer Photodegradation Mechanism and Experimental Methods, Chapman and Hall, London.
48. Yousif, E., (2012). **Photostabilization of Thermoplastic Polymers**, Lambert Academic Publishing, Germany
49. Yousif, E., (2012). **Photostabilization of PVC: Principle and Applications**, Lambert, Germany.
50. Yousif, E., and Haddad,R.,(2013). **photodegradation and Photostabilization of Polymers, Especially Polystyrene** review, Spr. plus. 2(3): 398.
51. 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
52. Gugumus, F., Gacher, R., and Muller, H. (eds.). *Plastics Additives*, 2nd Ed, Munich, 97-185.
53. Wiles, D. M., and Carlsson, D. J., (1980), *Polymer Degradation and Stability Review*, Appl. Sci. Publisher Ltd, England.
54. Garton, A., Carlsson, J. D., and Wiles, M. D., (1979), **Development in the Polymer Stabilization-1**, G. Scott, ed., chapter 7, Applied Science Publisher, London.
55. Rabek, J. F. (1987). **Mechanisms of photophysical processes and photochemical reactions in polymers: theory and applications**. Wiley.
56. M.A.J.Abdul Latif.,M.S.Thesis University of AL-Mustansiriya ,College of Science (1995).
57. R.Gachter and H.Muller,(1985)"**Plastic Additives**" Hanser.Publ munich, N.Y. vienns,chapter3.

58. Ayid, S. K., (2007). **photostabilization of poly(vinyl chloride) by 2-thioacetic acid benzothiazole complexes**, M. Sc. thesis, Al-Nahrain University.
59. Ruoko, (2012). **UV light induced degradation of polyethylene and polystyrene spectroscopic and dsc study**, M. Sc thesis, Tampere University of Technology
60. Yousif, E. , Salimon, J. , and Salih, N., (2011). **Photostability of Poly(vinyl chloride)**, VDM. Germany.
61. Yousif, E. , Salimon, J. , and Salih, N, (2011). **New Stabilizer for Polystyrene based on 2-N-Salicylidene-5-(substituted)-1,3,4-thiodiazole Compounds**, *J. Saudia Chem. Soc.*,16(3): 299-306
62. Yousif, E., El-Hiti, G.A., Haddad, R., and Balakit, A.A., (2015). **Photochemical stability and photostabilizing efficiency of poly(methyl methacrylate) based on 2-(6-methoxynaphthalen-2-yl)propanoate metal ion complexes**, *Polymers*, 7(6): 1005–1019.
63. 'Smith, K., Al-Zuhairi, A.J., El-Hiti, G.A and Alshammari, M.B., (2015), "**Comparison of cyclic and polymeric disulfides as catalysts for the regioselective chlorination of phenols**, *J. Sulfur Chem.*, 36: 74–85.
64. Amir.F.Dawood Al-Niaimi, (1999). **Ph.D.thesis**,University of Al-Munstansirya,College of Science.
65. Jing Shang, Ming Chai, and Yongfa Zhua,(2003).**Solid-phase photocatalytic degradation of polystyrene plastic with TiO₂ as photocatalyst**, *Journal of Solid State Chemistry*, 174 (2003) 104–110.
66. طارق عبد الجليل ، (2007)"دراسة موفولوجية للتفكك وتثبيت الضوئي للبولي ستايرين المعجل بكلوريد الحديدك للاماني"مجلة جامعة الانبار، للعلوم الصرفة، 1(2):1-14.
67. Khalid E. Al Ani, Afrah Essa Ramadhan,(2015)."**Kinetic study of the effect of plasticization on photodegradation of polystyrene solid films**." *Materials Sciences and Applications*, 6(1): 617-633.

68. . Rabie. S.T, A.M. Mahran, E.M. Kamel and N.H. Abdel Hamid,(2008). **Photodegradation of Polystyrene Stabilized with Uracil Derivatives**, *Journal of Applied Sciences Research*, 4(12): 2018-2026.
69. Mohammed A. Abd, Ali A. I. Abdul Zahra, Ashwaq A. Shenta ,(2009). **Photostabilization of polystyrene films by anthraquinones derivatives and their complexes with copper (II), oxovanadium (IV) and nickel (II) ions**. *Journal of Basrah Researches ((Sciences))*. 35(3), 15 June
70. Yousif Ali Al-Fattahi,Salah.M.Aliwi,and Hammed H.Mohamed,(2010) . **Photo Degradation of Poly Styrene and Poly (exo-Galactosene –co-Styrene Al-Mustansiriya.J.Sci.,21 (5)**.
71. محمد حميد عبدالله ، عبيدة عامر عبد الحسين و داد هنو عباس، (2010) . "دراسة فجوة الطاقة لبولي ستايرين المشوب بثاني كلوريد الحديد(FeCl₂)" مجلة علوم المستنصرية ، 21(6).
72. Katerina kotti,Costas ;iparissides,(2010). **Synntesis of Composite polystyrene/silica nanopartices via precipitation and Emulsion polymerization methods**, *Journal of Macromlecular Reaction-Engineering*,Vol.4, 5,pp.437-357.
73. Yousif et al,(2013). **New photostabilizers for polystyrene based on 2,3-dihydro-(5-mercapto-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-phenyl-2-(substituted)-1, 3,4-oxazepine- 4,7-dione compounds**, *SpringerPlus*, 2:104 P2 of 8.
74. علي حسن رسن هذال العزاوي، عيد محمد مناور عنتر . (2013) . "دراسة تاثير مادة بروموثيمول الازرق في الخصائص البصرية للبولي ستايرين"مجلة بغداد للعلوم، 10(1).
75. حميد خالد علي،سمر عبد الجبار عبد الرزاق، (2013). "حث التجزئة الضوئية لمتعدد الستايرين باستخدام معقد النيكل الثنائي(Ni-BAP)"مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة:7(1).

76. حميد خالد علي واخرون، (2014). "تحسين الخواص البصرية لمتعدد ستايرين باستخدام معقد النيكل الثنائي (Ni-SED)" *مجلة ديالى، للعلوم الصرفة* 9: (4).
77. Al Ani, K. E., and Ramadhan, A. E. (2015). **Kinetic study of the effect of plasticization on photodegradation of polystyrene solid films.** *Materials Sciences and Applications*, 6(7):617-618.
78. Awad, A. A., Al-Hasani, R. A., and 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*, 19: (1): 69-75.
79. Yousif, E., Salih, N., and Salimon, J. (2011). **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.
80. W.C.Fernelius and J.E.Blanch, *Inorganic synthesis*, (1957), p130-131.
81. A.H.Whiter ,R.Roper ,E.Kokot,h.waterman and R,L.Mastin ; *Journal Chem*.17(1964)294.
82. M. M. Ray, J.N.Adhya,D. Biswas ,and S.N . Pooder; A ust. *Journal.Chem .*,19(1966) 1737
83. Al-Saadawy, N. H., and Alyassin, F. F. (2016). **Schiff Base [(Z)-2-((2-Aminoethyl) Imino)-1, 2-Diphenylethanol] and Their Metal Complexes: Synthesis and Characterization.** *American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences (ASRJETS)*, 18(1): 271-278.
84. وئام احمد محمود الشمري (2016)، "الخصائص الفيزيائية لعدد من معقدات قواعد شاف المشتقة من ادوية السلفا من ايوني الكادميوم والمنغنيز"، رسالة ماجستير، جامعة تكريت.
85. Hatchard, C., and Parker, C., (1956), "A New Sensitive Chemical Actinometer .II. Potassium ferrioxalate as a Standard Chemical Actinometer, *Proc. Roy. Soc.*, 235(1203): 518-536

