



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة ديالى
كلية العلوم
قسم الكيمياء



التجزئة الضوئية لبولي كلوريد الفايثيل بواسطة بعض المركبات العضوية
الفلزية

رسالة

مقدمة الى مجلس كلية العلوم-جامعة ديالى

وهي جزء من متطلبات الحصول على شهادة ماجستير

في علوم الكيمياء

من قبل

سهى بدر عليوي عايد

بكالوريوس علوم كيمياء – جامعة ديالى 2014

بأشراف

أ.م.د.احمد عبد الإله احمد

أ.د.عامر فاضل داود

1439هـ

2018 م



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



**Photodegradation of poly vinyl chloride in presence of some
metal organic compound**

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

SUHA BADR ALIWY AIED

B.Sc.in Science Chemistry /Diyala University 2014

Supervised by

Prof.Dr. Amir Fadhil Dawood Asst .Prof. Ahmed Abdallulh Ahmed

1439 A.H

2018 A.D

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

قُلْ لَوْ كُنَّ الْبِرُّ مِثْلَ الْبُرِّ مِثْلًا لَآتَىٰ رِیْعًا

لِنَفْسٍ الْبِرِّ قَبْلَ أَنْ يَنْفَكَ كَلِمَاتٍ رِیْعًا وَلَوْ حَسْبُنَا

مِثْلًا مِثْلًا

صَدَقَ اللّٰهُ الْعَظِیْمُ

سُورَةُ الْكَهْفِ الْآيَةُ 109

الذمير هذا ما شاء الله

الى من اناز لي الطريق وبذل كل مالي ونفيس
الى رمز العطاء والمحبة ----- (والدي)

الى من اعطاني المحبة والدفع ----- (والدي)

الى عنوان الوفاء ----- (اخوتي)

الى رفيق دربي وتوأم روحي وسندي في دنياي
الى زوجي العزيز ----- (مختار)

الى قرة عيني واملي الى ابنتي ----- (زينب)

شكر وتقدير

الحمد لله الذي بنعمه تتم الأمور والصلاة والسلام على سيد الخلق
محمد (صلى الله عليه وسلم).

أود أن أتقدم بجزيل الشكر والعرفان الى مشرفي الاستاذ الدكتور عامر
فاضل على رحابة صدره ومتابعته ودعمه العلمي لي.

كما أقدم شكري الى الدكتور احمد عبد الاله احمد لما قدمه لي من مساعدة
علمية في بحثي.

واشكر رئاسة قسم الكيمياء وعمادة كلية العلوم على روح التعاون.

وأخيراً اشكر زملائي من طلاب الدراسات العليا وكل من ساندوني.

تضمنت هذه الدراسة تحضير بعض المركبات العضوية الفلزية ودراسة تأثيرها في التجزئة الضوئية لمتعدد كلوريد الفلجيزيل وهذه المركبات هي:

1- ثلاثي (استيل اسيتو نيتو) الكوبلت III $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$

2- ثلاثي (ثنائي اثيل ثايو كارباماتو) الكوبلت III $\text{Co}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$

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

4- معقدات قواعد شف

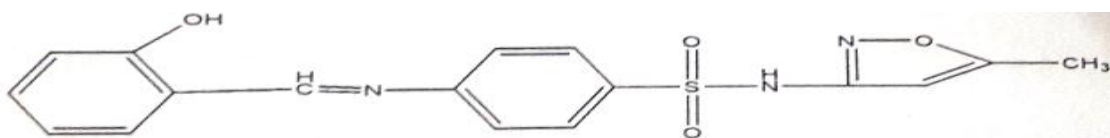
$[(z)-2-((2\text{-amino ethlimino})-1,2\text{diphenyethanol}) (\text{ADIOH})]$

$\text{Zn}(\text{AIDO})_2, \text{Ni}(\text{AIDO})_2, \text{Mn}(\text{AIDO})_2, \text{Sn}(\text{AIDO})_2, \text{Cd}(\text{AIDO})_2$

5- ليكند مشتق من Sulfamethoxazole

4-((2-hydroxybenzylidene)amino)-N-(5-methylisoxazol-3-yl) benzene

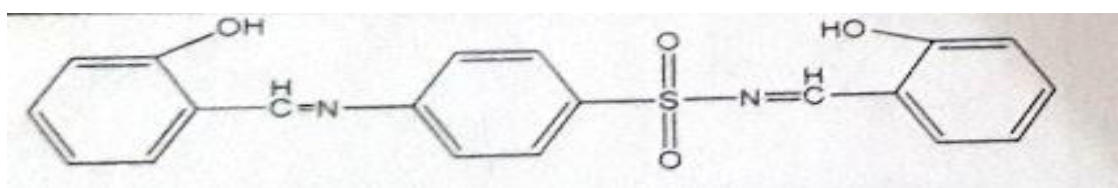
sulfonamide



6- ليكند مشتق من Sulfanilamide

N-(2-hydroxybenzylidene)-4-(2-hydroxybenzylideneamin benzene

sulfonamide



7- حضر متعدد كلوريد الفلجيزيل المحور بمفاعله مع الامينات (Sulfadiazine)

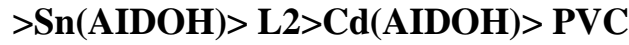
(Sulfamethoxazol

استعملت المركبات اعلاه لتبيان تأثيرها في التجزئة الضوئية لرقائق متعدد كلوريد الفلجيزيل (PVC).

تم تحضير رقائق البولي كلوريد الفلجيزيل بوجود المعقدات اعلاه كمضافات وبدونها بطريقة الصب باحواض زجاجية باستعمال رباغي هيدرو فيوران (THF) كمذيب وبسلك (80، 160) مايكرومتر

وتركيز (0.01-0.02-0.03-0.04-0.05)% وزنا.

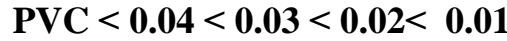
لقد تم متابعة التجزئة الضوئية للرقائق المحضرة بوجود وعدم وجود المضافات باستعمال امتصاصية الأشعة تحت الحمراء من خلال متابعة نمو مجاميع الهيدروكسيل (I_{OH}) والكاربونيل (I_{CO}) والبولين (I_{PO}) مع زمن التشعيع. وكذلك امتصاصية الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لحساب ثابت سرعة التجزئة الضوئية للرقائق البوليمرية. وأظهرت النتائج أن اغلب المضافات بتركيز (0.05) % وزنا وسمك (80) مايكرون عملت كمحفزات ضوئية للرقائق البوليمرية من خلال قيم الهيدروكسيل والكاربونيل والبولين وهذه النتائج تتفق مع قيم ثابت السرعة للتجزئة الضوئية (K_d) وحسب الترتيب الآتي:



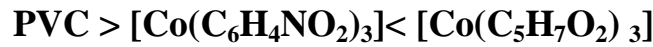
باستثناء [$Co(C_6H_4NO_2)_3$, $Co(C_5H_7O_2)_3$] عملت كمثبتات ضوئية .



اما المضاف [$Co(C_5H_7O_2)_3$] عند تغيير تركيزه (0.01-0.02-0.03-0.04) % فإنه يسلك كمحفز ضوئي كلما قل التركيز وحسب الترتيب الآتي:



وعند تغيير سمك المضافين [$Co(C_5H_7O_2)_3$, $Co(C_6H_4NO_2)_3$] الى 160 مايكرو متر فان المضاف [$Co(C_6H_4NO_2)_3$] عمل كمثبت ضوئي اما المضاف [$Co(C_5H_7O_2)_3$] عمل كمحفز ضوئي وحسب الترتيب الآتي :



إما البوليمرات المحورة بإضافة الأمينات (Sulfamethaxzol , Sulfadiazine)

فإنها عملت كمحفزات ضوئية وحسب الترتيب الآتي



وقد تمت دراسة التجزئة الضوئية للرقائق البوليمرية بوجود وعدم وجود المضافات بمتابعة فقدان الوزن و التغيير في المعدل اللزجي للوزن الجزيئي و معدل قطع السلسلة و درجة التحلل و درجة البلمرة وقيم ناتج الكم مع زمن التشعيع. فضلا عن ذلك تم اخذ صور لسطح الرقائق قبل وبعد التشعيع .

This present study involves preparing some organometallic compounds and studying its effect on photo degradation of poly (vinyl chloride). The compounds are:

1 - Tri (acetyl acetanito) Cobalt^{III}Co(C₂H₇O₂)₃

2- Tri (Di ethyl thiocarbmtto) Cobalt ^{III}[S₂ CN(C₂H₅)₂]₃Co

3 - Tri (picolinto)Cobalt^{III}Co[C₆H₄NO₂]₃

4- Shiff base Complexes [(z)-2-((2-amino ethlimino)- 1,2diphenyethanol] (ADIOH)

5-Ligand derivatives of Sulfamethoxazole

N-(2-hydroxybenzylidene)-4-(2-hydroxybenzylideneamin benzene sulfonamide

6- Ligand derivatives of Sulfanilamide

N-(2-hydroxybenzylidene)-4-(2-hydroxybenzylideneamin benzene sulfonamide

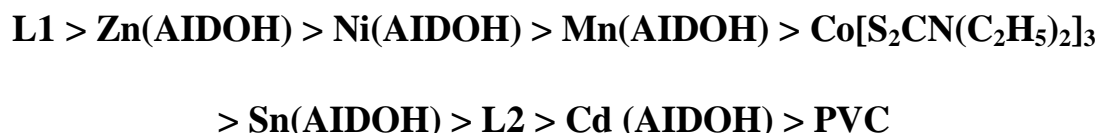
7 -Preparation of poly (vinyl chloride) modified by reacting it with (amines Sulfadiazine, Sulfamethoxazol)

The above compounds are used to show their effect in photo degradation of poly (vinyl chloride)(PVC) .

PVC sheets are prepared using the above complexes as additives with and without them in a casting method in glass basin with Tetra hydro furan (THF) being a solvent. A thickness of (80,160) micrometer and additive concentration of(0.01-0.02-0.03-0.04-0.05)(w/w) used.

The photo degradation of PVC films with and without additives were monitoring by using infrared spectroscopy by following the growth of hydroxyl(I_{OH}),carbonyl (I_{CO}) and polyene (I_{PO})groups with irradiation time. Ultraviolet and visible spectroscopy was used to calculates the rate

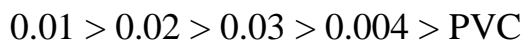
constant of photo degradation of polymeric films. The results showed that most additives with a concentration of (0.05)(w/w) and thickness of (80) micrometer work as photo catalysts for the polymeric sheets according to values of hydroxyl, carbonyl and polyene indexes. These results are consistent with rate constants values of photo degradation (K_d) in the following order:



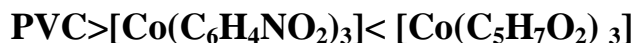
Except [$\text{Co(C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, $\text{Co(C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3$] which act as photo stabilization



For the additive [$\text{Co(C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$] the increase in its concentration from (0.01-0.02-0.03-0.04)w/w lead it to behave as a photo degradation agent as the concentration decrease and as in the following order:



On changing the thickness of the additives [$\text{Co(C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3$ and $\text{Co(C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$] to 160 micrometer the additive [$\text{Co(C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3$] behaves as photo stabilizer whereas [$\text{Co(C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$] seem to show a photo degradation ability and as in the following sequence :



The photodegradation of polymeric sheets in the presence and absence of additives was investigated by following up weight loss, change in the molecular weight ratio, chain cutting rate, degree of decomposition, the degree of polymerization and quantum yield values with irradiation time. In addition of monitoring the images of the surface of the sheets before and after irradiation.

رقم الصفحة	الموضوع	التسلسل
	الفصل الاول / المقدمة	
1	المقدمة	1
1	اصل متعدد كلوريد الفلجيزيل (PVC) وتطوره	1-1
3	تحضير متعدد كلوريد الفلجيزيل	2-1
5	الترتيب الفراغي لمتعدد كلوريد الفلجيزيل	3-1
6	استعمالات متعدد كلوريد الفلجيزيل	4-1
6	المشاكل الرئيسية لمتعدد كلوريد الفلجيزيل	5-1
7	انواع تحلل البوليمر	6-1
8	التجزئة الكيميائية	1-6-1
8	التجزئة الحرارية	2-6-1
8	التجزئة الحيوية	3-6-1
8	التجزئة الميكانيكية	4-6-1
9	التجزئة الضوئية	5-6-1
10	ميكانيكية الاكسدة الضوئية للبوليمرات	7-1
10	خطوة البادئ الضوئي	1-7-1
10	خطوة الانتشار	2-7-1
11	خطوة الانتهاء	3-7-1
12	مثبتات الاشعة فوق البنفسجية	8-1
13	الحاجبات الضوئية	1-8-1
13	تحلل بيروكسيد الهيدروجين	2-8-1
13	قانسات الجذور الحرة	3-8-1
13	حماية البوليمرات من التحلل الضوئي	9-1
14	التحلل الحراري - التأكسدي لمتعدد كلوريد الفلجيزيل	10-1
14	ازالة كلوريد الهيدروجين لمتعدد كلوريد الفلجيزيل	11-1
15	المسح الادبي (الدراسات السابقة)	12-1
18	الهدف من البحث	13-1
	الفصل الثاني / الجزء العملي	
19	الجزء العملي	2
19	المواد الكيميائية المستعملة	1-2
19	الاجهزة المستعملة	2-2
20	تحضير المعقدات	3-2
20	تحضير [ثلاثي (اسيتل اسيتونيتو) كوبلت III]	1-3-2
21	تحضي ثلاثي (ثنائي اثيل ثنائي ثايو كاربو بامتو) الكوبلت III	2-3-2
21	تحضير ثلاثي (بيكولينتو) كوبلت III]	3-3-2
21	تحضير الليكند [Diphenylethanol]	4-3-2

	[(Z)-2-((2- 1,2Aminoethyl)Imino)--	
22	تحضير المعقدات مع الليكند (AIDOH)	5-3-2
23	تحضير الليكند المشتق من Sulfamethoxazole	6-3-2
24	تحضير الليكاندات المشتقة من Sulfanilamide	7-3-2
24	تحضير بوليمر متعدد (كلورايد الفينيل) (PVC) المحور	8-3-2
24	تحضير معقد potassium ferrioxalate	4-2
25	قياس شدة الضوء الساقط Incident light intensity measurement	5-2
28	التقنيات العملية	6-2
28	اعداد رقائق متعدد كلوريد الفلجيزيل	1-6-2
29	تقنية اختبار التسارع (التعجل)	2-6-2
29	طرائق قياس التحلل الضوئي	7-2
29	قياس معدل التجزئة الضوئية لعينات افلام البوليمر باستعمال طيف الاشعة تحت الحمراء	1-7-2
30	قياس التحلل الضوئي لافلام البوليمر باستعمال مطيافية الاشعة فوق البنفسجية	2-7-2
31	قياس التجزؤ الضوئي لافلام البوليمر بطريقة فقدان الوزن	3-7-2
32	قياس التجزئة الضوئية عن طريق دراسة السطح	4-7-2
32	تحديد المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي عن طريق استعمال طريقة قياس اللزوجة	5-7-2
33	حساب معدل القطع للسلسلة البوليمرية	6-7-2
33	حساب درجة التحلل للبوليمر	7-7-2
33	حساب درجة البلمرة للبوليمر	8-7-2
34	حساب منتوج الكم لانفصال السلسلة البوليمرية	9-5-2
	الفصل الثالث / النتائج والمناقشة	
35	النتائج والمناقشة	3
35	التجزئة الضوئية للبوليمرات تحت ظروف الاختبار المعجل	1-3
35	تشخيص المعقدات بلمتصاصية الـ FTIR	1-1-3
36	الخصائص الفيزيائية للمعقدات	2-1-3
37	التجزئة الضوئية بواسطة امتصاصية الاشعة فوق البنفسجية لرقائق متعدد كلوريد الفلجيزيل	3-1-3
39	التجزئة الضوئية بواسطة امتصاصية الاشعة تحت الحمراء لرقائق متعدد كلوريد الفلجيزيل	4-1-3
41	دراسة سرعة التحلل الضوئي لرقائق متعدد كلوريد الفلجيزيل بلمتصاصية الاشعة تحت الحمراء	2-3
41	دراسة رقائق متعدد كلوريد الفلجيزيل النقية والحاوية على مضاف بتركيز 0.05% وزنا وسمك 80 مايكرومتر	1-2-3

48	تأثير سمك رقائـق متعدد كلوريد الفلـجـنـيـل (80,160 μm) بوجود المضافات بتركيز 0.05% وزنا	2-2-3
53	تأثير تركيز المضاف (Comp 2) مع ثبات السمك في التجزئة الضوئية للرقائق البوليـمـيرـية	3-2-3
59	دراسة رقائـق متعدد كلوريد الفلـجـنـيـل المحورة (المتضمنة امينات) سمك (80 μm)	4-2-3
62	دراسة امتصاصية الأشعة فوق البنفسجية لمعدل التحلل الضوئي في رقائـق متعدد كلوريد الفلـجـنـيـل	3-3
63	دراسة رقائـق متعدد كلوريد الفلـجـنـيـل النقية والحاوية على مضاف بتركيز 0.05% وزنا وسمك 80 مايكرومتر	1-3-3
68	تأثير سمك رقائـق متعدد كلوريد الفلـجـنـيـل بوجود المضافات بتركيز 0.05% وزنا	2-3-3
69	تأثير تركيز المضافات على تحلل رقائـق متعدد كلوريد الفلـجـنـيـل مع ثبات سمك الرقائق البوليـمـيرـية	3-3-3
72	دراسة رقائـق متعدد كلوريد الفلـجـنـيـل المحورة (المتضمنة امينات) سمك (80 μm)	4-3-3
73	متابعة التجزئة الضوئية لرقائـق متعدد كلوريد الفلـجـنـيـل بطريقة فقدان الوزن	4-3
74	دراسة رقائـق متعدد كلوريد الفلـجـنـيـل النقية والحاوية على مضاف بتركيز 0.05% وزنا وسمك 80 مايكرومتر	1-4-3
76	تأثير سمك رقائـق متعدد كلوريد الفلـجـنـيـل بوجود المضافات بتركيز 0.05% وزنا	2-4-3
77	تأثير تركيز المضافات على تحلل رقائـق متعدد كلوريد الفلـجـنـيـل مع ثبات سمك رقائـق متعدد كلوريد الفلـجـنـيـل	3-4-3
78	دراسة رقائـق متعدد كلوريد الفلـجـنـيـل المحورة (المتضمنة امينات) سمك (80 μm)	4-4-3
79	الشكل السطحي لرقائـق متعدد كلوريد الفلـجـنـيـل	5-3
82	تحديد معدل اللزوجي للوزن الجزيئي لمتعدد كلوريد الفلـجـنـيـل	6-3
84	دراسة رقائـق متعدد كلوريد الفلـجـنـيـل النقية والحاوية على مضاف بتركيز 0.05% وزنا وسمك 80 مايكرومتر	1-6-3
93	تأثير سمك رقائـق متعدد كلوريد الفلـجـنـيـل بوجود المضافات بتركيز 0.05% وزنا	2-6-3
98	تأثير تركيز المضافات على تحلل رقائـق متعدد كلوريد الفلـجـنـيـل مع ثبات سمك رقائـق متعدد كلوريد الفلـجـنـيـل	3-6-3
104	دراسة رقائـق متعدد كلوريد الفلـجـنـيـل المحورة (المتضمنة امينات) سمك 80 μm	4-6-3
110	الاستنتاجات	

111	التوصيات	
112	المصادر	
124	الملحق	

قائمة الاشكال

رقم الصفحة	اسم الموضوع	التسلسل
3	تكرار وحدة متعدد كلوريد الفايثيل	1-1
6	الترتيب المنتظم لمتعدد كلوريد الفايثيل	2-1
22	طريقة تحضير الليكند -1,2-((2-aminoethyl)imino)-1,2- diphenylethanol]	1-2
23	طريقة تحضير الليكند مع المعقدات	2-2
27	منحني المعايرة لـ $FeSO_4$	3-2
29	تثبيت الرقائق على شريحة الالمنيوم لغرض التشعيع و جهاز التشعيع	4-2
38	طيف UV-Vis لـ (PVC+Comp1) تركيز 0.05 وزنا وسمك 80μ m باوقات تشعيع مختلفة	1-3
38	طيف UV-Vis لـ (PVC+Comp 2) تركيز 0.05 وزنا وسمك 80μ m باوقات تشعيع مختلفة	2-3
39	طيف IR لـ (PVC+Comp 1) تركيز 0.05 وزنا وسمك 80μ m باوقات زمنية مختلفة	3-3
43	معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل بسمك (80 μm) بوجود 0.05% من المضافات	4-3
45	معامل الكاربونيل (I_{CO}) مع زمن التشعيع لرقائق PVC بسمك (80μm) بوجود 0.05% من المضافات	5-3
48	معامل البولين (I_{PO}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفثيل بسمك (80μm) بوجود 0.05 % من المضافات	6-3
49	معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفتيل بسمك (160 μm) بوجود 0.05% من المضافات	7-3
50	معامل الكاربونيل (I_{CO}) مع زمن التشعيع لرقائق PVC بسمك (160μm) بوجود 0.05% من المضافات	8-3
51	معامل البولين (I_{PO}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفثيل بسمك (160μm) بوجود 0.05 % وزنا من المضافات	9-3
52	معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفتيل بسمك (160, 80μm) بوجود 0.05 % من المضافات	10-3
52	معامل الكاربونيل (I_{CO}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفتيل بسمك (160, 80μm) بوجود 0.05 % من المضافات	11-3
53	معامل البولين (I_{PO}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفثيل بسمك (160, 80μm) بوجود 0.05 من المضافات	12-3

54	معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك ($80\mu\text{m}$) بوجود تراكيز مختلفة من المضاف.	13-3
55	معامل الكاربونيل (I_{CO}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك ($80\mu\text{m}$) بوجود تراكيز مختلفة من المضاف (2)	14-3
56	معامل البولين (I_{PO}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك ($80\mu\text{m}$) بوجود تراكيز مختلفة من المضاف (2)	15-3
57	معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك ($80\mu\text{m}$) بوجود تراكيز مختلفة من المضاف (2)	16-3
58	معامل الكاربونيل (I_{CO}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك ($80\mu\text{m}$) بوجود تراكيز مختلفة من المضاف (2)	17-3
59	معامل البولين (I_{PO}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك ($80\mu\text{m}$) بوجود تراكيز مختلفة من المضاف (2)	18-3
60	معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل المحورة بسمك ($80\mu\text{m}$)	19-3
61	معامل الكاربونيل (I_{CO}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل المحور بسمك ($80\mu\text{m}$) بتركيز 0.05% من المضافات.	20-3
61	معامل الكاربونيل (I_{PO}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل المحور بسمك ($80\mu\text{m}$)	21-3
63	تغيير الـ $\ln (At-A\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل مع مركب (1) بتركيز 0.05% وسمك ($80\mu\text{m}$)	22-3
64	تغيير الـ $\ln (At-A\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل مع مركب (2) بتركيز 0.05% وسمك ($80\mu\text{m}$)	23-3
64	تغيير الـ $\ln (At-A\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل مع مركب (3) بتركيز 0.05% وسمك ($80\mu\text{m}$)	24-3
64	تغيير الـ $\ln (At-A\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل مع مركب (4) بتركيز 0.05% وسمك ($80\mu\text{m}$)	25-3
65	تغيير الـ $\ln (At-A\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل مع مركب (5) بتركيز 0.05% وسمك ($80\mu\text{m}$)	26-3
65	تغيير الـ $\ln (At-A\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل مع مركب (6) بتركيز 0.05% وسمك ($80\mu\text{m}$)	27-3
65	تغيير الـ $\ln (At-A\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل مع مركب (7) بتركيز 0.05% وسمك ($80\mu\text{m}$)	28-3
66	تغيير الـ $\ln (At-A\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل مع مركب (8) بتركيز 0.05% وسمك ($80\mu\text{m}$)	29-3
66	تغيير الـ $\ln (At-A\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل مع مركب (9) بتركيز 0.05% وسمك ($80\mu\text{m}$)	30-3

66	تغيير الـ $\ln(A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل مع مركب (10) بتركيز 0.05% وبسمك (80 μm)	31-3
68	تغيير الـ $\ln(A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع للمركب (1) بتركيز 0.05% في رقائق متعدد كلوريد الفينيل وبسمك (160 μm)	32-3
68	تغيير الـ $\ln(A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع للمركب (2) بتركيز 0.05% في رقائق متعدد كلوريد الفينيل وبسمك (160 μm)	33-3
70	تغيير الـ $\ln(A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع بتركيز 0.01% في رقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (80 μm)	34-3
70	تغيير الـ $\ln(A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع بتركيز 0.02% في رقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (80 μm)	35-3
71	تغيير الـ $\ln(A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع بتركيز 0.03% في رقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (80 μm)	36-3
71	تغيير الـ $\ln(A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع بتركيز 0.04% في رقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (80 μm)	37-3
72	تغيير الـ $\ln(A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع من Sulfadiazine في رقائق متعدد كلوريد الفينيل المحورة بسمك (80 μm)	38-3
73	تغيير الـ $\ln(A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع من Sulfamethoxazol في رقائق متعدد كلوريد الفينيل المحورة بسمك (80 μm)	39-3
75	قيم النسبة المئوية للوزن المفقود لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك 80 μm بوجود 0.05% وزنا من المضافات مع زمن التشعيع.	40-3
76	قيم النسبة المئوية للوزن المفقود لرقائق متعدد كلوريد الفينيل مع زمن التشعيع بسمك 160 μm بوجود 0.05% وزنا من المضافات	41-3
77	تغيير النسبة المئوية للوزن المفقود لرقائق متعدد كلوريد الفينيل مع زمن التشعيع بتركيز مختلفة من المضاف (2) بسمك (80 μm).	42-3
78	تغيير النسبة المئوية للوزن المفقود لرقائق متعدد كلوريد الفينيل المحورة مع زمن التشعيع بسمك (80 μm)	43-3
80	الصور مجهرية لرقائق الـ PVC النقية	44-3
80	صور مجهرية لرقائق الـ PVC + مركب (1)	45-3
80	صور مجهرية لرقائق الـ PVC + مركب (2)	46-3
81	صور مجهرية لرقائق الـ PVC + مركب (3)	47-3
81	صور مجهرية لرقائق الـ PVC + مركب (4)	48-3
81	صور مجهرية لرقائق الـ PVC + مركب (9)	49-3
82	صور مجهرية لرقائق الـ PVC + مركب (10)	50-3
85	تغيير قيم (\bar{M}_v) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (80 μm) بوجود تركيز 0.05% من المضافات	51-3

87	تغيير قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (80µm) بوجود تركيز 0.05 المضافات	52-3
89	تغير قيم درجة التحلل (α) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (80µm) بوجود 0.05% من المضافات	53-3
91	تغيير قيم معكوس البلمرة درجة (1/DP) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (80µm) بوجود تركيز 0.05% من المضافات	54-3
94	تغيير (\bar{M}_v) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (160µm) بوجود تركيز 0.05 من المضافات	55-3
95	تغيير قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (160µm) بوجود تركيز 0.05 من المضافات	56-3
96	تغير قيم درجة التحلل (α) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (160µm) بوجود 0.05% من المضافات	57-3
97	تغيير قيم معكوس البلمرة درجة (1/DP) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (160µm) بوجود تركيز 0.05 من المضافات	58-3
99	تغيير (\bar{M}_v) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بتراكيز مختلفة من المضاف (2) وبسمك (80 µm).	59-3
100	تغيير قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (80µm) بوجود تراكييز مختلفة من المضاف (2)	60-3
101	تغير قيم درجة التحلل (α) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (80µm) وتراكيز مختلفة من المضاف	61-3
102	تغيير قيم معكوس البلمرة درجة (1/DP) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (80µm) بوجود تراكييز مختلفة من المضاف.	62-3
104	تغيير (\bar{M}_v) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل المحورة بسمك (80 µm).	63-3
105	تغيير قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل المحورة بسمك (80µm)	64-3
106	تغير قيم درجة التحلل (α) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل المحور بسمك (80µm)	65-3
108	تغيير قيم معكوس البلمرة درجة (1/DP) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل المحورة بسمك (80µm)	66-3

المخططات

رقم الصفحة	الموضوع	التسلسل
2	تحضير كلوريد الفلجيزيل ومتعدد كلوريد الفلجيزيل	1-1
4	اضافة (VCM) لسلسلة متعدد كلوريد الفينيل النامية	2-1
5	عملية انتاج متعدد كلوريد الفلجيزيل	3-1
9	مراحل مختلفة للتكسير الضوئي للبوليمر	4-1
12	الأكسدة العامة والأكسدة الضوئية في البوليمرات	5-1
15	ازالة كلوريد الهيدروجين	6-1

قائمة الجداول

رقم الصفحة	اسم الموضوع	التسلسل
20	المواد الكيماوية المستعملة والشركات المجهزة لها	1-2
35	مواقع حزم IR للمعدات	1-3
37	الخصائص الفيزيائية للمعدات	2-3
40	تشخيص حزم امتصاص البوليمر المحور	3-3
42	تغيير قيم معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك ($80 \mu m$) بوجود 0.05% من المضافات	4-3
44	تغيير قيم معامل الكاربونيل (I_{CO}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك ($80 \mu m$) بوجود 0.05% المضافات	5-3
46	تغيير قيم معامل البولين (I_{PO}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك ($80 \mu m$) بوجود 0.05% من المضافات	6-3
48	تغيير قيم معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك ($160 \mu m$) بوجود 0.05% من المضافات	7-3
49	تغيير قيم معامل الكاربونيل (I_{CO}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك ($160 \mu m$) بوجود 0.05% من المضافات	8-3
50	تغيير قيم معامل البولين (I_{PO}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك ($160 \mu m$) بوجود 0.05% من المضافات	9-3
51	تغيير قيم معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك ($160 \mu m$) بوجود 0.05% من المضافات	10-3
52	تغيير قيم معامل الكاربونيل (I_{CO}) مع زمن التشعيع لرقائق	11-3

	متعدد كلوريد الفينيل بسمك (160 μ m) بوجود 0.05 من المضافات	
53	تغيير قيم معامل البولين (I _{PO}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (160) بوجود 0.05 من المضافات	12-3
54	تغيير قيم معامل الهيدروكسيل (I _{OH}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (80 μ m) بوجود تراكيز مختلفة من المضاف (2)	13-3
55	تغيير قيم معامل الكاربونيل (I _{CO}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (80 μ m) بوجود تراكيز مختلفة من المضاف (2)	14-3
56	تغيير قيم معامل البولين (I _{PO}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (80 μ m) بوجود تراكيز مختلفة من المضاف (2)	15-3
57	تغيير قيم معامل الهيدروكسيل (I _{OH}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (80 μ m) بوجود تراكيز مختلفة من المضاف (2).	16-3
58	تغيير قيم معامل الكاربونيل (I _{CO}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (80 μ m) بوجود تراكيز مختلفة من المضاف (2).	17-3
58	تغيير قيم معامل البولين (I _{PO}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (80 μ m) بوجود تراكيز مختلفة من المضاف (2).	18-3
60	تغيير قيم معامل الهيدروكسيل (I _{OH}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل المحورة بسمك (80 μ m)	19-3
60	تغيير قيم معامل الكاربونيل (I _{CO}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل المحور بسمك (80 μ m)	20-3
61	تغيير قيم معامل البولين (I _{PO}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل المحور بسمك (80 μ m)	21-3
67	ثوابت سرعة التحلل الضوئي (K _d) لرقائق الـ (PVC) سمك (80 μ m) تحتوي على 0.05% من المضافات	22-3
69	ثوابت سرعة التحلل الضوئي (kd) لرقائق الـ (PVC) سمك (160 μ m) تحتوي على 0.05% من المضافان, Comp2, (Comp1).	23-3
71	ثوابت سرعة التحلل الضوئي (k _d) لرقائق الـ (PVC) سمك (80 μ m) تحتوي على تراكيز مختلفة من المضاف (2)	24-3
74	قيم النسبة المئوية للوزن المفقود لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (80 μ m) بوجود 0.05% من المضافات	25-3

76	النسبة المئوية للوزن المفقود لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (160 μ m) بوجود 0.05% وزنا من المضافات.	26-3
77	قيم نسبة المئوية للوزن المفقود لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بتركيز مختلفة من المضاف (2) بسمك (80 μ m) مع زمن التشعيع.	27-3
78	قيم نسبة المئوية للوزن المفقود لرقائق متعدد كلوريد الفينيل المحور بتركيز 0.05% من المضافات بسمك (80 μ m)	28-3
84	تغيير قيم (\bar{M}_v) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (80 μ m) بوجود تركيز 0.05% من المضافات	29-3
86	تغيير قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (80 μ m) بوجود تركيز 0.05 من المضافات	30-3
88	تغيير قيم درجة التحلل (α) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (80 μ m) بوجود 0.05 من المضافات.	31-3
89	تغيير قيم درجة البلمرة (DP) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (80 μ m) بوجود تركيز 0.05 من المضافات.	32-3
90	تغيير قيم معكوس درجة البلمرة ($1/DP$) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (80 μ m) بوجود تركيز 0.05 من المضافات	33-3
97	تغيير قيم منتوج الكم لقطع السلسلة (Φ_{cs}) لرقائق متعدد كلوريد الفينيل سمك 80 μ m مع وبدون مضافات بعد التشعيع لمدة 300 ساعة	34-3
93	تغيير قيم (\bar{M}_v) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (160 μ m) بوجود تركيز 0.05% من المضافات	35-3
94	تغيير قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (160 μ m) بوجود تركيز 0.05 من المضافات	36-3
95	تغيير قيم درجة التحلل (α) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (160 μ m) بوجود 0.05% من المضافات.	37-3
96	قيم درجة البلمرة (DP) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (160 μ m) بوجود تركيز 0.05 من المضافات.	38-3
97	قيم معكوس درجة البلمرة ($1/DP$) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (160 μ m) بوجود تركيز 0.05 من المضافات	39-3
98	منتوج الكم لقطع السلسلة (Φ_{cs}) لرقائق متعدد كلوريد الفينيل سمك 160 μ m مع وبدون مضافات بعد 300 ساعة.	40-3
99	تغيير (\bar{M}_v) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بتركيز مختلفة من المضاف (2) وبسمك 80 μ m.	41-3
100	تغيير قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل	42-3

	بسمك (80µm) بوجود تراكيز مختلفة من المضاف(2).	
101	قيم درجة التحلل (α) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (80µm) بتراكيز مختلفة من المضاف(2).	43-3
102	قيم درجة البلمرة (DP) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (80µm) بوجود تراكيز مختلفة من المضاف(2).	44-3
102	قيم معكوس درجة البلمرة ($1/DP$) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (80µm) بوجود تراكيز مختلفة من المضاف(2).	45-3
103	منتوج الكم لقطع السلسلة (Φcs) لرقائق متعدد كلوريد الفينيل سمك 80µm مع وبدون مضافات بعدالتشعيع لمدة 300 ساعة.	46-3
104	تغيير قيم (\bar{M}_v) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل المحور بتركيز 0.05% من المضافات وبسمك (80 µm).	47-3
105	تغيير قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل المحورة بسمك (80µm) بتركيز 0.05 من المضاف	48-3
106	قيم درجة التحلل (α) مع وقت التشعيع لرقائق متعدد(كلوريد الفينيل) المحور بسمك (80µm) بتركيز 0.05% من المضاف.	49-3
107	قيم درجة البلمرة (DP) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل المحور بسمك (80µm) بوجود تركيز 0.05% من المضافات.	50-3
107	قيم معكوس درجة البلمرة ($1/DP$) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل المحور بسمك (80µm) بوجود تركيز 0.05% من المضافات.	51-3
108	منتوج الكم لقطع السلسلة (Φcs) لرقائق متعدد كلوريد الفينيل المحورة سمك 80µm مع وبدون مضافات بعد التشعيع لمدة 300 ساعة.	52-3

قائمة المضافات

Comp(1)	Tris(picolinato) Cobalt(III) $Co(C_6H_4NO_2)_3$
Comp(2)	Tris(acetyl aceto cobalt (III) $[Co (C_5H_7O_2)_3]$
Comp(3)	Cd [(Z)-2-((2-Aminoethyl)Imino)-1,2- Diphenylethanol]
Comp(4)	(2 N-(2-hydroxybenzylidene)-4-(2-hydroxybenzylideneamin benzene sulfonamide (L2)
Comp(5)	Sn [(Z)-2-((2-Aminoethyl)Imino)-1,2- Diphenylethanol]
Comp(6)	Tris(di ethyldithio carbamto cobalt(III) $Co[S_2CN(C_2H_5)_2]_3$
Comp(7)	Mn [(Z)-2-((2-Aminoethyl)Imino)-1,2- Diphenylethanol]
Comp(8)	Ni[(Z)-2-((2-Aminoethyl)Imino)-1,2- Diphenylethanol]

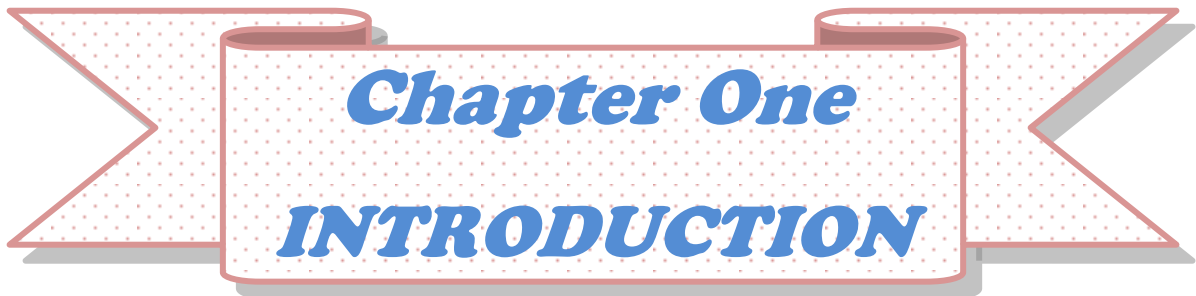
Comp(9)	Zn [(Z)-2-((2-Aminoethyl)Imino)-1,2- Diphenylethanol]
Comp(10)	2-hydroxybenzylidene)amino)-N-(5-methylisoxazol-3-yl)zene sulfonamide(L1)

قائمة المختصرات

Vcm	vinyl chloridemonemer
PVC	poly (vinyl chloride)
UV	Ultraviolet
FTIR	Fouror Transform Infrared
THF	Tetra hydro furan
Kd	Rate Constant
Φ_{cs}	Quantum Yield

الفصل الأول

المقدمة



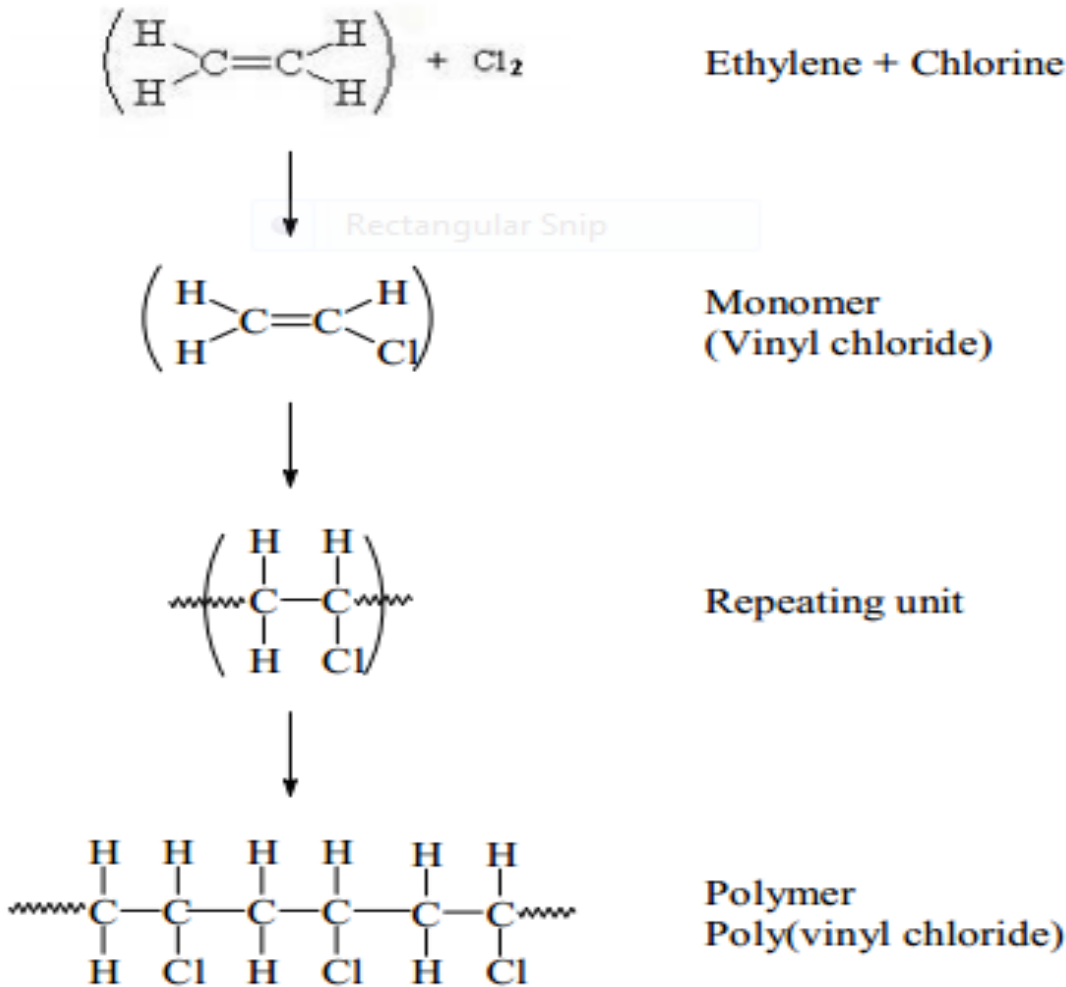
1-المقدمة

[1-1] اصل متعدد كلوريد الفلينييل (PVC) وتطوره

The origin of poly vinyl chloride and its subsequent development

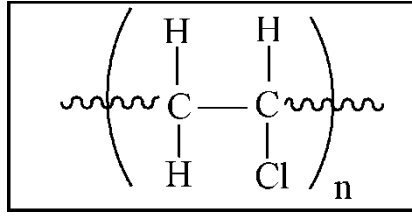
ان وحدة كلوريد الفلينييل وبولييمراته تحتل مكانه فريدة في تاريخ البلاستيك واكتشافه المبكر في تكنولوجيا الراتجات الصناعية، وبالرغم من البولييمرات الجديدة اصبحت اهميته تتزايد [1]. متعدد كلوريد الفلينييل هو واحد من البولييمرات الاكثر تنوعا [2]. وقد عرفت بلمرة وحدات كلوريد الفلينييل [Vinyl chloride monomer(vcm)] منذ 1872 وان (Bauman) هو أول من أنتج بولي كلوريد الفلينييل (PVC) عن طريق الصدفة اذ قام بتعريض (vcm) الى ضوء الشمس وحصل على مادة صلبة بيضاء والتي يمكن ان تسخن الى 130°C بدون ان تتحلل [3,4]. في الحرب العالمية الاولى تم انتاجه بمطالب كبيرة في الصناعة الكيميائية الالمانية بسبب نقص المطاط [5]. وفي اوائل الثلاثينات تم بالفعل ادخال (PVC) بكميات صغيرة وبانواع مختلفة من المنتجات في كل من الولايات المتحدة الامريكية والمانيا ويمكن القول ان انتاجه بشكل واسع النطاق بدأ في المانيا في عام 1937، بعد عام 1939 ولا سيما خلال الحرب العالمية الثانية إذ بدأ الإنتاج لأهميته التجارية على مستوى العالم بسبب نقص المواد التقليدية الأساسية والطلب على خصائص معينة لا تملكها اي من المواد المتاحة في ذلك الوقت [6]. وكان نمو انتاج (PVC) سريعا حتى بعد 1939 إذ إن معظم البلدان ذات درجة تصنيع تنتج بعض راتنج الفينيل، وازداد انتاج واستعمال الـ (PVC) الصلب بصورة كبيرة بمطلع الستينات ونتيجة للتحسين الكبير في عامل استقرار الحرارة [7]. وقد تم تطوير الطرق العملية الاولى لبلمرة الفينيل كلورايد وتم تسميته بمتعدد كلوريد الفلينييل الذي يرمز له بالرمز (PVC) وانه يمتلك خصائص فيزيائية وكيميائية جيدة ومقاومته للتآكل ويستعمل في التطبيقات الخارجيه مثل الصناعات الانشائية والمبان ي[8]. وكذلك كلفة الانتاج الواطئة واستعمالاته الكبيره لبولييمرات فنيل كلورايد ومما تم ذكره أنفا من مميزات لهذا المركب فقد احتل مكانه مهمة في سوق البلاستيك. إذ يمكن تحويل البولييمر الى العديد من المنتجات المختلفه واطهار مجموعة واسعة من الخصائص الفيزيائية والكيميائية بواسطة استعمال عوامل معدلة مثل

المواد البلاستيكية، الحشو والمثبتات [9]. ولكن المشاكل الأساسية لـ (PVC) هو انه حساس للظروف الجوية والأشعة فوق البنفسجية ووجود الأوكسجين والرطوبة والتغيرات الحاصلة في الخصائص الميكانيكية واللون [10]. متعدد كلوريد الفايثيل هو مادة صلبة عديمة اللون ويمتلك كثافة عالية نسبياً [11]. إذ إن وجود ذرة الكلور تسبب تجاذباً داخل السلسلة وبالتالي يؤدي إلى زيادة في الصلابة والقساوة للبوليمر ، وان بولي فنيل الكلورايد هو بوليمر قطبي بسبب عزم ثنائي القطب للأصرة (C-Cl) هذه الخصائص جعلت بوليمرات PVC مرشحاً جيداً في التطبيقات ذات ثابت العزل الكهربائي العالي و عوامل القدرة العالية ذات القيم الاعلى من البولي اثيلين بسبب قطبية أصرة (C-Cl) [12]. إن هذا البوليمر ينتج بواسطة بلمرة الإضافة لوحدات الفينيل كلورايد كما في المخطط (1-1)



مخطط(1-1) تحضير كلوريد الفايثيل ومتعدد كلوريد الفايثيل [9].

إذ إن الوحدات الأساسية لتكرار سلسلة متعدد كلوريد الفلجيزيل كما في الشكل (1-1):

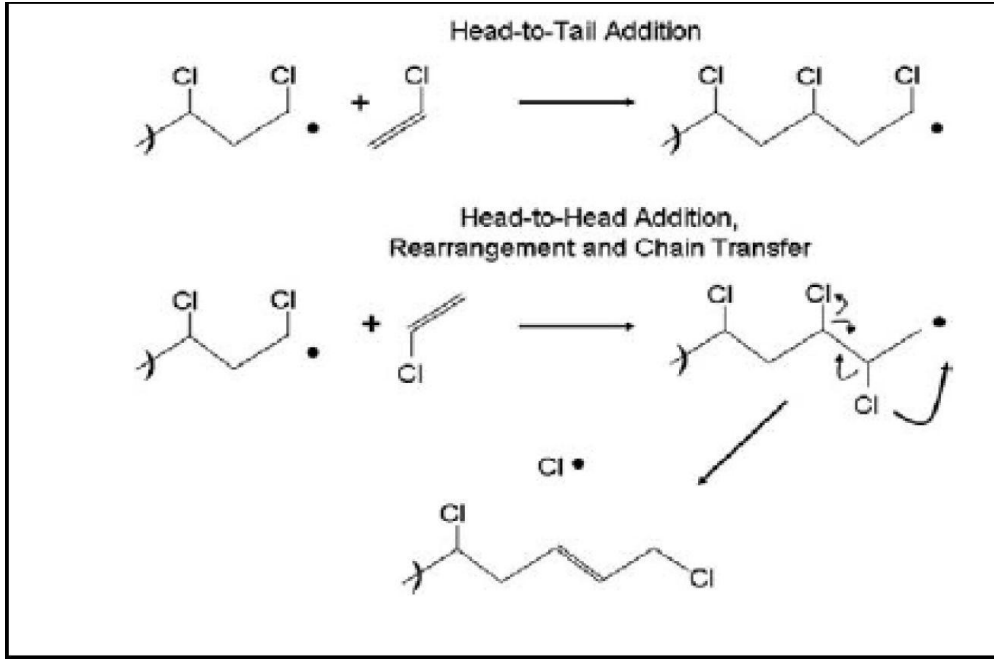


شكل (1-1) تكرار وحدة متعدد كلوريد الفلجيزيل

(n) تمثل درجة البلمرة، وهي عدد الوحدات المتكررة في السلسلة الجزيئية، إذ إن في متعدد كلوريد الفلجيزيل التجاري تكون متوسط القيمة (n) ما بين (500 و 1500) وحدة^[13]. ويمتلك متعدد كلوريد الفلجيزيل قابلية ذوبان محدودة جدا إذ أن المذيبات الأكثر فاعلية هي تلك التي يبدو أنها قادرة على شكل ما من أشكال التفاعل مع البوليمر وبما ان الـ (PVC) مانح بروتون ضعيف والمذيبات الفعالة هي مستقبلات البروتون^[14]. و عليه يكون بوليمر (PVC) قابل للذوبان في درجة حرارة الغرفة في المذيبات المحتوية على الأوكسجين مثل الايثرات (Tetrahydrofuran) والكيثونات (cyclo hexanone, Methyl iso)^[15](butyl keton).

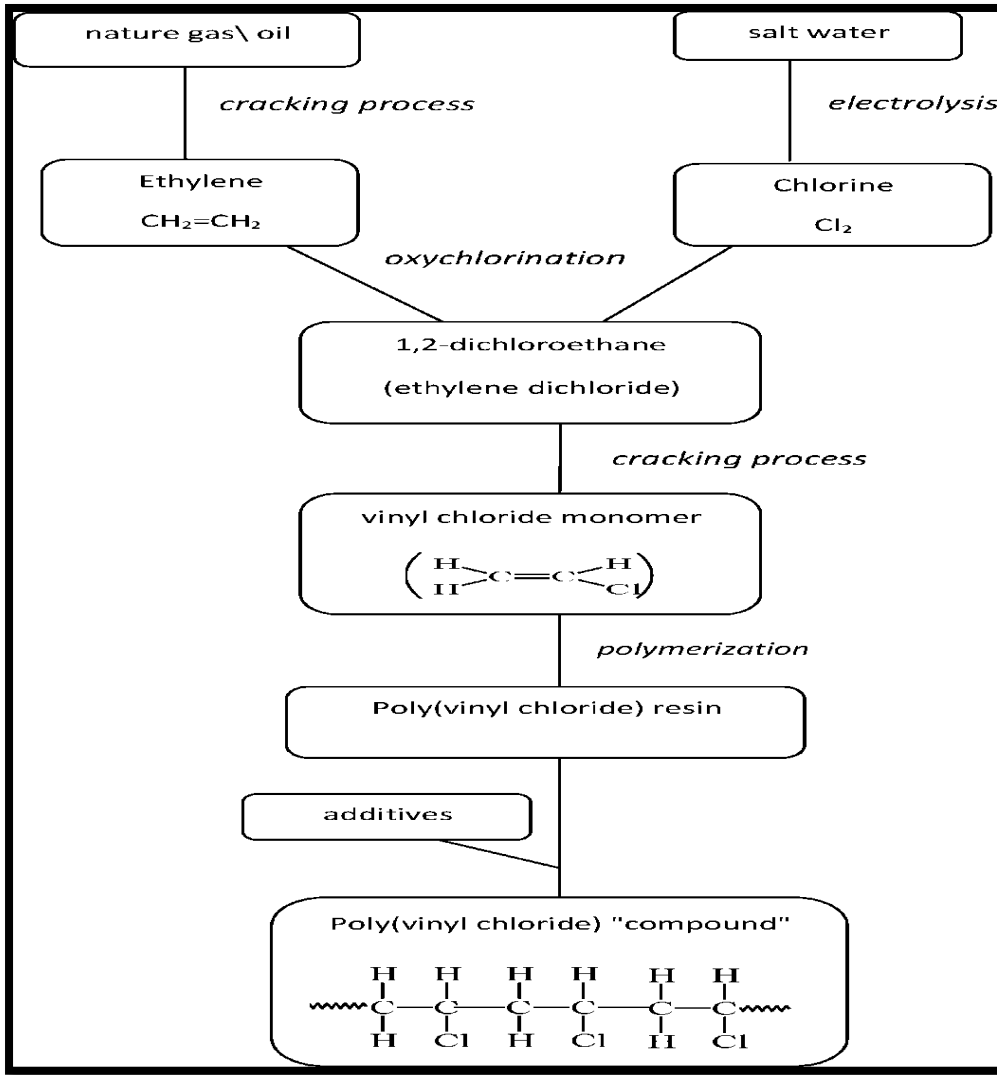
[2-1] تحضير متعدد كلوريد الفلجيزيل Preparation of Poly vinyl chloride

من بلمرة الجذور الحرة لكلوريد الفلجيزيل الاحادي (VCM) نحصل على متعدد كلوريد الفلجيزيل إذ تكون الاضافة لوحدة المونيمر هي الرأس إلى الذيل،
 (-CH₂-CHCl-CH₂-CHCl-) ، وإذا أصبحت الإضافة الرأس إلى الرأس، فإنه يعاد ترتيب النهاية غير المستقرة للسلسلة النامية لإنتاج رابطة مزدوجة طرفية وذرة كلور.
 وبما أن ذرة الكلور هي جذر حر، لذلك تبدأ منه البلمرة لسلاسل اخرى . كما مبين في المخطط (2-1):



مخطط (2-1) اضافة (VCM) لسلسلة متعدد كلوريد الفلنيل النامية^[16].

إن المواد الأساسية الداخلة في صناعة متعدد كلوريد الفلنيل هي كلوريد الصوديوم ، والغاز الطبيعي أو النفط انظر المخطط (3-1)، إذ يتم إنتاج غاز الكلور بطريقة التحلل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم ، بينما النفط أو الغاز يخضع لعملية "تكسير" لإنتاج غاز الإيثيلين، اما الخطوة التالية تتضمن تفاعل بين الغازين لإنتاج ثنائي كلوريد الإيثيلين، ثم تخضع لعمليات تكسير أخرى لإنتاج كلوريد الفلنيل الاحادي (VCM)، وبعد ذلك يتم ' بلمرة ' الجزيئات معا لإنتاج متعدد كلوريد الفلنيل، إذ يتم فصلها وتجفيفها للحصول على متعدد كلوريد الفلنيل على هيئة مسحوق ابيض^[17].



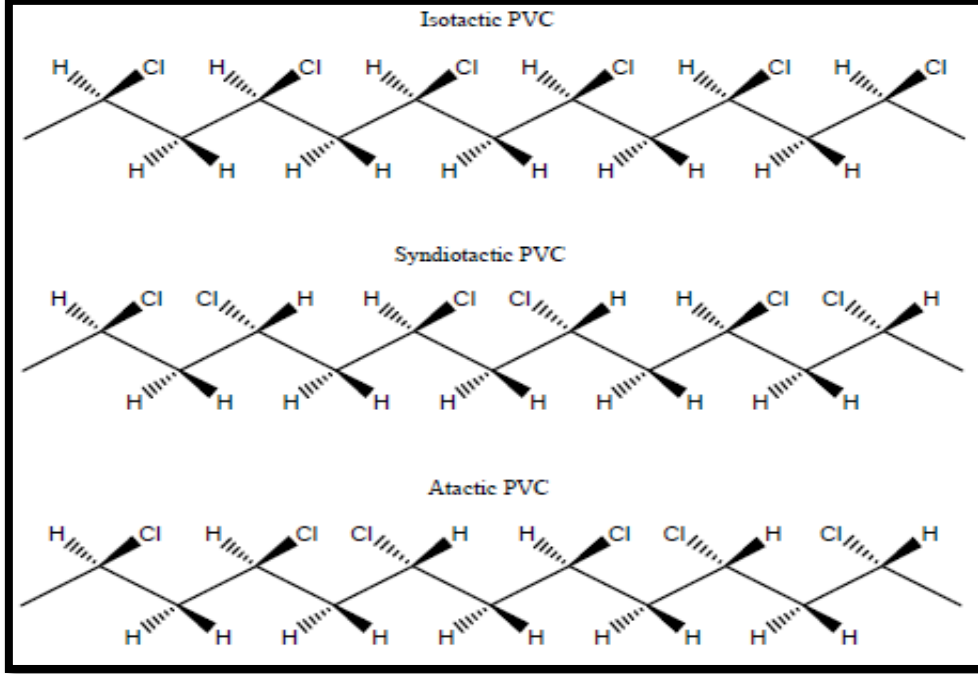
مخطط (3-1) عملية انتاج متعدد كلوريد الفلزييل

[3-1] الترتيب الفراغي لمتعدد كلوريد الفلزييل

Stereo regularity of Poly vinyl chloride

ان نظام التشابه (الانتظامية tacticity) يمثل التركيب المكاني (الفضائي) في بوليمرات الفنيل، إذ انه يبين الترتيب للمجموعات الجانبية حول الجزء غير المتناظر (المتماثل) لنوع وحدات الفنيل المتكررة، $(-CH_2-CHCl-)_n$ ، وعليه فأن في اللدائن الحرارية تنتج ثلاثة اشكال مختلفة لسلاسل البوليمروهي: atactic، ايزوتكتك isotactic، وسينديوتكتك syndiotactic. الشكل (2-1) يبين الترتيب المنتظم للمجموعة الجانبية Cl في بوليمر الـ (PVC). في الشكل (atactic) يكون الارتباط عشوائي للمجموعات الجانبية حول السلسلة الرئيسية. وفي الشكل (isotactic)

تكون كل المجاميع الجانبية على نفس الجهة في سلسلة البوليمر وفي الشكل (syndiotactic) تتبادل المجموعات الجانبية بانتظام على احد طرفي السلسلة .



شكل (2-1) الترتيب المنتظم لمتعدد كلوريد الفليني^[16].

[4-1] استعمالات متعدد كلوريد الفليني Uses of Poly vinyl chloride

ان الخصائص المميزة لمتعدد كلوريد الفينيل من الاداء الجيد والكلفة الواطئة جعل له مدى واسع من التطبيقات مثل اغطية الحماية و اطارات الشبايك^[18]. وإن استعماله الاوسع يكون في البناء ولاسيما في تنصيب انابيب متعدد كلوريد الفينيل، والتوصيلات، والارضيات، واسلاك العزل، وفي الشبايك، واكساء البناء وحمايته، واغلفة الجدران، واجزاء السيارات، وفي الاجهزة الالكترونية، مثل الحواسيب، والمنتجات الطبية، مثل القفازات الطبية، واكياس الدم، وبضائع استهلاكية عديدة مثل الدمى، وستائر الحمامات، وفي التعليب، ولاسيما قناني المشروبات، وعلب السندويشات^[19].

[5-1] المشاكل الرئيسية لمتعدد كلوريد الفليني

Main problems of poly vinyl chloride

يخضع متعدد كلوريد الفليني لإزالة كلوريد الهيدروجين بالتحفيز الذاتي السريع عند تعرضه للحرارة والضوء اثناء قولبته واستعماله، على نحو متوا لي وذلك بسبب

الاستقرار الحراري والضوئي الضعيف [20]. وتبعاً لذلك تتكون في بداية التفاعل سلاسل البوليين المقترنة. إذ يحدث تغييراً في لون البوليمر، و تغيير حاد في خواصه الفيزيائية [21]. وكذلك يحدث تغيراً حاداً في الخواص الميكانيكية للبوليمر بسبب التحلل، والتي ترافق النقص أو الزيادة في معدل وزنه الجزيئي وذلك نتيجة لقطع السلسلة أو التشابك لجزيئات البوليمر على التوالي [22].

[6-1] انواع تحلل البوليمر Types of polymer degradation

التحلل ه و تغيرات كيميائية تحدث للبوليمر وذلك نتيجة للتغيرات الغير مرغوب بها بخصائص المواد المستعملة المصحوبة بانخفاض الوزن الجزيئي [23]. وان تحلل البوليمر يؤدي الى تغير بعض الخواص مثل اللون والشكل تحت تاثير واحد او اكثر من العوامل البيئية مثل الحرارة او الضوء او المواد الكيميائية [24]. وعادة يبدأ تحلل البوليمرات من السطح الخارجي ثم يخرق تدريجياً الى الجزء الاكبر للمادة [25]. فضلاً عن التناقص بعمر الانتاج الصناعي للبلاستيك والبوليمرات الهندسية بسبب التحلل، ان النفايات البلاستيكية الصلبة تعد من الاسباب الرئيسية لتلوث البيئة والتي يكون لها تاثير مباشر لحياة الكائنات الحية لذلك في السنوات الاخيرة ركزت الابحاث وتطبيقها لانتاج بوليمرات ضوئية ومتحللة يمكن ان تحسن التجزئة لانتاج جزيئات واطئة التي من الممكن انزالتها بسهولة عن طريق البيئة. لذلك تم تحقيق عدد من الابحاث بهذا الصدد [26-27]. يحصل تحلل البوليمرات بالحرارة (التحلل الحراري) والتشعيع المؤين (التحلل الاشعاعي) والضوء (التحلل الضوئي) والتفاعل الميكانيكي او بالفطريات، والبكتريا، والاشنات، والخمائر وانزيماتها (التحلل الاحيائي) [28]. وتوجد عوامل كثيرة مسؤولة عن التجزئة الضوئية للمواد البوليمرية والتي تقسم الى فئتين:

I-الشوائب الداخلية

وهي المواد المحتوية على مجاميع كروموفور (حاملة للون) التي ادخلت خلال عملية البلمرة والتخزين وتتضمن (الهيدروبيروكسيد، كاربونيل، اصرة $C=C$ غير مشبعة، وبقايا العامل المساعد، ومعقدات انتقال الشحنة مع الاوكسجين).

II- الشوائب الخارجية

وهي المواد التي تحتوي على مجاميع حاملة للون (كروموفور) والتي يكون مصدرها
a- اثار المذيب ،العامل المساعد....الخ.

b- مركبات من الجو الملوث في المناطق الحضرية والضباب الدخاني مثل
الهيدروكربونات متعددة الحلقات مثل النفثالين والانثراسين في البولي بروبيلين والبولي
بيوتادايين.

c- المضافات (الاصباغ والملونات و المثبتات حرارية و مضادات الاكسدة و المثبتات
الضوئيةالخ).

d- اثار الفلزات واكاسيد فلزية من المعادن والحاويات مثل (Fe ,Ni,Cr).
يوجد العديد من الاساليب لتجزئة البوليمر وهذه الاساليب متشابهة لانها تتضمن تفاعل
كيميائي ينتج كسر الاصرة وهذه الاساليب هي [29].

(1-6-1) التجزئة الكيميائية

التجزئة الكيميائية تدل على العمليات التي تحدث تحت تاثير العامل الكيميائي مثل
(الحوامض،القواعد،مذيبات، غازات التفاعل الخ) .

(2-6-1) التجزئة الحرارية

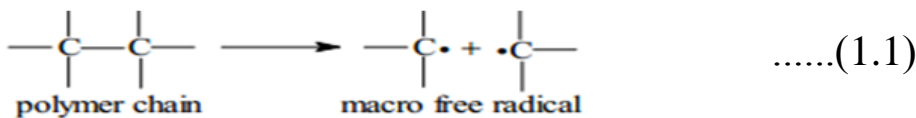
وهي الحالة التي يكون بها البوليمر تحت تاثير درجات حرارية مرتفعة حيث تحدث
التغيرات الكيميائية دون تدخل لمركبات اخرى .

(3-6-1) التجزئة الحيوية

التجزئة البيولوجية ترتبط ارتباطا وثيقا بالتجزئة الكيميائية حيث ان الاحياء المجهرية تنتج
مختلف الانزيمات التي لها القدرة على التفاعل مع البوليمرات الطبيعية والصناعية .

(4-6-1) التجزئة الميكانيكية

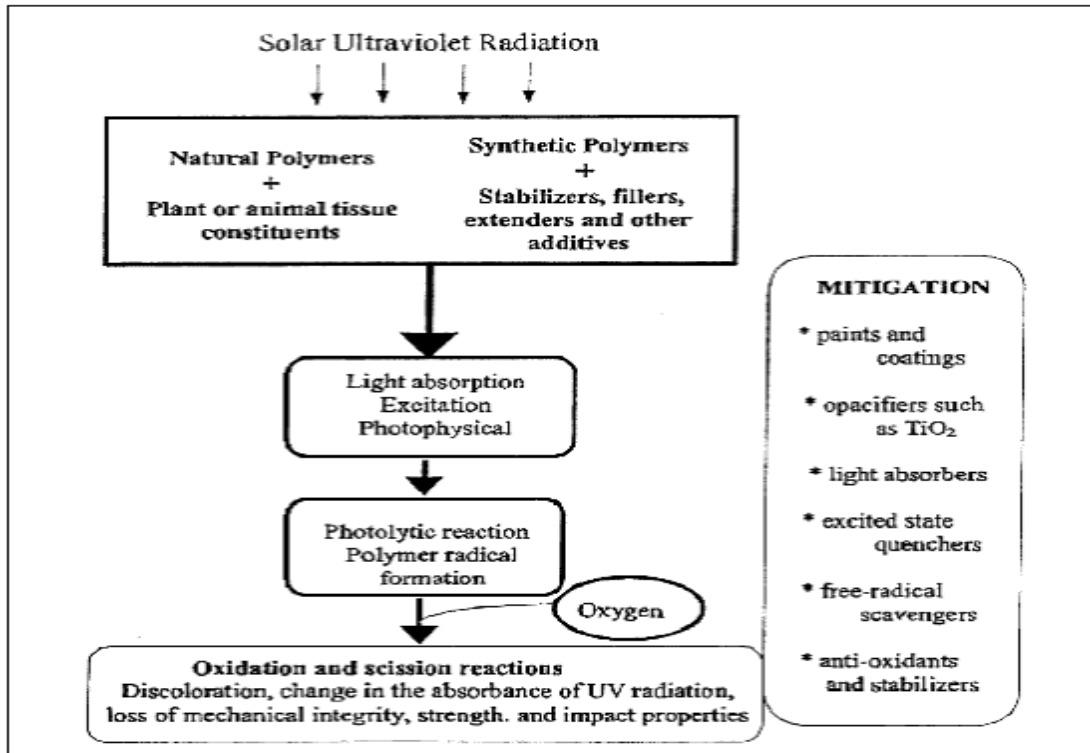
هذا بشكل عام يشير الى اثار العيانية التي احدثت تحت تاثير قوة القص . هذه القوى تؤدي
الى تكوين جذور حرة كما يلي .



(5-6-1) التجزئة الضوئية

Photodegradation

التجزئة الضوئية تتضمن تغييرات فيزيائية وكيميائية تحدث بسبب تشعيع البوليمرات بأشعة فوق بنفسجية أو الضوء المرئي من أجل أن تكون فعالة إذ يحصل امتصاص الضوء من قبل المواد (النظام البوليمري). بدء التجزئة يحدث بواسطة إثارة البوليمر عن طريق أشعاع المواد بضوء UV لازالة كلوريد الهيدروجين (Dehydrochlorination) في سلاسل بوليمر أخرى [32-31-30]. يعتمد مدى التجزئة مبدئياً على وجود حاملات اللون حساسة للضوء في السلسلة البوليمرية كالتركيب الغير منتظم والشوائب مثل الهيدروبيروكسيدات ، مجاميع الكربونيل وعدم التشبع والاملاح الفلزية الموجودة عادة في المواد البوليمرية [33]. أهمية التجزئة الضوئية للبوليمرات تستمد من حقيقة أن جزء الأشعة فوق البنفسجية من الأشعة الشمسية يمكن امتصاصه بواسطة المواد البوليمرية المختلفة والتجزئة الضوئية يمكن ان تحدث بغياب الاوكسجين (تكسر السلسلة او الترابط) بوجود الاوكسجين (اكسدة ضوئية) وكما موضح بالمخطط (4-1).



مخطط (4-1) مراحل مختلفة للتكسير الضوئي للبوليمر [34]

[7-1] ميكانيكة الاكسدة الضوئية للبوليمرات

Mechanism of Photo-Oxidative Degradation of Polymers

التحلل بالاكسدة الضوئية يتضمن الخطوات التالية [35].

Photoinitiation Step

(1-7-1) خطوة البادئ الضوئي

يتم امتصاص الضوء من قبل مجاميع حاملات اللون الداخلية والخارجية وتنتج جذورا

منخفضة الوزن الجزيئي (R^\bullet) او جذورا مايكروية بوليمرية (P^\bullet) بالشكل التالي

$$\dots\dots(1.2)$$

اذ يبدأ التفاعل بعوامل فيزيائية مثل الاشعة فوق البنفسجية والحرارة والتاين واشعة كاما

(γ -Radiation) و الموجات فوق الصوتية او التأثير الميكانيكي او بالعوامل الكيميائية)

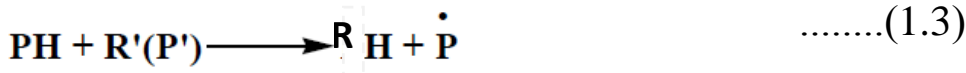
التفاعل المباشر مع O_2 والتحفيز او الحالة المثارة الاحادية (1O_2) (singlet) $\cdot O_2 [O_2]^*$

(2-7-1) خطوة الانتشار Propagation Step

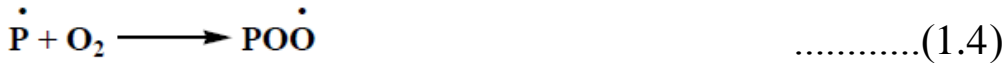
وتقسم هذه الخطوة الى ست خطوات مختلفة :

a-تفاعل الجذور الحرة منخفضة الوزن الجزيئي (R^\bullet) و جذر الكيل البوليمر (P^\bullet) في

السلسلة، العملية مشابهة لازالة الهيدروجين من جزئ البوليمر .



b -تفاعل جذور الالكيل للبوليمر مع الاوكسجين وتكوين جذر بيروكسيد الالكيل للبوليمر

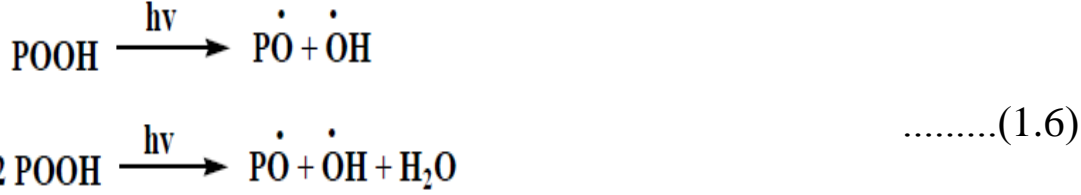


c -ازالة الهيدروجين من نفس او جزئ بوليمر اخر بواسطة جذر الكيل البوليمر كالبيروكسي

، مع تشكيل مجموعة هيدروبيروكسيد .



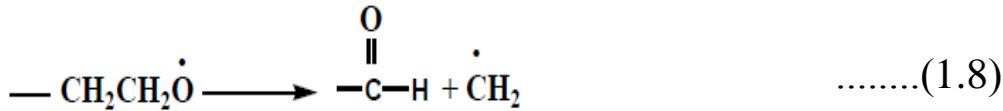
d- التحلل الضوئي لمجاميع هيدروبيروكسيد مع تشكيل جذور بوليمر الكيل اوكسي (PO)·، والهيدروكسيل (HO)·.



e-انتزاع الهيدروجين من نفس او جزيء بوليمر اخر بو اسطة بوليمر جذر الكلاليوكسي مع تشكيل مجموعات وظيفية للهيدروكسيل في البوليمر



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

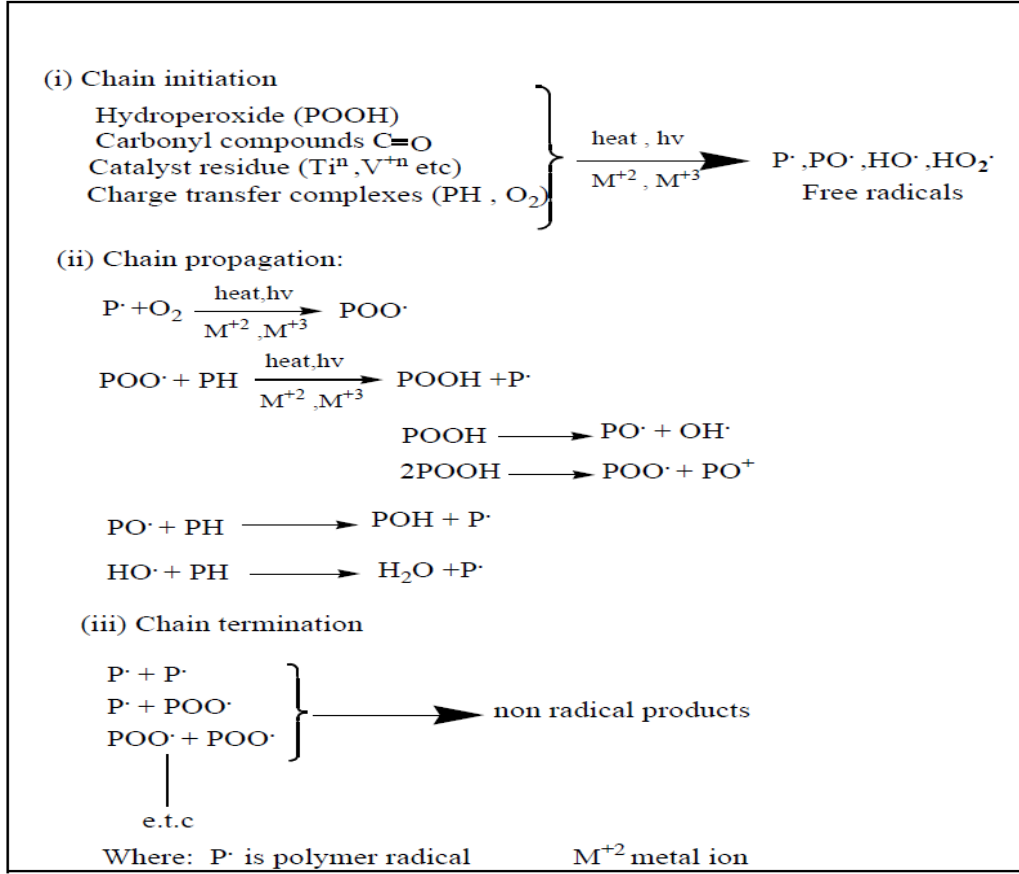


(3-7-1) خطوة الانتهاء

ويمكن ان تتم هذه الخطوة عن طريق :

a- التفاعلات التالية للجذور الحرة (PO·, POO·, P·) بين بعضها البعض والذي يؤدي الى التشابك في سلاسل البوليمر

b- تفاعلات الجذور الحرة للبوليمر مع جذور منخفضة الوزن الجزيئي والذي يؤدي الى تفاعلات الانتهاء وهذه الخطوة موضحة في المخطط (1-5) .



مخطط (5-1) الأكسدة العامة والأكسدة الضوئية في البوليمرات [36].

Ultraviolet stabilizers

[8-1] مثبتات الأشعة فوق البنفسجية

تعمل المضافات على منع التحلل الضوئي أو التشابك الضوئي للدائن والمواد البوليمرية الذي يحصل من جراء استعمال الأشعة فوق البنفسجية وبوجود اشعة الشمس ومصادر الضوء الصناعي المختلفة.

وتصنف مثبتات الأشعة فوق البنفسجية استنادا الى ميكانيكيات فعلها في عملية التثبيت الضوئي وعلى النحو التالي :

- (i) ماصات الأشعة فوق البنفسجية والحاجبات الضوئية .
- (ii) محلات بيروكسيد الهيدروجين .
- (iii) مخمدات (الغاء تنشيط الحالات المثارة الاحادية والثلاثية) .
- (iv) قانصات الجذور الحرة .

[1-8-1] الحاجبات الضوئية Light Screeners

تعمل الحاجبات الضوئية على تقليل كمية الأشعة فوق البنفسجية التي تصل الى المجاميع اللونية في البوليمرات سواء بامتصاص الأشعة او عكسها وتبعثرها [37].

[2-8-1] تحلل بيروكسيد الهيدروجين

Degradation of Hydroperoxide

تمثل مجاميع الكاربونيل بادنات ضوئية اقل فعالية من مجاميع بيروكسيد الهيدروجين ولاسيما في المنتجات الخاملة (غير فعالة) ، إذ يمكن عد هذه الطريقة مهمة بالنسبة الى تثبيت متعدد الاولييفينات (polyolefins) [38]. وفي الحقيقة توجد مضافات يمكن ان تحفز تحلل بيروكسيد الهيدروجين اذ يمكن ان تقلل من معدل البادنات الضوئية [39]. ان هذه المركبات تعمل بالتفاعل المباشر مع بيروكسيد الهيدروجين البوليمري (ROOH) (polymeric hydroperoxide) [40]. ومن البديهي ان تكون هذه المضافات محللات للبيروكسيد ونواتجها الفعالة يكون لها استقرار ضوئي مناسب والتي ينبغي ان تكون غير حساسة للضوء [41].

[3-8-1] قانصات الجذور الحرة Free Radical Scavengers

يتكون نظام التحلل من جذور مثل الالكيل (الاريل) الكوكسي ، البيروكسي ، الهيدروكسي، اذ ان واحد او اكثر من هذه الانواع الفعالة سوف تشترك في ادامة التحلل الضوئي ، وان بعض البوليمرات تثبت تبعا لذلك (ولاسيما متعدد الاولييفينات) فقد يحصل ان تقلل من عدد وفعالية الجذور [39]. وتعمل قانصات الجذور بالتدخل مع خطوة الانتشار بسلسلة الاكسدة وهذا يمكن ان ينجز بطريقتين :

- (1) تفاعل انتشار الجذور (P·, PO·, POO·).
- (2) تفاعل مع ناتج بيروكسيد الهيدروجين اذ تمثل مصدرا للسلسلة المتفرعة من عملية الانتشار [42].

[9-1] حماية البوليمرات من التحلل الضوئي

Protection of polymers from environmental degradation

يحدث التحلل الضوئي للمواد البوليمرية الاصطناعية، وشبة الاصطناعية، والطبيعية وذلك لأنها مركبات غير نقية، وتحتوي على المضافات (مثل المحفزات والحشوات

(fillers) والصبغات (pigments) وعوامل الانتهاء (finishing agents) وتحتوي ايضا على شوائب مثل (نواتج الاكسدة (oxidation products)، وبقايا العامل المساعد (catalyst residues) التي تؤثر على الكيمياء الضوئية لنظام البوليمر [44-43]. ان مثبتات الاشعة فوق البنفسجية تمنع حصول التحلل الضوئي للبوليمرات او التشابك الضوئي الناجم من وجود الاشعة فوق البنفسجية في ضوء الشمس، او مصدر الضوء الصناعي [45]. لذلك يتم استعمال مثبتات الاشعة فوق البنفسجية في اللدائن ومواد التجميل والرقائق.

إنّ التثبيت الكيميائي او الفيزيائي للبوليمرات ضد التحلل يتم بمنع مرحلة من مراحل عملية التحلل، وبما أنّ الاشعة فوق البنفسجية تؤثر تأثيراً سلبياً على البوليمر ، فقد تم تطوير عدد من التقنيات لمواجهة هذه التأثيرات، اذ يمكن استعمال طبقات طلاء او عدة اصباغ، وكذلك الحشوات مثل اسود الكربون والذي يستعمل في مواد الحجب [46].

[10-1] التحلل الحراري - التأكسدي لمتعدد كلوريد الفلورايد

Thermo-oxidative degradation of Poly vinyl chloride

ان العمليات الاتية تحدث اثناء تحلل متعدد كلوريد الفينيل بالحرارة والاكسدة [47].

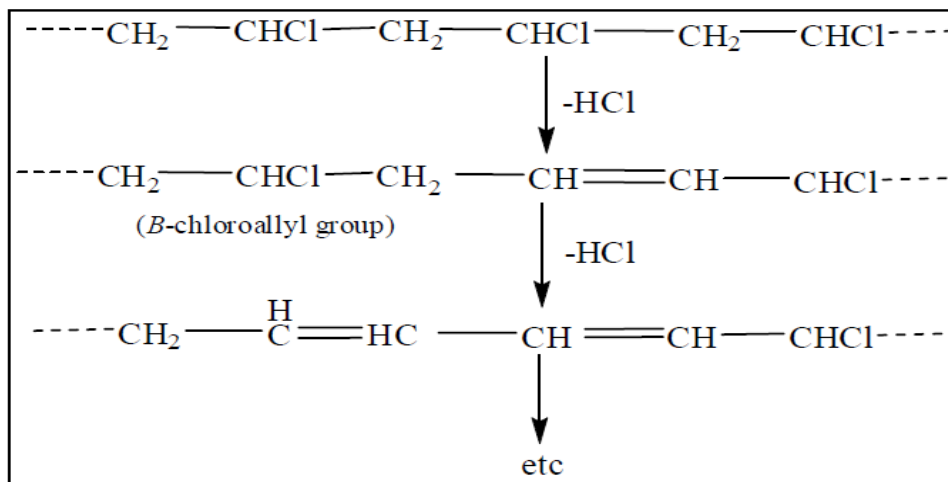
- i. ازالة كلوريد الهيدروجين.
- ii. امتصاص الاوكسجين.
- iii. نقصان الكتلة والكتلة الجزيئية للبوليمر.

[11-1] ازالة كلوريد الهيدروجين لمتعدد كلوريد الفلورايد

Dehydrochlorination of Poly vinyl chloride

إنّ عملية ازالة كلوريد الهيدروجين تتم بميكانيكية السلسلة التي تتضمن جذور وسطية، اذ إنّ ازالة كلوريد الهيدروجين غير المحفز يسرع بوجود كلوريد الهيدروجين، ونواتج التفاعل والاكسجين في المناطق المحيطة. اذ يتحلل متعدد كلوريد الفينيل عند تعرضه لدرجة حرارة عالية وجهد ميكانيكي عالٍ او تعرضه للأشعة فوق البنفسجية خلال المعالجة والخرن والاستعمال. و يجري تفاعل ازالة كلوريد الهيدروجين في متعدد كلوريد الفينيل

بشكل ملحوظ عند درجة حرارة عالية بحدود 150°C . المخطط (6-1) يبين تحلل البوليمر الذي يحدث بأقصاء متتابع لكوريد الهيدروجين.

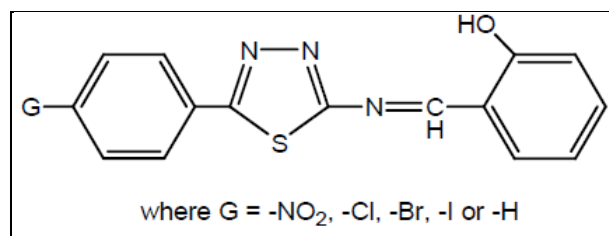


مخطط (6-1) ازالة كلوريد الهيدروجين^[48].