86. Ganqlitz, G., and Hubiq S., (1986), **Chemical Actinometry**, Pure and Appl. Chem., 61: 187-195.
87. عامر فاضل داود النعيمي ، (2000).**التجزئة الضوئية المحتثة للبوليمرات الفايينيلية بواسطة معقدات العناصر الانتقالية المخليبية**، رسالة دكتوراه، جامعة المستنصرية.
88. Meller . D .C., A .B. Moir and G.S. Scott,Eur. Polym . *Journal*;9(1986) ,1679.
89. Hassam, O. , Otaiwi, A. , and Abeer, A., (2008). **Photodegradation Study of PVC by \New Metal Complexes of Thiourea Derivatives. Ntional Journal of Chemistry**, 31(1): 501-513.
90. Aliwi, S., Najim, T. and Naief, O., (2011), "**Photostabilization of poly(vinyle chloride) using natural products**", *Journal. college education*, 1(2): 357-390
91. Rabie,S. T., Ahmed, A. E., Sabaa, M. W., and Abd El-Ghaffar, M. A., (2013). **Maleic diamides as photostabilizers for polystyrene**, *Journal. Ind. Eng. Chem.*,19(6): 1869–1878
92. Kordoghli, B., Khiari, R., Dhaouadi, H., Belgacem, M., Mhenni, M. and Sakli, F., (2014), **UV irradiation-assisted grafting of poly(ethylene terephthalate)fabrics**, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 441(1): 606-613.
93. Al-Jibouri, M. N., Al-Ameri, S. A., Al-Jibouri, W. M., and Al-Souz, M. A. (2013). **Spectroscopic study of the effect of a new metal chelate on the stability of PVC**. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 14(1), 67-74.
94. Wu, M., Xu, S., Zhao, J., Kang, H., and Ding, H. (2010). **Preparation and characterization of molecular weight fractions of glycosaminoglycan from sea cucumber Thelenata ananas using free radical depolymerization**. *Carbohydrate research*, 345(5), 649-655.

95. Yousif, E., Salimon, J., Salih, N., and Ahmed, A. (2012). **Improvement of the photostabilization of PMMA films in the presence 2N-salicylidene-5-(substituted)-1, 3, 4-thiadiazole.** *Journal of King Saud University-Science*, 24(2), 131-137.
96. Yousif, E. (2013). **Triorganotin (IV) complexes photo-stabilizers for rigid PVC against photodegradation.** *Journal of Taibah University for Science*, 7(2), 79-87.
97. Allcock, R., Lampe, W. and Mark, P., (2003), *Contemporary Polymer Chemistry, 3d ed, 50-60.*
98. Torikai, A., Ohno, M., and Fueki, K. (1990). **Photodegradation of poly (methyl methacrylate) by monochromatic light: Quantum yield, effect of wavelengths, and light intensity.** *Journal of Applied Polymer Science*, 41(5-6), 1023-1032.
99. Nakajima, N. , Sadeghi, M. , and Kyu, T., (1990), **Photodegradation of Poly (methyl methacrylate) by Monochromatic Light: Quantum Yield, Effect of Wavelengths, and Light Intensity,** *Journal. Appl. Polym. Sci., 41: 889-1363.*
100. Rabek, J. F. (2012). **Polymer photodegradation: mechanisms and experimental methods.** Springer Science and Business Media.
101. J.F. Rabek, "Polymer Photodegradation Mechanisms and experimental method" Stockholm, 1994.
102. Chandra, R., and Handa, S. P. (1982). **Sensitized photodegradation of polyisobutylene film by addition of tris (α -thiopicolinanilide)–cobalt (III).** *Journal of Applied Polymer Science*, 27(6), 1945-1958.
103. Lucki .J. and B.Ranby, *polym.Deg .and Stab.,1 (1979) I.*
104. Rabek .J.F. and J.Sanetra, *Macromolecules;19,(1986),1679.*
105. J.Lucki,J.F. Radek and B.Ranby , *Journal.Appl. Polym .Sic.,Appl. polym.Symp., 35(1979) 275.*

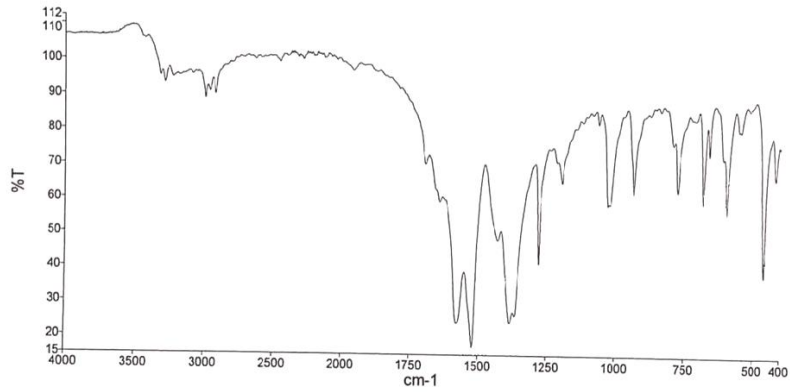
106. Yousif, E., Bakir, E., Salimon, J., and Salih, N. (2012). **Evaluation of Schiff bases of 2, 5-dimercapto-1, 3, 4-thiadiazole as photostabilizer for poly (methyl methacrylate)**. *Journal of Saudi Chemical Society*, 16(3), 279-285.
107. Palma, G., and Carenza, M., (1970), *J. Appl. Polym. Sci.*, 14:1737.
108. Decker, C., and Balandier, M., (1981), *Polym. Photochem.*, 1: 221.
109. Winslow, F., Hellman, M., Matrayek, W. and Stills, S., (1966), *Polym. Eng. Sci.*, 6: 237.
110. Al-Niaimi, A. F., (1999), Ph, Thesis. D., *College of Science, Al-Mustansiriah University, Iraq*.
111. Yousif, E.,(2010). **Photostabilization of PVC by inorganic complexes**, Lambert Academic Publishing, 6(2):1-12.
112. Nief, O., (2013), **Photostabilization of Poly (Vinyl Chloride) by Some Schiff Base Derived from 2-amino pyridine**, *Journal of Al-Nahrain University*.16(1) :18-28.
113. Rabek, J. F., and Ranby, B., (1975). "Photodegradation, photo-oxidation and Photostabilization of Polymers", *John Wiley, New York*.
114. Aliwi, S., Yousif, E., and Otaiwi, A., (2005). **Synthesis and photochemical study of some metal complexes of poly(vinyl chloride)-2- mercapto-5-phenyl 1,3,4-oxadiazole**, *Journal of Al-Nahrain University*, 8(2): 49-54.
115. Rabek, J., and Ranby, b., (2003), **Studies on the photooxidation mechanism of polymers. II. The role of quinones as sensitizers in the photooxidative degradation of polystyrene**, *J. polym. sci.*, 2(1): 295-306.
116. Cooray, B. B., and Scott, G. (1981). The effect of thermal processing on PVC— Part VIII: The role of thermally formed peroxides on photo-degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 3(2), 127-135.

117. Cooray, B. B., and Scott, G. (1980). The effect of thermal processing on PVC—VI. The role of hydrogen chloride. *European Polymer Journal*, 16(2), 169-177.
118. Gibb, W. H., and MacCallum, J. R. (1974). **The photodegradation of poly (vinyl chloride)—V the effect of wavelength of irradiation on the dehydrochlorination reaction.** *European Polymer Journal*, 10(7):529-532.
119. Fisher, L. W. (2005). *Selection of engineering materials and adhesives*. CRC Press. 1 Ed., CRC Pres:30-80.
120. Yousif, E., Salih, N., and 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(1): 2207-2214.
121. Sabaa, M., Oraby, E., Abdel Naby, A., and Mohamed R., (2006). **Nphenyl-3-substituted 5-pyrazolone derivatives as organic stabilizers for rigid poly(vinyl chloride) against photodegradation,** *Journal Of Applied Polymer Science*, 101(3), 1543-1555
122. Yousif, E., Hameed, A., Salih, N., Salimon, J. and Abdullah, B., (2013). **New photostabilizers for polystyrene based on 2,3-dihydro-(5-mercapto1,3,4-oxadiazol-2-yl)-phenyl-2(substituted)-1,3,4-oxazepine-4,7 dione compounds,** *SpringerPlus*, 2(1), 104-105.
123. Botelho, G., Queiro's, A., Machado, A., Frangiosa, P., and Ferreira, J., (2004), **Enhancement of the thermooxidative degradability of polystyrene by chemical modification,** *Polymer degradation and stability*, 86: 493-497.
124. Yousif, E., Salimon, J., and Salih N., (2012), **New Photostabilizer for PVC based on some diorganotin (IV) complexes,** *Journal of Saudi Chemical Society*, 19(2): 133-141.
125. Yousif, E., (2013). **Triorganotin (IV) complexes photostabilizers for rigid PVC against photodegradation,"** *Journal of Taibah University for Science*, 7(2), 79-87.