[12-1] المسح الاديبي (الدراسات السابقة)

قام الباحث عامر (1999) بدراسة تاثير المعقدات في التجزئة الضوئية لبعض البوليمرات الفايينيلية (بولي ستايرين، بولي مثيل اكريلات، بولي كحول الفانيل ، بولي اثلين واطى الكثافة) وتوصل الى ان طبيعة الفلز المركزي وطبيعة الليكند وتركيز المعقد وسمك الرقائق البوليمرية عوامل تؤثر في تسريع التجزئة الضوئية وتم متابعة التجزئة الضوئية للبوليمرات بتطبيق تقنيات الاشعة تحت الحمراء وقياسات اللزوجة والاشعة المرئية وفوق البنفسجية^[49]. وكذلك قام باسم (2008) بمفاعلة رقائق البولي (كلوريد الفنيل) مع معقدات الكروم والحديد الثلاثي مع قاعدة شف . واستنتج بان معقد الكروم الثلاثي يعمل استقراراً ضوئياً بينما معقد الحديد الثلاثي يزيد من سرعة التحطيم الضوئي^[50]. وكذلك حضر عمر (2008) مجموعتين من المعقدات بين الليكندين (N-ثنائي ايزوبيوتيل -N-ثنائي كلوروبنزويل ثايو يوريا و N-ثنائي بروبييل -N-4,2-ثنائي كلورو بنزويل ثايو يوريا) مع ايونات الفلزات (Ni(II) ، Co(II) ، Sn (II) ، Cu (II) ، ولاحظ فعالية التثبيت الضوئي لهذه المركبات المحضرة مع افلام بولي (كلوريد الفنيل)^[51]. وكذلك تم تحقيق التثبيت الضوئي من قبل عماد وايد (2010) عن طريق مفاعلة pvc مع benzimidazole and benzothiazole^[52] وكذلك

درس باحثون (2011) التثبيت الضوئي لرقائق متعدد(كلوريد الفينيل) عن طريق مركبات قواعد شف التي تحتوي على 1,3,4 ثيادايازول (1,3,4-thiadiazole)، و عرض التركيب الخاص بهذه المضافات بالشكل التالي [21]



والباحث مصطفى (2011) قام بتحضير خمسا من قواعد شف الجديدة المسماة (1,2,4,5-tetra[5-arylidene-1,3,4-thiadiazole-2yl]-benzene مع الديهايدات اروماتية وجميع هذه المضافات عملت كمثبتات ضوئية لـ (pvc) [53]. قام حسين (2011) بتحضير معقد محور (calcium-lignin chelating complex) وتم مفاعله مع متعدد (كلوريد الفينيل) ومن قياسات IR وجد بان المعقد المحور يسلك سلوك مثبت حراري [54]. وكذلك قام باحثون (2012) بمفاعلة متعدد (كلوريد الفينيل) مع امينات مختلفة لتكوين بوليمر مختلف ودراسة الخصائص الضوئية له [55]. وفي (2013) تم دراسة تأثير الليكند [H₂L] رباعي السن (tetradentate ligand) لنوع (N₂O و-1) N{2[3(1-carboxyiminoethyl)-1-phenyl]butylidene-2-amino propionic acid} ومعقداتها الفلزية مع Cr(III) و Fe(III) و Cu(II) و Zn(II) على التحلل الضوئي لرقائق متعدد (كلوريد الفينيل) الممزوجة مع تركيز من (2.5 - 2) من وزن المعقد [56]. و قام رحيم وجماعته (2014) بتحقيق التثبيت الضوئي للبوليمرات المشتقة من متعدد (كلوريد الفينيل) عن طريق مفاعله مع الامينات [57]. وكذلك الباحث احمد (2014) قام بمفاعلة بولي فنيل كلورايد مع امينات مختلفة بوجود النتراهدرو فيوران كمذيب. تم تشخيص البوليمرات الجديدة باستعمال الطرق الطيفية UV-Vis, IR تم دراسة الخصائص البصرية للبوليمرات في المنطقة [400-200nm] ومن خلال حساب فجوة الطاقة استنتجنا توصيليه البوليمرات الجديدة [58]. وتم استعمال قواعد شف من قبل الباحث وجماعته (2014) التي تسلك كمثبتات ضوئية وهذه القواعد مشتقات ل

(sulphamethoxazole) [59]. وقاموا باحثون (2015) بمفاعلة رقائق بولي (كلوريد الفينيل) مع

4-amino-5-(2-(2,3-dimethyl phenyl) amino phenyl -1,2,4-triazole-3-thion)
بوجود الفلزات Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd (II) وتم تحقيق التجزئة
الضوئية لرقائق PVC [60]. وكذلك اسراء وجماعتها (2015) درست التثبيت الضوئي
لـ PVC بمفاعله مع مركبات عضوية [61].

(13-1) الهدف من البحث

تعد المواد البوليمرية من مسببات تلوث البيئة (المياه والتربة) ذات التأثير المباشر والغير مباشر على الكائنات الحية بمختلف انواعها لذلك تم اجراء بحوث لانتاج انواع البلاستيك التي تتجزأ ذاتيا بايولوجيا او ضوئيا وتتحول الى مواد بوليمرية باوزان جزيئية صغيرة تستطيع الطبيعة التخلص منها من خلال التحلل البكتيري . بعض البوليمرات وحسب التطبيق الصناعي لها يتم اضافة بعض المواد التي تعمل على تثبيتها اتجاه الضوء وبالتالي يزداد عمرها وبذلك تكون ذات اهمية اقتصادية . ويهدف البحث الحالي الى استعمال المعقدات الاتية :

(Cd(II), Ni(II) Mn(II), Zn(II) and Sn(II)) مع الليكند (قاعدة شف)

[(Z)-2- ((2-aminoethyl)imino)-1,2-diphenylethanol)]

(AIDOH) وايون فلز الكوبلت تم مفاعله مع ليكنادات مختلفة لتحضير

المعقدات (Co(C₆H₄NO₂)₃) ، (Co(C₅H₇O₂)₃) ، (Co(S₂CN(C₂H₅)₂)₃) وكذلك قواعد شف

4-((2-hydroxybenzylidene)amino)-N-(5-methylisoxazol-3-yl)
benzene sulfonamide(L1)

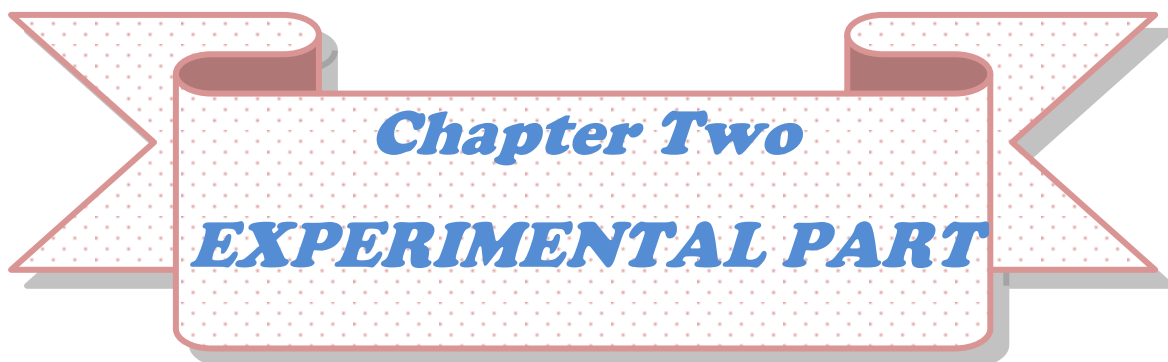
و N-(2-hydroxybenzylidene)-4-(2-hydroxybenzylideneamin
benzene sulfonamide(L2)

وحضر متعدد كلوريد الفانيل المحور باضافة الامينات (Sulfadiazine،
(Sulfamethoxazol).

لدراسة تأثيرها في التجزئة الضوئية لبوليمر كلوريد فانيل ، وتستعمل الاشعة المرئية وفوق البنفسجية لتحديد سرعة التجزئة الضوئية للمعقدات وان مدى التجزئة الضوئية في هذا البوليمر تم بمتابعة التغيير في الوزن الجزيئي اثناء عملية التشيع وحساب معدل القطع للسلسلة البوليمرية ودرجة تحلل البوليمر ومنتوج الكم لانفصال السلسلة البوليمرية وكذلك متابعة معامل الهيدروكسيل ومعامل الكاربونيل ومعامل البولين بتقنية الاشعة تحت الحمراء .

الفصل الثاني

الجزء العملي



Experimental work

2-الجزء العملي

1-2-المواد الكيميائية المستعملة

استعملت المواد الاتية والتي تم تجهيزها من قبل الشركات المؤشرة ازاء كل مادة وكما في الجدول (1-2) واستعملت المواد من دون الحاجة الى تنقية لكونها ذات درجة نقاوة عالية.

الجدول (1.2) المواد الكيميائية المستعملة والشركات المجهزة لها

ت	اسم المادة الكيميائية	الشركة المجهزة	النقاوة %
1	Acetyl aceton	BDH	99
2	Benzene	Fluka	99
3	Benzoene	Fluka	98
4	Cobalt carbonate	Fluka	97
5	Cobaltous chloride	BDH	97
6	Ethanol	GCC	99
7	Ether	BDH	98
8	Ethylene di amine	BDH	99
9	Ferrous ammonium sulfate	Merk	98
10	Glicial acetic acid	BDH	95
11	Hexane	BDH	96
12	Hydrogen peroxide	GCC	30
13	Iron sulfate (FeSO ₄)	BDH	98
14	Methanol	Fluka	97
15	O-hydroxy benzaldehyde	Fluka	99
16	Oxalic acid	GCC	98
17	Periden	Fluka	98
18	Poly (vinyl chloride)	BDH	97
19	Picolinic acid	BDH	99
20	Potassium Oxalate	Fluka	95
21	Sulfamethaxzol	Fluka	95
22	Sulfadiazine	BDH	99
23	Sulfathalamide	BDH	98
24	Sulfuric acid (H ₂ SO ₄)	BDH	97
25	Tetrahydro furan	Riedel-de Haen	99

Instruments used

(2-2) الاجهزة المستعملة

تم استعمال الاجهزة الاتية في متابعة التجزئة الضوئية للرقائق البوليمرية علما ان القياسات تم اجراؤها في مختبرات جامعة ديالى - كلية العلوم - قسم الكيمياء والجامعة المستنصرية - كلية العلوم - قسم الكيمياء.

1- جهاز قياس الاشعة فوق البنفسجية

UV-Vis spectrophotometer

قياسات اطياف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية تمت باستعمال UV-Visible Spectrophotometer JASCO V-650 الماني المنشأ .

2- جهاز قياس طيف الاشعة تحت الحمراء

Infrared spectrophotometer

تم تسجيل قياسات اطياف الاشعة تحت الحمراء لرقائق البوليمر باستعمال جهاز FTIR 8300 ذو المدى $4000-400\text{cm}^{-1}$ المجهز من شركة (Shimadzu) في الجامعة المستنصرية -كلية العلوم - قسم الكيمياء.

Heater

3- مسخن

استعمل مسخن كهربائي مزود بمحرك مغناطيسي من نوع (AREC).

Sensitive Balance

4- ميزان حساس

تم استعمال ميزان حساس من نوع (KERN) ذو اربع مراتب عشرية لوزن المواد.

Microscope

5- مجهر

استعمل مجهر لدراسة سطح رقائق البوليمر من نوع (GENEX).

Micrometer

6- مقياس السمك

تم استعمال مقياس السمك مايكروميتر من نوع (2610A) لقياس سمك الرقائق البوليمرية الماني المنشأ.

Meleting point meter

7- جهاز قياس درجة الانصهار

استخدم الجهاز لقياس درجة انصهار المعقدات من نوع (Stuart).

Accelerated weathering tester

8- جهاز التشعيع

تم تشعيع الافلام المحضرة باستعمال جهاز تشعيع (معجل) نوع (Q.U.V- Accelerated weathering tester) المصنع من شركة (Q-Panel)

(3-2)- تحضير المعقدات

(1 3 2) طريقة تحضير [ثلاثي (اسييل اسييتون ات) كوبلت III] Tris(acetyl acetate cobalt (III), [Co(C₅H₇O₂)₃] Co(acac)₃

حضر هذا المعقد باتباع الطريقة المقترحة من قبل (Bryant and Fernelius) [62] يمزج (5g)(0.042مول) من كاربونات الكوبلت و (40 مليلتر) (0.4) مول اسييل اسييتون في ورق ايرلنماير سعة (250 مليلتر) ويسخن المزيج الى درجة حرارة (90 - 100 م°) بعد ذلك يحرك المزيج بسرعة بالمحرك المغناطيسي ويضاف اثناء

التحريك (60 مليلتر) (10 %) بيروكسيد الهيدروجين قطرة فقطرة فترة فترة الإضافة (45 دقيقة) حيث يتكون راسب اخضر عند انتهاء التفاعل يبرد المزيج في حمام ثلجي مملح ويرشح وتجفف البلورات عند (110م) وتذاب في (50 مليلتر) من البنزين الساخن ثم يبرد المزيج الساخن في الحمام الثلجي المملح يرشح الناتج ويجفف بالهواء.

(2-3-2) طريقة تحضير [ثلاثي (ثنائي اثيل ثنائي ثايو كاربام اتو) الكوبلت III]
Tris(diethyldithio carbomato cobalt(III)Co [S₂CN(C₂H₅)₂]₃, Co(dtc)₃

حضر المعقد حسب الطريقة المقترحة من قبل (White and Co.workers)
^[63] يمزج المحلول المائي لـ (1.35g) من كلوريد الكوبلت السداسي الماء مع المحلول المائي لليكاند NaS₂CN(C₂H₅)₂ (2.57g) مع التحريك يتكون مباشرة راسب اخضر بعد ترشيحه وغسله بالماء المقطر يجفف تحت ضغط مخلخل وبدرجة حرارة المختبر.

(3-3-2) طريقة تحضير ثلاثي (بيكولينتو) كوبلت [III] Tris(picolinato) Cobalt(III)
Co(C₆H₄NO₂)₃

يحضر هذا المعقد بطريقة مماثلة للطريقة المقترحة من قبل (Ray and Co.Workers)^[64] وذلك باذابة (1.8g) (0.005 مول) Co(acac)₃ من في (60 مليلتر) من الايثانول المطلق يمزج مع محلول يحضر باذابة (0.62g) (0.005 مول) من حامض البيكو لوينيك في (25 مليلتر) من نفس المذيب تنفصل بلورات لونها اخضر تجمع البلورات وتغسل بالايثانول الجاف وتحفظ في مكان جاف .

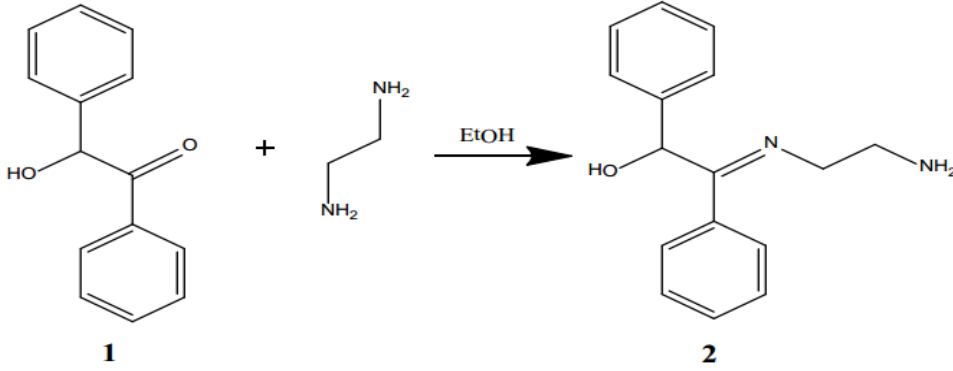
(2-3-4)-A- طريقة تحضير الليكند

[(Z)-2-((2-Aminoethyl)Imino)- Diphenylethanol] (AIDOH) 1,2-

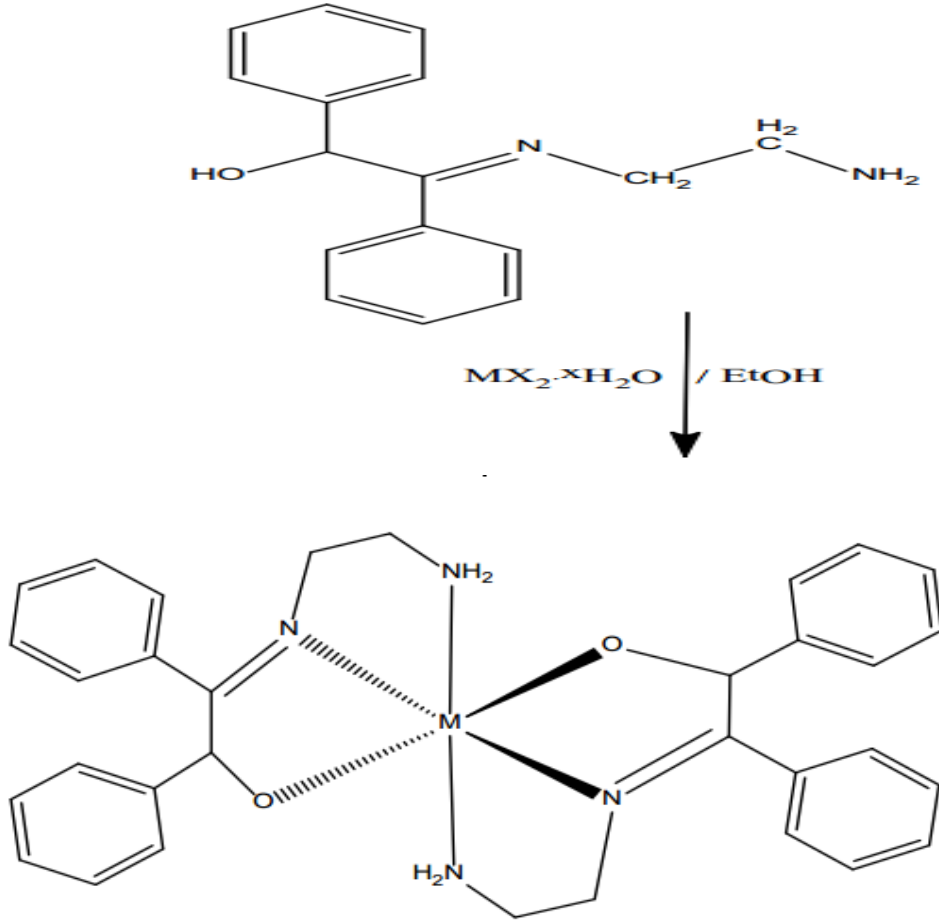
يضاف الى المحلول الايثانولي الساخن للبنزين (0.02g) (4.24 mol) والاثلين ثنائي الامين (0.02mol) (1.2g) يضاف بعض قطرات من حامض الخليك الثلجي والمزيج يصعد لمدة ثلاث ساعات و المحلول الساخن يبرد بدرجة حرارة الغرفة حتى يتكون راسب برتقالي لقواعد شف. الراسب يفصل بالترشيح ويغسل بالماء ثم يجفف وتعاد بلورته بحامض الخليك الثلجي.

B(5-3-2)-طريقة تحضير المعقدات مع الليكند

جميع المعقدات تحضر بنفس الطريقة .
 محلول الايثانول الساخن لليكاند (AIDOH) (0.001 mol) يحضر بـ (10ml) من محلول
 الايثانول المطلق ويحضر (10 ml) من محلول الايثانول المطلق لـ
 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , MnCl_2 , SnCl_2)
 تضاف الى محلول الايثانول الساخن لليكاند (AIDOH) يصعد المزيج لمدة ساعتين وبعد
 ذلك يترك المحلول الملون الناتج بدرجة حرارة الغرفة ليتبلور، ثم يرشح للحصول على
 راسب يغسل بالايثانول المطلق. تعاد بلورته من الميثانول وحامض الخليك الثلجي (1:1) ثم
 يجفف^[65]. في الشكل (1-2) يبين طريقة تحضير الليكند وفي الشكل (2-2) يبين طريقة
 تحضير الليكند مع المعقدات .



الشكل (1-2) طريقة تحضير الليكند [(Z)-2-((2-aminoethyl)imino)-1,2-diphenylethanol]

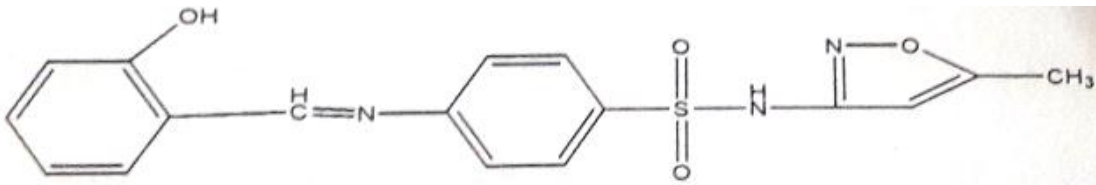


الشكل (2-2) طريقة تحضير الليكند مع المعقدات

[M= Ni(II),Zn(II),Mn(II),Sn(II),Cd(II)]

(6-3-2) تحضير الليكند المشتق من Sulfamethoxazole (L1)

حضر الليكند المشتق من اورثوهيدروكسي بنزليدهايد مع السلفاميثوكزازول بنسبة مولية (1:1) وذلك باذابة (2.53gm ، 0.01 mol) من السلفاميثوكزازول في (10 ml) من الايثانول المطلق و يمزج مع (1.49gm ، 0.01mol) من اورثوهيدروكسي بنزليدهايد المذاب في (10 ml) من الايثانول المطلق والمضاف له قطرتين من حامض الخليك الثلجي كعامل مساعد، يسخن المزيج بعملية التصعيد الارجاعي (Reflux) لمدة ثلاث ساعات ثم يبرد المحلول حتى ظهور الراسب ، يتم ترشيح المحلول ويجفف الراسب و ثم اعادة بلورته مرتين بمذيب الهكسان الاعتيادي وذلك للحصول على مادة نقية . ثم يجفف الراسب .



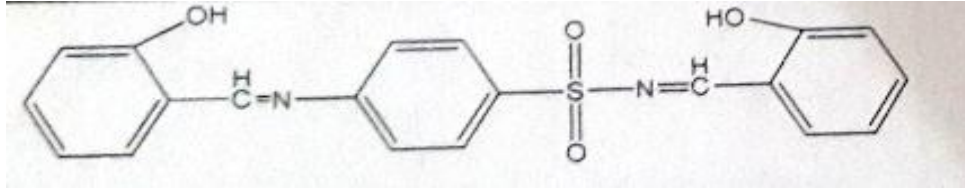
4-((2-hydroxybenzylidene)amino)-N-(5-methylisoxazol-3-yl)benzene sulfonamide

الفصل الثاني

الجزء العملي

(7-3-2) تحضير الليكاندات المشتقة من (L2) Sulfanilamide

تم تحضير الليكاند المشتق من اورثو هيدروكسي بنزليدهايد مع السلفا نيلامايد بنسبة مولية (2:1) وذلك باذابة (1.72gm ، 0.01mol) من السلفا نيلامايد في (15 ml) من الايثانول المطلق ويمزج مع (2.96 gm ، 0.02 mol) من اورثو هيدروكسي بنزليدهايد المذاب في 10 ml من الايثانول المطلق والمضاف له قطرتين من حامض الخليك الثلجي كعامل المساعد ، سخن المزيج بعملية التصعيد الارجاعي (Reflux) لمدة ثلاث ساعات ثم يبرد المحلول حتى ظهور الراسب ، يتم ترشيح المحلول ويجفف الراسب وتعاد بلورته مرتين بمذيب الهكسان الاعتيادي وذلك للحصول على مادة نقية [66].



N-(2-hydroxybenzylidene)-4-(2-hydroxybenzylideneamin) benzene sulfonamide

(8-3-2) طريقة تحضير بوليمر متعدد (كلورايد الفينيل) (PVC) المحور باضافة الامينات

يضاف Sulfadiazine او Sulfamethoxazol (0.05 gm) الى (0.95 gm) من PVC وثلاث قطرات من البر يبين في (25 ml) من رباعي هيدرو فيوران (THF). يتكون راسب بعد عملية التصعيد لمدة ثلاث ساعات . البوليمر المحور يرشح ويغسل بالماء المقطر والايثانول والايثر ثم يجفف تحت ضغط مخلخل [53].

(4-2)-تحضير معقد potassium ferrioxalate

تم قياس شدة الضوء الساقط باستعمال potassium ferrioxalate اذ تم تحضيره كما يلي:

- 1- اذابة (2.5غم) من ملح كبريتات الحديدوز الامونياكي المزوج $[(NH_4)_2SO_4.FeSO_4.6H_2O]$ في اناء زجاجي يحوي (10 مليلتر) من الماء المقطر الساخن بعد تحميض الماء ب (1) مليلتر من حامض الكبريتيك المخفف.
- 2- اذابة (1.25 غم) من حامض الاوكزاليك ثنائي الماء $[H_2C_2O_4. 2H_2O]$ في اناء زجاجي يحوي (10 مليلتر) من الماء المقطر الساخن.
- 3- تضاف محتويات الاناء المحضر في خطوة (2) الى محتويات الاناء المحضر في خطوة (1)، ويسخن المزيج حتى الغليان ويترك الراسب الاصفر المتمثل باوكزالات الحديدوز راكداً لمدة (5-10) دقائق.

الفصل الثاني

الجزء العملي

- 4- يسكب السائل الرائق بحذر و يضاف الى الراسب (8 مليلتر) من الماء المقطر الساخن، ويتم تحريك المزيج وبعدها يرشح.
- 5- الراسب الموجود على ورقة الترشيح ينقل الى اناء زجاجي و يضاف اليه (5 مل) من الماء المقطر الساخن الحاوي على (1.75 غم) من اوكزالات البوتاسيوم احادي الماء $[K_2C_2O_4.H_2O]$.
- 6- يضاف بوساطة قطارة و ببطء 4 مليلتر من بيروكسيد الهيدروجين 30% الى المزيج مع التحريك المستمر اثناء الاضافة (مع الحفاظ على درجة حرارة المحلول عند 40° م تقريبا).
- 7- يتم تسخين المزيج حتى الغليان، ثم يذوب الراسب البني المتكون (هيدروكسيد الحديدك) بإضافة (10 مليلتر) من محلول حامض الاوكزاليك (المحضر بإذابة 0.5 غم من الحامض في 15 مل من الماء المقطر)، ويتم اضافة (5 مليلتر) الباقية من الحامض قطرة بقطرة بوساطة قطارة حتى يذوب جميع هيدروكسيد الحديدك، (خلال الاضافة يجب ان تكون حرارة المزيج قريبة من درجة الغليان).
- 8- بعدها يرشح المحلول وهو ساخن ثم يضاف (10 مليلتر) من الكحول الايثيلي الى الراشح بعد اهمال الراسب (في حالة تكون اي بلورات يجب اذابتها بالتسخين في حمام مائي).

9- يترك المحلول في مكان مظلم لمدة 24 ساعة.

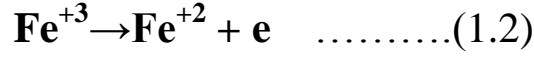
10- ترشح البلورات باس تعمال قمع بخنز، ويغسل المزيج باس تعمال (1:1) كحول: ماء، ثم يغسل بالاسيتون [67، 68].

(5-2)- قياس شدة الضوء الساقط Incident light intensity measurement

ان شدة الضوء الساقط تم قياسه باس تعمال طريقة potassium ferrioxalate actinometer كما وصفها (Hatchard and Parker).

حضر محلول مقياس قوة اشعة الضوء potassium ferrioxalate actinometer وذلك بإذابة (3 غم) من $[K_3Fe(C_2O_4)_3.3H_2O]$ في (800 مل) من الماء المقطر، و اضيف (100 مل) من $[H_2SO_4]$ (1N) ثم يكمل الحجم الى لتر باستعمال الماء المقطر. يمتص محلول مقياس قوة اشعة الضوء 100% من الضوء الساقط عليه عند $\lambda = 356nm$. اذ يتضمن قياس شدة الضوء الساقط تشعيع محلول مقياس قوة اشعة الضوء لفترة معروفة من الزمن (3 دقائق)، ويقدر تركيز ايون الحديدوز طيفيا باستعمال (0.1% phenanthroline)- 1,10 كعامل معقد.

وحسب طريقة (Hatchard and Parker)، فإنَّ أيونات الحديدك تختزل الى ايونات الحديدوز



ان الفينانثرولين يكون معقدا مع Fe^{+2} ، الذي يمتص بقوة عند الطول الموجي 365 nm. (معادلة 1.2) 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 الآتية:

(i) (4×10^{-4}) مولاري من FeSO_4 في (0.1) عياري من H_2SO_4

(ii) 0.1% و / ح فينانثرولين احادي الماء في الماء

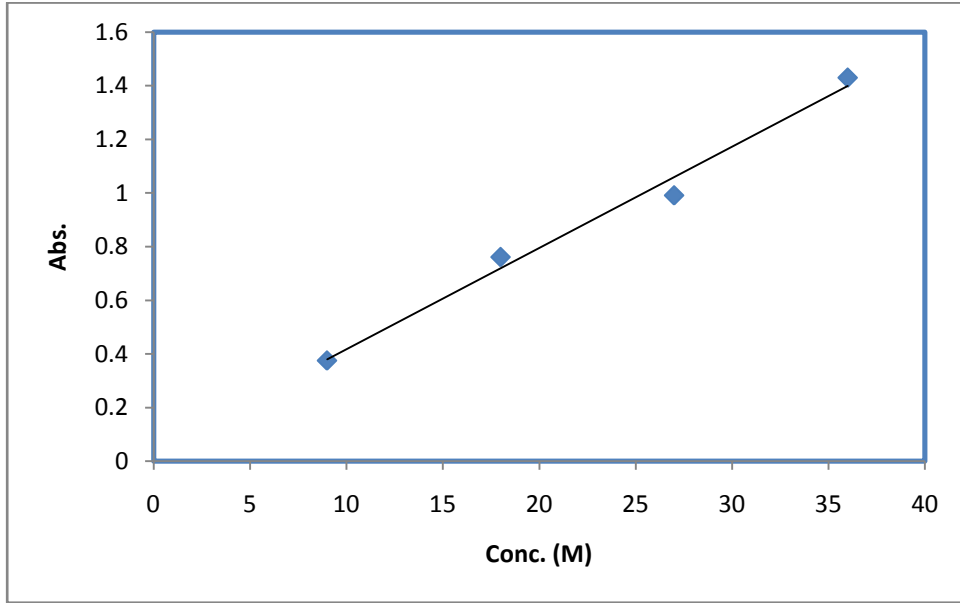
(iii) حضر محلول الخزن من خلط 600 مليلتر من 1 عياري من CH_3COONa و 360 مليلتر من 1 عياري من H_2SO_4 مخفف الى 1 لتر، حضرت محاليل بتراكيز مختلفة من محلول (i) بأخذ حجوم مختلفة منه في قناني حجمية سعة (25مليلتر)، ولكل من هذه القناني

(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 المحلول الى 25 ml مع الماء المقطر. تغطى القناني الحجمية برقائق الالمنيوم، وتحفظ في الظلام لمدة 30 دقيقة، ثم تقاس الكثافة البصرية عند $\lambda = 365 \text{ nm}$. اعطى رسم الامتصاصية مقابل

تركيز ايون الحديدوز خطأ مستقيماً، والميل يعطي معامل الامتصاص المولاري لمحلول لـ FeSO_4 ، ويساوي $(\epsilon = 1.2 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$.



شكل (3.2) منحنى المعايرة لـ $FeSO_4$

ولكي يتم تحديد شدة الضوء تم وضع (3 مليلتر) من محلول مقياس قوة اشعة الضوء في خلية التشعيع. وشععت الخلية في نفس الموضع المستعمل لتشعيع العينات رقائق متعدد كلوريد الفنيل . بعد التشعيع، نقل (1مليلتر) من المحلول المشعع الى قنينة حجمية (25 مليلتر)، ثم اضيف (2 مليلتر) من محلول الفينانثرولين و (0.5 مليلتر) من المحلول المنظم ثم خفف الحجم الى (25مليلتر) بالماء المقطر. وان محلول البلائك تم تحضيره بخلط (1مليلتر) من محلول مقياس قوة اشعة الضوء مع المكونات الاخرى، ثم يترك المحلول في الظلام لمدة (30 دقيقة)، وبعدها تم قياس الامتصاصية عند ($\lambda=365\text{nm}$)، وان شدة الضوء الساقط تم حسابه من العلاقة الآتية:

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

إذ أن:

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

$$A = \text{الامتصاصية عند } (\lambda = 365 \text{ nm}).$$

$$V_1 = \text{الحجم الاولي.}$$

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

$V_3 =$ الحجم النهائي (25ml).

$Q_\lambda =$ الكم الناتج (1.24).

$\epsilon =$ معامل الامتصاص المولاري (الميل من منحنى المعايرة) $\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$

$t =$ وقت التشعيع بالثواني [69].

(2.6) - التقنيات العملية :

(1-6-2) اعداد رقائق متعدد كلوريد الفلينيل

Preparation of poly vinyl chloride film

يحضر محلول بولي فنيل كلورايد (5g \ 100ml) في رباعي هيدرو فيوران (THF) لتحضير افلام البوليمر. حضرت الافلام بتقنية التبخير بدرجة حرارة الغرفة لمدة 24 ساعة، لازالة بقايا مذيب رباعي هيدرو فيوران بعد صبها بقوالب زجاجية ثم تجفف عينات الفلم عند درجة حرارة الغرفة لمدة ثلاث ساعات تحت ضغط مخلخل . يتم اخراج هذه الرقائق من القوالب بوساطة شفرة وتقطع بابعاد (3X1 سم) وتلصق على اوراق كارتونية تتضمن فتحة بنفس ابعاد الرقائق. ثم تثبت الرقائق على الحامل المخصص للتشعيع وهو عبارة عن شرائح من الالمنيوم بسلك (0.6) ملم مجهز من شركة (Q- panel) ويبين الشكل (2-4) طريقة تثبيت الرقائق على شريحة الالمنيوم لغرض التشعيع وجهاز التشعيع [70].





الشكل (4-2) تثبيت الرقائق على شريحة الالمنيوم لغرض التشعيع و جهاز التشعيع .

(2-6-2)-تقنية اختبار التسارع (التعجل)

تم تشعيع الافلام المحضرة باستعمال جهاز تشعيع (معجل) نوع (Q.U.V- Accelerated weathering tester) المصنع من شركة (Q-Panel) . اذ يتالف جهاز التشعيع من مصباح له شدة ($6.4 \times 10^{-7} \text{ Ein dm}^{-3} \text{ S}^{-1}$) مدى الطول الموجي بين (250-380nm) تثبت عينات الفلم بشكل موازي لبعضها البعض ولمصباح UV ، الاشعاع الساقط يسقط بشكل عمودي على العينات المسافة بين افلام البوليمر والمصدر هو 10cm ، عينات فلم البوليمر تثبت بشكل عمودي موازي للمصابيح للتأكد من اشعة UV الضوء الساقط عمودياً، العينات المشععة تدور من وقت لآخر للتأكد ان كثافة الضوء الساقط على كل العينات تكون بنفس الكمية [50].

(7-2) طرائق قياس التحلل الضوئي

Photodegradation measuring methods

(1-7-2) قياس معدل التجزئة الضوئية لعينات افلام البوليمر باستعمال طيف الاشعة

Measuring the photodegradation rate of polymer films using infrared spectrophotometry

درجة التجزئة الضوئية لعينات افلام البوليمر يتم تتبعها عن طريق مراقبة FTIR

بمدى ($400-4000 \text{ cm}^{-1}$) باستعمال Shimaduz 8300 FTIR spectrophotometer] مواقع امتصاص الكربونيل محدد عند 1770 cm^{-1} ومجموعة الهيدروكسيل عند (3460 cm^{-1}) ومجموعة البولين عند (1629 cm^{-1}) [71].

تم متابعة التجزئة الضوئية عن طريق ملاحظة التغير حزم امتصاص الكربونيل والهيدروكسيل والبولين مع وقت التشعيع. معاملات الكربونيل (I_{CO}) والهيدروكسيل

الفصل الثاني

الجزء العملي

(I_{OH}) والبولين (I_{PO}) تم حسابها عن طريق م وازنة قمم امتصاص FTIR مع حزمة الامتصاص المرجع عند 1328 cm⁻¹ على التوالي تدعى هذه طريقة بطريقة (Band index method)^[71] والتي تتضمن:

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

A_s = امتصاصية القمة للنموذج خلال التشعيع.

A_r = امتصاصية القمة المرجعية التي لا تتغير اثناء التشعيع.

I_s = معامل المجموعة قيد الدراسة.

ويتم تحويل (% T) باستعمال قانون لامبيرت- بيير في المعادلة الآتية:

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

$$A = 2 - \log \%T$$

الامتصاص الفعلي هو الاختلاف بين الامتصاص ما بين خط الاساس وقمة الحزمة (A على قمة A الخط الاساس) تحسب باستعمال طريقة الخط الاساس Base line^[72].

(2-7-2)- قياس التحلل الضوئي لافلام البوليمر باستعمال مطيافية الاشعة فوق

البنفسجية Measuring the photodegradation of polymer films using ultra violet spectrophotometry

استعملت امتصاصية الاشعة فوق البنفسجية- المرئية نوع شيمادوز لقياس التغيرات في طيف الاشعة فوق البنفسجية- المرئية خلال وقت التشعيع لكل مركب عند اعلى حزمة امتصاص (λ_{max})، قياس طيف الامتصاص لمدى الاطوال الموجية (200- 400 nm) وتم تسجيل (λ_{max}) عند كل امتصاص في كل مرة لأوقات مختلفة من التشعيع، وعُدَّ وقت التشعيع ما لانهاية و تم افتراض الامتصاصية ما لانهاية بعد وقت التشعيع ما لانهاية. لكي يتم تحديد ثابت سرعة التحلل الضوئي للاستقرارية الضوئية استعمل معادلة المرتبة الاولى^[73].

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

الفصل الثاني

الجزء العملي

إذ إنَّ $a =$ تمثل تركيز المضاف قبل التشعيع.

$x =$ التغير في تركيز المضاف بعد وقت التشعيع .

$t =$ زمن التشعيع

اذ كان $A_0 =$ امتصاصية رقيقة البوليمر الذي يحتوي على مضاف قبل التشعيع،

$A_t =$ امتصاصية رقيقة البوليمر بعد مرور زمن t من التشعيع .

$A_\infty =$ الامتصاصية عند اللانهاية فانه:

$$a = A_0 - A_\infty$$

$$x = A_0 - A_t$$

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

وبالتعويض عن a و $a - x$ من المعادلة (6.2) في (5.2) نحصل على:

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

وعند رسم $\ln(A_t - A_\infty)$ مقابل وقت التشعيع (t) يعطي خطاً مستقيماً ويكون الميل مساوياً لـ $(-k_d)$ مما يدل على أنَّ التحلل الضوئي للمضافات هو من المرتبة الاولى .

(3-7-2)-قياس التجزؤ الضوئي لافلام البوليمر بطريقة فقدان الوزن

Measuring the photodegradation of polymer films by weight

Loss method

كفاءة التثبيت يتم تحديده عن طريق قياس النسبة المئوية لخسارة وزن الافلام (pvc) المجزئة ضوئياً بوجود وبغياب المضافات عن طريق تطبيق المعادلة التالية^[74].

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

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

(4-7-2) قياس سرعة التجزئة الضوئية عن طريق دراسة السطح

Measuring the photodegradation by surface study

يستعمل المجهر لفحص سطح الافلام البوليمر المشععة الذي يبين اعلى السطح للفلم المشع مدة التشعيع من (0-300) ساعة [75].

(5-7-2) تحديد المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي عن طريق استخدام طريقة قياس اللزوجة

Determination of average viscosity of molecular weight (\bar{M}_v) by using viscosity measurement method

تقنيات اللزوجة هي شائعة جدا بسبب انها طريقة عمل بسيطة ان قياس لزوجة المحلول تعطي فكرة عن الوزن الجزيئي .خصائص اللزوجة تستعمل لتحديد الوزن الجزيئي للبوليمر باستعمال معادلة (مارك-هوينك) [76].

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

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

$$\eta = \text{اللزوجة الجوهرية.}$$

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

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

اللزوجة الجوهرية لمحلول البوليمر يتم قياسها بمقياس (Ostwald U tube) اذ ان المحاليل تحضر عن طريق اذابة البوليمر في مذيب (gm\100ml) واوقات تدفق محلول البوليمر والمذيب النقي t_0, t على التوالي .

حيث ان اللزوجة النوعية (η_{re}) يتم قياسها عن طريق المعادلة.

$$\eta_{re} = t / t_0 \dots\dots\dots (10.2)$$

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

$$\eta_{sp} = \eta_{re} - 1 \dots\dots\dots (11.2)$$

اللزوجة النوعية يتم تحويلها الى اللزوجة الجوهرية (η) عن طريق العلاقة:

$$[\eta] = (\sqrt{2}/C)(\eta_{sp} - \ln \eta_{re})^{1/2} \dots\dots\dots (12.2)$$

الفصل الثاني

الجزء العملي

الوزن الجزيئي لـ PVC بوجود وبدون المضافات يتم حسابها من قياس اللزوجة الجوهريّة في محلول THF

$$[\eta] = 1.38 \times 10^{-4} (\bar{M}_v)^{0.77} \dots\dots\dots (13.2)$$

(6-7-2) حساب معدل القطع للسلسلة البوليمرية

تم حساب معدل القطع للسلسلة البوليمرية باستعمال العلاقة التالية^[77].

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

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

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

S = قطع السلسلة البوليمرية.

(7-7-2) حساب درجة التحلل للبوليمر

تم حساب درجة التحلل للبوليمر باستعمال العلاقة التالية^[78].

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

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

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

α = درجة التحلل

(8-7-2) حساب درجة البلمرة للبوليمر

تم حساب درجة البلمرة للبوليمر باستخدام العلاقة التالية^[79].

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

حيث M_n = معدل الوزن الجزيئي للبوليمر و M_o هو الوزن الجزيئي لوحدة

المونمر.

(9-7-2) حساب منتوج الكم لانفصال السلسلة البوليمرية

ناتج الكم لكسر السلسلة الرئيسية (Φ_{CS}) يتم حسابها من قياس اللزوجة باستعمال المعادلة التالية^[80].

$$\Phi_{CS} = (CA/\bar{M}_{v,o}) ([\eta^\circ]/([\eta])^{1/\alpha} - 1)/I_0 t \quad \dots\dots\dots(17.2)$$

حيث:

C = التركيز (غم / 100 مليلتر).

N_0 = عدد أفوكادرو.

$\bar{M}_{v,o}$ = معدل اللزوجة للوزن الجزيئي الابتدائي (قبل التشعيع).

η° = اللزوجة الجوهرية للبوليمر قبل التشعيع.

η = اللزوجة الجوهرية للبوليمر بعد التشعيع.

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

I_0 = شدة الضوء الساقط.

t = زمن التشعيع بالثواني.

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

Chapter Three
Results & Discussion

3- النتائج والمناقشة

يتضمن هذا الفصل عرضاً للنتائج المتعلقة بمعرفة التغيرات الحاصلة في تركيب البوليمر PVC جراء تعرضه للإشعاع بمدى طول موجي (290 الى 360) نانومتر حيث ان أقصى شدة تقع عند 313 نانومتر الصادرة من مصابيح صنف [U.V.B 313] وتتمثل في طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) وطيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV/Vis) وقياسات اللزوجة وفقدان الوزن . ودراسة تأثير المعقدات المضافة للبوليمرات وتركيز المضافات وسمك الرقائق البوليمرية في التحلل الضوئي للبوليمر PVC.

(1-3) التجزئة الضوئية للبوليمرات تحت ظروف الاختبار المعجل

(1-1-3) تشخيص المعقدات بلمتصاصية الـ FTIR

اعطى تحليل طيف FTIR معلومات عن وضع التناسق للمعقدات. والقياسات اجريت لكل المعقدات بالحالة الصلبة باستعمال KBr ضمن المدى cm^{-1} (4000-500) كما مبين في الجدول (1-3) :

و الاشكال من (1) الى (10) يبين اطياف IR للمعقدات في الملحق .

جدول (1-3) مواقع حزم IR للمعقدات

Complexes	ν C-H اروماتي	ν C-H اليقاتي	ν C=N	ν C=C اروماتي	ν C-N	ν C-O	ν N-O
Co(acac) ₃	-	2924	-	-	-	1574	-
Co(DTC)	-	2978	-	-	1212	-	-
Co(C ₆ H ₄ NO ₂) ₃	2972	-	-	1520	-	-	1383
Sn(AIDO) ₂	3059	2909	1658	1448	1211	1098	-
Mn(AIDO) ₂	3065	2951	1661	1451	1211	1175	-
Cd(AIDO) ₂	3029	2945	1610	1490	1229	1095	-
Ni(AIDO) ₂	3065	2945	1634	1493	1235	1074	-
Zn(AIDO) ₂	3083	2945	1661	1487	1232	1092	-
L1	3045	2943	-	1480	-	-	-
L2	3033	2954	-	1477	-	-	-

(2-1-3) الخصائص الفيزيائية للمعدّات

ان الخصائص الفيزيائية للمضاف والبوليمر هي من العوامل المهمة التي تلعب دوراً كبيراً في تحديد فعالية المضاف للبوليمر مثلاً عامل التوافق (Compatibility) للمادة المضافة مع البوليمر مثلاً متعدد الاولييفينات له قابلية اذابة قليلة للمضافات وكذلك عامل اخر هو قابلية التطاير والذي يعد عاملاً مهماً يحدد بقاء تركيز المضاف ثابتاً اثناء التشعيع وكذلك تم ايجاد معامل الامتصاص المولاري للمعدّات المضافة عند الطول الموجي 313 نانومتر (وهو الطول الموجي الذي شععت به الرقائق البوليمرية) اذ ان معامل الامتصاص المولاري يمثل احتمالية الانتقال عند ذلك الطول الموجي ومن ثم التخلص من الطاقة الممتصة بصورة لا تحفز البوليمر على ان لا يؤثر الضوء الممتص من قبل المضاف بصورة تؤدي الى تجزئة وتوليد مركبات تساعد على عملية بدء التجزئة الضوئية للرقائق البوليمرية وذلك بتحضير تراكيز مختلفة من المعدّات في المذيب كلوروفورم وسجلت الامتصاصية لكل تركيز وباستعمال قانون لامبرت -بير

$$A = \epsilon CL \quad \dots\dots (1-3)$$

اذ ترسم العلاقة بين الامتصاصية (A) والتركيز (C) بثبوت سمك خلية التشعيع (l سم) نحصل على خط مستقيم ميله يمثل معامل الامتصاص المولاري (ϵ) مول⁻¹ لتر⁻¹ سم⁻¹. الجدول (2-3) يبين الخصائص الفيزيائية للمعدّات ومعامل الامتصاص المولاري.

الجدول (2-3) الخصائص الفيزيائية للمعقدات

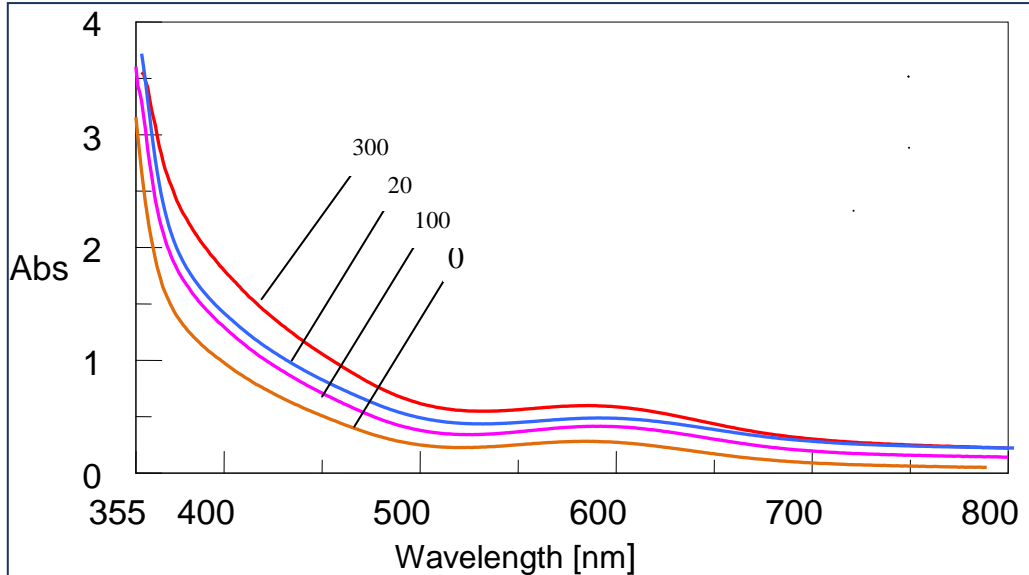
معامل الامتصاص المولاري (ε) مول ⁻¹ لتر سم ⁻¹	درجة الانصهار	اللون	المعقدات
161.5	222-220	اخضر داكن	[Co(C ₅ H ₇ O ₂) ₃]
406	202-200	اخضر	Co[S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂] ₃
154.3	219-217	اخضر	Co(C ₆ H ₄ NO ₂) ₃
117.56	76-75	اصفر باهت	Sn(AIDO) ₂
233.81	87-85	اصفر باهت	Cd(AIDO) ₂
266.78	101-100	اصفر مخضر	Zn(AIDO) ₂
832.13	98 -96	اصفر باهت	Mn(AIDO) ₂
655.83	112-110	اصفر داكن	Ni(AIDO) ₂
105	203-205	اصفر	L1
233	183-185	برتقالي	L2

(3-1-3) دراسة التجزئة الضوئية بواسطة امتصاصية الاشعة فوق البنفسجية

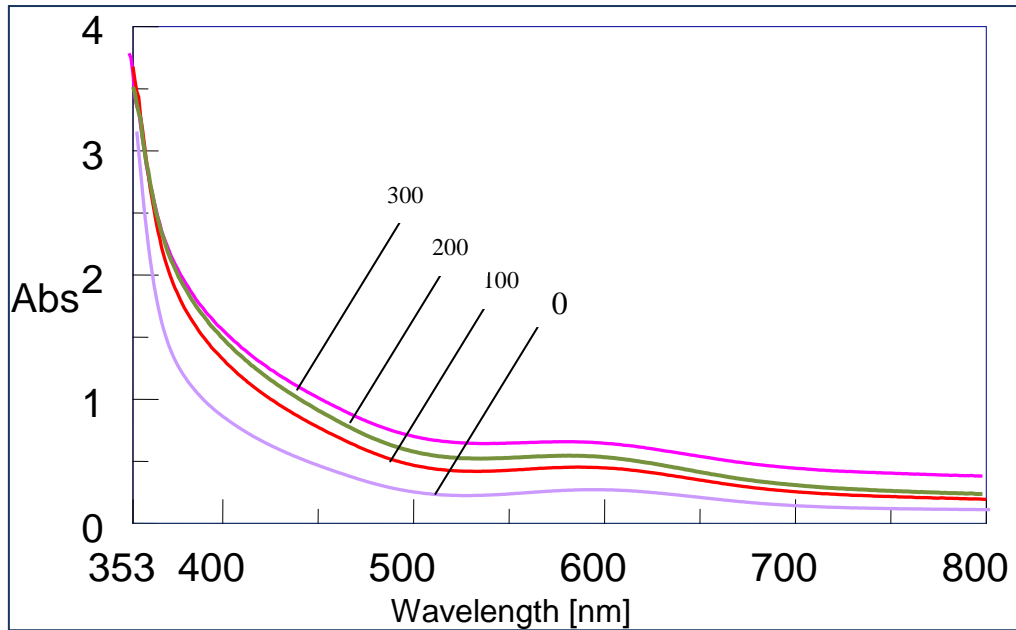
لرقائق متعدد كلوريد الفلينايل Photo degradation study of poly vinyl chloride films using ultra-violet spectroscopy

ان متعدد كلوريد الفلينايل يحتوي فقط على اواصر (C-Cl , C-C, C-H) لذلك لا يمكن ان يمتص ضوء بطول موجي اعلى من (190-220nm)^[81]. في الحقيقة ان الجذور الحرة تتكون بعد التشعيع بطول موجي اعلى من (220- 370nm) وهذا يعود الى تكسير البوليمر ، وان الضوء والحرارة تجعل الـ PVC غير مستقر وذلك بسبب التراكيب الغير طبيعية الموجودة بصورة متفاوتة لانواع مختلفة من عينات البوليمر التجاري مثل مجاميع النهاية الغير مشبعة والتراكيب المؤكسدة مثل مجاميع الهيدروبيروكسيد ومجاميع الكاربونيل^[82-83]. مجاميع الكاربونيل تتولد خلال عملية الاكسدة الضوئية لـ PVC وهذه المجاميع تمتص ضوءاً عند تشعيها بطول موجي (200-700nm)^[84]. تحدث التجزئة الضوئية والتجزئة الحرارية مع تغير اللون للبوليمر وذلك بسبب تكون اواصر مزدوجة .

اذ ان تغير الـ PVC بعد التشعيع يدل على تكوين مجاميع الهيدروكسل ، الكربونيل و البولين^[86-85] . ان تكون مجاميع الكربونيل والبولين المتكونة بعد التشعيع باشعة الـ UV هي السبب باصفرار البوليمر^[87] . الاشكال (1-3) و(2-3) يتبين التغير بطيف UV مع زمن التشعيع(300 ساعة) للبوليمر.



الشكل (1-3) طيف UV-Vis لـ (PVC+Comp1) تركيز 0.05 وزنا وسمك 80μ m باوقات تشعيع مختلفة

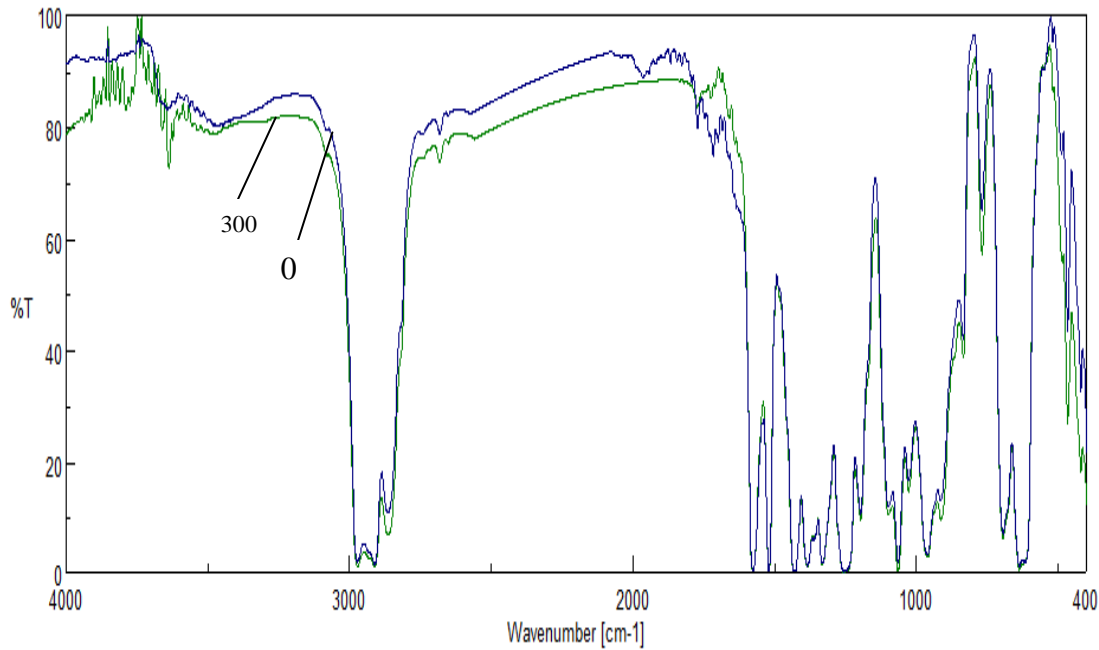


الشكل (2-3) طيف UV-Vis لـ (PVC+Comp 2) تركيز 0.05 وزنا وسمك 80μ m باوقات تشعيع مختلفة

(4-1-3) التجزئة الضوئية بواسطة امتصاصية الأشعة تحت الحمراء لرقائق متعدد

كلوريد الفلزييل **Photo degradation of poly vinyl chloride films using infrared spectroscopy**

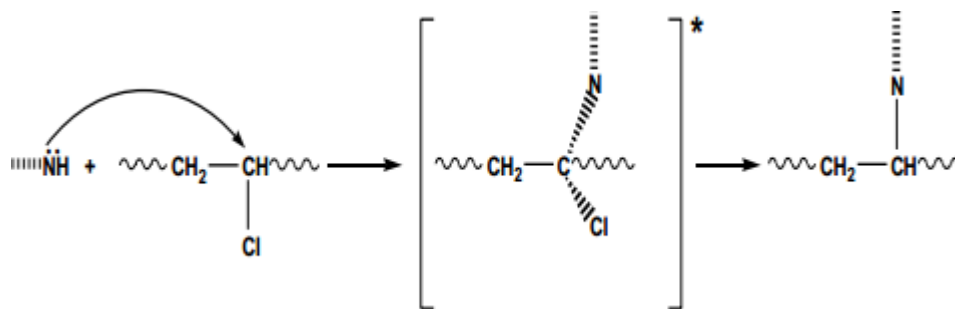
ان فعالية التحلل الضوئية لرقائق البوليمر تم تحديدها عن طريق متابعة مجاميع الهيدروكسيل والكاربونيل والبولين مع وقت التشعيع باستعمال مطيافية الأشعة تحت الحمراء وهذه المجاميع تتكون خلال التحلل الضوئي لـ PVC ، عند تشعيع افلام PVC بضوء طوله الموجي (λ_{nm}) يلاحظ تغيير واضح بطيف IR كما مبين بالشكل (3-3) اذ نلاحظ وجود حزمة عند 1770 cm^{-1} يدل على تكون مجموعة الكاربونيل وكذلك حزمة عند 1629 cm^{-1} تشير الى تكون مجموعة البولين و حزمة عند cm^{-1} 3460 تدل على تكون مجموعة الهيدروكسيل [89,88].



الشكل (3-3) طيف IR لـ (PVC+Comp 1) تركيز 0.05 وزنا وسمك $80\mu\text{ m}$ باوقات

زمنية مختلفة

اما البوليمرات المحورة بتفاعل البوليمر مع الامينات (Sulfamethaxzol , Sulfadiazine) التفاعل يبدأ بالهجوم النكليوفيلي لذرة النتروجين على ذرة الكربون الحاملة لذرة الكلور (Cl) في السلسلة البوليمرية بعد ازالة ايون الكلور السالب الذي يكون مجموعة مغادرة جيدة ويحدث التفاعل بميكانيكية ($\text{S}_{\text{N}2}$).



بوليمرات PVC المحورة مع امينات مختلفة تظهر بطيف FTIR . وان اختفاء حزم امتصاص لـ (-NH₂) في الامينات يبين بوضوح تفاعل الـ PVC مع الامينات اذا تظهر حزمة امتصاص عند 3244cm^{-1} تعود الى الاصرة N-H ، وكذلك ظهور حزمة امتصاص عند 1627cm^{-1} تعود الى الاصرة C=N وايضا تظهر حزمة عند 671cm^{-1} تعود الى الاصرة C-Cl والجدول (3-3) يبين حزم الامتصاص للبوليمرات المحورة [56] . والاشكال (11,12) تبين طيف IR للامينات والاشكال (13، 14) تبين طيف IR للامينات مع PVC في الملحق.

جدول (3-3) تشخيص حزم امتصاص البوليمر المحور

Polymer Symbol	IR Spectral Data (cm-1)	Assignment
PVC+ Sulfadiazine	3244	N-H stretching
	3083	C-H stretching of benzene ring
	2736	C-H stretching of -CH ₂ -
	1627	C=N stretching of thiazole ring
	1578	C=C stretching of end of PVC chain
	1184	SO ₂ symmetry stretching
	1259	SO ₂ asymmetry stretching
	671	C-Cl stretching
PVC+Sulfamethoxazol	3243	N-H stretching
	3071	C-H stretching of benzene ring
	2728	C-H stretching of -CH ₂ -
	1630	C=N stretching of thiazole ring
	1571	C=C stretching of end of PVC chain
	1180	SO ₂ symmetry stretching
	1244	SO ₂ asymmetry stretching
	645	C-Cl stretching

(2-3) دراسة سرعة التحلل الضوئي لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل بامتصاصية الأشعة تحت الحمراء

Study of photodegradation rate of poly vinyl chloride films by Infrared spectral

ان امتصاصية مجاميع الهيدروكسيل والكاربونيل والبولين تستعمل لمعرفة مدى تجزئة البوليمر خلال التشعيع ويمكن التعبير عنها بعامل I_{OH}, I_{CO}, I_{PO} وتم دراسة تأثير المضافات على تحلل متعدد كلوريد الفينيل باستعمال مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

1- دراسة رقائق متعدد كلوريد الفينيل النقية والحاوية على مضاف بتركيز 0.05 وزنا وسمك 80 مايكرومتر.

2- تأثير سمك رقائق متعدد كلوريد الفينيل بوجود المضافات بتركيز 0.05 وزنا.

3- تأثير تركيز المضافات على تحلل رقائق متعدد كلوريد الفينيل مع ثبات سمك رقائق متعدد كلوريد الفينيل.

4- دراسة رقائق متعدد كلوريد الفينيل المحورة (المتضمنة امينات) سمك $(80 \mu m)$.

(1-2-3) دراسة رقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية والحاوية على مضاف بتركيز

0.05 وزنا وسمك 80 مايكرومتر

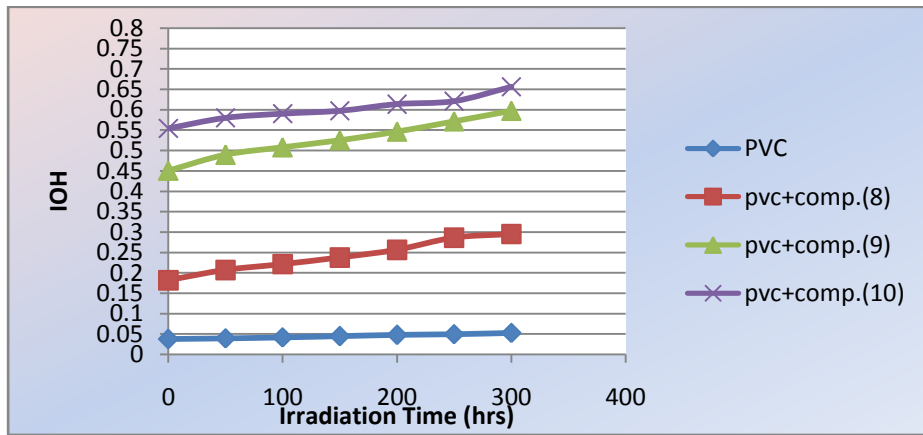
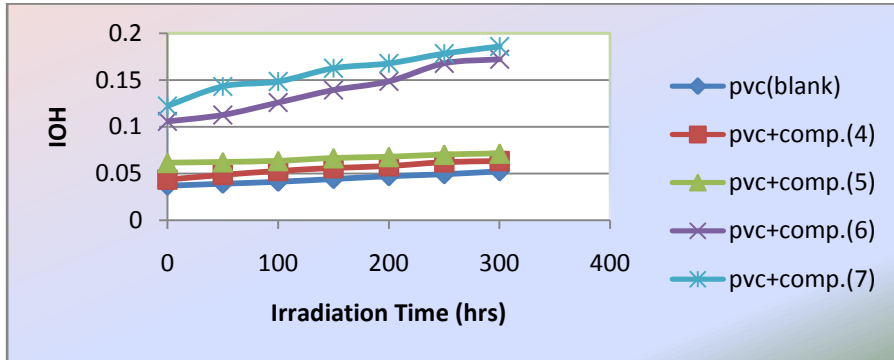
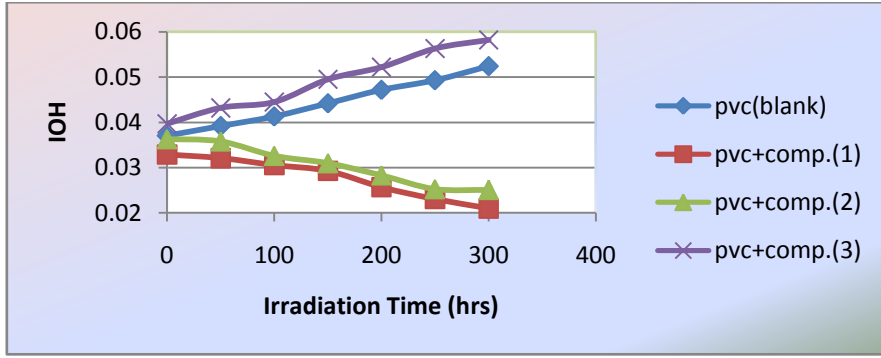
Study the Poly vinyl chloride pure films and those containing additives in concentration of 0.05w/w with 80μ m thickness

أن معدل الأكسدة الضوئية يختلف باختلاف سمك رقائق البوليمر^[90] إذ إن سمك رقائق البوليمر له تأثير كبير على معدل عملية التحلل الضوئي المؤكسدة، لأنه يؤثر في امتصاص الضوء وانتشار الأوكسجين، إن معدل انتشار الأوكسجين لكمية معينة من البوليمر يتناسب طردياً مع المساحة السطحية، ويتناقص مع زيادة سمك رقائق البوليمر^[91]. لذلك في هذا العمل تم دراسة التحلل الضوئي بسمكين مختلفين (μm) (80,160). ان تحلل رقائق متعدد كلوريد الفينيل (النقية) والحاوية على المضافات تم متابعتها من خلال نمو معامل الهيدروكسيل (I_{OH})، معامل الكاربونيل (I_{CO})، ومعامل

البولين (I_{PO})، بسمك 80 مايكرومتر وتركيز ثابت 0.05 % وزنا. اظهرت نتائج تشعيع رقائق متعدد كلوريد الفايثيل بوجود المضافات بأن قيمة معامل الهيدروكسيل تزداد بزيادة زمن التشعيع. كانت الزيادة لاغلب المضافات بالم وازنة مع رقائق متعدد كلوريد الفينيل النقية اكبر مما يدل على أن هذه المضافات زادت من تحلل رقائق متعدد كلوريد الفايثيل اي تعمل كمحفزات ضوئية لزيادة سرعة التجزئة الضوئية المؤكسدة لرقائق الـ PVC . في حين المضافين (Comp1, Comp2) اظهرا نقصان بقيمة معامل الهيدروكسيل بزيادة التشعيع بالم وازنة مع رقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية اي ان هذه المضافات قللت من تحلل رقائق متعدد كلوريد الفايثيل اي بمعنى اخر سلكت كمثبات ضوئية. ويمكن ملاحظة ذلك من القيم المدونة في الجدول (3-4) والموضحة في الشكل (3-4) .

الجدول (3-4) تغيير قيم معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل بسمك (80 μm) بوجود 0.05 وزنا من المضافات.

المضافات	زمن التشعيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
PVC(blank)	0.0371	0.0392	0.0413	0.0442	0.0472	0.0493	0.0524
PVC+COMP(1)	0.0329	0.0321	0.0306	0.0293	0.0257	0.0231	0.0210
PVC+COMP(2)	0.0363	0.0358	0.0326	0.0310	0.0283	0.0253	0.0251
PVC+COMP(3)	0.0397	0.0432	0.0445	0.0495	0.0522	0.0563	0.0582
PVC+COMP(4)	0.0413	0.0435	0.0452	0.0470	0.0521	0.0542	0.0563
PVC+COMP(5)	0.0615	0.0622	0.0634	0.0665	0.0678	0.0702	0.0714
PVC+COMP(6)	0.1057	0.1126	0.1258	0.1392	0.1485	0.1678	0.1721
PVC+COMP(7)	0.1221	0.1431	0.1483	0.1625	0.1677	0.1782	0.1858
PVC+COMP(8)	0.1816	0.2066	0.2213	0.2372	0.2561	0.2860	0.2951
PVC+COMP(9)	0.4504	0.4893	0.5079	0.5251	0.5462	0.5712	0.5970
PVC+COMP(10)	0.5543	0.5798	0.5901	0.5974	0.6133	0.6207	0.6561



الشكل (3-4) معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد

كلوريد الفلينيل بسمك ($80 \mu m$) بوجود 0.05 وزنا من المضافات

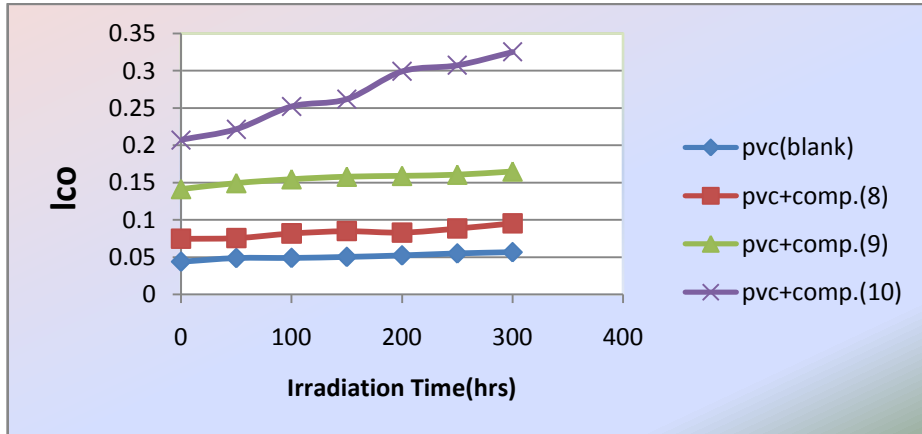
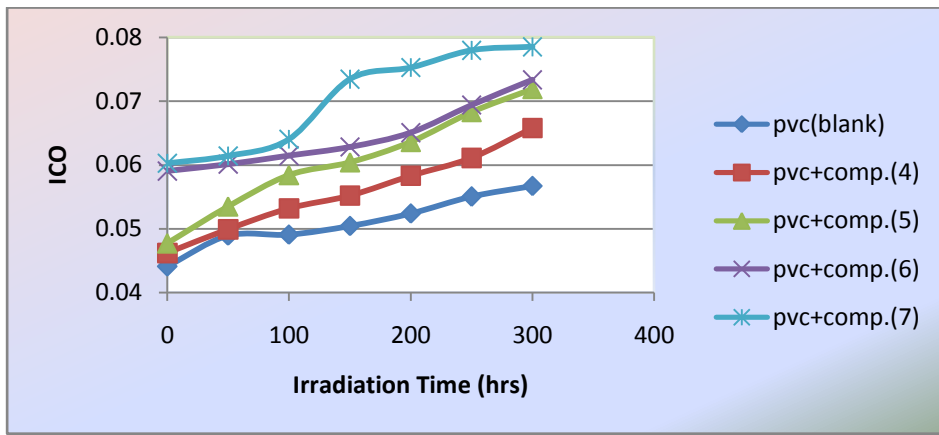
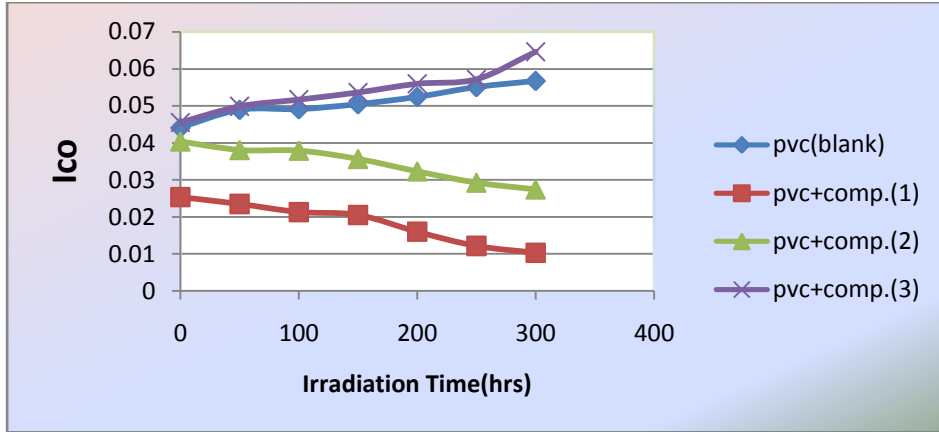
كما اظهرت نتائج تشعيع رقائق متعدد كلوريد الفلينيل بوجود المضافات بأن قيمة معامل الكربونيل (I_{CO}) تزداد بزيادة زمن التشعيع. كانت الزيادة لاغلب المضافات بالمقارنة مع رقائق متعدد كلوريد الفلينيل النقية اكبر مما يدل على أن هذه المضافات زادت من تحلل رقائق متعدد كلوريد الفلينيل اي تعمل كمحفزات ضوئية لزيادة سرعة التجزئة الضوئية المؤكسدة لرقائق الـ PVC. في حين المضافين

(Comp1,Comp2) اظهرا نقصان بقيمة معامل الكربونيل بزيادة التشعيع بالمقارنة مع رقائق متعدد كلوريد الفينيل النقية اي ان هذه المضافات قللت من تحلل رقائق متعدد كلوريد الفلينييل اي بمعنى اخر سلكت كمتبئات ضوئية .ويمكن ملاحظة ذلك من القيم في الجدول (5-3) والموضحة في الشكل (5-3) .

الجدول(5-3) تغيير قيم معامل الكربونيل(I_{CO}) مع زمن التشعيع لرقائق

متعدد كلوريد الفلينييل بسمك (80µm) بوجود 0.05 وزنا من المضافات

المضافات	زمن التشعيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
PVC(blank)	0.0440	0.0489	0.0490	0.0504	0.0523	0.0550	0.0566
PVC+COMP(1)	0.0253	0.0234	0.0213	0.0205	0.0159	0.0121	0.0102
PVC+COMP(2)	0.0404	0.0380	0.0379	0.0406	0.0422	0.0452	0.0474
PVC+COMP(3)	0.0455	0.0498	0.0516	0.0536	0.0559	0.0572	0.0646
PVC+COMP(4)	0.0462	0.0499	0.0532	0.0552	0.0583	0.0611	0.0658
PVC+COMP(5)	0.0477	0.0534	0.0584	0.0604	0.0636	0.0683	0.0719
PVC+COMP(6)	0.0590	0.0601	0.0614	0.0628	0.0650	0.0694	0.0733
PVC+COMP(7)	0.0602	0.0614	0.0640	0.0734	0.0752	0.0779	0.0785
PVC+COMP(8)	0.0747	0.0757	0.0818	0.0849	0.0830	0.0884	0.0953
PVC+COMP(9)	0.1413	0.1493	0.1545	0.1579	0.1590	0.1606	0.1648
PVC+COMP(10)	0.2072	0.2215	0.2519	0.2618	0.2990	0.3072	0.3251



الشكل (3-5) تغيير قيم معامل الكربونيل (I_{CO}) مع وقت التشعيع لرقائق PVC

بسمك ($80\mu\text{m}$) بوجود 0.05 وزنا من المضافات

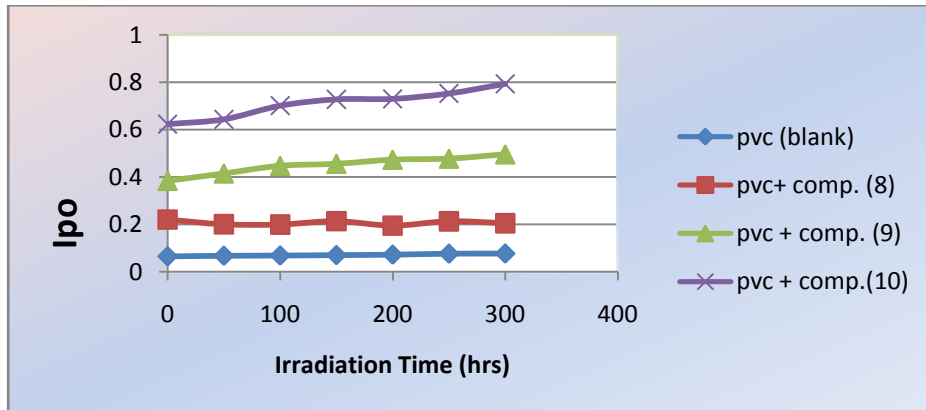
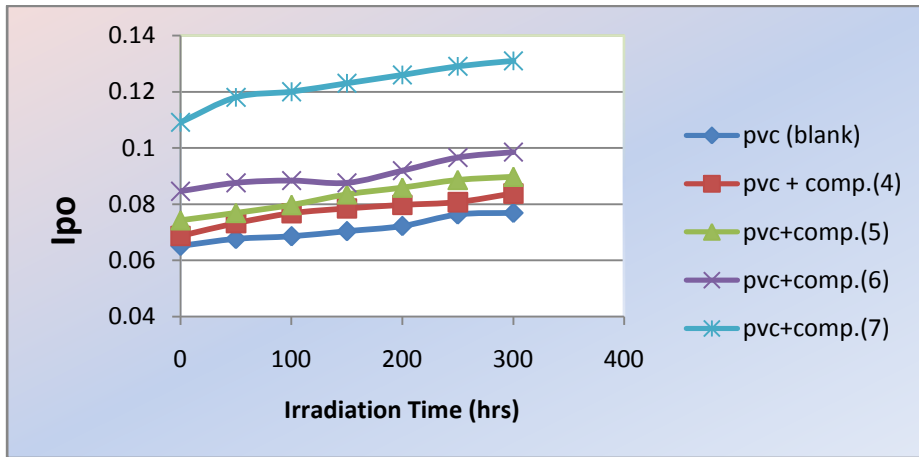
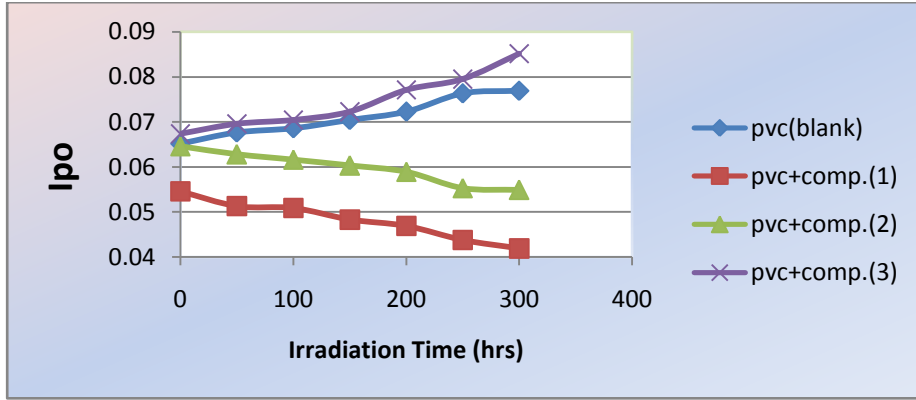
اظهرت نتائج تشعيع رقائق متعدد كلوريد الفلورايد بوجود المضافات بأن قيمة معامل البولين (I_{PO}) تزداد بزيادة زمن التشعيع. كانت الزيادة لاغلب المضافات بالمقارنة مع رقائق متعدد كلوريد الفلورايد النقية اكبر مما يدل على أن هذه المضافات زادت من

تحلل رقائق متعدد كلوريد الفلنيل اي تعمل كمحفزات ضوئية لزيادة سرعة التجزئة الضوئية المؤكسدة لرقائق الـ PVC . في حين المضافين (Comp1, Comp2) اظهرا نقصان بقيمة معامل البولين بزيادة التشعيع بالم مقارنة مع رقائق متعدد كلوريد الفلنيل النقية اي انهما قللا من تحلل رقائق متعدد كلوريد الفلنيل اي بمعنى اخر سلكت كمثباتات ضوئية .ويمكن ملاحظة ذلك من القيم في الجدول (3-6) والموضحة في الشكل (3-6).

الجدول (3-6) تغيير قيم معامل البولين (I_{PO}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد

(كلوريد الفلنيل) بسمك (80µm) بوجود 0.05 وزنا من المضافات

المضافات	زمن التشعيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
PVC(blank)	0.0651	0.0676	0.0686	0.07044	0.07227	0.07633	0.07691
PVC+COMP(1)	0.0546	0.0513	0.0509	0.0483	0.0469	0.0438	0.0419
PVC+COMP(2)	0.0646	0.0628	0.0616	0.0603	0.0589	0.0553	0.0549
PVC+COMP(3)	0.0673	0.0695	0.0704	0.07224	0.07709	0.07949	0.08515
PVC+COMP(4)	0.0687	0.0732	0.0768	0.0785	0.07977	0.08073	0.0838
PVC+COMP(5)	0.0743	0.0769	0.0797	0.0835	0.0859	0.0886	0.0898
PVC+COMP(6)	0.0846	0.0876	0.0884	0.0876	0.0919	0.0966	0.0985
PVC+COMP(7)	0.1091	0.1182	0.1201	0.123	0.126	0.129	0.131
PVC+COMP(8)	0.2204	0.2010	0.20005	0.21389	0.1955	0.21353	0.20551
PVC+COMP(9)	0.3835	0.4146	0.44692	0.45535	0.47275	0.4772	0.49537
PVC+COMP(10)	0.6227	0.6431	0.7006	0.72734	0.72939	0.75213	0.79278



الشكل (3-6) تغيير قيم معامل البولين (I_{PO}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد

كلوريد الفينيل بسمك (80μm) بوجود 0.05 وزنا من المضافات

إذ إن المعاملات الثلاثة (I_{PO} و I_{CO} و I_{OH})، اظهرت اغلب المضافات تجزئة ضوئية لمتعدد كلوريد الفينيل اما المضافان (Comp1, Comp2) فقد اظهرا استقرارا ضوئيا لمتعدد كلوريد الفينيل ، وكان تسلسل المركبات في تأثيرها على التجزئة الضوئية كالآتي:

< Comp5 < Comp 6 < Comp7 < Comp8 < Comp 9 < Comp10

PVC < Comp 3 < Comp 4

اما تأثيرها على التثبيت الضوئي لمتعدد كلوريد الفلينايل كالاتي:

PVC < Comp2 < Comp 1

Comp (2-2-3) تأثير سمك رقائـق متعدد كلوريد الفلينايل (80,160 μm) بوجود

Comp2 1 بتركيز 0.05 وزنا

Effect of film thickness of poly vinyl chloride with the Comp 1

Comp 2 concentration of 0.05 w/w

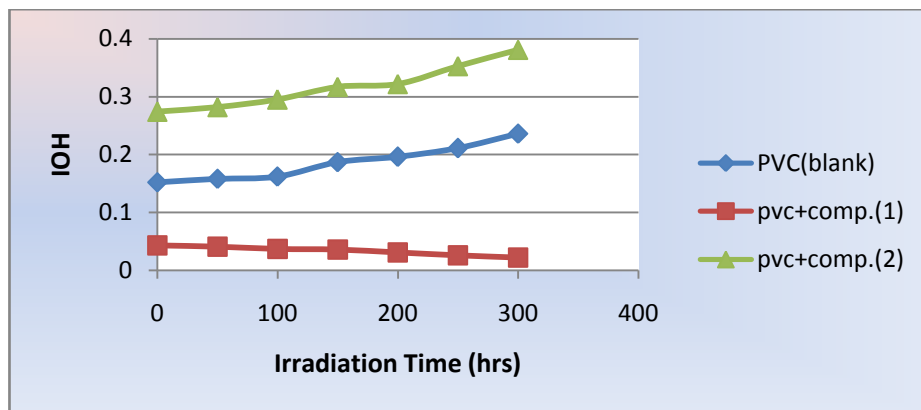
ان تحلل رقائـق متعدد كلوريد الفينيل (النقية) والحاوية على المضافات تم متابعة من خلال نمو معامل الهيدروكسيل (I_{OH})، معامل الكاربونيل (I_{CO})، ومعامل البولين (I_{PO})، للمركبان (1,2) وبسمك 160 مايكرومتر وبتركيز (0.05 w/w) اذ تم اختيارهما لكونهما مثبتات ضوئية.