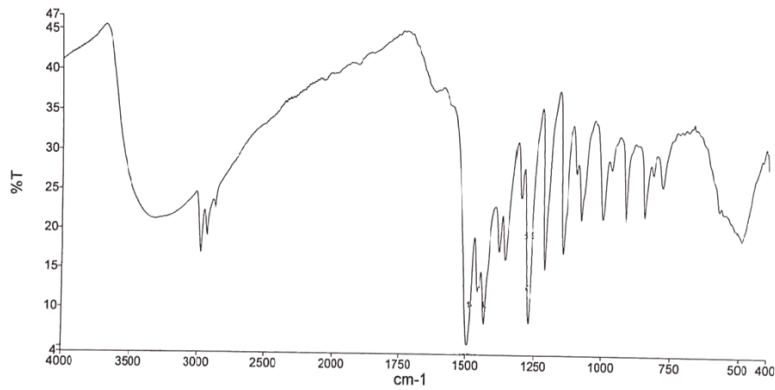
126. Yousif, E., Hameed, A., Rasheed, R., Mansoor, H., Farina, Y., Graisa, A., and Salimon, J. (2010). **Synthesis and photostability study of some modified poly (vinyl chloride) containing pendant benzothiazole and benzimidazole ring**, International Journal of Chemistry, 2(1): 65-66.
127. Zan, L., Wang, S., Fa ,W., Hu Y., Tian, L. and Deng, K., (2006). **Solid-Phase Photocatalytic Degradation of Polystyrene with Modified Nano-TiO₂ Catalyst**, J. Polym., 47: 8155-8162.
128. Schuhz, J., (1998), Deformation Morphologies and Tiughening of Polymer System, Capter 8, 349-368.
129. Valkoal, L. , Kteinb, E. , Kovarikb, P. , and Simoub, P., (2001). **HPLC Stanovenie Sacharidov Process Modelovaneho Zrychlench Starnu Papiera. Eur Polym, J., 37(1): 1123-1133.**
130. Shimary, B., Al-Jouburi, N., and Ismael, A., (2008). **The effect of the new Metal complexes on the Photodegradation of Poly (vinyl chloride) film**, Nat. J.Chem., 31: 428-438.

فصل الرابع

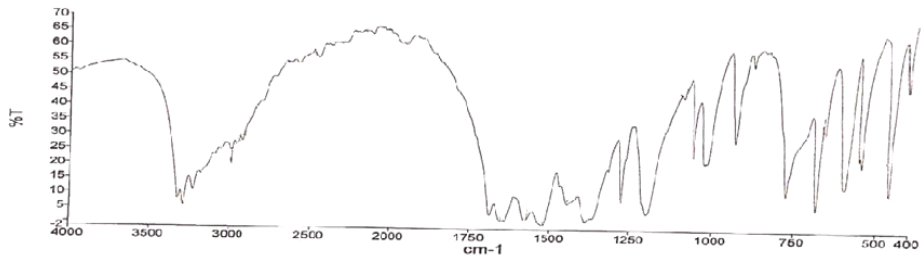
الملحق



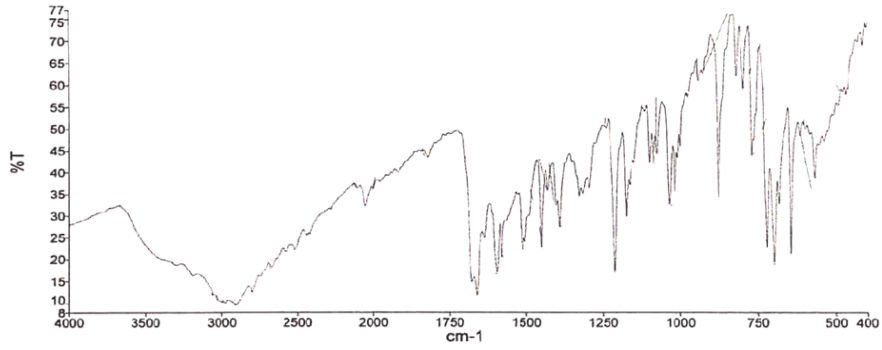
الشكل (1-4) يوضح طيف I.R لمعقد ثلاثي (ثلاثي اسيتونيتو) لكروم $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_2)_3$



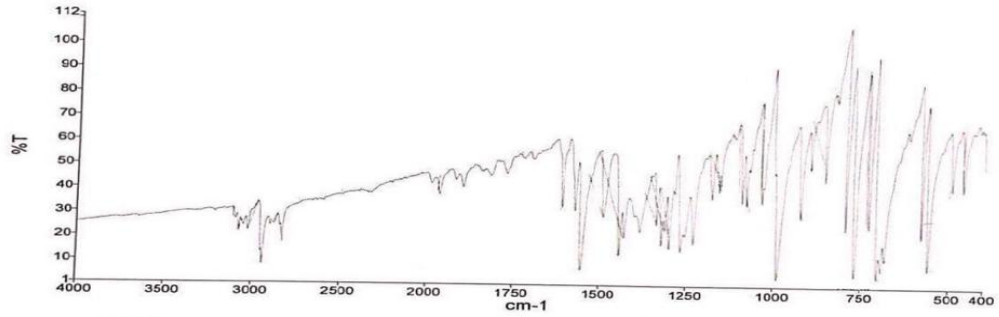
الشكل (2-4) يوضح طيف I.R لمعقد ثلاثي (ثنائي استيل ثنائي ثايوكاربامتو) لكروم $\text{Cr}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_3$



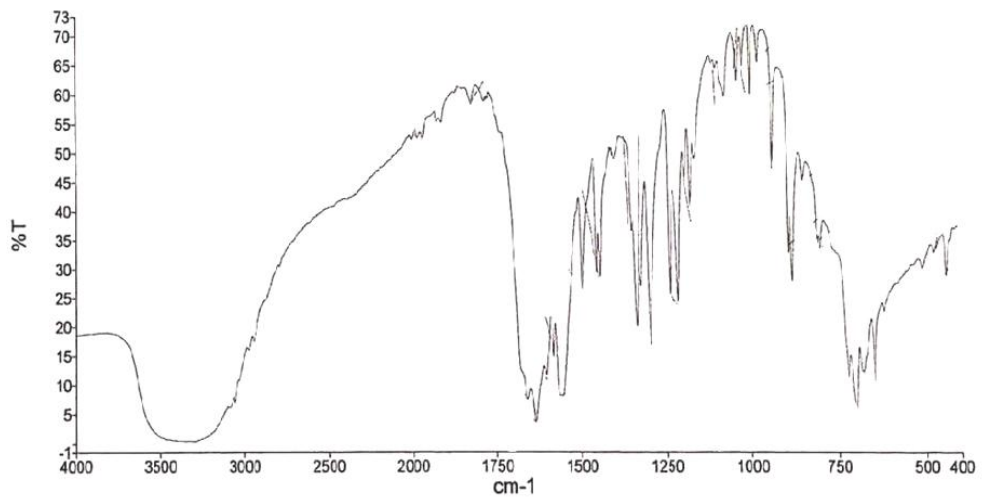
الشكل (3-4) يوضح اطياف I.R لمعقد ثلاثي (بيكوليتو) لكروم $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3$