بينت نتائج تشعيع رقائـق متعدد كلوريد الفلينايل بوجود المضاف (Comp1) بأن قيمة معامل الهيدروكسيل بزيادة التشعيع كانت اقل بالم مقارنة مع رقائـق متعدد كلوريد الفلينايل من دون مضافات مما يدل على أن هذا المضاف قلل من تحلل رقائـق متعدد كلوريد الفينيل اما المضاف (Comp2) فانه اعطى قيمة معامل الهيدروكسيل اعلى بالم مقارنة مع رقائـق متعدد كلوريد الفلينايل من دون مضاف وهذا يدل على ان المضاف زاد من تحلل رقائـق متعدد كلوريد الفينيل كما مبين في الجدول (7-3) والشكل (7-3):

الجدول(7-3) تغيير قيم معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع زمن التشعيع لرقائـق

متعدد كلوريد الفلينايل بسمك (160μm) بوجود 0.05% وزنا من المضافات

المضافات	زمن التشعيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
PVC(blank)	0.152	0.158	0.162	0.187	0.196	0.211	0.236
PVC+Comp.(1)	0.043	0.041	0.037	0.036	0.031	0.026	0.022
PVC+Comp.(2)	0.274	0.282	0.295	0.317	0.322	0.353	0.381



الشكل (7-3) تغيير قيم معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد

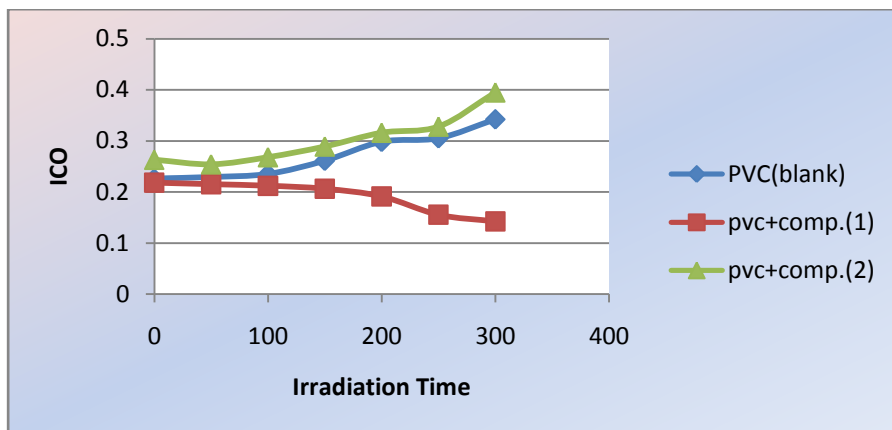
كلوريد الفلينيل بسمك (160 μm) بوجود 0.05% وزنا من المضافات

وكذلك بينت نتائج تشعيع رقائق متعدد كلوريد الفلينيل بوجود المضاف (Comp1) بأن قيمة معامل الكربونيل بزيادة التشعيع كانت اقل بالموازنة مع رقائق متعدد (كلوريد الفينيل) من دون مضافات مما يدل على أن هذا المضاف قلل من تحلل رقائق متعدد كلوريد الفينيل اما المضاف (Comp2) فانه اعطى قيمة معامل الكربونيل اعلى بالموازنة مع رقائق متعدد كلوريد الفينيل من دون مضاف وهذا يدل على ان المضاف زاد من تحلل رقائق متعدد كلوريد الفينيل كما مبين في الجدول (3-8) والموضحة بالشكل (3-8):

الجدول (3-8) تغيير معامل الكربونيل (I_{CO}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد

الفلينيل بسمك (160μm) بوجود 0.05% وزنا من المضافات

المضافات	زمن التشعيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
PVC(blank)	0.226	0.229	0.235	0.261	0.298	0.305	0.342
PVC+Comp.(1)	0.218	0.215	0.212	0.206	0.191	0.155	0.142
PVC+Comp.(2)	0.263	0.254	0.268	0.289	0.316	0.328	0.395



الشكل (3-8) تغيير معامل الكربونيل (I_{CO}) مع زمن التشعيع لرقائق PVC بسمك

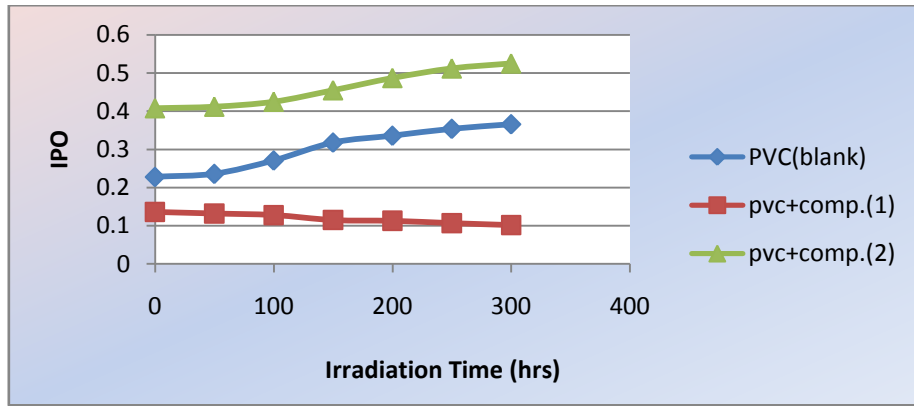
(160 μ m) بوجود 0.05% وزنا من المضافات

وكذلك بينت نتائج تشعيع رقائق متعدد كلوريد الفلينييل بوجود المضاف (Comp1) بأن قيمة معامل البولين بزيادة التشعيع كانت اقل بالمقارنة مع رقائق متعدد (كلوريد الفينيل) من دون مضافات مما يدل على أن هذا المضاف قلل من تحلل رقائق متعدد كلوريد الفلينييل اما المضاف (Comp2) فانه اعطى قيمة معامل البولين اعلى بالمقارنة مع رقائق متعدد (كلوريد الفينيل) من دون مضاف وهذا يدل على ان المضاف زاد من تحلل رقائق متعدد كلوريد الفلينييل كما مبين في الجدول (3-9) والموضحة بالشكل (3-9):

الجدول (3-9) تغيير قيم معامل البولين (I_{PO}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد

الفلونييل بسمك (160 μ m) بوجود 0.05% وزنا من المضافات

المضافات	زمن التشعيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
PVC(blank)	0.228	0.236	0.271	0.318	0.336	0.354	0.366
PVC+Comp.(1)	0.136	0.132	0.128	0.115	0.113	0.107	0.102
PVC+Comp.(2)	0.408	0.412	0.425	0.455	0.487	0.512	0.525



الشكل (9-3) تغيير قيم معامل البولين (I_{PO}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد

الفلونييل بسمك (160μm) بوجود 0.05 % وزنا من المضافات

من خلال المعاملات الثلاثة (I_{PO} و I_{CO} و I_{OH}) اعلاه بينت بان المضاف

(Comp1) اعطى استقرارا ضوئيا لمتعدد كلوريد الفلونييل اما المضاف (Comp 2)

اعطى تجزئة ضوئية لمتعدد كلوريد الفلونييل .

وعند مقارنة السمك (80 ، 160) للمضاف (2) فانه عمل على تثبيت البوليمر بسمك

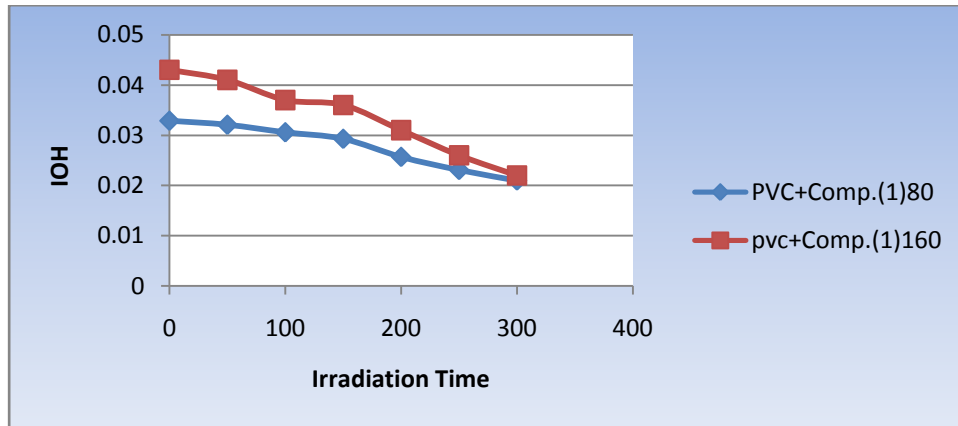
(80) وعمل على تحفيز البوليمر بسمك (160) من خلال قيم معامل الهيدروكسيل

وكما موضح بالجدول (10-3) وشكل (10-3).

الجدول (10-3) تغيير قيم معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع زمن التشعيع لرقائق

متعدد كلوريد الفلونييل بسمك (80,160μm) بوجود 0.05 % وزنا من المضافات

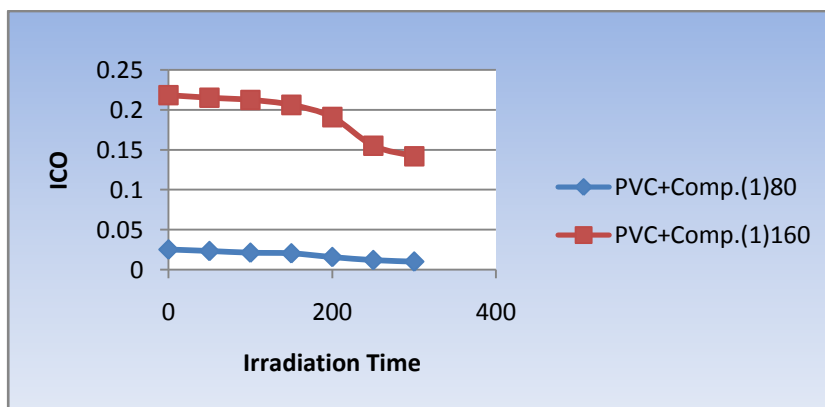
المضافات	زمن التشعيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
PVC+Comp.(1)80	0.0329	0.0321	0.0306	0.0293	0.0257	0.0231	0.021
pvc+Comp.(1)160	0.043	0.041	0.037	0.036	0.031	0.026	0.022



الشكل (10-3) تغيير قيم معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفلزييل بسلك ($160, 80\mu\text{m}$) بوجود 0.05% وزنا من المضافات وكذلك من خلال قيم معامل الكربونيل عند مقارنة السلك ($160, 80$) للمضاف (2) فانه عمل على تثبيت البوليمر بسلك (80) وعمل على تحفيز البوليمر بسلك (160) وكما موضح بالجدول (11-3) والشكل (11-3).

الجدول (11-3) تغيير قيم معامل الكربونيل (I_{CO}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفلزييل بسلك ($80, 160\mu\text{m}$) بوجود 0.05% وزنا من المضافات

المضافات	زمن التشعيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
PVC+Comp.(1)80	0.0253	0.0234	0.0213	0.0205	0.0159	0.0121	0.0102
PVC+Comp.(1)160	0.2184	0.2152	0.2125	0.2063	0.1911	0.1552	0.1422

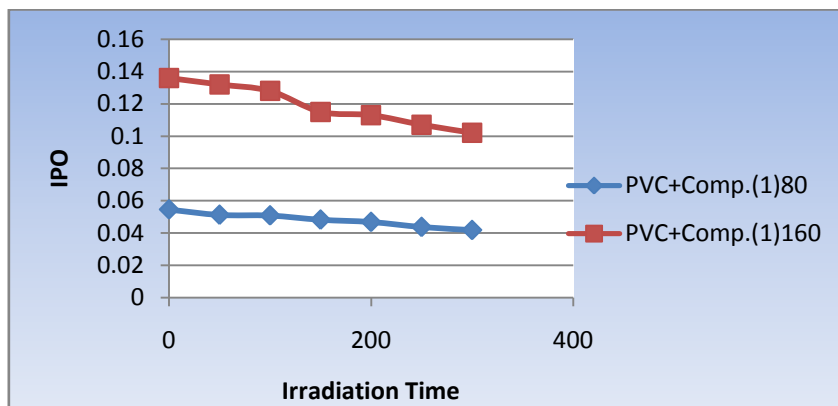


الشكل (11-3) تغيير قيم معامل الكربونيل (I_{CO}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفلزييل بسلك ($160, 80\mu\text{m}$) بوجود 0.05% وزنا من المضافات

و من خلال قيم معامل البولين فعند مقارنة السمك (80، 160) للمضاف (2) فانه عمل على تثبيت البوليمر بسمك (80) وعمل على تحفيز البوليمر بسمك (160) وكما موضح بالجدول (12-3) والشكل (12-3).

الجدول (12-3) تغيير قيم معامل البولين (I_{PO}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفلينييل بسمك (80,160) بوجود 0.05% وزنا من المضافات

المضافات	زمن التشعيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
PVC+Comp.(1)80	0.0546	0.0513	0.0509	0.0483	0.0469	0.0438	0.0419
PVC+Comp.(1)160	0.136	0.132	0.128	0.115	0.113	0.107	0.102



الشكل (12-3) تغيير قيم معامل البولين (I_{PO}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفلينييل بسمك (80, 160) بوجود 0.05% وزنا من المضافات (3-2-3) تأثير تركيز المضاف (Comp 2) مع ثبات السمك في التجزئة الضوئية للرقائق البوليمرية

Effect of the additives concentration at constant thickness film on photodegradation of the polymeric films

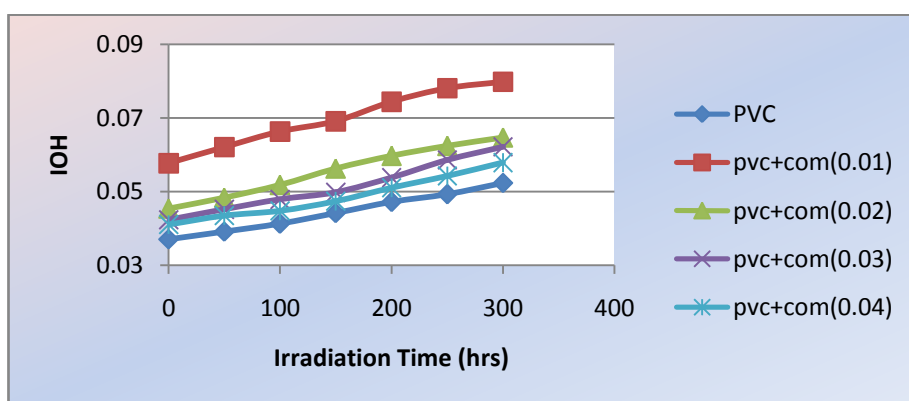
تم دراسة تأثير تركيز المضافات على الاستقرار الضوئية لرقائق متعدد كلوريد الفلينييل بسمك (80) مايكرومتر للمضاف (Comp 2) بسبب ان هذا المركب اعطى استقراريه عالية لرقائق متعدد كلوريد الفلينييل. اذ ان تركيز المضافات يلعب دورا مهما في الاستقرار الضوئية والتحلل الضوئي للبوليمرات [82]. ان تحلل رقائق

متعدد كلوريد الفلزييل (النقية) والحاوية على المضاف (Comp 2) بتركيز (0.01-0.02-0.03-0.04)% وزنا تم متابعته من خلال نمو معامل الهيدروكسيل (I_{OH})، معامل الكربونيل (I_{CO})، ومعامل البولين (I_{PO}) .

اظهرت نتائج تشعيع رقائق متعدد كلوريد الفلزييل بوجود المضاف بتركيز (0.01-0.02-0.03-0.04)% وزنا بأن قيمة معامل الهيدروكسيل تزداد مع زمن التشعيع وهذا يدل على أن نقصان تركيز المضاف زاد من تحلل رقائق متعدد كلوريد الفلزييل و الجدول (13-3) والشكل (13-3) يوضح تأثير التركيز .

الجدول (13-3) تغيير قيم معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفلزييل بسلك ($80\mu m$) بوجود تراكيز مختلفة من المضاف (2).

المضافات	زمن التشعيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
PVC(blank)	0.0371	0.0392	0.0413	0.0442	0.0472	0.0493	0.0524
pvc+com(0.01)	0.0577	0.0621	0.0663	0.0691	0.0744	0.0781	0.0798
pvc+com(0.02)	0.0454	0.0484	0.0518	0.0563	0.0597	0.0624	0.0647
pvc+com(0.03)	0.0424	0.0452	0.0479	0.0498	0.0538	0.0586	0.0622
pvc+com(0.04)	0.0411	0.0435	0.0448	0.0474	0.0511	0.0543	0.0579



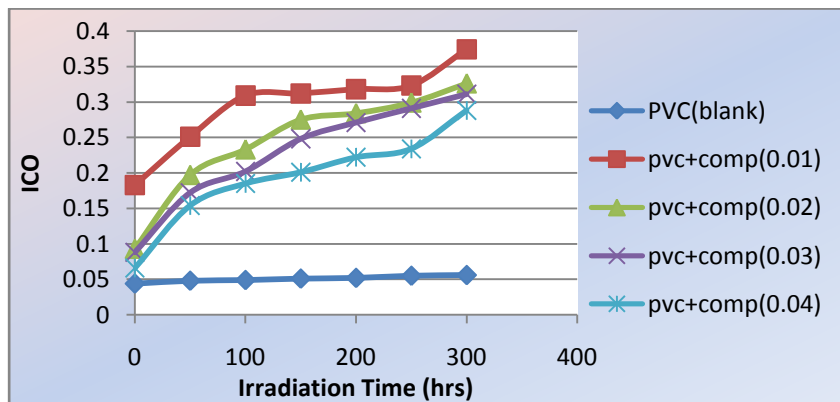
الشكل (13-3) تغيير قيم معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفلزييل بسلك ($80\mu m$) بوجود تراكيز مختلفة من المضاف .

اظهرت نتائج تشعيع رقائق متعدد كلوريد الفايثيل بوجود المضاف (2) بتركيزات (0.01-0.02-0.03-0.04)% وزنا بأن قيمة معامل الكربونيل كانت اعلى كلما قل تركيز المضاف بالمقارنة مع رقائق متعدد كلوريد الفايثيل من دون مضافات مما يدل على أن هذه المضاف زاد من تحلل رقائق متعدد كلوريد الفايثيل كما في الجدول (14-3) والشكل (14-3) يوضح تاثير التركيز.

الجدول (14-3) تغيير قيم معامل الكربونيل (Ico) مع زمن التشعيع لرقائق

متعدد كلوريد الفايثيل بسلك (80µm) بوجود تراكيز مختلفة من المضاف(2).

المضافات	زمن التشعيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
PVC(blank)	0.044	0.048	0.049	0.051	0.052	0.055	0.056
pvc+comp(0.01)	0.183	0.251	0.309	0.312	0.318	0.323	0.374
pvc+comp(0.02)	0.093	0.197	0.233	0.275	0.284	0.299	0.326
pvc+comp(0.03)	0.088	0.172	0.202	0.248	0.271	0.291	0.311
pvc+comp(0.04)	0.066	0.154	0.185	0.201	0.222	0.234	0.288



الشكل (14-3) تغيير قيم معامل الكربونيل (Ico) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد

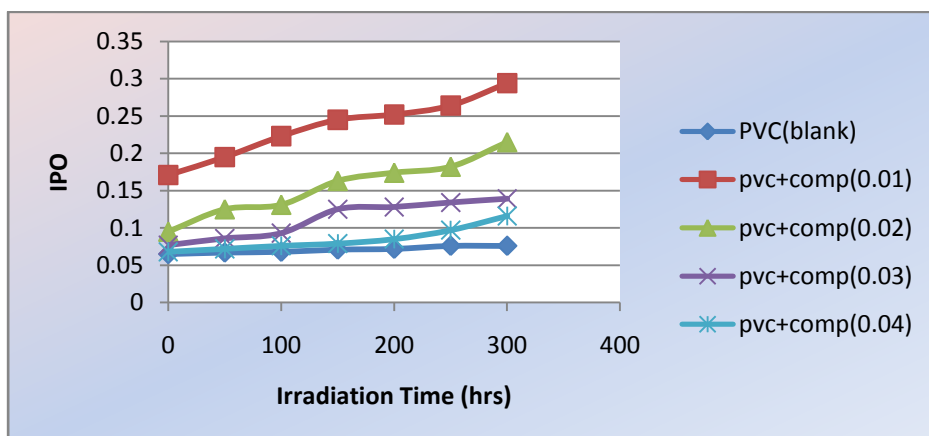
كلوريد الفايثيل بسلك (80µm) بوجود تراكيز مختلفة من المضاف(2).

اظهرت نتائج تشعيع رقائق متعدد كلوريد الفايثيل بوجود المضاف بتركيز 0.01-0.02-0.03-0.04) % وزنا بأن قيمة معامل البولين بزيادة زمن التشعيع كانت اعلى كلما قل تركيز المضاف بالمقارنة مع رقائق متعدد كلوريد الفايثيل من دون مضافات

مما يدل على أنّ هذه المضاف زاد من تحلل رقائق متعدد كلوريد الفايثيل كما في الجدول (15-3) والشكل (15-3) يوضح تأثير التركيز.

الجدول(15-3) تغيير قيم معامل البولين(Ipo) مع زمن التشيع لرقائق متعدد كلوريد الفلبييل بسمك (80µm) بوجود تراكيز مختلفة من المضاف(2).

المضافات	زمن التشيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
PVC(blank)	0.065	0.067	0.068	0.071	0.072	0.076	0.076
pvc+comp(0.01)	0.171	0.195	0.223	0.245	0.252	0.264	0.294
pvc+comp(0.02)	0.095	0.125	0.131	0.163	0.174	0.182	0.215
pvc+comp(0.03)	0.077	0.086	0.093	0.125	0.128	0.134	0.139
pvc+comp(0.04)	0.068	0.072	0.076	0.079	0.085	0.097	0.116



الشكل (15-3) تغيير قيم معامل البولين (I_{PO}) مع زمن التشيع لرقائق متعدد

كلوريد الفيل بسمك (80µm) بوجود تراكيز مختلفة من المضاف(2)

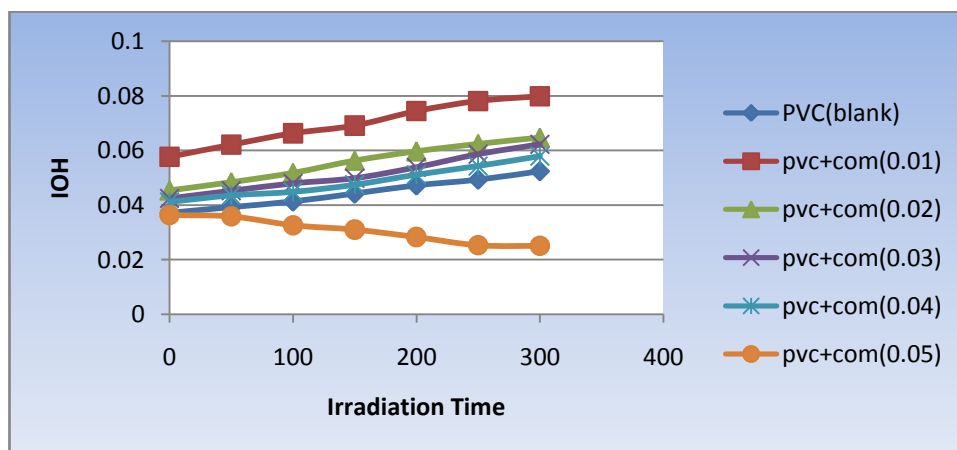
اذ اعطى المركب بتركيز (0.01%) تجزئة ضوئية لمتعدد كلوريد الفايثيل اعلى من بقية التراكيز من المعاملات الثلاثة (I_{PO} و I_{CO} و I_{OH})، وكان تسلسل التراكيز في تأثيرها على التجزئة الضوئية لمتعدد كلوريد الفيل كالاتي:

$$PVC < 0.04 < 0.03 < 0.02 < 0.01$$

إذا عند مقارنة التراكيز (0.01-0.02-0.03-0.04-0.05)% وزنا من خلال قيم معاملات الهيدروكسيل والكاربونيل والبولين فإنه يعمل على تحفيز البوليمر كلما قل التركيز للمضاف (2) وكما موضح بالجدول (16-3) (17-3) (18-3) والاشكال (3-16) (17-3) (18-3) .

الجدول(16-3) تغيير قيم معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفلثيل بسمك ($80\mu m$) بوجود تراكيز مختلفة من المضاف(2).

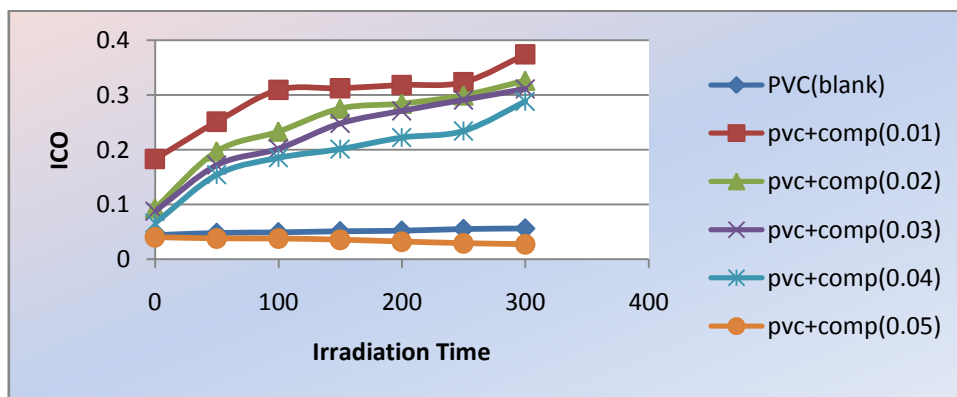
المضافات	زمن التشعيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
PVC(blank)	0.0371	0.0392	0.0413	0.0442	0.0472	0.0493	0.0524
pvc+com(0.01)	0.0577	0.0621	0.0663	0.0691	0.0744	0.0781	0.0798
pvc+com(0.02)	0.0454	0.0484	0.0518	0.0563	0.0597	0.0624	0.0647
pvc+com(0.03)	0.0424	0.0452	0.0479	0.0498	0.0538	0.0586	0.0622
pvc+com(0.04)	0.0411	0.0435	0.0448	0.0474	0.0511	0.0543	0.0579
pvc+com(0.05)	0.0363	0.03583	0.03261	0.03101	0.0283	0.0253	0.0251



الشكل (16-3) تغيير قيم معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفلثيل بسمك ($80\mu m$) بوجود تراكيز مختلفة من المضاف(2)

الجدول (3-17) تغيير قيم معامل الكربونيل (I_{CO}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفلورايد بسمك ($80\mu m$) بوجود تراكيز مختلفة من المضاف (2).

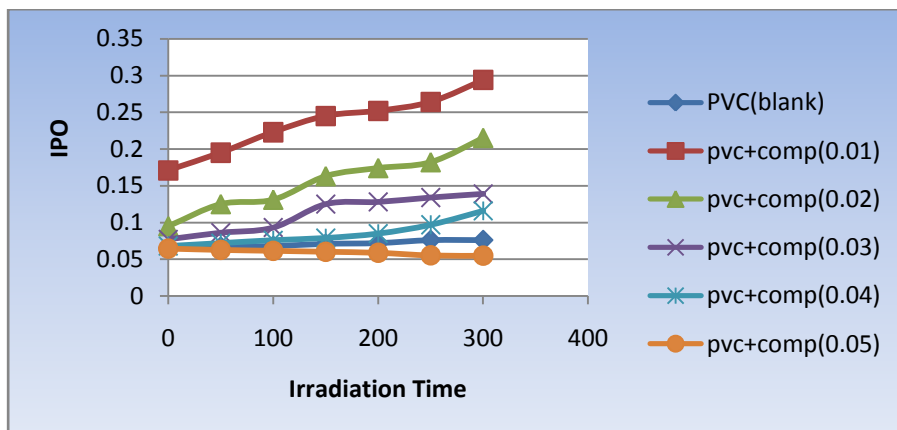
المضافات	زمن التشعيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
PVC(blank)	0.044	0.048	0.049	0.051	0.052	0.055	0.056
pvc+comp(0.01)	0.183	0.251	0.309	0.312	0.318	0.323	0.374
pvc+comp(0.02)	0.093	0.197	0.233	0.275	0.284	0.299	0.326
pvc+comp(0.03)	0.088	0.172	0.202	0.248	0.271	0.291	0.311
pvc+comp(0.04)	0.066	0.154	0.185	0.201	0.222	0.234	0.288
pvc+comp(0.05)	0.0404	0.03808	0.0379	0.03566	0.03229	0.02924	0.0274



الشكل (3-17) تغيير قيم معامل الكربونيل (I_{CO}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفلورايد بسمك ($80\mu m$) بوجود تراكيز مختلفة من المضاف (2)

الجدول (3-18) تغيير قيم معامل البولين (I_{PO}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفلورايد بسمك ($80\mu m$) بوجود تراكيز مختلفة من المضاف (2).

المضافات	زمن التشعيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
PVC(blank)	0.065	0.067	0.068	0.071	0.072	0.076	0.076
pvc+comp(0.01)	0.171	0.195	0.223	0.245	0.252	0.264	0.294
pvc+comp(0.02)	0.095	0.125	0.131	0.163	0.174	0.182	0.215
pvc+comp(0.03)	0.077	0.086	0.093	0.125	0.128	0.134	0.139
pvc+comp(0.04)	0.068	0.072	0.076	0.079	0.085	0.097	0.116
pvc+comp(0.05)	0.0646	0.0628	0.0616	0.0603	0.0589	0.0553	0.0549



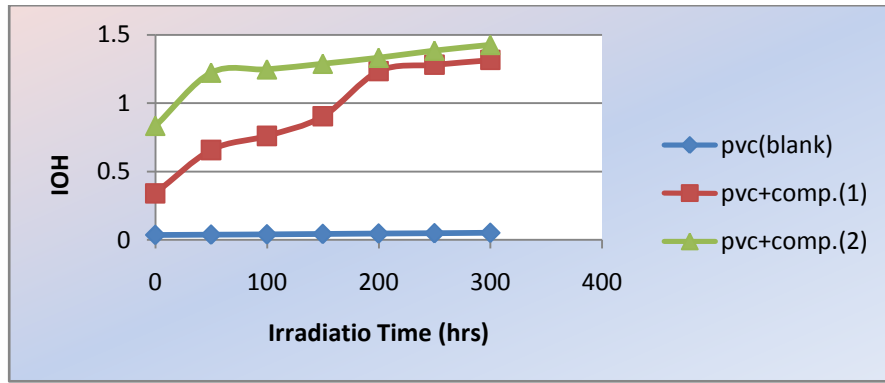
الشكل (3-18) تغيير قيم معامل البوليين (I_{PO}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفلينايل بسمك ($80\mu\text{m}$) بوجود تراكيز مختلفة من المضاف (2) (3-2-4) دراسة رقائق متعدد كلوريد الفلينايل المحورة (المتضمنة امينات) بسمك ($80\mu\text{m}$)

Study of modified poly vinyl chloride film (containing amine) with of $80\mu\text{m}$ additives concentration 0.05w/w and thickness

تم متابعة تحلل رقائق متعدد كلوريد الفلينايل (النقية) والمحورة (المتضمنة امينات) من خلال نمو معامل الهيدروكسيل (I_{OH})، معامل الكربونيل (I_{CO}) ومعامل البوليين (I_{PO}). وظهرت نتائج تشعيع رقائق متعدد كلوريد الفلينايل المحورة باستعمال الامينات بأن قيمة معامل الهيدروكسيل بزيادة زمن التشعيع كانت اعلى مقارنة مع رقائق متعدد كلوريد الفلينايل (النقية) مما يدل على أنّ هذه الم عوضات زادت من تحلل رقائق متعدد كلوريد الفلينايل كما في الجدول (3-19) والشكل (3-19):

الجدول (3-19) تغيير قيم معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفلينايل المحورة بسمك ($80\mu\text{m}$).

المضافات	زمن التشعيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
pvc(blank)	0.0371	0.039	0.0413	0.0442	0.047	0.0493	0.0524
pvc+Sulfadiazine	0.342	0.658	0.761	0.904	1.234	1.281	1.315
pvc+Sulfamethoxazol	0.834	1.223	1.247	1.288	1.332	1.384	1.426

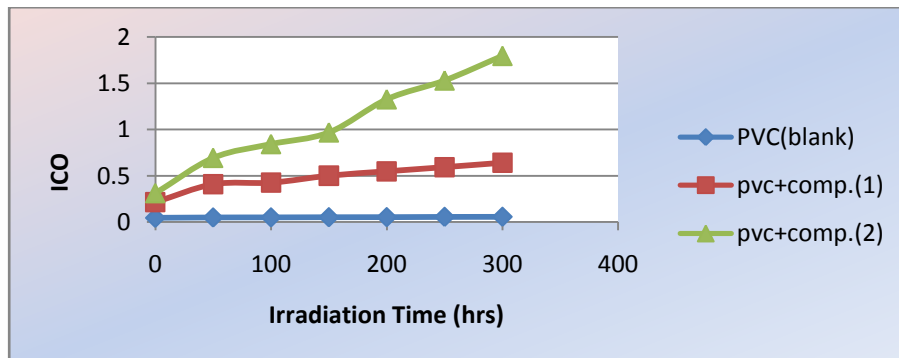


الشكل (19-3) تغيير قيم معامل الهيدروكسيل (I_{OH}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفلينييل المحورة بسلك ($80\mu\text{m}$).

وكذلك اظهرت نتائج تشعيع رقائق متعدد كلوريد الفلينييل المحور باستعمال الامينات بأن قيمة معامل الكربونيل بزيادة التشعيع كانت اعلى بالم مقارنة مع رقائق متعدد كلوريد الفلينييل (النقية) مما يدل على أن هذه الم عوضات زادت من تحلل رقائق متعدد كلوريد الفلينييل كما في الجدول (20-3) والشكل (20-3):

الجدول (20-3) تغيير قيم معامل الكربونيل (I_{CO}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفلينييل المحور بسلك ($80\mu\text{m}$).

المضافات	زمن التشعيع (بالساعات)							
	0	50	100	150	200	250	300	
PVC(blank)	0.044	0.048	0.049	0.051	0.052	0.055	0.056	
pvc+Sulfadiazine	0.215	0.407	0.424	0.499	0.546	0.591	0.638	
pvc+Sulfamethoxazol	0.311	0.692	0.841	0.967	1.325	1.528	1.794	



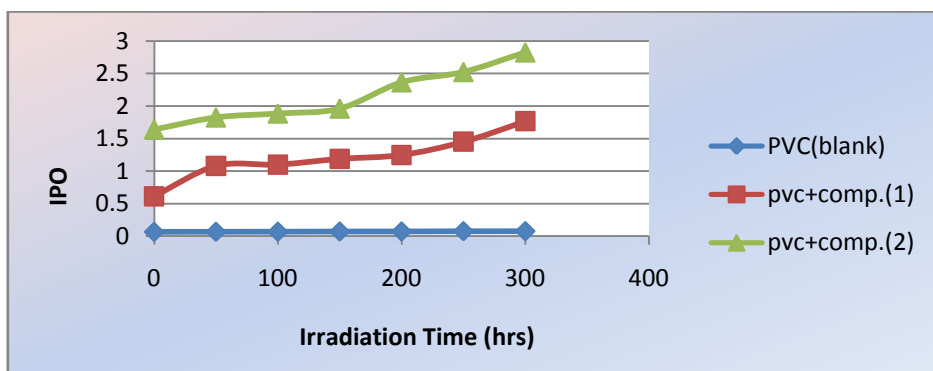
الشكل (20-3) تغيير قيم معامل الكربونيل (I_{CO}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفلينييل المحور بسلك ($80\mu\text{m}$).

وكذلك اظهرت نتائج تشعيع رقائق متعدد كلوريد الفينيل المحورة باستعمال الامينات بأن قيمة معامل البولين بزيادة زمن التشعيع كانت اعلى بالمقارنة مع رقائق متعدد كلوريد الفلينييل النقية مما يدل على أن هذه الم عوضات زادت من تحلل رقائق متعدد كلوريد الفلينييل كما في الجدول (21-3) والشكل (21-3):

الجدول(21-3) تغيير قيم معامل البولين (Ipo) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد

كلوريد الفلينييل المحور بسمك (80µm).

المضافات	زمن التشعيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
PVC(blank)	0.065	0.067	0.068	0.071	0.072	0.076	0.076
pvc+Sulfadiazine	0.614	1.079	1.099	1.187	1.247	1.451	1.765
pvc+Sulfamethoxazol	1.641	1.825	1.885	1.961	2.364	2.522	2.823



الشكل (21-3) تغيير قيم معامل الكاربونيل (I_{PO}) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد

كلوريد الفلينييل المحور بسمك (80µm).

لقد اظهرت النتائج بان المضافات زادت من تحلل رقائق متعدد كلوريد الفلينييل
بالمقارنة مع رقائق متعدد كلوريد الفلينييل (النقية) اذ ان المضاف (Comp2) اظهر
تحفيز اكبر من المضاف (Comp1)

PVC < Sulfadiazine < Sulfamethoxazol

(3-3) دراسة امتصاصية الأشعة فوق البنفسجية لمعدل التحلل الضوئي في رقائق متعدد كلوريد الفلنيل

Ultra-violet spectral study of photodegradation rate in poly vinyl chloride films

إنَّ الاستقرار الضوئي الضعيفة لمتعدد كلوريد الفنيل سببها التشوهات الهيكلية التي تكون موجودة بدرجات متفاوتة في انواع مختلفة من عينات البوليمر المتوافرة تجارياً، مثل مجموعات النهاية غير المشبعة، و التراكيب (الهايكل) المؤكسدة مثل مجاميع الهيدروكسيل (هيدروبيروكسيد) ومجاميع الكاربونيل [94-93-92].

يحدث التحلل الضوئي والتحلل الحراري مع التلون للبوليمر نتيجة لتشكيل البولين. مجاميع الهيدروكسيل والكاربونيل والبولين تتكون خلال عملية الاكسدة الضوئية لـ PVC ، إن تغيير طيف اشعة UV-Vis لـ PVC بعد التشعيع يدل على تكوين هذه المجاميع [32].

تم دراسة تأثير المضافات على تحلل متعدد كلوريد الفنيل باستعمال مطيافية الأشعة فوق البنفسجية وكما يلي:

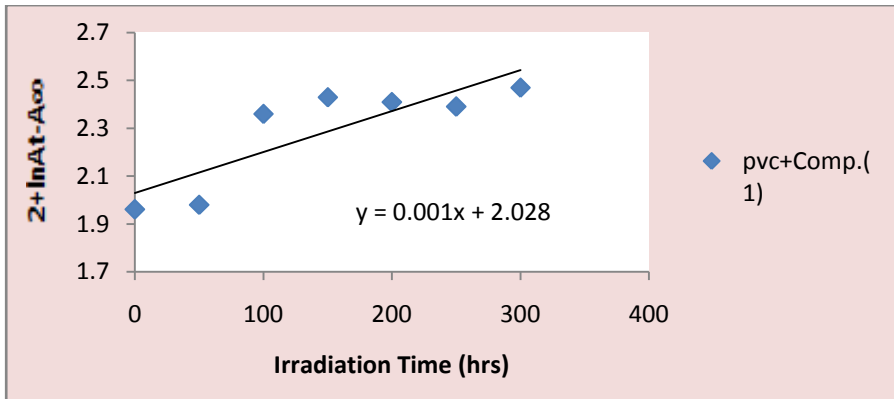
- 1- دراسة رقائق متعدد كلوريد الفلنيل النقية والحاوية على مضاف بتركيز 0.05% وزنا وسمك 80 مايكرومتر
- 2- تأثير سمك رقائق متعدد كلوريد الفلنيل بوجود المضافات بتركيز 0.05% وزنا
- 3- تأثير تركيز المضافات على تحلل رقائق متعدد كلوريد الفنيل مع ثبات سمك رقائق متعدد كلوريد الفنيل
- 4- دراسة رقائق متعدد كلوريد الفلنيل المحورة (المتضمنة امينات) سمك (80 μm)

(1-3-3) دراسة رقائق متعدد كلوريد الف إينيل النقية والحاوية على مضاف

بتركيز 0.05% وزنا وسمك 80 مايكرومتر

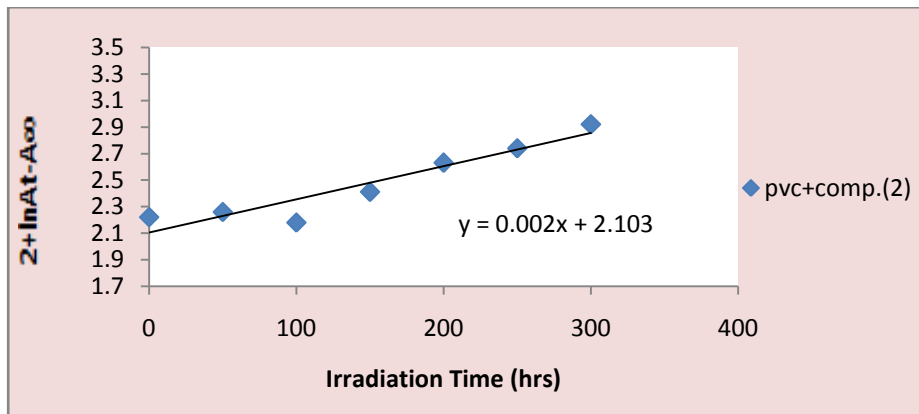
Study the pure poly vinyl chloride films containing additive in concentration 0.05w/w with thikness of (80 μ m)

ان ثابت سرعة التحلل الضوئي (K_d) تم حسابه (الفقرة 2.7.2) باستعمال التغييرات في اطياف الاشعة فوق البنفسجية لرقائق متعدد (كلوريد الفينيل) بسمك (80 μ m) التي تحتوي 0.05% وزنا من المضافات حيث ان رسم $\ln(A_t - A_\infty)$ مقابل زمن التشعيع، يعطي خطا مستقيما وهذا يدل على أن التفاعل من الدرجة الاولى، وان الميل يساوي ثابت سرعة التحلل (K_d)، والاشكال من (3-22) الى (3-31) تظهر العلاقة بين $\ln(A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق متعدد (كلوريد الفينيل) الحاوية على المضافات عند $\lambda = 365\text{nm}$.