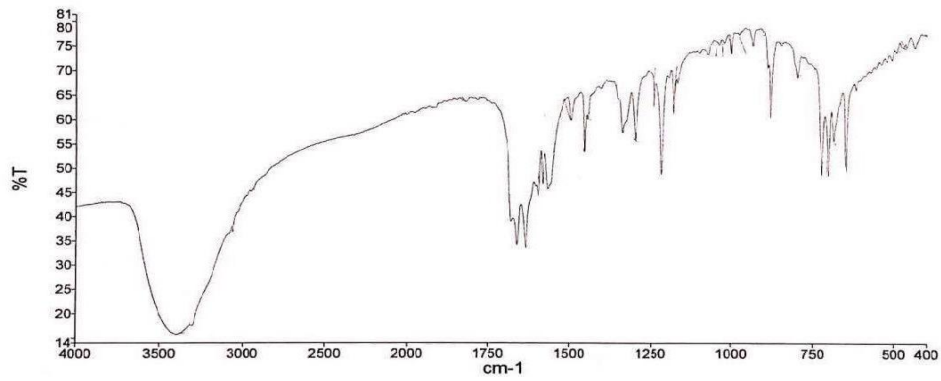
الشكل(4-4) يوضح طيف الاشعة تحت الحمراء Sn(AIDO)



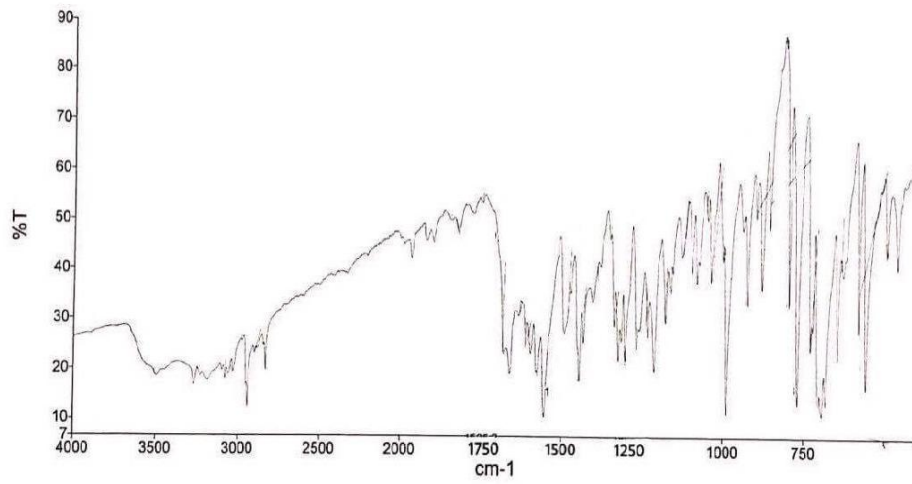
الشكل(5-4) يوضح طيف الاشعة تحت الحمراء Cd(AIDO)



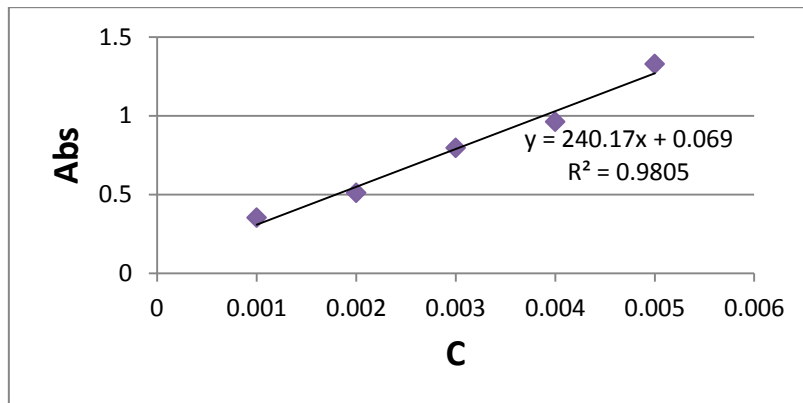
الشكل(6-4) يوضح طيف الاشعة تحت الحمراء Ni(AIDO)



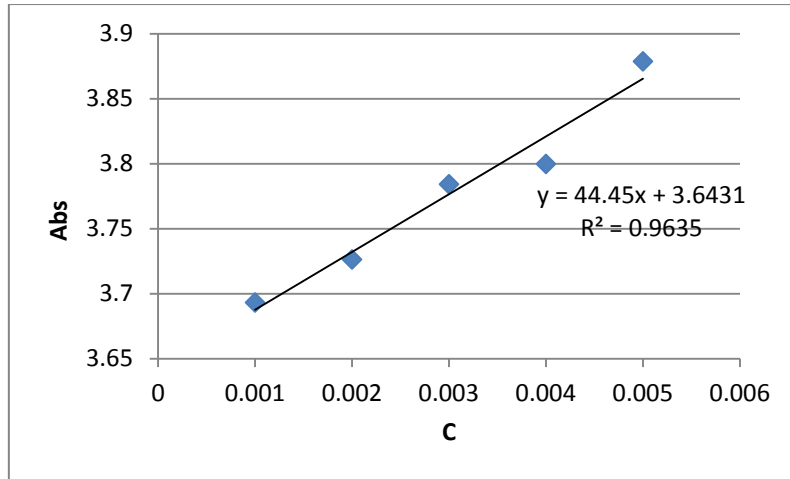
الشكل (7-4) يوضح طيف الاشعة تحت الحمراء Mn(AIDO)



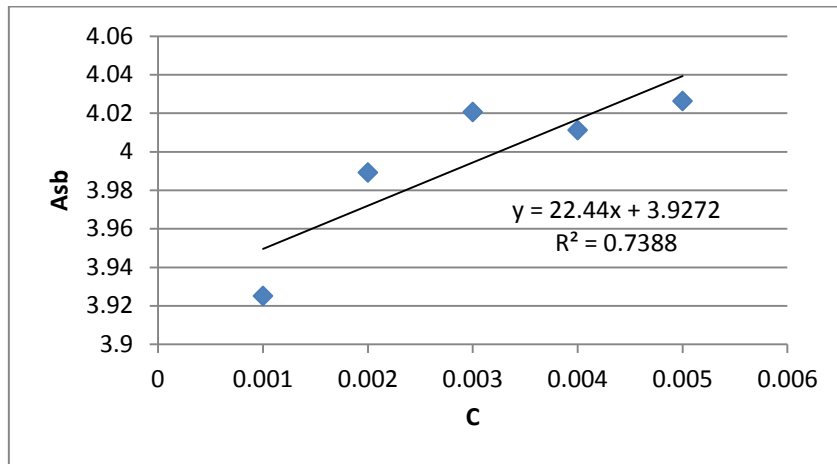
الشكل (8-4) يوضح طيف الاشعة تحت الحمراء Zn(AIDO)



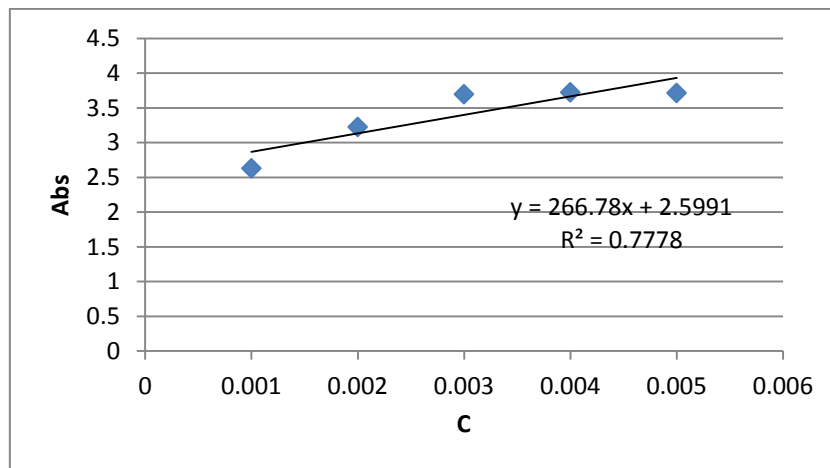
الشكل (9-4) معامل الامتصاص المولاري للبيكند $Cr[S_2CN(C_2H_5)_2]_3$



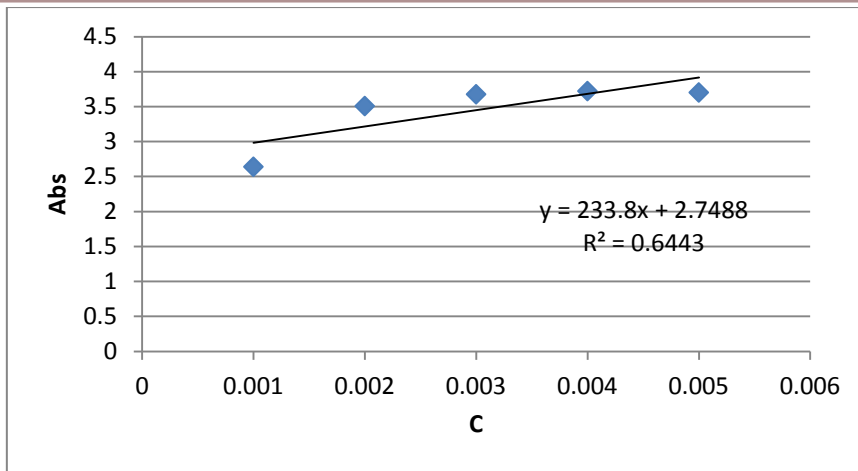
الشكل (10-4) معامل الامتصاص المولاري لليكند $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3$



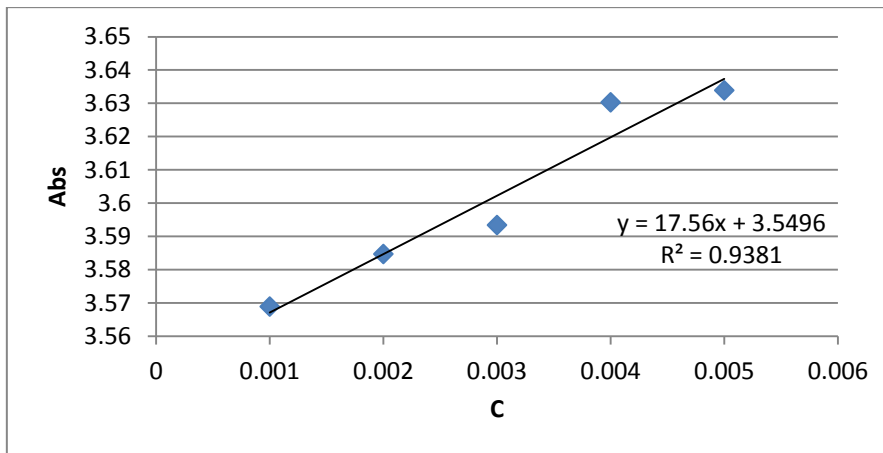
الشكل (11-4) معامل الامتصاص المولاري لليكند $\text{Cr}(\text{acac})_3$



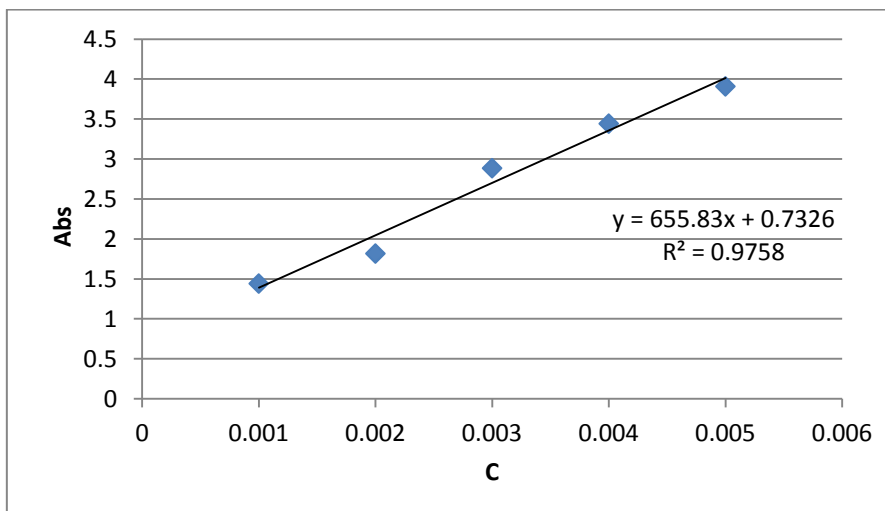
الشكل (12-4) معامل الامتصاص المولاري لليكند $\text{Zn}(\text{AIDO})$



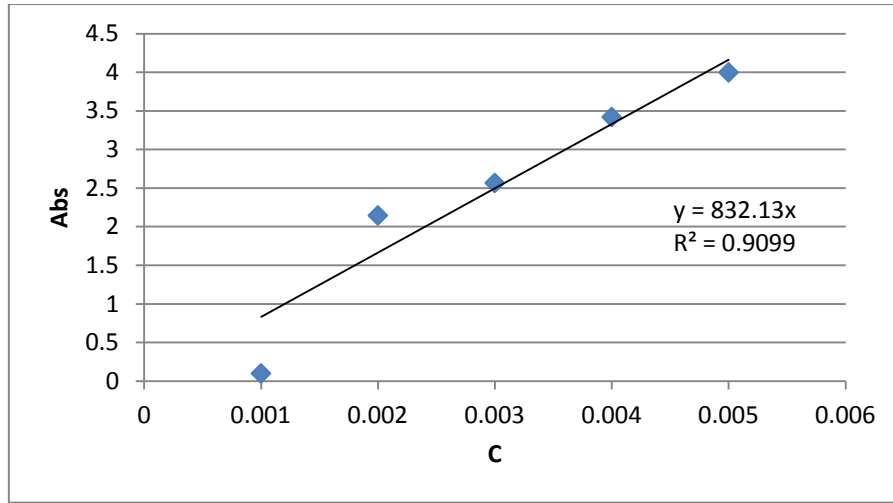
الشكل (13-4) معامل الامتصاص المولاري Cd (AIDO)



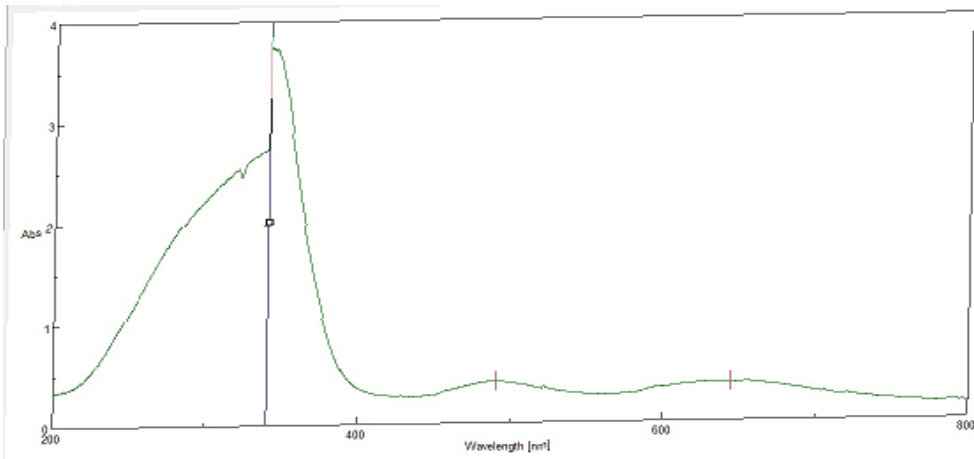
الشكل (14-4) معامل الامتصاص المولاري Sn (AIDO)