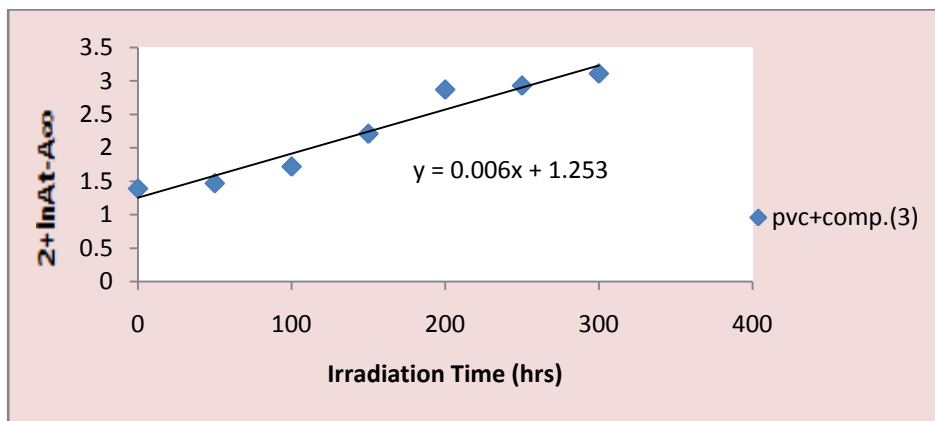


الشكل (22-3) تغيير الـ $\ln(A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد

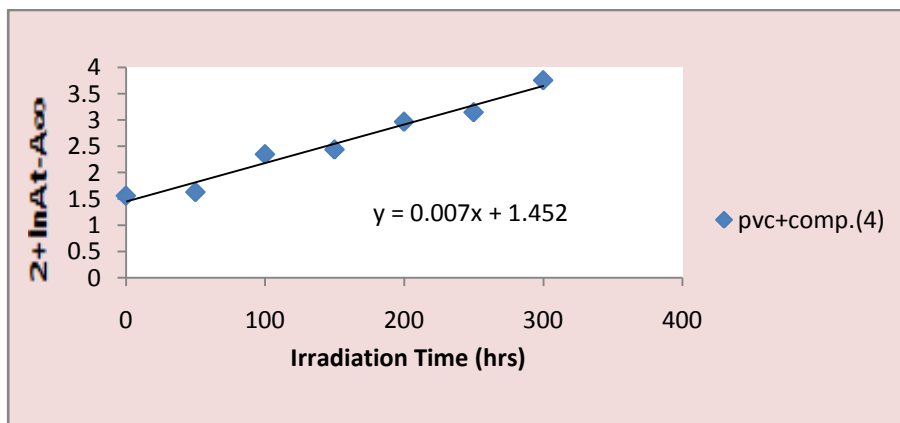
الفينيل مع مضاف (1) بتركيز 0.05% وزنا وسمك (80 μ m)



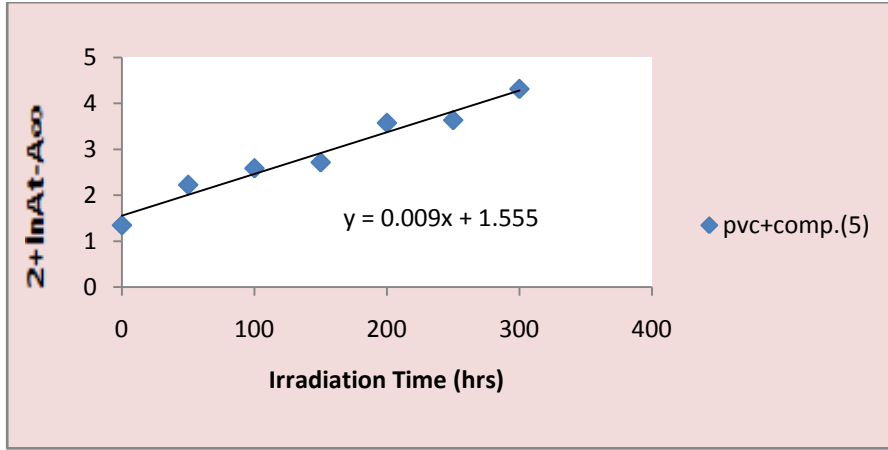
الشكل (23-3) تغيير الـ $\ln(A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفلورايد مع مضاف (2) بتركيز 0.05% وزنا وسمك $(80\mu\text{m})$



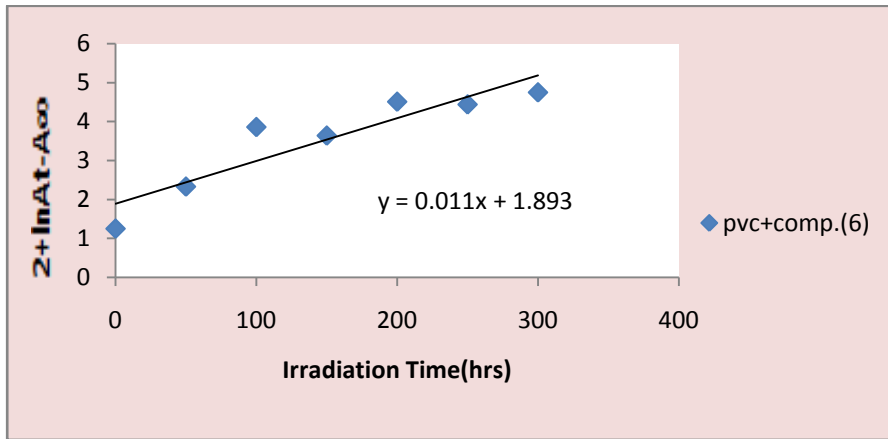
الشكل (24-3) تغيير الـ $\ln(A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفلورايد مع مضاف (3) بتركيز 0.05% وزنا وسمك $(80\mu\text{m})$



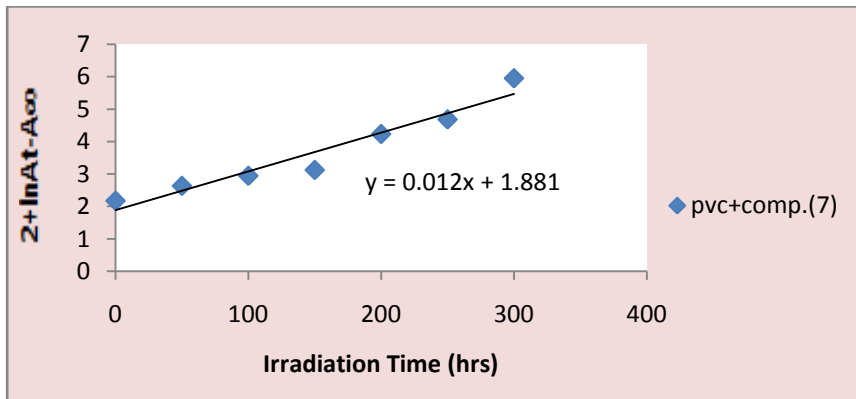
الشكل (25-3) تغيير الـ $\ln(A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفلورايد مع مضاف (4) بتركيز 0.05% وزنا وسمك $(80\mu\text{m})$



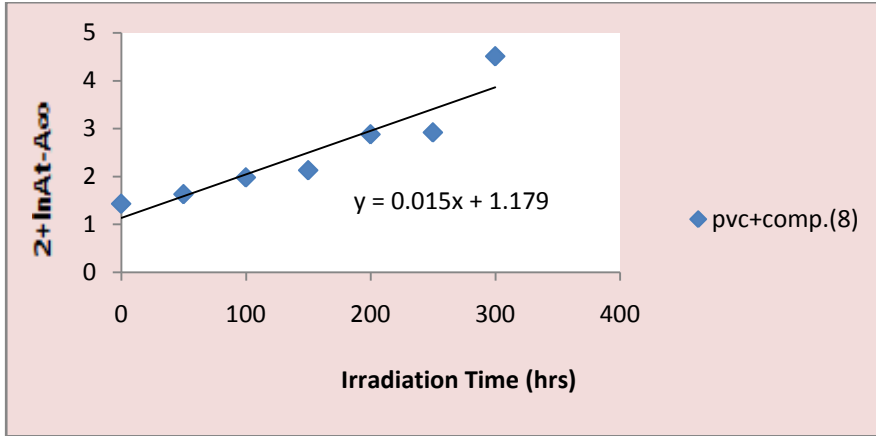
الشكل (26-3) تغيير الـ $\ln (A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفلينييل مع مضاف (5) بتركيز 0.05% وزنا وسمك (80 μm)



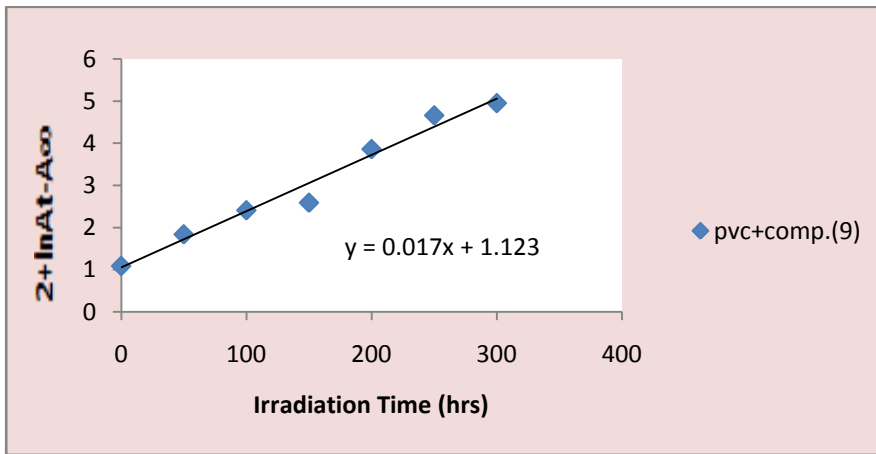
الشكل (27-3) تغيير الـ $\ln (A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفلينييل مع مضاف (6) بتركيز 0.05% وزنا وسمك (80 μm)



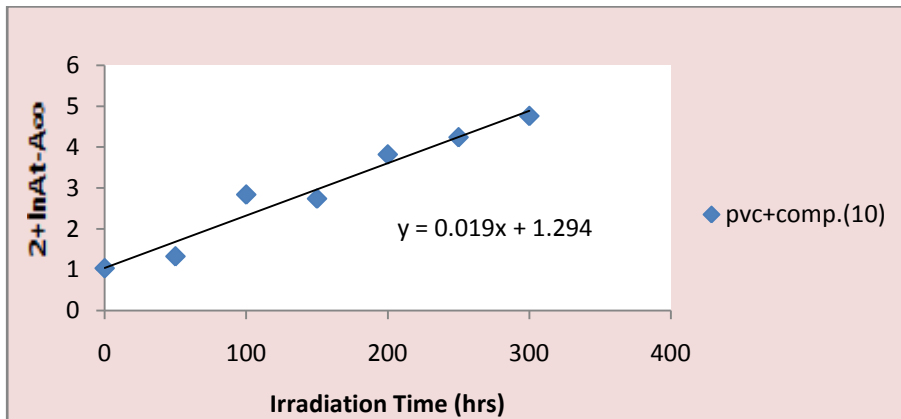
الشكل (28-3) تغيير الـ $\ln (A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفلينييل مع مضاف (7) بتركيز 0.05% وزنا وسمك (80 μm)



الشكل (29-3) تغيير الـ $\ln (A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفلورايد مع مضاف (8) بتركيز %0.05 وزنا وسمك $(80\mu\text{m})$



الشكل (30-3) تغيير الـ $\ln (A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفلورايد مع مضاف (9) بتركيز %0.05 وزنا وسمك $(80\mu\text{m})$



الشكل (31-3) تغيير الـ $\ln (A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفلورايد مع مضاف (10) بتركيز %0.05 وزنا وسمك $(80\mu\text{m})$

يبين الجدول (3-22) قيم ثوابت سرعة التحلل لرقائق متعدد كلوريد الفينيل الحاوية على المضافات.

الجدول(3-22) ثوابت سرعة التحلل الضوئي (K_d) لرقائق الـ (PVC) سمك (80 μ m) تحتوي على 0.05% وزنا من المضافات.

Kd(hr ⁻¹)	المضافات
0.001	PVC+comp.(1)
0.002	PVC+comp.(2)
0.006	PVC+comp.(3)
0.007	PVC+comp.(4)
0.009	PVC+comp.(5)
0.011	PVC+comp.(6)
0.012	PVC+comp.(7)
0.015	PVC+comp.(8)
0.017	PVC+comp.(9)
0.019	PVC+comp.(10)

ان نتائج تشيع رقائق متعدد كلوريد الفينيل بوجود 0.05% وزنا من المضافات وبسمك (80) مايكرومتر اعطت قيم K_d عالية لاغلب المضافات وهذا يدل على انها احدثت تجزئة ضوئية للبوليمر اي ان البوليمر غير مستقر اتجاه الاشعة فوق البنفسجية وحسب الترتيب الاتي :

$$Comp5 < Comp6 < Comp7 < Comp8 < Comp9 < Comp10$$

$$PVC < Comp3 < Comp4$$

اما المضافان (Comp1,Comp2) فقد اعطيا قيم K_d اقل اي انهما اجريا تعديلا على البوليمر مما يعني أن هذا البوليمر يكون مستقرا تجاه الاشعة فوق البنفسجية وحسب الترتيب الآتي:

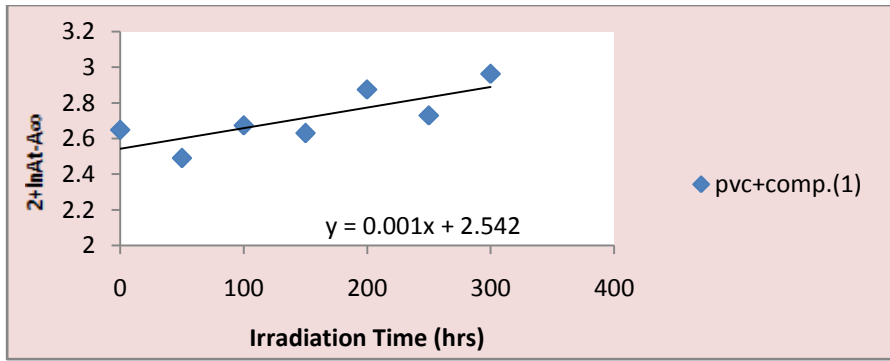
$$Comp1 < Comp2 < PVC$$

وهذا يتفق مع قياسات الأشعة تحت الحمراء لقيم (I_{OH}, I_{CO}, I_{PO})

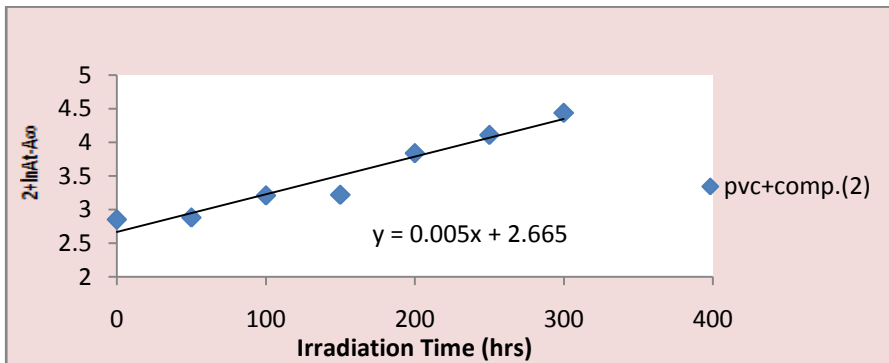
(2-3-3) تأثير سمك رقائق متعدد كلوريد الفلينايل بوجود المضافات بتركيز 0.05

وزنا Effect of thikness of poly vinyl chloride films with additives concentration of 0.05w/w

ان ثابت سرعة التحلل الضوئي (K_d) تم حسابه باستعمال التغييرات في اطياف الأشعة فوق البنفسجية لرقائق متعدد كلوريد الفلينايل بسمك ($160\mu m$) التي تحتوي 0.05 من المضافات وان رسم $\ln(A_t - A_\infty)$ مقابل زمن التشعيع، يعطي خطا مستقيما مما يدل على أن التفاعل من الدرجة الاولى، أما الميل فيساوي ثابت سرعة التحلل (K_d)، والاشكال من (32-3) الى (33-3) تظهر تغيير مقدار $\ln(A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل الحاوية على المضافات عند $\lambda=365nm$.



الشكل (32-3) تغيير الـ $\ln(A_t - A_\infty)$ مع وقت التشعيع للمضاف (1) بتركيز 0.05% وزنا في رقائق متعدد كلوريد الفلينايل وبسمك ($160\mu m$)



الشكل (33-3) تغيير الـ $\ln(A_t - A_\infty)$ مع وقت التشعيع للمضاف (2) بتركيز 0.05% وزنا في رقائق متعدد كلوريد الفلينايل وبسمك ($160\mu m$)

يبين الجدول (3-23) قيم ثوابت سرعة التحلل لرقائق متعدد كلوريد الفينيل الحاوية على المضافات .

الجدول(3-23) سرعة ثوابت التحلل الضوئي (k_d) لرقائق الـ (PVC) سمك ($160\mu\text{m}$) تحتوي على 0.05% وزنا من المضافان (Comp1, Comp2).

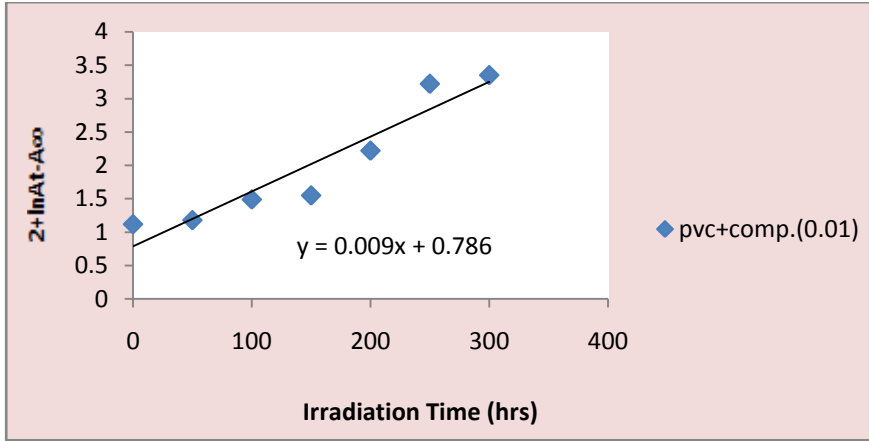
المضافات	$K_d(\text{hr}^{-1})$
PVC+comp.(1)	0.001
PVC+comp.(2)	0.005

ان نتائج تشييع رقائق متعدد كلوريد الفينيل بوجود (0.05)% وزنا من المضافات وبسمك (160) مايكرومتر ،اظهرت تناقصاً في قيم ثابت سرعة التفاعل الذي يخضع للرتبة الاولى للمضاف (Comp1) في رقائق البولييمر، اذ تمتلك المثبتات الضوئية على الدوام قيم (K_d) واطئة، وهذا يدل على أنّ هذه المضاف (Comp1) اجري تثبيت للبوليمر، مما يعني أنّ هذا البوليمر يكون مستقراً تجاه الاشعة فوق البنفسجية . اما المضاف (Comp2) اظهر زيادة بقيم ثابت سرعة التفاعل الذي يخضع للرتبة الاولى وهذا يدل على انها اجرت تجزئة للبوليمر اي ان البوليمر غير مستقر اتجاه الاشعة فوق البنفسجية وهذا يتفق مع قياسات الاشعة تحت الحمراء لقيم (I_{OH}, I_{CO}, I_{PO}).

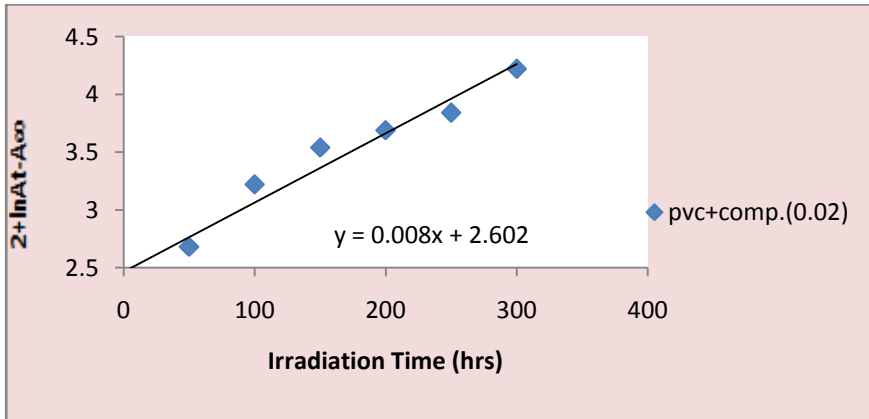
(3-3-3) تأثير تركيز المضافات على تحلل رقائق متعدد كلوريد الفلينايل مع ثبات سمك الرقائق البوليميرية
Effect of concentration of additives on the dissociation of poly vinyl chloride films at constant thickness films

ان ثابت سرعة التحلل الضوئي (K_d) تم حسابه باستعمال التغييرات في اطيف الاشعة فوق البنفسجية لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بالتراكيز (0.01-0.02-0.03-0.04)% وزنا من المضاف (Comp2) بسمك (80) مايكرومتر. ان زيادة تحلل رقائق متعدد كلوريد الفلينايل الحاوية على المضاف بتركيز مختلفة تم متابعته من حساب ثابت سرعة التحلل الضوئي (K_d)، اذ أنّ رسم $\ln(A_t - A_\infty)$

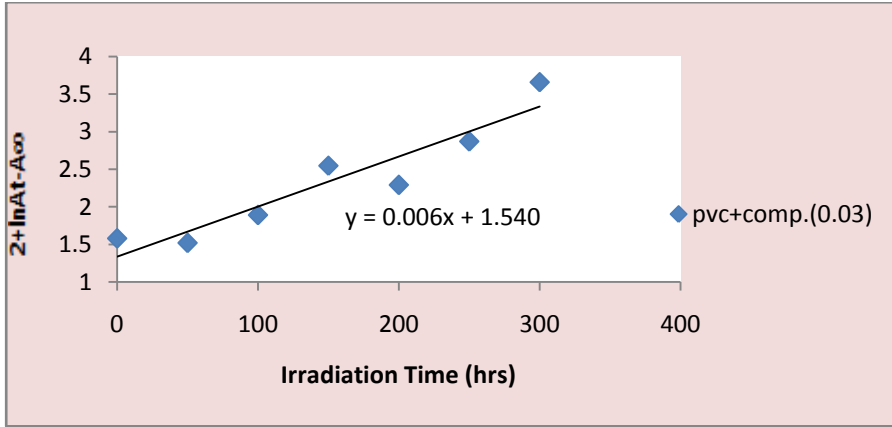
مقابل زمن التشعيع يعطي خطا مستقيما مما يدل على أنّ التفاعل من الدرجة الاولى، أما الميل فيساوي ثابت سرعة التحلل (kd)، والاشكال من (34-3) الى (37-3) تظهر تغيير مقدار $\ln(A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفلينييل الحاوية على المضاف عند $\lambda = 365 \text{ nm}$



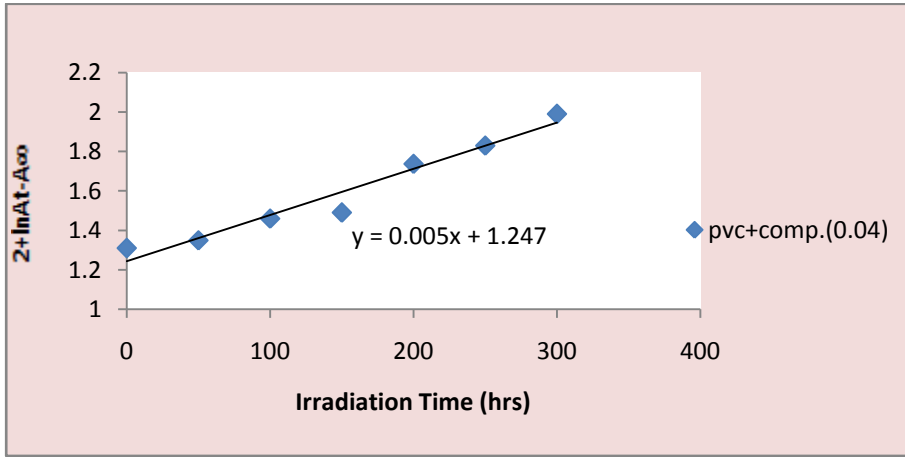
الشكل (34-3) تغيير الـ $(\ln A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع بتركيز 0.01% وزنا من المضاف (2) في رقائق متعدد كلوريد الفلينييل بسماك $(80 \mu\text{m})$



الشكل (35-3) تغيير الـ $(\ln A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع بتركيز 0.02% وزنا من المضاف (2) في رقائق متعدد كلوريد الفلينييل بسماك $(80 \mu\text{m})$



الشكل (36-3) تغيير الـ $(\ln A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع بتركيز 0.03% وزنا من المضاف (2) في رقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك $(80 \mu\text{m})$



الشكل (37-3) تغيير الـ $(\ln A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع بتركيز 0.04% وزنا من مضاف (2) في رقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك $(80 \mu\text{m})$

ويبين الجدول (3-24) قيم ثوابت سرعة التحلل لرقائق متعدد كلوريد الفينيل الحاوية على المضافات.

الجدول (3-24) ثوابت سرعة التحلل الضوئي (k_d) لرقائق الـ (PVC) سمك $(80 \mu\text{m})$ والتي تحتوي على تراكيز مختلفة من المضاف (2).

Kd(hr ⁻¹)	المضافات
0.009	Pvc+comp.(0.01)
0.008	Pvc+comp.(0.02)
0.006	Pvc+comp.(0.03)
0.005	Pvc+comp.(0.04)

ان نتائج تشعيع رقائق متعدد كلوريد الفينيل بوجود المضاف (2) بتراكيز مختلفة (0.01-0.02-0.03-0.04)% وزنا وبسمك (80) مايكرومتر اظهرت زيادة في قيم ثابت سرعة التفاعل كلما قل التركيز وهذا ويدل هذا على أن هذه المضاف عمل على تحفيز البوليمر، مما يعني أن هذا البوليمر يكون غير مستقر تجاه الاشعة فوق البنفسجية إذ تقل قيم K_d بالترتيب الآتي:

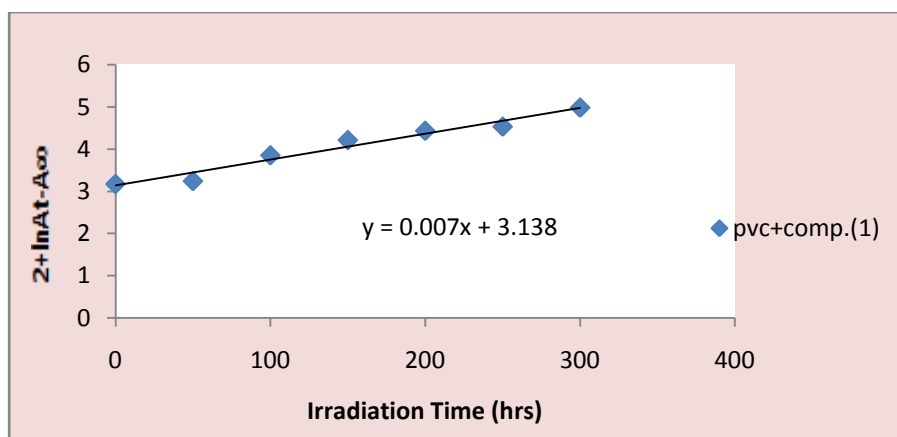
$$PVC < 0.04 < 0.03 < 0.02 < 0.01$$

وهذا يتفق مع قياسات الاشعة تحت الحمراء لقيم (I_{OH}, I_{CO}, I_{PO})

(4-3-3) دراسة رقائق متعدد كلوريد الفلونييل المحورة (المتضمنة امينات) سمك

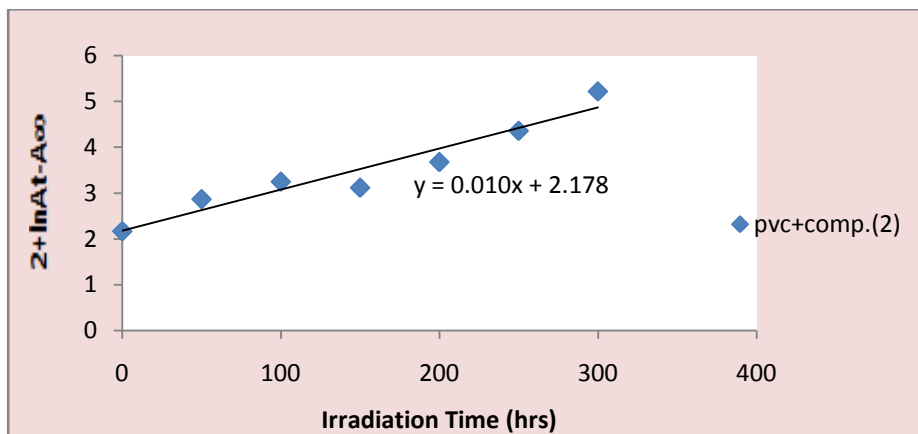
Study modified poly vinyl chloride (containing amine) (80 μ m) thickness of (80 μ m)

ان ثابت سرعة التحلل الضوئي (K_d) تم حسابه باستعمال التغييرات في اطياف الاشعة فوق البنفسجية لرقائق متعدد كلوريد الفينيل المحورة بسمك (80 μ m) وكما موضح بالاشكال (38-3) و(39-3)



الشكل (38-3) تغيير الـ ($\ln A_t - A_\infty$) مع زمن التشعيع من Sulfadiazine في

رقائق متعدد كلوريد الفلونييل المحورة بسمك (80 μ m)



الشكل (39-3) تغيير الـ $(\ln A_t - A_\infty)$ مع زمن التشعيع من Sulfamethoxazol في

رقائق متعدد كلوريد الفلينييل المحورة بسمك $(80 \mu\text{m})$

ان نتائج تشعيع رقائق متعدد كلوريد الفينيل المحورة بتركيز (0.05) وزنا وبسمك (80) مايكرومتر اظهرت زيادة في قيم ثابت سرعة التفاعل الذي يخضع للرتبة الاولى للمضافات في رقائق البوليمر وهذا يدل على أن هذه المضافات (الامينات) عملت كمحفزات للبوليمر، مما يعني أن هذا البوليمر يكون غير مستقر تجاه الاشعة فوق البنفسجية إذ تقل قيم K_d بالترتيب الآتي:

$\text{PVC} < \text{Sulfadiazine} < \text{Sulfamethoxazol}$

وهذا يتفق مع قياسات الاشعة تحت الحمراء لقيم (I_{OH}, I_{CO}, I_{PO})

(4-3) متابعة التجزئة الضوئية لرقائق متعدد كلوريد الفلينييل بطريقة فقدان الوزن

The photodegradation of poly vinyl chloride from weight loss method.

ان التحلل الضوئي لمتعدد كلوريد الفلينييل معروف بفقدان كلوريد الهيدروجين، وبالنتيجة حدوث خسارة بالوزن، والتي تزداد بزيادة زمن التشعيع^[95]. وهكذا يمكن ان تكون النسبة المئوية للفقدان بالوزن كدالة لزمن التشعيع. تم دراسة تأثير المضافات على تحلل متعدد كلوريد الفينيل باستعمال طريقة فقدان الوزن من خلال:

1- دراسة رقائق متعدد كلوريد الفينيل النقية والحاوية على مضاف بتركيز 0.05 وزنا وسمك 80 مايكرومتر.

2- تأثير سمك رقائق متعدد كلوريد الفينيل بوجود المضافات بتركيز 0.05 وزنا.
3-تأثير تركيز المضافات على تحلل رقائق متعدد كلوريد الفينيل مع ثبات سمك رقائق متعدد كلوريد الفينيل.

4-دراسة رقائق متعدد كلوريد الفينيل المحورة (المتضمنة امينات) سمك (80 μm).

(1-4-3) دراسة رقائق متعدد كلوريد الفايثيل النقية والحاوية على مضاف بتركيز

0.05 وزنا وسمك 80 مايكرومتر

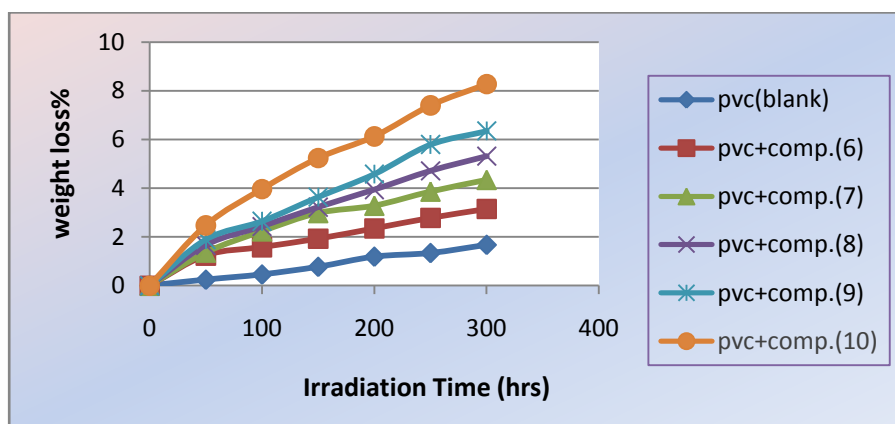
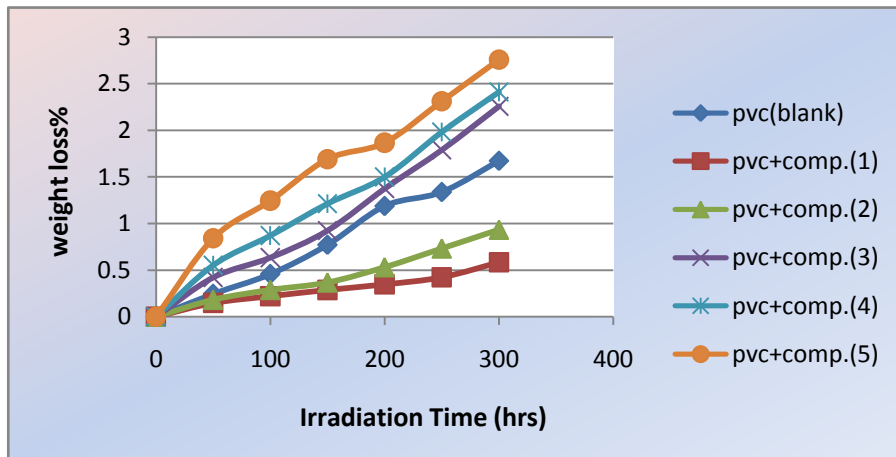
Study of pure poly vinyl chloride films and those contianing additive in concentration 0.05w/wand thikness (80μm)

ان تحلل رقائق متعدد كلوريد الفينيل (النقية) والحاوية على المضافات تم متابعته من حساب نسبة فقدان الوزن باستعمال المعادلة (8.2) لرقائق متعدد كلوريد الفينيل التي 0.05 من المضافات بسمك 80 مايكرومتر،وكما موضح بالجدول (3-25) والشكل (3-40):

الجدول (3-25) قيم النسبة المئوية للوزن المفقود لرقائق متعدد كلوريد الفينيل

بسمك (80μm) بوجود 0.05% وزنا من المضافات مع زمن التشيع.

المضافات	زمن التشيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
pvc(blank)	0	0.244	0.457	0.771	1.187	1.337	1.672
pvc+comp.(1)	0	0.146	0.219	0.286	0.345	0.421	0.582
pvc+comp.(2)	0	0.182	0.287	0.367	0.531	0.732	0.934
pvc+comp.(3)	0	0.421	0.634	0.924	1.374	1.789	2.257
pvc+comp.(4)	0	0.552	0.871	1.212	1.499	1.981	2.411
pvc+comp.(5)	0	0.841	1.244	1.691	1.866	2.311	2.757
pvc+comp.(6)	0	1.240	1.582	1.925	2.347	2.778	3.144
pvc+comp.(7)	0	1.361	2.235	2.98	3.287	3.861	4.346
pvc+comp.(8)	0	1.660	2.431	3.220	3.946	4.710	5.312
pvc+comp.(9)	0	1.892	2.642	3.636	4.583	5.792	6.346
pvc+comp.(10)	0	2.477	3.960	5.233	6.124	7.394	8.267



الشكل (3-40) قيم النسبة المئوية للوزن المفقود لرقائق متعدد كلوريد الفلينايل

بسمك 80 µm بوجود 0.05% وزنا من المضافات مع زمن التشعيع.

بينت النتائج مدى انخفاض الوزن لمتعدد كلوريد الفلينايل المتحلل ضوئياً بواسطة المضافات قياساً مع فقدان الوزن لمتعدد كلوريد الفلينايل (النقية) المتحلل ضوئياً إذ إنَّ فقدان الوزن لرقائق متعدد كلوريد الفلينايل يزداد كلما زاد وقت التشعيع، وتبين أنَّ أغلب المضافات سلكت كمحفزات ضوئية وحسب الترتيب الآتي:

$\text{Comp5} < \text{Comp 6} < \text{Comp7} < \text{Comp8} < \text{Comp 9} < \text{Comp10}$

$\text{PVC} < \text{Comp 3} < \text{Comp 4}$

باستثناء المضافان (Comp1, Comp2) يسلكان كمثبتات ضوئية وحسب الترتيب

الآتي:

$\text{PVC} < \text{Comp2} < \text{Comp1}$

وهذا يتفق مع قياسات الأشعة تحت الحمراء لقيم (I_{OH}, I_{CO}, I_{PO}) وقيم ثابت سرعة التحلل K_d

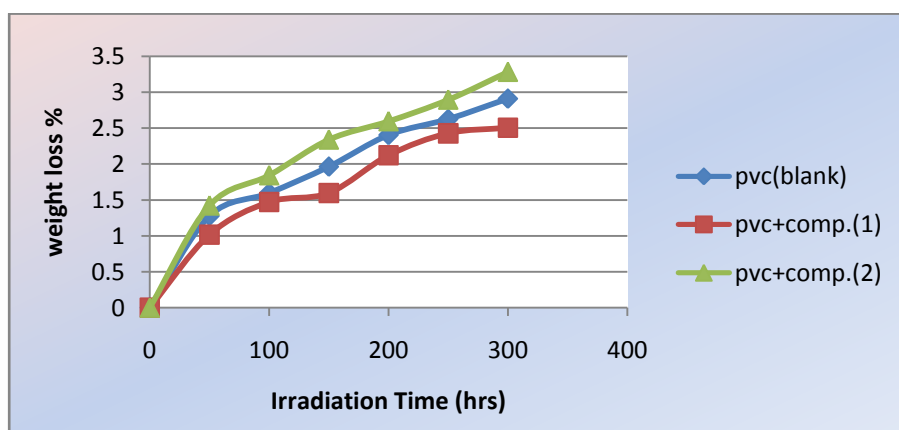
(2-4-3) تأثير سمك رقائق متعدد كلوريد الفينيل بوجود المضافات بتركيز 0.05%

وزنا Effect of thickness of poly vinyl chloride films with additives in concentration of 0.05w/w

ان تحلل رقائق متعدد كلوريد الفينيل (النقية) والحاوية على المضافان (Comp1, Comp2) تم متابعته من حساب نسبة فقدان الوزن لرقائق متعدد كلوريد الفلينييل التي تحتوي 0.05 وزنا من المضاف بسمك 160 مايكرومتر، وكما موضح بالجدول (26-3) والشكل (3-41):

جدول (26-3) النسبة المئوية للوزن المفقود لرقائق متعدد كلوريد الفلينييل بسمك (160µm) بوجود 0.05% وزنا من المضافات مع زمن التشعيع.

المضافات	زمن التشعيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
pvc(blank)	0	1.276	1.595	1.963	2.404	2.625	2.910
pvc+comp.(1)	0	1.016	1.472	1.598	2.123	2.430	2.507
pvc+comp.(2)	0	1.423	1.844	2.341	2.596	2.897	3.284



الشكل (3-41) قيم النسبة المئوية للوزن المفقود لرقائق متعدد كلوريد الفلينييل مع زمن التشعيع بسمك 160 µm بوجود 0.05% وزنا من المضافات

اذ ان المضاف (Comp1) سلك كمثبت ضوئي اما المضاف (Comp2) سلك كمحفز ضوئي ، وهذا يتفق مع قياسات الاشعة تحت الحمراء لقيم (I_{OH}, I_{CO}, I_{PO}) وثابت سرعة التحلل K_d .