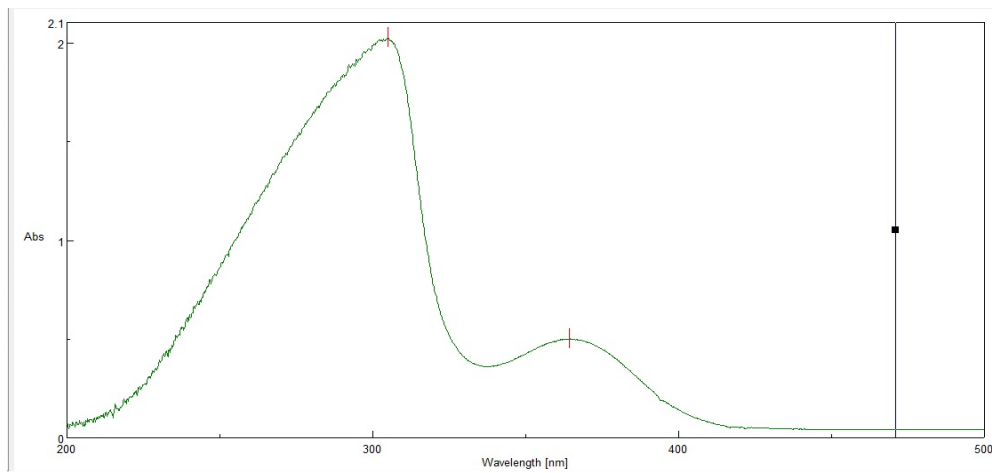
الشكل (15-4) معامل الامتصاص المولاري Ni (AIDO)



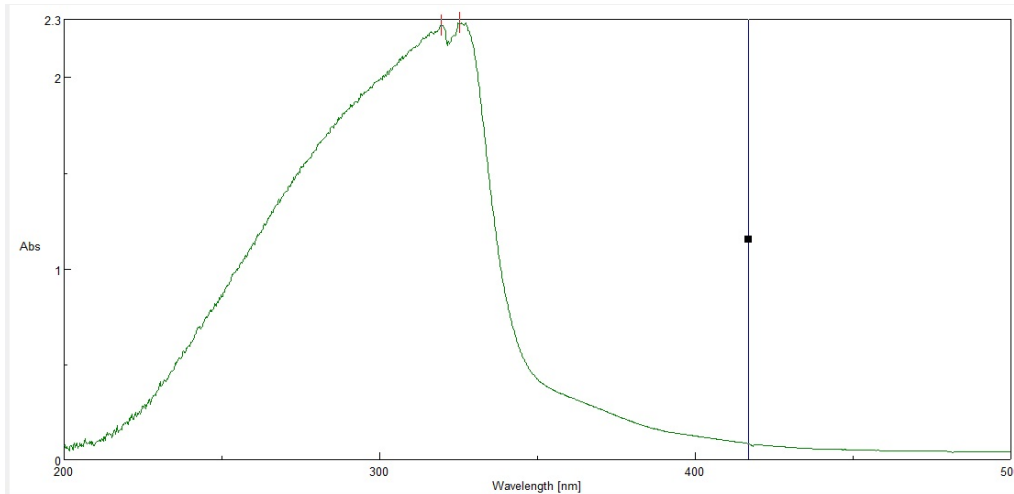
الشكل (16-4) معامل الامتصاص المولاري (AIDO) Mn



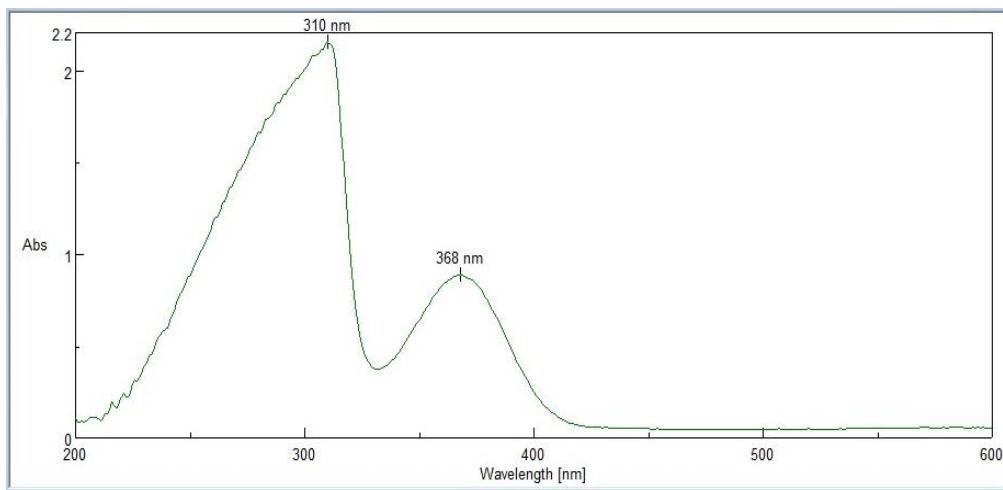
الشكل (17-4) طيف الاشعة فوق البنفسجية Cr[S₂CN(C₂H₅)₂]₃



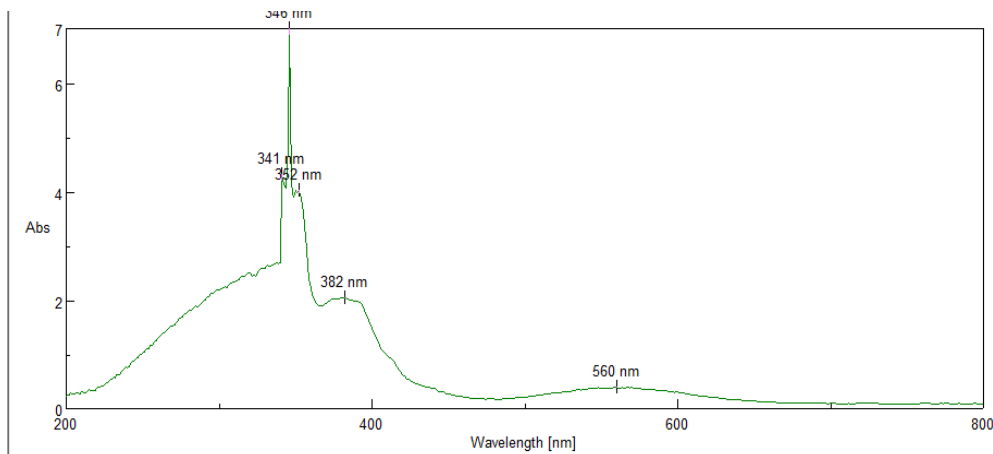
الشكل (18-4) يوضح طيف الاشعة فوق البنفسجية Zn (AIDO)



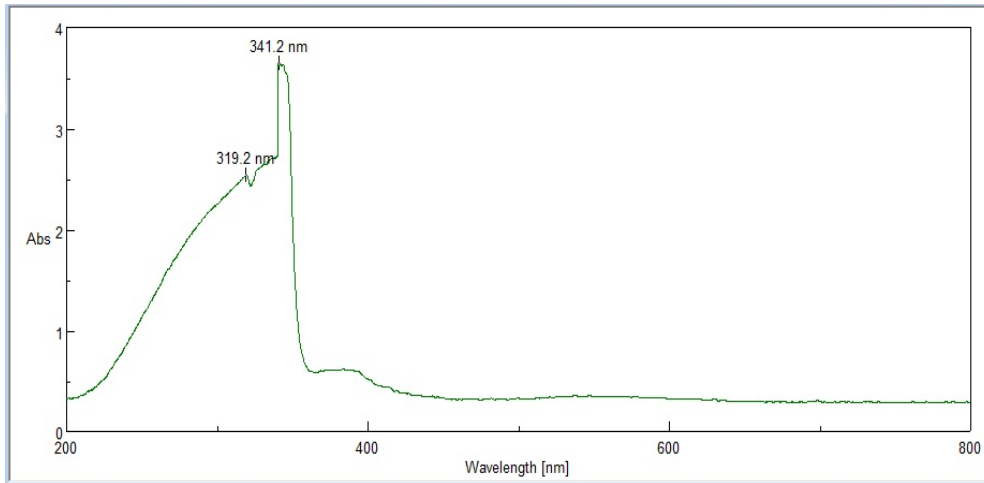
الشكل (19-4) يوضح طيف الاشعة فوق البنفسجية لـ Sn (AIDO)



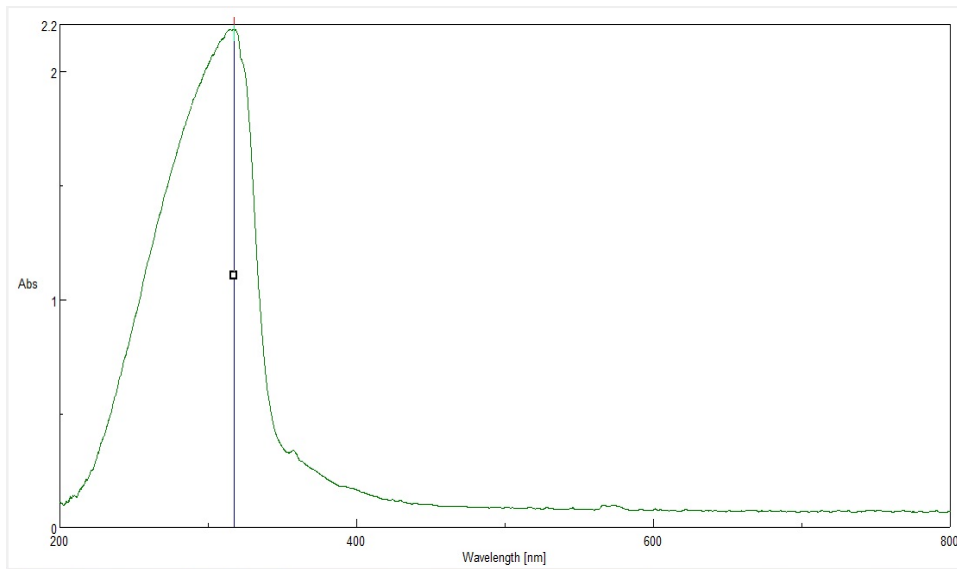
الشكل (20-4) يوضح طيف الاشعة فوق البنفسجية لـ Cd (AIDO)



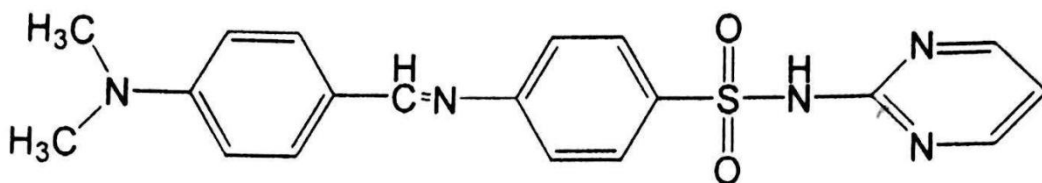
الشكل (21-4) الاشعة فوق البنفسجية لـ Cr(acac)₃



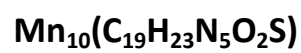
الشكل (22-4) يوضح الاشعة فوق البنفسجية $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3$

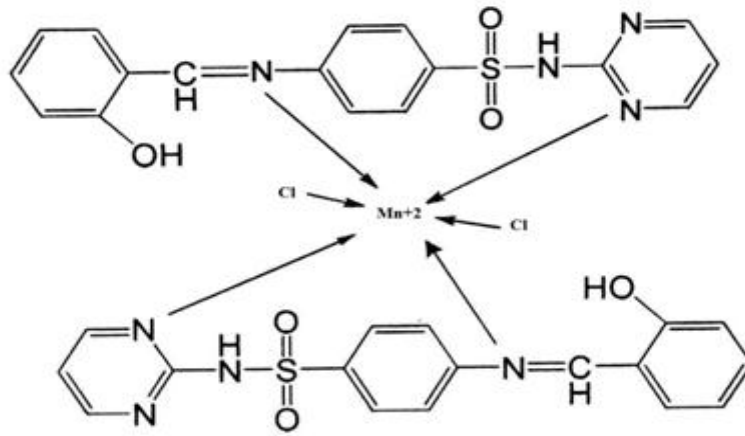


الشكل (23-4) يوضح طيف الاشعة فوق البنفسجية $\text{Mn}(\text{AIDO})$

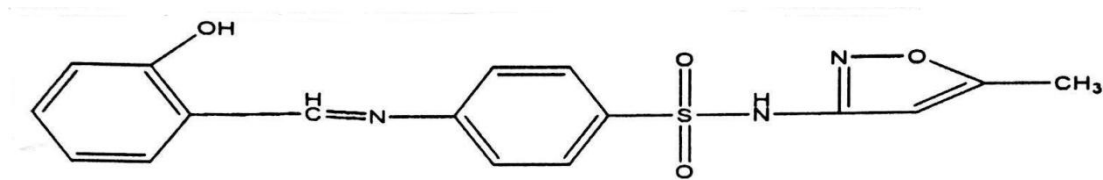
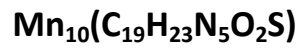