(3-4-3) تأثير تركيز المضافات على تحلل رقائق متعدد كلوريد الفلينايل مع ثبات

سمك رقائق متعدد كلوريد الفينيل Effect of the additives concentration at

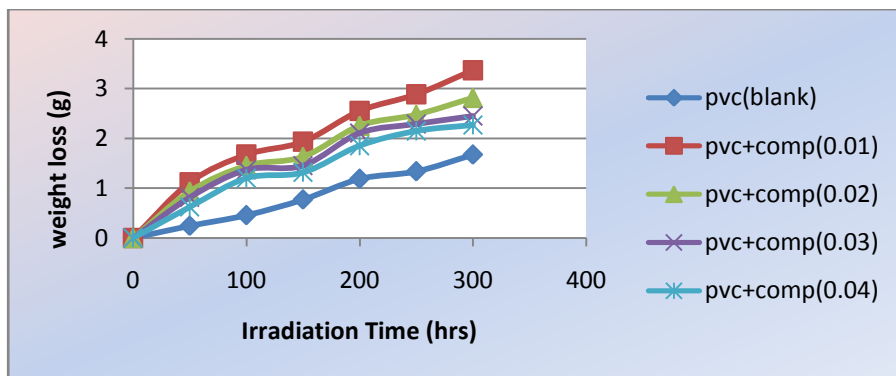
constant film thickness on photodegradation of poly vinyl chloride

ان تحلل رقائق متعدد كلوريد الفينيل (النقية) والحاوية على المضاف (2) تم متابعته من حساب نسبة فقدان الوزن بتراكيز مختلفة (0.01-0.02-0.03-0.04)% وزنا للمضاف وبسمك 80 مايكرومتر لرقائق متعدد كلوريد الفينيل . وكما موضح بالجدول (27-3) والشكل (3-42):

جدول (27-3) قيم النسبة المئوية للوزن المفقود لرقائق متعدد كلوريد الفلينايل

بتراكيز مختلفة من المضاف (2) بسلك (80µm) مع زمن التشعيع.

المضافات	زمن التشعيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
pvc(blank)	0	0.244	0.457	0.771	1.187	1.337	1.672
pvc+comp(0.01)	0	1.115	1.673	1.932	2.549	2.883	3.366
pvc+comp(0.02)	0	0.936	1.451	1.631	2.254	2.475	2.814
pvc+comp(0.03)	0	0.817	1.369	1.453	2.106	2.288	2.447
pvc+comp(0.04)	0	0.624	1.201	1.315	1.852	2.146	2.266



الشكل (3-42) تغيير النسبة المئوية للوزن المفقود لرقائق متعدد كلوريد الفينيل مع

زمن التشعيع بتراكيز مختلفة من المضاف (2) بسلك (80 µm).

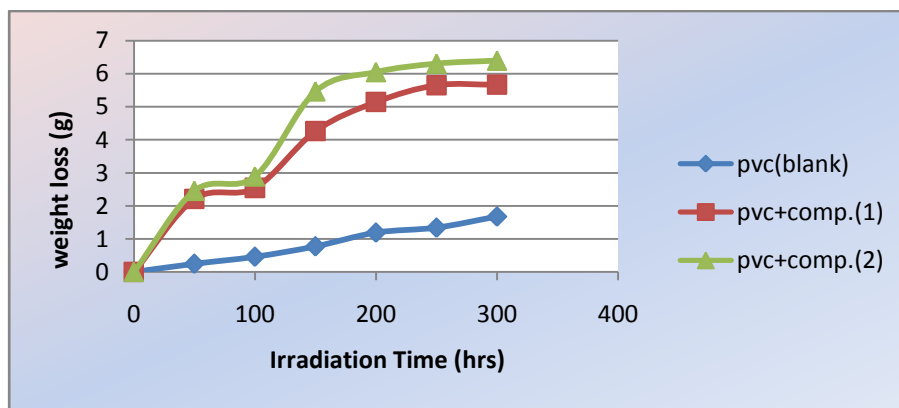
اظهرت النتائج أنَّ التراكيز الاربعة بتويد التحلل الضوئي لمتعدد كلوريد الفينيل وتؤدي الى زيادة في نسبة فقدان الوزن كلما قل التركيز م مقارنة مع رقائق متعدد كلوريد الفينيل (النقية) وهذا يتفق مع قياسات الاشعة تحت الحمراء لقيم (I_{OH}, I_{CO}, I_{PO}) وثابت سرعة التحلل K_d .

(4-4-3) دراسة رقائق متعدد كلوريد الفينيل المحورة (المتضمنة امينات) سمك

Study of modified poly vinyl chloride film (containing amine) thickness of (80 μ m)

ان تحلل رقائق متعدد كلوريد الفينيل (النقية) والمحورة تم متابعته من حساب النسبة المئوية لفقدان الوزن بتركيز 0.05% وزنا للمضافات وبسمك 80 مايكرومتر لرقائق متعدد كلوريد الفينيل. وكما موضح بالجدول (3-28) والشكل (3-43):
جدول (3-28) قيم النسبة المئوية للوزن المفقود لرقائق متعدد كلوريد الفينيل المحور بسمك (80 μ m) مع زمن التشعيع.

المضافات	زمن التشعيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
pvc(blank)	0	0.244	0.457	0.771	1.187	1.337	1.672
pvc+Sulfadiazine	0	2.206	2.540	4.259	5.138	5.646	5.662
pvc+Sulfamethoxazol	0	2.454	2.888	5.462	6.046	6.301	6.391



الشكل (3-43) تغيير النسبة المئوية للوزن المفقود لرقائق متعدد كلوريد الفينيل

المحورة مع زمن التشعيع بسمك (80 μ m)

اظهرت النتائج أنَّ الامينات تحقق التحلل الضوئي لمتعدد كلوريد الفينيل وتؤدي الى زيادة بنسبة فقدان الوزن م مقارنة مع رقائق متعدد كلوريد الفينيل (النقية). اي تسلك كمحفزات ضوئية وحسب الترتيب الاتي:



وهذا يتفق مع قياسات الاشعة تحت الحمراء لقيم (I_{OH}, I_{CO}, I_{PO}) وثابت سرعة التحلل K_d

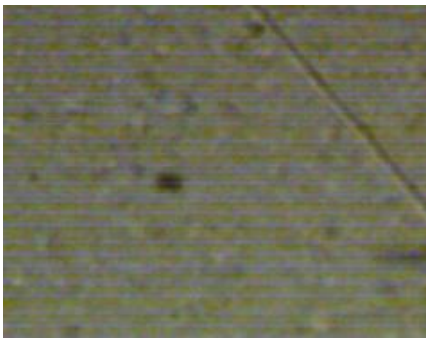
(5-3) الشكل السطحي لرقائق متعدد كلوريد الفينيل

Surface morphology of the poly vinyl chloride films

إنَّ شكل سطح البوليمرات تعطي صورة واضحة عن بعض الخصائص الفيزيائية للبوليمر كتجانس السطح والحالة البلورية والجزيئات السطحية غير النظامية [96]. ويمكن متابعة التحلل او التثبيت الضوئي للبوليمرات التي تتعرض للأشعة فوق البنفسجية عن طريق ملاحظة سطح البوليمرات [97-98]. وكذلك تبين تغير لون سطح البوليمر و الشقوق على سطحه، بتأثير الطاقة العالية للأشعة فوق البنفسجية $(\lambda = 365 \text{ nm})$ ، اذ يتناسب تغيير اللون و الشقوق طرديا مع زمن التشعيع [99].

لقد تم دراسة شكل سطح رقائق متعدد كلوريد الفينيل (النقية) و الحاوية على المضافات غير المعرض للإشعاع ، والرقائق المعرضة للإشعاع لمدة 300 ساعة، [بسمك (80) مايكرومتر وتركيز 0.05 وزنا] و كما في الاشكال (44) الى (50).

يمكن ملاحظة ان سطح رقيقة متعدد كلوريد الفينيل (بدون مضاف) قبل التشعيع لا يحتوي على اي بقع تشير الى التحلل، في حين سطح الرقيقة المشععة لمدة 300 ساعة تحتوي على بقع مع وجود ثقوب او اخاديد نشأ فيها HCl، في حالة متعدد (كلوريد الفينيل) مع اغلب المضافات التي سلكت كمحفزات ضوئية المشععة لمدة 300 ساعة تظهر بقع و ثقوب كثيفة على سطحه وهذا يشير الى زيادة في التحلل الضوئي ، وفي حالة متعدد كلوريد الفينيل مع المضافان (Comp1, Comp2) فانهما سلكا كمثباتات ضوئية المشععة لـ 300 ساعة حيث تظهر عليه بقع وبصورة اقل، وهذا يبين كفاءة الاستقرار الكبيرة للمضافات (المثباتات)،

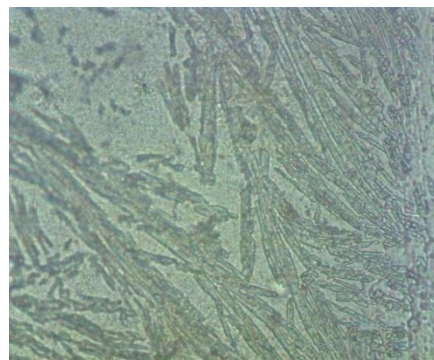
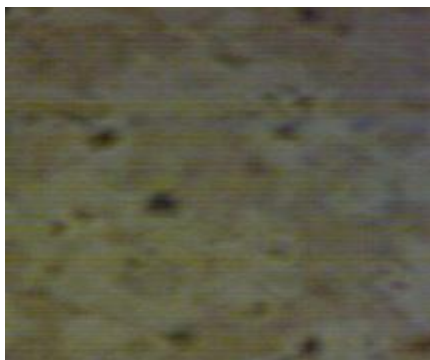


PVC النقي بعد التشعيع (300 ساعة)

PVC النقي قبل التشعيع

بسمك (80 μ m)

شكل (44) الصور مجهرية لرقائق الـ PVC النقية

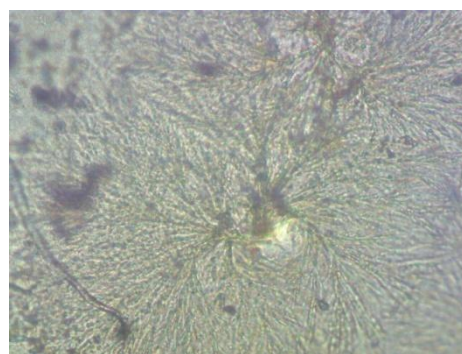
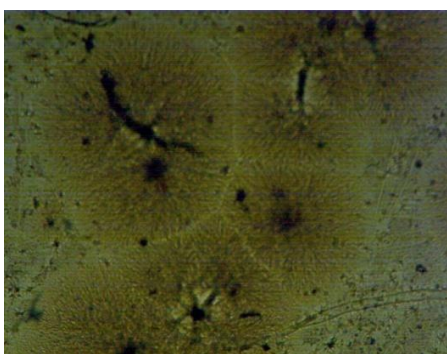


المركب (1) بعد التشعيع (300 ساعة)

المركب (1) قبل التشعيع

بسمك (80 μ m) وتركيز 0.05% وزنا

شكل (45) الصور مجهرية لرقائق الـ PVC + مركب (1)

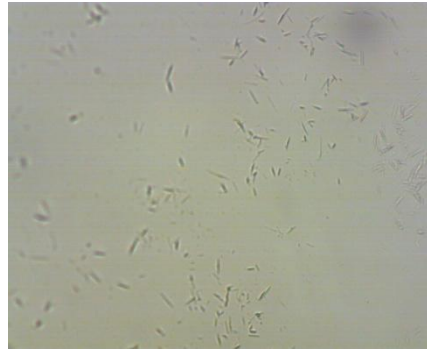


المركب (2) بعد التشعيع (300 ساعة)

المركب (2) قبل التشعيع

بسمك (80 μ m) وتركيز 0.05% وزنا

شكل (46) الصور مجهرية لرقائق الـ PVC + مركب (2)

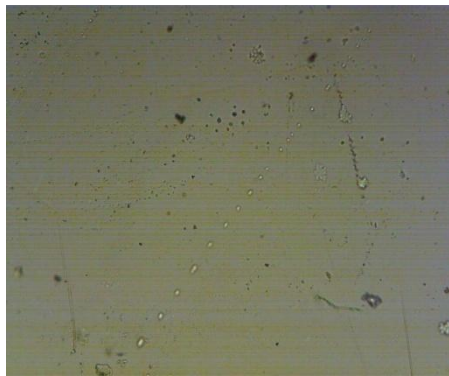


المركب (3) بعد التشعيع (300 ساعة)

المركب (3) قبل التشعيع

بسمك ($80\mu\text{m}$) وتركيز 0.05% وزنا

شكل (47) الصور مجهرية لرقائق الـ PVC + مركب (3)

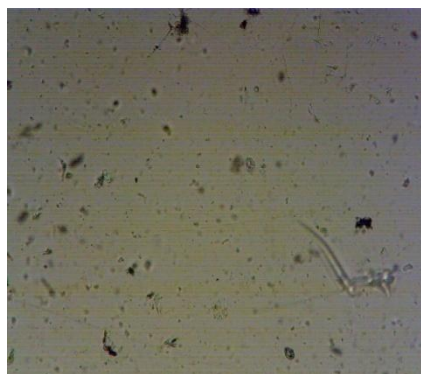


المركب (4) بعد التشعيع (300 ساعة)

المركب (4) قبل التشعيع

بسمك ($80\mu\text{m}$) وتركيز 0.05% وزنا

شكل (48) الصور مجهرية لرقائق الـ PVC + مركب (4)

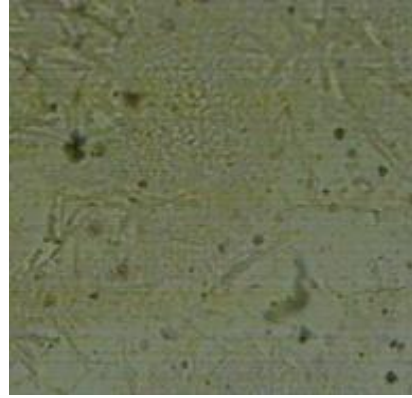
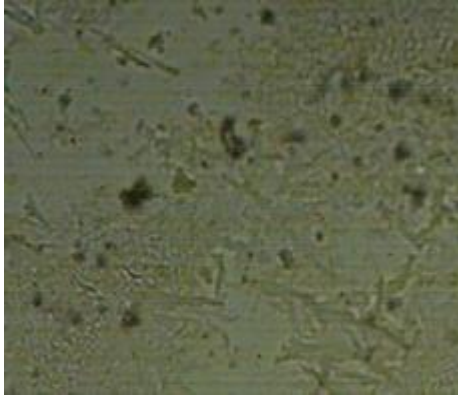


المركب (9) بعد التشعيع

المركب (9) قبل التشعيع

بسمك ($80\mu\text{m}$) وتركيز 0.05% وزنا

شكل (49) الصور مجهرية لرقائق الـ PVC + مركب (9)



المركب (10) قبل التشعيع

المركب (10) بعد التشعيع (300 ساعة)

بسمك (80 μ m) وتركيز 0.05 % وزنا

شكل (50) الصور مجهرية لرقائق الـ PVC + مركب (10)

(3-6) تحديد معدل اللزوجة للوزن الجزيئي لمتعدد كلوريد الفلينيل

Determining average molecular weight Viscosity of poly vinyl chloride

ان قياس لزوجة المحلول يعطي فكرة عن الوزن الجزيئي و ان تقنيات اللزوجة جدا شائعة وذلك لانها طريقة عمل بسيطة ويمكن عن طريقها تحديد معدل اللزوجة للوزن الجزيئي (\bar{M}_v) وهي على اية حال اقل دقة لكنها غير مكلفة ^[100]. مثلا \bar{M}_v يعتمد على المذيب المستعمل لقياس اللزوجة، و رغم هذه العيوب فإن تقنيات اللزوجة مفيدة. إن اشعاع الاشعة فوق البنفسجية يسبب تحلل (اكسدة الضوئية) لسلاسل البوليمر اذ تنتج الجذور الحرة ويقل الوزن الجزيئي، وهذا يؤدي الى تدهور الخواص الميكانيكية. وإن المعدل اللزوجة للوزن الجزيئي في بداية التشعيع يتناقص بصورة سريعة، وسبب هذا النقصان السريع هو كسر الاواصر في السلسلة البوليمرية عند الارتباطات الضعيفة ^[101]. تم قياس معدل الوزن الجزيئي اللزوجة \bar{M}_v باستعمال الـ THF كمذيب عند 25 $^{\circ}$ C. ومن الجدير بالذكر أن آثار رقائق البوليمر مع المضافات غير قابلة للذوبان في الـ THF وذلك بسبب حدوث التشابك او التفرع في سلسلة متعدد كلوريد الفينيل اثناء التحلل الضوئي ^[102]. وكذلك تم حساب عامل اخر وهو قطع السلسلة (معدل قطع كل سلسلة مفردة) (s) اذ ان الانخفاض في معدل اللزوجة للوزن الجزيئي

لمتعدد كلوريد الفينيل ناتج عن التحلل لأنَّ البوليمر المتحلل يصبح منخفض الوزن الجزيئي أكثر من البوليمر غير المتحلل والذي يخضع لقطع السلسلة التي تقلل من الوزن الجزيئي. وكذلك تم حساب درجة التحلل (α) (الروابط او الاصرة الضعيفة التي تنكسر عشوائيا بسرعة في مراحل التحلل الضوئي) ، ان قيمة درجة التحلل تزداد بسرعة مع مرور زمن التشعيع، وهذا يشير الى كسر عشوائي بأواصر سلسلة البوليمر^[77]. ولدعم هذه الدراسة تم حساب درجة البلمرة ومنتوج الكم ، إذ إن درجة البلمرة (DP) تعرف بأنها عدد الوحدات المونيمرية (الاحادية) في جزيء كبير (البوليمر)، وان البوليمر المتجانس يتكون من نوع واحد فقط من الوحدات المونيمرية (الاحادية)^[103]. وقد تم دراسة تأثير المضافات على تحلل متعدد كلوريد الفينيل باستعمال طريقة حساب درجة البلمرة وكذلك معكوس درجة البلمرة للبوليمر $1/DP$ اذ يزداد معدل معكوس درجة البلمرة مع زمن التشعيع. اما قياسات منتوج الكم لقطع السلسلة (Φ_{CS}) هي طريقة اخرى لوصف تفاعل التحلل إذ يتم احتسابه لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بدون المضافات وبوجود مضافات.

لقد تم دراسة تأثير المضافات على تحلل متعدد كلوريد الفينيل باستعمال طريقة حساب معدل الوزن الجزيئي اللزوجي و معدل قطع السلسلة و درجة التحلل و درجة البلمرة ومنتوج الكم من خلال:

- 1- دراسة رقائق متعدد كلوريد الفينيل النقية والحاوية على مضاف بتركيز 0.05 وزنا وسمك 80 مايكرومتر
- 2- تأثير سمك رقائق متعدد كلوريد الفينيل بوجود المضافات بتركيز 0.05 وزنا
- 3- تأثير تركيز المضافات على تحلل رقائق متعدد كلوريد الفينيل مع ثبات سمك رقائق متعدد (كلوريد الفينيل)
- 5- دراسة رقائق متعدد كلوريد الفينيل المحورة (المتضمنة امينات) سمك (80 μm).

(1-6-3) دراسة رقائيق متعدد كلوريد الفينيل النقية والحاوية على مضاف بتركيز

0.05 وزنا وسمك 80 مايكرومتر Study of pure poly vinyl chloride films

and containing additives with concentration 0.05w/w and thickness

(80µm)

ان تحلل رقائيق متعدد كلوريد الفينيل (النقية) والحاوية على المضافات تم متابعته من

حساب معدل الوزن الجزيئي اللزوجي، معدل قطع السلسلة ، درجة التحلل ، درجة

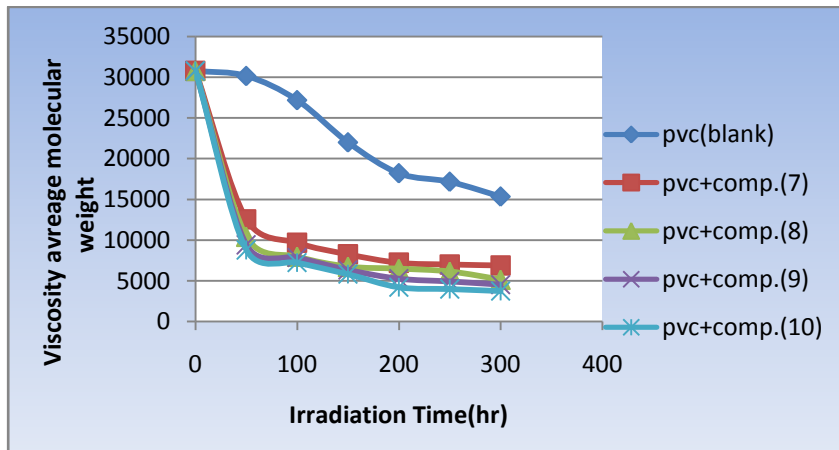
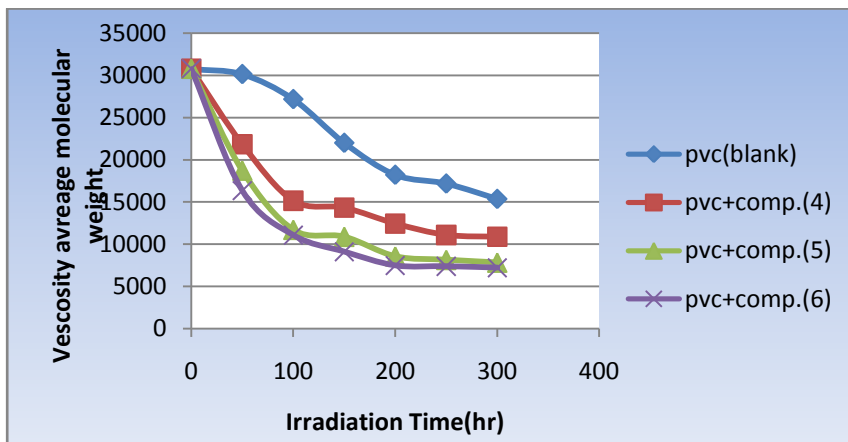
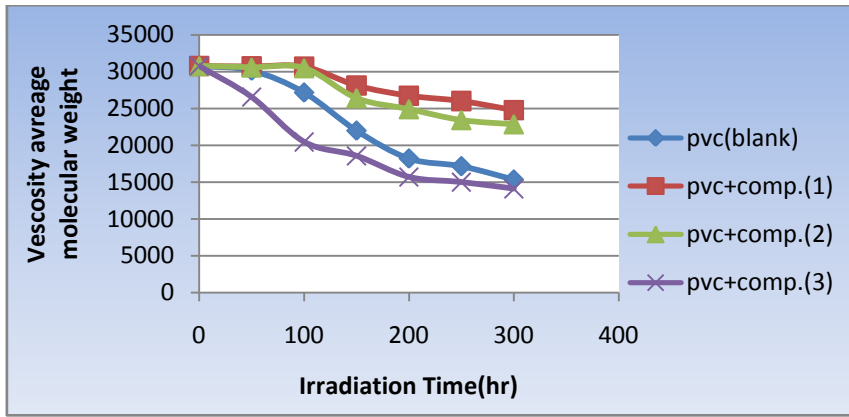
البلمرة ومنتوج الكم لرقائيق متعدد كلوريد الفينيل المحتوية على 0.05 وزنا من

المضافات وبسمك 80 مايكرومتر، كما موضح بالجدول (29-3) والشكل (3-51):

جدول (29-3) تغيير قيم (\bar{M}_v) مع زمن التشعيع لرقائيق متعدد كلوريد الفينيل

بسمك (80µm) بوجود تركيز 0.05 وزنا من المضافات

المضافات	زمن التشعيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
pvc(blank)	30766	30136	27169	21992	18205	17166	15346
pvc+comp.(1)	30766	30705	30687	28124	26740	26012	24777
pvc+comp.(2)	30766	30579	30484	26411	24923	23444	22878
pvc+comp.(3)	30766	26554	20467	18564	15696	14998	14107
pvc+comp.(4)	30766	21844	15156	14330	12447	11099	10895
pvc+comp.(5)	30766	18721	11710	10884	8561	8152	7833
pvc+comp.(6)	30766	16355	11085	9118	7484	7392	7225
pvc+comp.(7)	30766	12556	9678	8255	7216	7011	6892
pvc+comp.(8)	30766	10422	7982	6744	6490	6143	5151
pvc+comp.(9)	30766	9421	7868	6348	5268	4933	4537
pvc+comp.(10)	30766	8799	7250	5822	4217	4001	3758



شكل (3-51) تغيير قيم (\bar{M}_v) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك $(80\mu\text{m})$ بوجود تركيز 0.05 وزنا من المضافات

إنَّ معدل الوزن الجزيئي اللزوي لمتعدد كلوريد الفينيل يقل كلما زاد وقت التشعيع إذ أظهرت النتائج مدى انخفاض معدل الوزن الجزيئي اللزوي لمتعدد كلوريد الفينيل المتحلل ضوئياً بواسطة المضافات بالمقارنة مع المعدل اللزوي للوزن الجزيئي

لبوليمر متعدد كلوريد الفينيل المتحلل ضوئياً (بدون مضاف)، اذ اظهرت اغلب المضافات انخفاضاً كبيراً بمعدل اللزوجة الوزني الجزيئي اي انها عملت على تحفيز البوليمر وحسب الترتيب الاتي:

$$\text{Comp5} < \text{Comp 6} < \text{Comp7} < \text{Comp8} < \text{Comp 9} < \text{Comp10}$$

$$\text{PVC} < \text{Comp 3} < \text{Comp 4}$$

باستثناء المضافان (Comp1, Comp2) والذان اظهرا انخفاض اقل بمعدل اللزوجة للوزن الجزيئي اي انهما يسلكان كمثبتات ضوئية وحسب الترتيب الاتي:

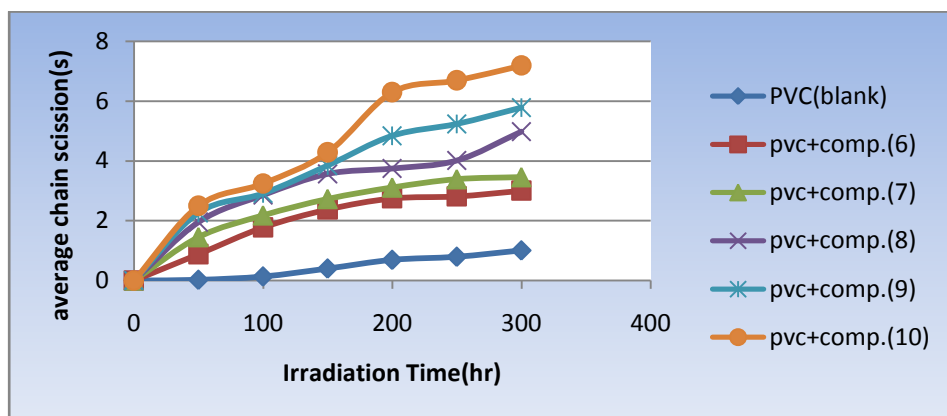
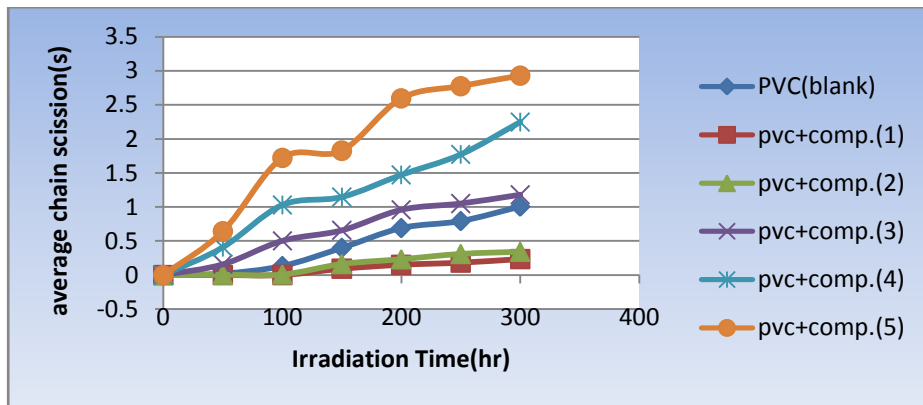
$$\text{PVC} < \text{Comp2} < \text{Comp1}$$

وهذا يتفق مع قياسات الاشعة تحت الحمراء لقيم (I_{OH}, I_{CO}, I_{PO}) وقيم ثابت سرعة التحلل K_d ونسبة فقدان الوزن .

جدول(3-30) قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك

(80µm) بوجود تركيز 0.05 وزنا من المضافات

المضافات	زمن التشعيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
PVC(blank)	0	0.021	0.132	0.398	0.689	0.792	1.004
pvc+comp.(1)	0	0.001	0.002	0.093	0.152	0.182	0.241
pvc+comp.(2)	0	0.006	0.009	0.164	0.234	0.312	0.344
pvc+comp.(3)	0	0.158	0.503	0.657	0.959	1.051	1.180
pvc+comp.(4)	0	0.408	1.029	1.146	1.471	1.771	2.246
pvc+comp.(5)	0	0.643	1.720	1.826	2.593	2.774	2.927
pvc+comp.(6)	0	0.881	1.775	2.374	2.744	2.811	2.999
pvc+comp.(7)	0	1.45	2.178	2.726	3.110	3.388	3.257
pvc+comp.(8)	0	1.952	2.854	3.561	3.741	4.008	4.972
pvc+comp.(9)	0	2.265	2.910	3.846	4.839	5.236	5.780
pvc+comp.(10)	0	2.496	3.243	4.284	6.295	6.689	7.186



شكل (3-52) تغيير قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك

(80µm) بوجود تركيز 0.05 وزنا المضافات

ان معدل قطع السلسلة لمتعدد كلوريد الفينيل مع اغلب المضافات اعلى بال مقارنة مع قطع السلسلة لبوليمر متعدد كلوريد الفينيل (بدون مضاف) اي انها عملت على تحفيز البوليمر وحسب الترتيب الاتي:

$\text{Comp5} < \text{Comp 6} < \text{Comp7} < \text{Comp8} < \text{Comp 9} < \text{Comp10}$

$\text{PVC} < \text{Comp 3} < \text{Comp 4}$

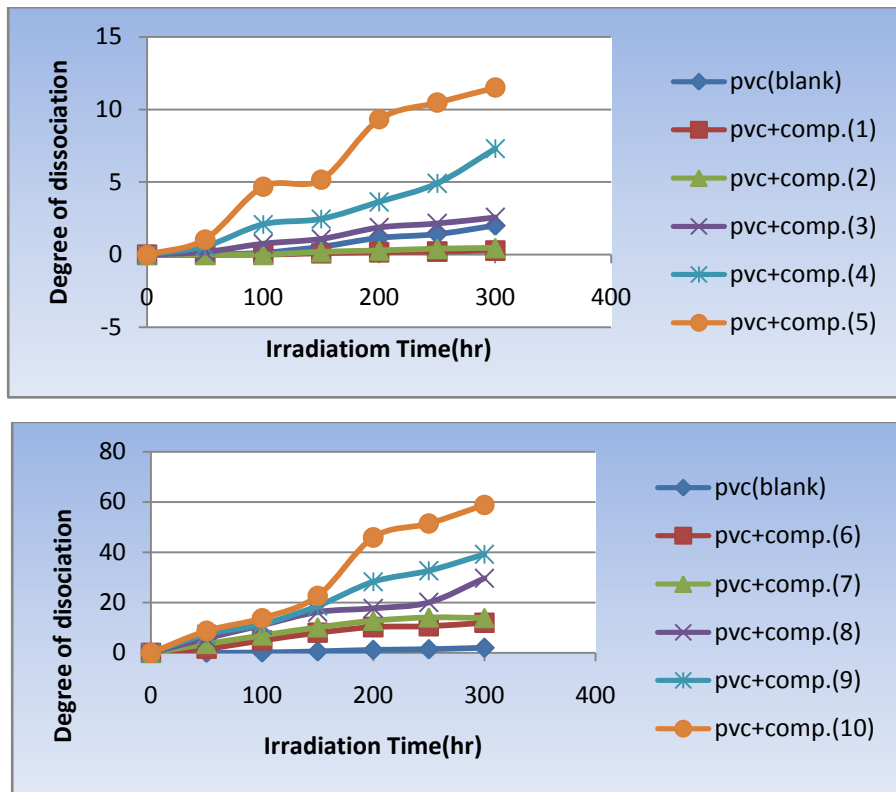
باستثناء المضافان (Comp1, Comp2) فان معدل قطع السلسلة لهما اقل من قطع السلسلة لبوليمر متعدد كلوريد الفينيل (بدون مضاف) اي انهما يسلكان كمثبتات ضوئية وحسب الترتيب الاتي:

$\text{PVC} < \text{Comp2} < \text{Comp1}$

وهذا يتفق مع قياسات الاشعة تحت الحمراء لقيم (I_{OH}, I_{CO}, I_{PO}) وقيم ثابت سرعة التحلل K_d ونسبة فقدان الوزن ومعدل اللزوجي الوزن الجزيئي .

جدول (31-3) قيم درجة التحلل (α) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (80 μ m) بوجود 0.05 وزنا من المضافات.

المضافات	زمن التشعيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
pvc(blank)	0	0.0214	0.149	0.556	1.164	1.419	2.012
pvc+comp.(1)	0	0.001	0.002	0.101	0.172	0.215	0.288
pvc+comp.(2)	0	0.006	0.009	0.191	0.287	0.409	0.462
pvc+comp.(3)	0	0.183	0.756	1.088	1.879	2.155	2.573
pvc+comp.(4)	0	0.574	2.088	2.461	3.635	4.909	7.292
pvc+comp.(5)	0	1.056	4.678	5.161	9.317	10.469	11.495
pvc+comp.(6)	0	1.657	4.926	8.011	10.274	10.608	11.994
pvc+comp.(7)	0	3.552	6.923	10.159	12.784	14.101	13.868
pvc+comp.(8)	0	5.762	10.999	16.245	17.728	20.073	29.694
pvc+comp.(9)	0	7.396	11.378	18.639	28.258	32.655	39.192
pvc+comp.(10)	0	8.727	13.761	22.638	45.923	51.435	58.826



شكل (3-53) تغير قيم درجة التحلل (α) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد

كلوريد الفينيل بسمك ($80\mu\text{m}$) بوجود 0.05% وزنا من المضافات

ان درجة التحلل لمتعدد كلوريد الفينيل مع اغلب المضافات اعلى بالم مقارنة مع درجة التحلل لمتعدد كلوريد الفينيل (بدون مضاف) اي انها عملت على تحفيز البوليمر وحسب الترتيب الاتي:

$$\text{Comp5} < \text{Comp 6} < \text{Comp7} < \text{Comp8} < \text{Comp 9} < \text{Comp10}$$

$$\text{PVC} < \text{Comp 3} < \text{Comp 4}$$

باستثناء المضافان (Comp1, Comp2) فان درجة التحلل تكون اقل من درجة التحلل لمتعدد كلوريد الفينيل (بدون مضاف) اي انها يسلكان كمثبتات ضوئية وحسب الترتيب الاتي:

$$\text{PVC} < \text{Comp2} < \text{Comp1}$$

وهذا يتفق مع قياسات الاشعة تحت الحمراء لقيم (I_{OH}, I_{CO}, I_{PO}) ، قيم ثابت سرعة التحلل K_d ، نسبة فقدان الوزن ، معدل اللزوجي الوزن الجزيئي و معدل قطع السلسلة

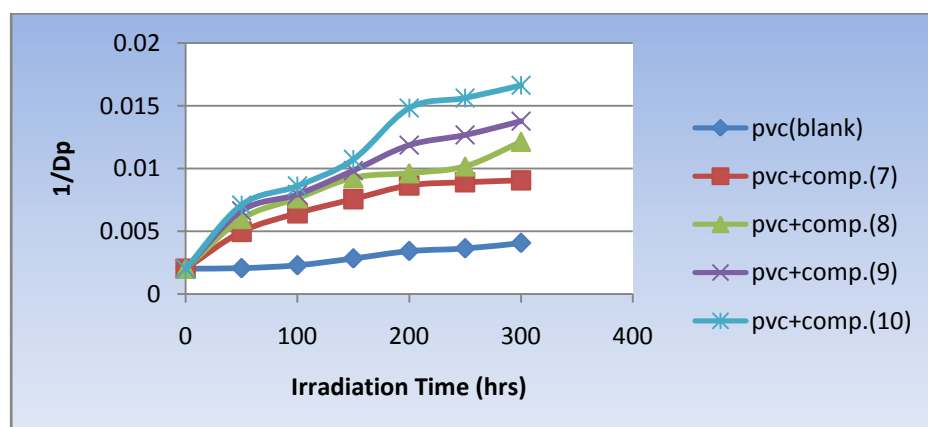
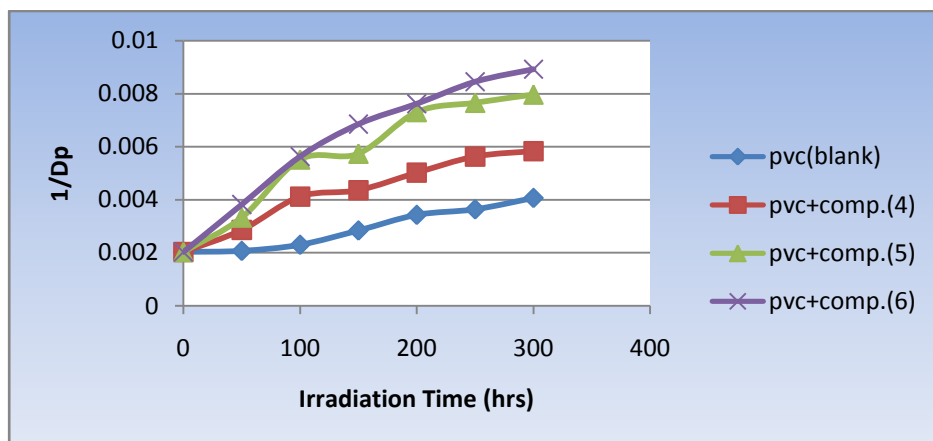
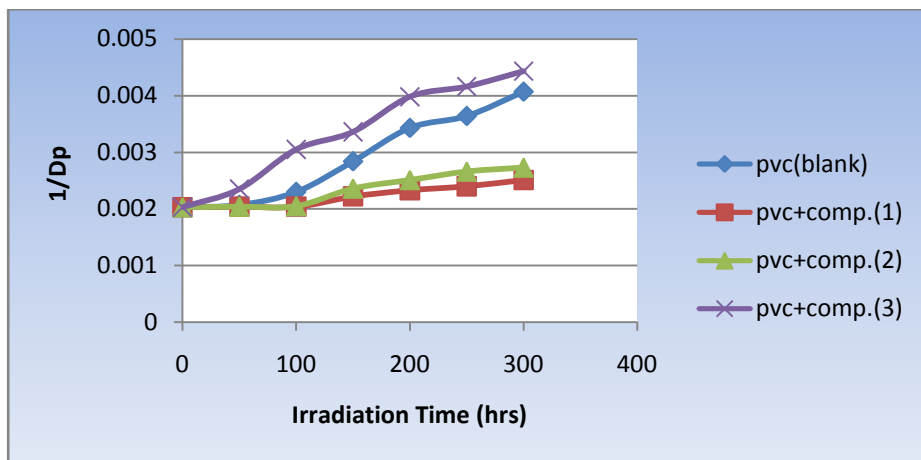
جدول (3-32) تغيير قيم درجة البلمرة (DP) مع زمن التشيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسلك (80µm) بوجود تركيز 0.05% وزنا من المضافات.

المضافات	زمن التشيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
pvc(blank)	492.22	482.17	434.7	351.87	291.28	274.65	245.53
pvc+comp.(1)	492.22	491.28	490.99	449.98	427.84	416.19	398.62
pvc+comp.(2)	492.22	489.26	487.74	422.57	398.76	375.10	366.04
pvc+comp.(3)	492.22	424.86	327.47	297.02	251.13	239.96	225.71
pvc+comp.(4)	492.22	349.50	242.49	229.28	199.15	177.58	174.32
pvc+comp.(5)	492.22	299.53	187.36	174.14	136.97	130.43	125.32
pvc+comp.(6)	492.22	261.68	177.36	145.88	131.45	118.27	123.07
pvc+comp.(7)	492.22	200.89	154.84	132.08	115.45	112.17	110.27
pvc+comp.(8)	492.22	166.75	127.71	107.90	103.84	98.28	82.41
pvc+comp.(9)	492.22	150.73	125.88	101.56	84.28	78.92	72.59
pvc+comp.(10)	492.22	140.78	116.01	93.15	67.47	64.01	60.12

جدول (3-33) تغيير قيم معكوس درجة البلمرة (1/DP) مع زمن التشيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسلك (80µm) بوجود تركيز 0.05% وزنا من المضافات

المضافات	زمن التشيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
pvc(blank)	0.00203	0.00207	0.00230	0.00284	0.00343	0.00364	0.00407
pvc+comp.(1)	0.00203	0.00204	0.00204	0.00222	0.00233	0.00240	0.00251
pvc+comp.(2)	0.00203	0.00204	0.00205	0.00236	0.00251	0.00266	0.00273
pvc+comp.(3)	0.00203	0.00235	0.00305	0.00336	0.00398	0.00416	0.00443
pvc+comp.(4)	0.00203	0.00286	0.00412	0.00436	0.00502	0.00563	0.00583
pvc+comp.(5)	0.00203	0.00333	0.00552	0.00574	0.00731	0.00766	0.00797
pvc+comp.(6)	0.00203	0.00382	0.00563	0.00685	0.00762	0.00845	0.00892
pvc+comp.(7)	0.00203	0.00497	0.00645	0.00757	0.00866	0.00891	0.00906
pvc+comp.(8)	0.00203	0.00599	0.00763	0.00926	0.00963	0.01017	0.01213

pvc+comp.(9)	0.00203	0.00663	0.00794	0.00984	0.01186	0.01267	0.01377
pvc+comp.(10)	0.00203	0.00710	0.00862	0.01073	0.01482	0.01562	0.01663



شكل (3-54) تغيير قيم معكوس البلمرة درجة (1/DP) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (80µm) بوجود تركيز 0.05% وزنا من المضافات

ان النتائج اظهرت نقصان بدرجة البلمرة وزيادة في معكوس درجة البلمرة لمتعدد كلوريد الفينيل مع اغلب المضافات قياسا الى درجة البلمرة ومعكوس درجة البلمرة لرقائق متعدد كلوريد الفينيل (النقية) اي ان درجة البلمرة تقل ومعكوس درجة البلمرة لمتعدد كلوريد الفينيل يزداد كلما زاد زمن التشعيع، اي ان المضافات عملت على تحفيز بوليمر متعدد كلوريد الفينيل وحسب الترتيب الاتي:

$$Comp5 < Comp 6 < Comp7 < Comp8 < Comp 9 < Comp10$$

$$PVC < Comp 3 < Comp 4$$

باستثناء المضافان (Comp1, Comp2) فانهما اعطيا استقرارا ضوئيا لمتعدد كلوريد الفينيل اي انهما يسلكان كمثباتات ضوئية وحسب الترتيب الاتي:

$$PVC < Comp2 < Comp1$$

وهذا يتفق مع قياسات الاشعة تحت الحمراء لقيم (I_{OH}, I_{CO}, I_{PO}) ، قيم ثابت سرعة التحلل K_d ونسبة فقدان الوزن و معدل اللزوي للوزن الجزئي و معدل قطع السلسلة و قيم درجة التحلل .