الشكل (24-2) يوضح ضيعة التركيبة للينكد

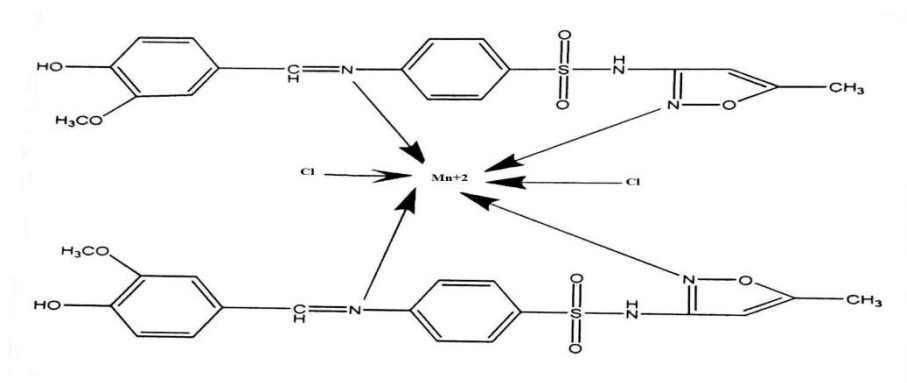




الشكل (25-4) يوضح قاعد شف وارتباطها مع ايون المنغنيز

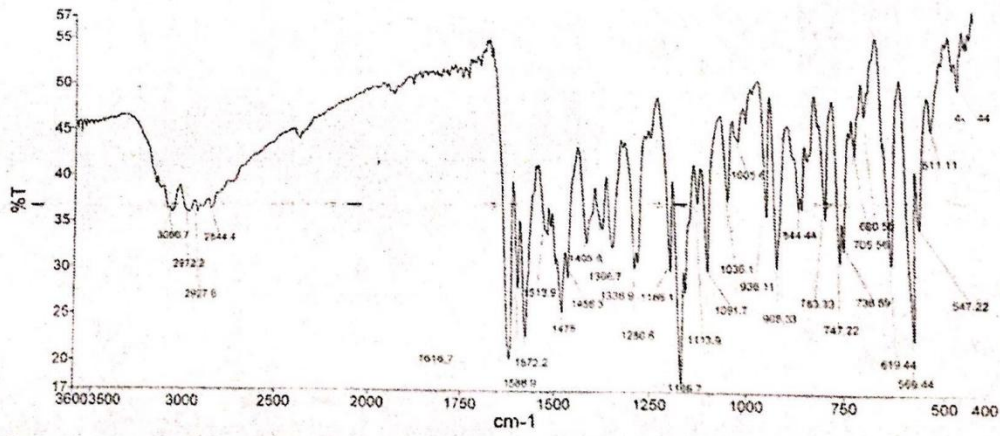


الشكل (26-4) يوضح الصيغة التركيبية للليكند

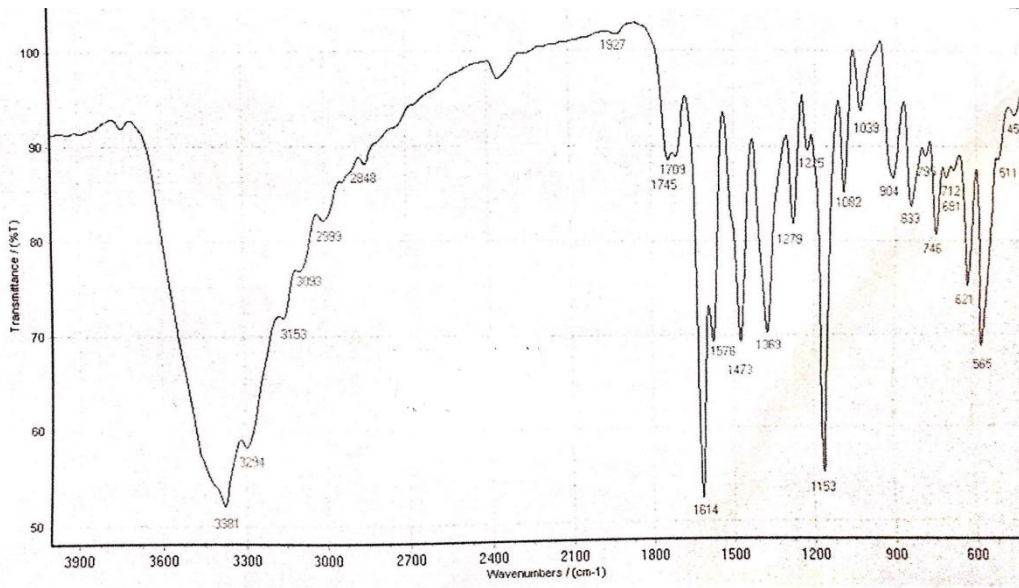
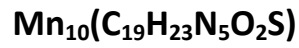


الشكل (27-4) يوضح ارتباط الليكند مع ايون المنغنيز

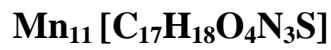




الشكل (28-4) يوضح طيف الاشعة تحت الحمراء لليكند



الشكل (28-4) يوضح طيف الاشعة تحت الحمراء لليكند مع ايون المنغنيز



الشكل (1-4) يبين ترددات الحزم الامتصاص لطيف الاشعة تحت الاحمرء لليكندات مع معقداتها

الرمز	C=N	C=C	OH	C=C- OH Aro	C-H Alph	SO ₂	N-H	M-N	M-O	C=N ring	C=O
L ₁₁	1619	1491	3083	2933	---	-1166 1341	3038	----	----	1583	
L+ Mn ₁₁	1618	1442	3353	3032	---	-1151 1325	3107	565	----	1586	
L ₁₀	1654	1492	---	3102	2937	-1156 1325	3259	---	---	1594	
L+ Mn ₁₀	1647	1444	3344	3101	2939		3259	516	---		
AIDOH	-----	1563	3535	3100	2935	---	3405			1636- 1245	1173
Zn(AIDO) ₂	1645	1490	---	3015	2933	----	3392	476	582	1238	1090
Ni(AIDO) ₂	1635	1498	---	3103	2944	----	3402	451	571	1240	1098
Sn(AIDO) ₂	1634	1427	---	3059	2909	---	3197	432	568	1265	1077
Mn(AIDO) ₂	1661	1451	---	3299	2951	---	3389	459	504	1211	1023
Cd(AIDO) ₂	1694	1574	---	3053	2945	---	3215	489	555	1322	1035
الرمز	C-N	C-S	OH	C=C- OH Aro	C-H Alph	SO ₂	N-H	M-S	M-O	C=N ring	C=O
Cr[S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂] ₃	1495	790	-----	----	----	-----	----	350	----	----	----

ABSTRACT

In this study, some organonmetallic complexes were prepared and its effects on photodissociation of polystyrene (PS) were investigated, these complexes are :

1-Tri (acetyle acetonato) chromium (III) $\text{Cr}(\text{acac})_3$

2-Tri(diethyl thiocarbamato) chromium (III) $\text{Cr}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$

3-Tri(piclinto) chromium (III) $\text{Cr}[\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2]_3$

4-Manganase (II) complex

$\text{Mn}_{10}(\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_2\text{S})_2$

$\text{Mn}_{11}[\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_3\text{S}]_2$

6-Schiff base complex, [(z)-2-((2-amino ethlimino)-

(AIDOH) 1,2diphenyethanol]

(Zn,Mn,Ni,Cd,Sn) (AIDOH) ₂

The photodissociation of polystyrene film using accelerated irradiated apparatus at a wavelength range of 290-360nm with maximum intensity at 313 nm, intensity of (1.8×10^{-4} Einstein dm^{-3}) was monitored via FTIR by the measurement of carbonyl and hydroxyl indexes (I_{CO} , I_{OH}) changes with irradiation time. The rate constant of average photodissociation (K_d) was calculated from UV absorption technique and weight loss, the average molecular weight, surface morphology had been studied with irradiation time.

It is found that carbonyl and hydroxyl, I_{CO} , I_{OH} at a thickness film of 80 μm , additive concentration, 0.05% wt % increased with time exposed to radiation and this rate of dissociation depends on type of additives used where $\text{Cr}(\text{acac})_3$ seem to be initiator while the other seem to be a photo stabilizer and follow :

$\text{Cr}(\text{acac})_3 < \text{PS} < \text{Cr}[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NO}_2]_3 < \text{Cr}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$

$\text{PS} < \text{Mn}_{11} < \text{Mn}_{10}$

ABSTRACT

$Zn(AIDO)_2 < Sn(AIDO)_2 < Mn(AIDO)_2 < Ni(AIDO)_2$
 $< Cd(AIDOH) < PS$

The photodissociation of polystyrene film and the effect of concentration of

$Cr[S_2CN(C_2H_5)_2]_3$ on it using 80 μ m thickness, the

$PS < 0.04 < 0.03 < 0.02$

On changing the thickness of film from 80 to 110 μ m, the photodissociation rate decreased with increased in film thickness using 0.05% wt $Cr[S_2CN(C_2H_5)_2]_3$ as additive.

It is found that the weight of polymer film decreased with increase in photodissociation time in all additives used. As far as morphology studies of polystyrene film surface is concerned, it was observed that there is an obvious change in color and surface shrinkage resulting from reaction with UV light energy which is being directly proportional with time of photolysis.

Finally degree of polymerization, degree of dissociation, quantum yield value for cutting of polymer chain investigation indicated that all additives behaves as photo stabilizer except $Cr(acac)_3$ which show otherwise and act as a photo initiator.



*Ministry of Higher
Education
and Scientific Research
Diyala University
College of Science
Department of Chemistry*



Photodegradation Of Polystyrene Doped With Some Organometallic Compounds

A Thesis Submitted to the
The council of the college of Science, University of Diyala
In partial fulfillment of the Requirement for the Degree
of Master in Chemistry

by

BURAQ NADHIM KADHIM

B.Sc.in Science Chemistry/ Diyala University 2013

Supervised by

Prof. Dr. Amir Fadhil Dawood

Prof. Dr. Karim H. Hassan

1439 *A.H*

2018 *A.D*