جدول (34-3) تغيير قيم منتج الكم لقطع السلسلة (Φ_{cs}) لرقائق متعدد كلوريد الفينيل

سمك $80\mu m$ مع وبدون مضافات بعد التشعيع لمدة 300 ساعة.

منتج الكم (Φ_{cs})	المضافات (0.05%)
1.89×10^{19}	PVC(blank)
2.42×10^{18}	PVC+Compound (1)
6.79×10^{18}	PVC+Compound (2)
3.11×10^{19}	PVC+Compound (3)
7.44×10^{19}	PVC+Compound (4)
7.98×10^{19}	PVC+Compound (5)
8.01×10^{19}	PVC+Compound (6)
9.14×10^{19}	PVC+Compound (7)
1.49×10^{20}	PVC+Compound (8)
1.71×10^{20}	PVC+Compound (9)
2.66×10^{20}	PVC+Compound (10)

لقد تبين ان قيم (Φ_{cs}) لرقائق متعدد كلوريد الفينيل مع اغلب المضافات اكبر من القيم مع مع متعدد كلوريد الفينيل (النقية) اي ان المضافات عملت على تحفيز بوليمر متعدد كلوريد الفينيل وحسب الترتيب الاتي:

$$\text{Comp5} < \text{Comp 6} < \text{Comp7} < \text{Comp8} < \text{Comp 9} < \text{Comp10} \\ \text{PVC} < \text{Comp 3} < \text{Comp 4}$$

باستثناء المضافان (Comp1, Comp2) فانهما اعطيا استقرارا ضوئيا لمتعدد كلوريد الفينيل اي انهما يسلكان كمثبتات ضوئية وحسب الترتيب الاتي:

$$\text{PVC} < \text{Comp2} < \text{Comp1}$$

وهذا يتفق مع قياسات الاشعة تحت الحمراء لقيم (I_{OH}, I_{CO}, I_{PO}) ، قيم ثابت سرعة التحلل K_d و نسبة فقدان الوزن و معدل اللزوي للوزن الجزيئي و معدل قطع السلسلة و قيم درجة التحلل و درجة البلمرة .

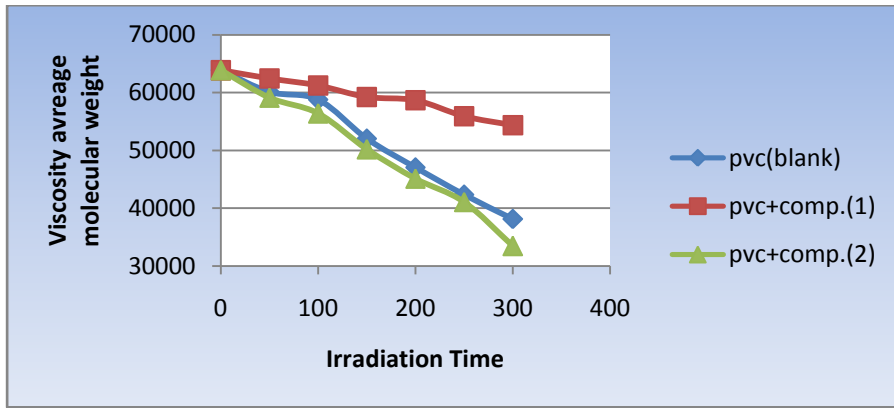
(2-6-3) تأثير سمك رقائق متعدد كلوريد الفينيل بوجود المضافات بتركيز 0.05

Effect of thikness of poly vinyl chloride films with %وزنا additives in concentration 0.05w/w

ان تحلل رقائق متعدد كلوريد الفينيل (النقية) والحاوية على المضافات تم متابعته من حساب معدل الوزن الجزيئي اللزوي لرقائق متعدد كلوريد الفينيل المحتوية على 0.05 وزنا من المضافات (Comp1,Comp2) وبسمك 160 مايكرومتر وكما موضح بالجدول (35-3) والشكل (35-3):

جدول(35-3) تغيير (\bar{M}_v) مع وقت التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (160 μm) بوجود تركيز 0.05 وزنا من المضافات

المضافات	زمن التشعيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
pvc(blank)	63869	60122	58771	52044	47046	42331	38142
pvc+comp.(1)	63869	62457	61244	59255	58674	55912	54366
pvc+comp.(2)	63869	59117	56382	51986	45118	41058	33456



شكل(3-55) تغيير (\bar{M}_v) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك ($160\mu\text{m}$) بوجود تركيز 0.05 وزنا من المضافات

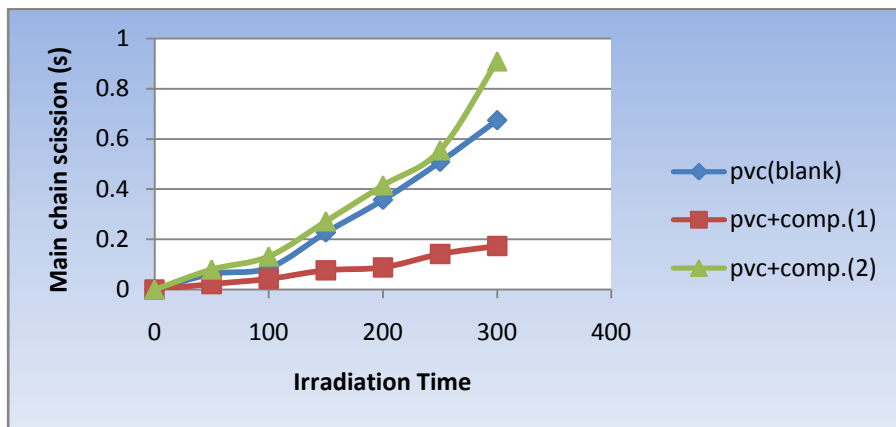
إنَّ معدل الوزن الجزيئي اللزوي لمتعدد كلوريد الفينيل يقل كلما زاد زمن التشعيع اذ اظهرت النتائج مدى انخفاض معدل الوزن الجزيئي اللزوي لمتعدد كلوريد الفينيل المتحلل ضوئيا بوجود المضافات مقارنة مع المعدل اللزوي للوزن الجزيئي لبوليمر متعدد كلوريد الفينيل المتحلل ضوئيا (بدون مضاف)، وقد ظهر ان المضاف (Comp1) فقد اعطى استقرارا ضوئيا لمتعدد كلوريد الفينيل اما المضاف (Comp2) اظهر انخفاضاً كبيراً بمعدل الوزن الجزيئي اللزوي لبوليمر متعدد كلوريد الفينيل وحسب الترتيب الاتي:

$$\text{Comp1} < \text{PVC} < \text{Comp2}$$

وهذا يتفق مع قياسات الاشعة تحت الحمراء لقيم (I_{OH}, I_{CO}, I_{PO}) وقيم ثابت سرعة التحلل K_d ونسبة فقدان الوزن .

جدول(3-36) قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك ($160\mu\text{m}$) بوجود تركيز 0.05 وزنا من المضافات

المضافات	زمن التشعيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
pvc(blank)	0	0.062	0.086	0.227	0.357	0.508	0.674
pvc+comp.(1)	0	0.022	0.042	0.077	0.088	0.142	0.174
pvc+comp.(2)	0	0.08	0.132	0.272	0.415	0.555	0.909



شكل(3-56) تغيير قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (160µm) بوجود تركيز 0.05 وزنا من المضافات.

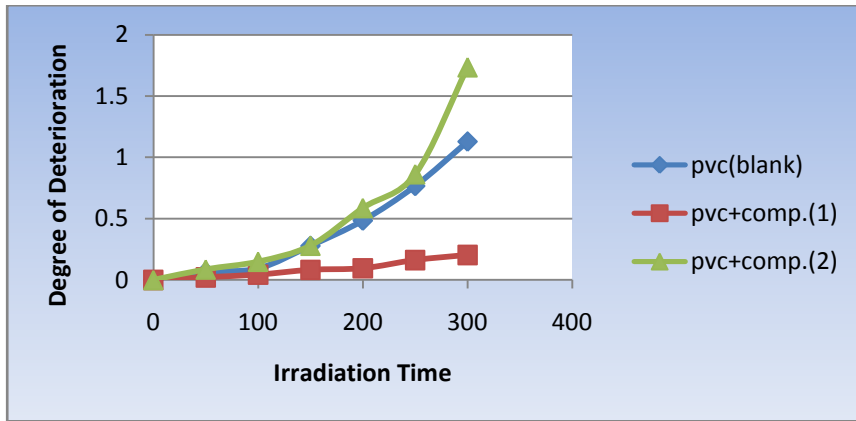
ان معدل قطع السلسلة لمتعدد كلوريد الفينيل بواسطة المضاف (Comp1) اقل من قيم قطع السلسلة لبوليمر متعدد كلوريد الفينيل (بدون مضاف) اما المضاف (Comp2) فانه اعطى قيم معدل قطع السلسلة لبوليمر متعدد كلوريد الفينيل اعلى من قيم قطع السلسلة لبوليمر متعدد كلوريد الفينيل (بدون مضاف) اي ان قيم قطع السلسلة لمتعدد كلوريد الفينيل يزداد كلما زاد زمن التشعيع وحسب الترتيب الاتي:

$$\text{Comp1} < \text{PVC} < \text{Comp2}$$

وهذا يتفق مع قياسات الاشعة تحت الحمراء لقيم (I_{OH}, I_{CO}, I_{PO}) وقيم ثابت سرعة التحلل K_d ونسبة فقدان الوزن ومعدل اللزوي للوزن الجزيئي .

جدول(3-37) تغيير قيم درجة التحلل (α) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (160µm) بوجود 0.05 وزنا من المضافات.

المضافات	زمن التشعيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
pvc(blank)	0	0.065	0.093	0.278	0.484	0.766	1.128
pvc+comp.(1)	0	0.022	0.043	0.082	0.095	0.162	0.204
pvc+comp.(2)	0	0.086	0.149	0.280	0.587	0.863	1.735



شكل (3-57) تغير قيم درجة التحلل (α) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد

الفنيل بسمك (160 μ m) بوجود 0.05 وزنا من المضافات

ان قيم درجة التحلل لمتعدد كلوريد الفنيل مع المضاف (Comp1) اقل من قيم درجة التحلل لبولييمر متعدد كلوريد الفنيل (بدون مضاف) المتحلل ضوئيا اما المضاف (Comp2) فانه اعطى درجة تحلل اعلى من درجة التحلل لبولييمر متعدد كلوريد الفنيل (بدون مضاف) إذ إن درجة التحلل لمتعدد كلوريد الفنيل تزداد كلما زاد زمن التشعيع وحسب الترتيب الاتي:

$$\text{Comp1} < \text{PVC} < \text{Comp2}$$

وهذا يتفق مع قياسات الاشعة تحت الحمراء لقيم (I_{OH}, I_{CO}, I_{PO}) وقيم ثابت سرعة التحلل K_d ونسبة فقدان الوزن ، معدل الوزن الجزيئي اللزوجي ومعدل قطع السلسلة.

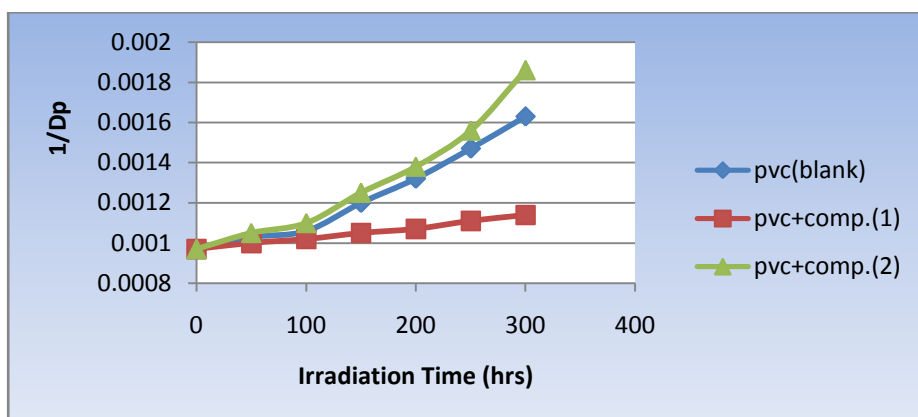
جدول (3-38) تغيير قيم درجة البلمرة (DP) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد

الفنيل بسمك (160 μ m) بوجود تركيز 0.05 وزنا من المضافات.

المضافات	زمن التشعيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
pvc(blank)	1021.9	961.95	940.33	832.70	752.73	677.29	610.27
pvc+comp.(1)	1021.9	999.31	979.9	948.08	938.78	894.59	869.85
pvc+comp.(2)	1021.9	945.87	902.11	831.82	721.88	656.92	535.29

جدول (3-39) تغيير قيم معكوس درجة البلمرة ($1/DP$) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك ($160\mu m$) بوجود تركيز 0.05 وزنا من المضافات.

المضافات	زمن التشعيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
pvc(blank)	0.00097	0.00103	0.00106	0.00120	0.00132	0.00147	0.00163
pvc+comp.(1)	0.00097	0.00100	0.00102	0.00105	0.00107	0.00111	0.00114
pvc+comp.(2)	0.00097	0.00105	0.0011	0.00125	0.00138	0.00156	0.00186



شكل (3-58) تغيير قيم معكوس درجة البلمرة ($1/DP$) مع زمن التشعيع لرقائق

متعدد كلوريد الفينيل بسمك ($160\mu m$) بوجود تركيز 0.05 وزنا من المضافات

ان النتائج اظهرت نقصان بدرجة البلمرة وزيادة في معكوس درجة البلمرة لمتعدد

كلوريد الفينيل بو اسطة المضافات قياسا مع درجة البلمرة ومعكوس درجة البلمرة

لرقائق متعدد كلوريد الفينيل (النقية) حيث ان درجة البلمرة تقل ومعكوس درجة

البلمرة لمتعدد كلوريد الفينيل يزداد كلما زاد زمن التشعيع، وقد اظهر ان المضاف

(Comp1) بأنه اعطى استقرارا ضوئيا لمتعدد كلوريد الفينيل اما المضاف (Comp2)

فانه اعطى تجزئة ضوئية للبوليمر وحسب الترتيب الاتي:

$$\text{Comp1} < \text{PVC} < \text{Comp2}$$

وهذا يتفق مع قياسات الأشعة تحت الحمراء لقيم (I_{OH}, I_{CO}, I_{PO}) وقيم ثابت سرعة التحلل K_d ونسبة فقدان الوزن ، معدل اللزوي للوزن الجزيئي ، معدل قطع السلسلة وقيم درجة التحلل.

جدول (3-40) منتج الكم لقطع السلسلة (Φ_{cs}) لرقائق متعدد كلوريد الفينيل سمك $160\mu m$ مع وبدون مضافات بعد 300 ساعة.

المنتج الكم (Φ_{cs})	المضاف
4.79×10^{18}	PVC(blank)
1.88×10^{18}	PVC+ compound (1)
1.06×10^{19}	PVC+ compound (2)

ان قيم (Φ_{cs}) لرقائق متعدد كلوريد الفينيل مع المضاف (Comp1) اقل قياسا الى القيم مع متعدد كلوريد الفينيل (النقية) اما المضاف (Comp2) فانه اعطى قيمة (Φ_{cs}) اعلى من متعدد كلوريد الفينيل (النقية) وحسب الترتيب الاتي:

$$Comp1 < PVC < Comp2$$

وهذا يتفق مع قياسات الأشعة تحت الحمراء لقيم (I_{OH}, I_{CO}, I_{PO}) وقيم ثابت سرعة التحلل K_d ونسبة فقدان الوزن ، معدل اللزوي للوزن الجزيئي ، معدل قطع السلسلة ، قيم درجة التحلل ودرجة البلورة.

(3-6-3) تأثير تركيز المضافات على تحلل رقائق متعدد كلوريد الفينيل مع ثبات سمك رقائق متعدد كلوريد الفينيل **Effect of the additives concentration at constant film thickness on photodegradation of the polymeric films**

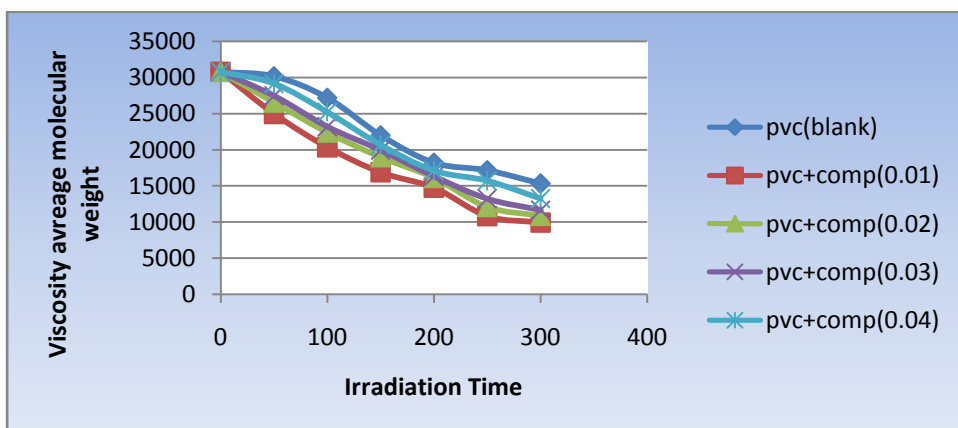
ان تحلل رقائق متعدد كلوريد الفينيل (النقية) والحاوية على المضاف (Comp2) تم متابعته من حساب معدل اللزوي للوزن الجزيئي ، معدل قطع السلسلة ، درجة التحلل ، درجة البلورة ومنتج الكم لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بتركيز

مختلفة (0.01-0.02-0.03-0.04) وزنا وبسمك 80 مايكرومتر لرقائق متعدد كلوريد الفينيل. كما في الجدول (3-41) والشكل (3-59):

جدول (3-41) تغيير (\bar{M}_v) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بتركيز

مختلفة من المضاف (2) وبسمك $80 \mu\text{m}$.

المضافات	زمن التشعيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
pvc(blank)	30766	30136	27169	21992	18205	17166	15346
pvc+comp(0.01)	30766	24966	22358	16884	14766	11658	10842
pvc+comp(0.02)	30766	26532	24388	18978	16125	12884	12112
pvc+comp(0.03)	30766	27444	25175	19932	16824	13657	13223
pvc+comp(0.04)	30766	29136	26195	20661	17614	15711	14255



شكل (3-59) تغيير قيم (\bar{M}_v) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل

بتركيز مختلفة من المضاف (2) وبسمك $(80 \mu\text{m})$.

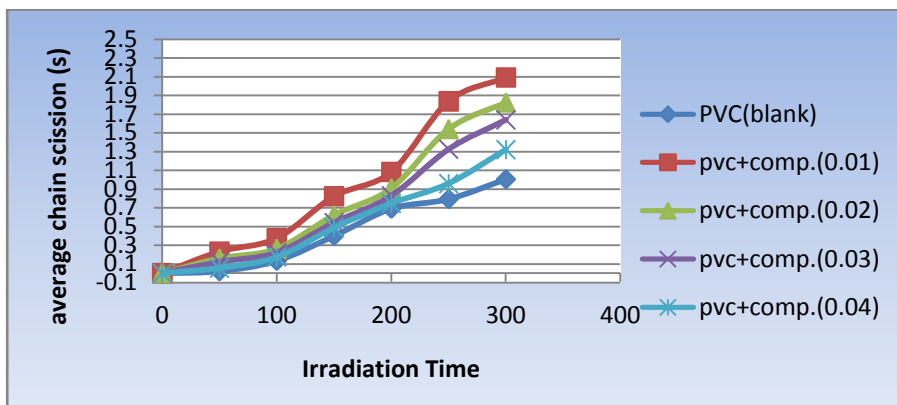
اظهرت النتائج زيادة انخفاض معدل اللزوجي للوزن الجزيئي المتعدد كلوريد الفينيل كلما قل تركيز المضاف مقارنة مع متعدد كلوريد الفينيل (بدون مضاف) مع ازدياد زمن التشعيع وحسب الترتيب الاتي:

$$\text{PVC} < 0.04 < 0.03 < 0.02 < 0.01$$

وهذا يتفق مع قياسات الاشعة تحت الحمراء لقيم (I_{OH}, I_{CO}, I_{PO}) وقيم ثابت سرعة التحلل K_d ونسبة فقدان الوزن.

جدول (3-42) تغيير قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (80µm) بوجود تراكيز مختلفة من المضاف (2).

المضافات	زمن التشعيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
pvc(blank)	0	0.021	0.132	0.398	0.689	0.792	1.004
pvc+comp.(0.01)	0	0.232	0.375	0.822	1.083	1.638	1.837
pvc+comp.(0.02)	0	0.159	0.261	0.621	0.907	1.387	1.541
pvc+comp.(0.03)	0	0.121	0.222	0.543	0.828	1.252	1.326
pvc+comp.(0.04)	0	0.055	0.174	0.489	0.746	0.958	1.158



شكل (3-60) تغيير قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل

بسمك (80µm) بوجود تراكيز مختلفة من المضاف (2)

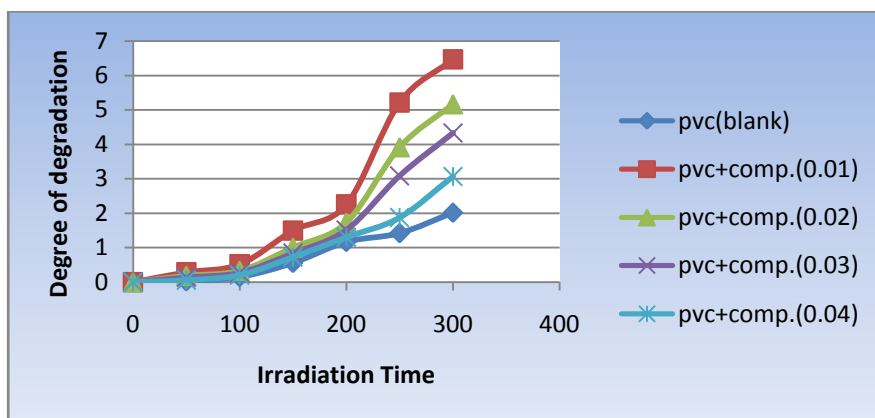
اظهرت النتائج زيادة في معدل قطع السلسلة لبوليمر متعدد كلوريد الفينيل كلما قل التركيز قياسا مع متعدد كلوريد الفينيل (بدون مضاف) مع ازدياد زمن التشعيع وحسب الترتيب الاتي:

$$PVC < 0.04 < 0.03 < 0.02 < 0.01$$

وهذا يتفق مع قياسات الاشعة تحت الحمراء لقيم (I_{OH}, I_{CO}, I_{PO}) وقيم ثابت سرعة التحلل K_d ونسبة فقدان الوزن ومعدل اللزوي للوزن الجزيئي.

جدول (3-43) تغيير قيم درجة التحلل (α) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (80 μ m) بتركيز مختلفة من المضاف (2).

المضافات	زمن التشعيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
pvc(blank)	0	0.0214	0.149	0.556	1.164	1.419	2.012
pvc+comp.(0.01)	0	0.285	0.515	1.497	2.256	4.322	5.212
pvc+comp.(0.02)	0	0.184	0.329	1.006	1.730	3.311	3.914
pvc+comp.(0.03)	0	0.135	0.271	0.838	1.514	2.820	3.085
pvc+comp.(0.04)	0	0.058	0.204	0.728	1.302	1.875	2.499



شكل (3-61) تغيير قيم درجة التحلل (α) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (80 μ m) وتركيز مختلفة من المضاف

اظهرت النتائج زيادة بدرجة التحلل لمتعدد كلوريد الفينيل كلما قل التركيز بالمقارنة مع متعدد كلوريد الفينيل (بدون مضاف) إذ أنّ قيم درجة التحلل لمتعدد كلوريد الفينيل تزداد كلما زاد زمن التشعيع وحسب الترتيب الاتي:

$$PVC < 0.04 < 0.03 < 0.02 < 0.01$$

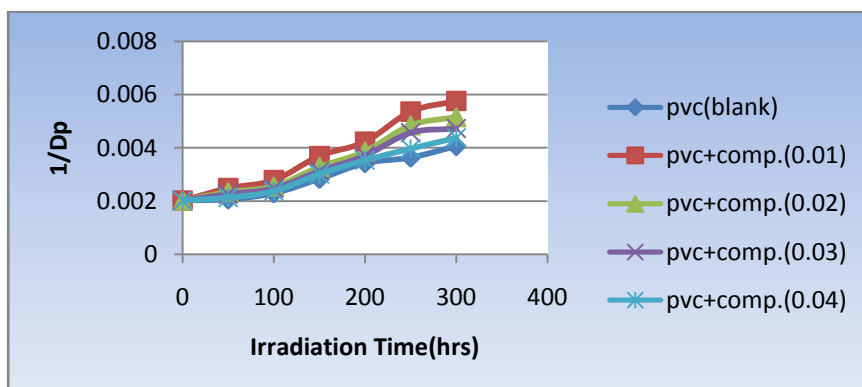
وهذا يتفق مع قياسات الاشعة تحت الحمراء لقيم (I_{OH}, I_{CO}, I_{PO}) وقيم ثابت سرعة التحلل K_d ، نسبة فقدان الوزن ، معدل اللزوي للوزن الجزيئي ومعدل قطع السلسلة

جدول (3-44) تغيير قيم درجة البلمرة (DP) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (80µm) بوجود تراكيز مختلفة من المضاف (2).

المضافات	زمن التشعيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
pvc(blank)	492.22	482.17	434.7	351.87	291.28	274.65	245.53
pvc+comp.(0.01)	492.22	401.38	357.72	270.14	236.25	186.52	173.47
pvc+comp.(0.02)	492.22	424.51	390.21	303.64	258.01	206.14	193.79
pvc+comp.(0.03)	492.22	439.10	402.81	318.91	269.18	218.51	211.56
pvc+comp.(0.04)	492.22	466.17	419.12	330.57	281.82	251.37	228.08

جدول (3-45) تغيير قيم معكوس درجة البلمرة (1/DP) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (80µm) بوجود تراكيز مختلفة من المضاف (2).

المضافات	زمن التشعيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
pvc(blank)	0.00203	0.00207	0.00230	0.00284	0.00343	0.00364	0.00407
pvc+comp.(0.01)	0.00203	0.00249	0.00279	0.00370	0.00423	0.00536	0.00576
pvc+comp.(0.02)	0.00203	0.00235	0.00256	0.00329	0.00387	0.00485	0.00516
pvc+comp.(0.03)	0.00203	0.00227	0.00248	0.00313	0.00371	0.00457	0.00472
pvc+comp.(0.04)	0.00203	0.00214	0.00238	0.00302	0.00354	0.00397	0.00438



جدول (3-62) تغيير قيم معكوس درجة البلمرة (1/DP) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل بسمك (80µm) بوجود تراكيز مختلفة من المضاف (2).

ان النتائج اظهرت نقصان بدرجة البلمرة وزيادة في معكوس درجة البلمرة لمتعدد كلوريد الفينيل المتحلل ضوئياً، بو جود المضاف مقارنة مع درجة البلمرة ومعكوس درجة البلمرة لرقائق متعدد كلوريد الفينيل (النقية) حيث إنّ درجة البلمرة تقل ومعكوس درجة البلمرة لمتعدد كلوريد الفينيل يزداد كلما زاد زمن التشعيع، وقد اظهر المضاف تجزئة للبوليمر كلما قل التركيز وحسب الترتيب الاتي :

$$PVC < 0.04 < 0.03 < 0.02 < 0.01$$

وهذا يتفق مع قياسات الاشعة تحت الحمراء لقيم (I_{OH}, I_{CO}, I_{PO}) وقيم ثابت سرعة التحلل K_d ونسبة فقدان الوزن و معدل اللزوي للوزن الجزيئي و معدل قطع السلسلة ودرجة التحلل .

جدول (3-46) منتج الكم لقطع السلسلة (Φ_{cs}) لرقائق متعدد كلوريد الفينيل سمك $80\mu m$ مع وبدون مضاف بعد التشعيع لمدة 300 ساعة.

منتج الكم (Φ_{cs})	مضاف بتركيز مختلفة
1.89×10^{19}	PVC(blank)
3.61×10^{19}	PVC+Compound(0.01)
3.27×10^{19}	PVC+Compound(0.02)
3.01×10^{19}	PVC+Compound(0.03)
2.75×10^{19}	PVC+Compound(0.04)

وكذلك اظهرت النتائج أنّ رقائق البوليمر التي تحتوي على التراكيز (0.01-0.02-0.03-0.04) من المضاف (2) تظهر زيادة بتجزئة البوليمر مع نقصان التركيز وحسب الترتيب الاتي :

$$PVC < 0.04 < 0.03 < 0.02 < 0.01$$

وهذا يتفق مع قياسات الأشعة تحت الحمراء لقيم (I_{OH}, I_{CO}, I_{PO}) وقيم ثابت سرعة التحلل K_d ونسبة فقدان الوزن و معدل اللزوي للوزن الجزيئي و معدل قطع السلسلة و درجة التحلل ودرجة البلمرة.

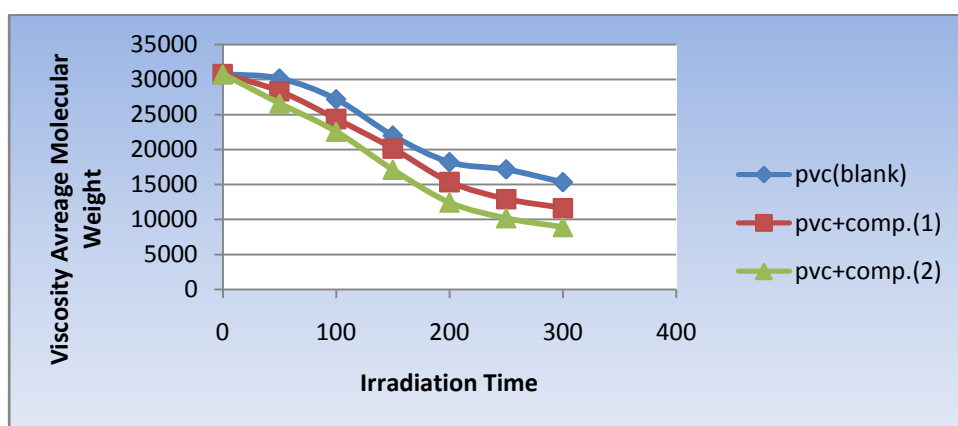
(3-6-4) دراسة رقائق متعدد كلوريد الفينيل المحورة (المتضمنة امينات) سمك

Study of modified poly vinyl chloride (containing amine) with thickness of (80µm)

ان تحلل رقائق متعدد كلوريد الفينيل (النقية) و الحاوية على المضافات (الامينات) بتركيز 0.05 وزنا وبسمك 80 مايكرومتر تم متابعته من حساب معدل الوزن الجزيئي اللزوي و معدل قطع السلسلة و درجة التحلل و درجة البلمرة ومنتوج الكم

جدول (3-47) تغيير قيم (\bar{M}_v) مع زمن التشيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل المحور بسمك (80 µm).

المضافات	زمن التشيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
pvc(blank)	30764	30136	27169	21992	18205	17166	15346
pvc+Sulfadiazine	30764	28322	24362	20149	15369	12934	11654
pvc+Sulfamethoxazol	30764	26588	22563	17123	12455	10217	8952



شكل (3-63) تغيير (\bar{M}_v) مع زمن التشيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل المحورة بسمك (80 µm).

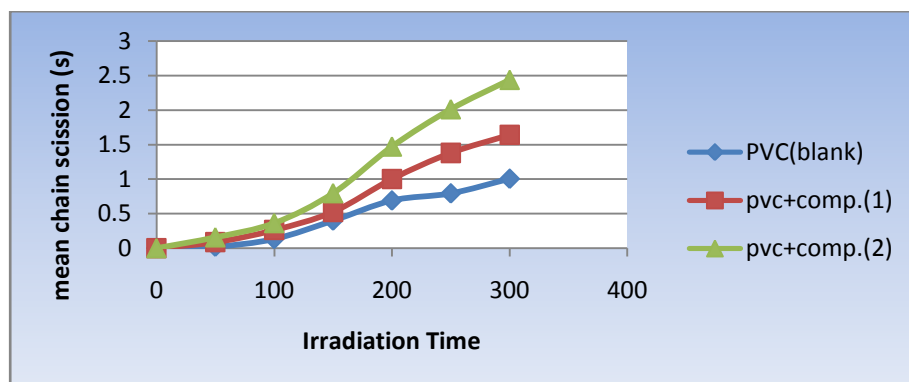
اظهرت النتائج بأن المضافات (الامينات) تزيد من انخفاض معدل اللزوجي للوزن الجزيئي لمتعدد كلوريد الفنيل مقارنة مع متعدد كلوريد الفنيل (بدون مضاف) اي إن معدل اللزوجي للوزن الجزيئي لمتعدد كلوريد الفنيل يقل كلما زاد زمن التشعيع اي انهما يسلكا كمحفزات ضوئية وحسب الترتيب الاتي:

$$PVC < Sulfadiazine < Sulfamethoxazol$$

وهذا يتفق مع قياسات الاشعة تحت الحمراء لقيم (I_{OH}, I_{CO}, I_{PO}) وثابت سرعة التحلل K_d ونسبة فقدان الوزن .

جدول (3-48) قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفنيل المحورة بسمك (80µm) بتركيز 0.05 وزنا من المضاف

المضافات	زمن التشعيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
PVC(blank)	0	0.021	0.132	0.398	0.689	0.792	1.004
pvc+Sulfadiazine	0	0.086	0.262	0.526	1.001	1.378	1.639
pvc+Sulfamethoxazol	0	0.157	0.363	0.796	1.471	2.011	2.436



شكل (3-64) تغيير قيم (S) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفنيل المحورة بسمك (80µm)

ان معدل قطع السلسلة المبينة في الجدول (3-48) والشكل (3-64) لبوليمر متعدد كلوريد الفنيل بوساطة المضافات (الامينات) اعلى من القيم الخاصة بوقائق متعدد كلوريد الفنيل (بدون مضاف) والمتحلل ضوئيا ، اي إن قيم قطع السلسلة

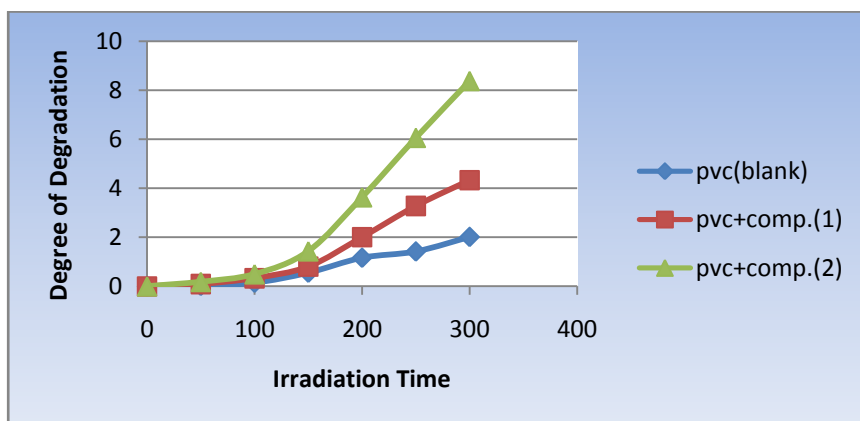
لمتعدد كلوريد الفينيل تزداد مع ازدياد زمن التشعيع اي انهما يسلكا كمحفزات ضوئية وحسب الترتيب الآتي:

$$PVC < Sulfadiazine < Sulfamethoxazol$$

وهذا يتفق مع قياسات الأشعة تحت الحمراء لقيم (I_{OH}, I_{CO}, I_{PO}) وثابت سرعة التحلل K_d و نسبة فقدان الوزن ومعدل اللزوجي للوزن الجزيئي .

جدول(3-49) قيم درجة التحلل (α) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل المحور بسمك $(80\mu m)$ بتركيز 0.05 وزنا من المضاف.

المضافات	زمن التشعيع بالساعات						
	0	50	100	150	200	250	300
pvc(blank)	0	0.0214	0.149	0.556	1.164	1.419	2.012
pvc+Sulfadiazine	0	0.093	0.331	0.803	2.003	3.277	4.326
pvc+Sulfamethoxazol	0	0.181	0.494	1.43	3.631	6.055	6.371



شكل (3-65) تغير قيم درجة التحلل (α) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد الفينيل المحور بسمك $(80\mu m)$

ان قيم درجة التحلل لمتعدد كلوريد الفينيل بو جود المضافات (الامينات) والموضحة في الجدول (3-49) والشكل (3-65) اعلى مقارنة مع رقائق متعدد كلوريد الفينيل (بدون مضاف) المتحلل ضوئياً إذ إنَّ قيم درجة التحلل لمتعدد كلوريد

الفنيل تزداد مع ازدياد زمن التشعيع اي انهما يسلكا كمحفزات ضوئية وحسب الترتيب الاتي:



وهذا يتفق مع قياسات الاشعة تحت الحمراء لقيم (I_{OH}, I_{CO}, I_{PO}) وثابت سرعة التحلل

K_d و نسبة فقدان الوزن و معدل اللزوجي للوزن الجزيئي ومعدل قطع السلسلة

جدول (3-50) تغيير قيم درجة البلمرة (DP) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريد

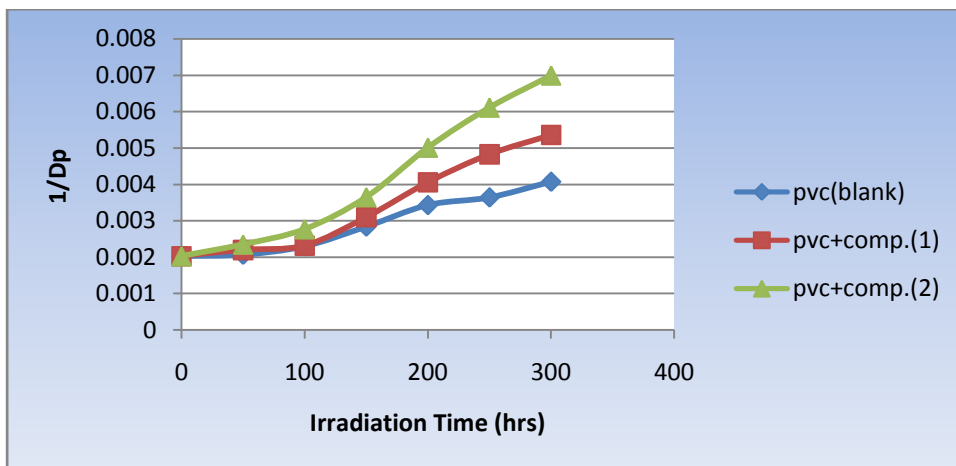
الفنيل المحور بسلك ($80\mu\text{m}$) بوجود تركيز 0.05 وزنا من المضافات.

المضافات	زمن التشعيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
pvc(blank)	492.22	482.17	434.71	351.87	291.28	274.65	245.53
pvc+Sulfadiazine	492.22	453.15	430.63	322.38	245.90	206.94	186.46
pvc+Sulfamethoxazol	492.22	425.40	361.10	273.96	199.28	163.47	143.02

جدول (3-51) تغيير قيم معكوس درجة البلمرة ($1/DP$) مع زمن التشعيع لرقائق

متعدد كلوريد الفنيل المحور بسلك ($80\mu\text{m}$) بوجود تركيز 0.05 وزنا من المضافات.

المضافات	زمن التشعيع (بالساعات)						
	0	50	100	150	200	250	300
pvc(blank)	0.00203	0.00207	0.00230	0.00284	0.00343	0.00364	0.00407
pvc+Sulfadiazine	0.00203	0.00220	0.00232	0.00310	0.00406	0.00483	0.00536
pvc+Sulfamethoxazol	0.00203	0.00235	0.00277	0.00365	0.00501	0.00611	0.00699



شكل (66-3) تغيير قيم معكوس درجة البلمرة (1/DP) مع زمن التشعيع لرقائق متعدد كلوريدالفنيل المحورة بسلك (80µm).

ان النتائج المبينة في الجدول (50-3) و(51-3) والشكل (66-3) اظهرت

نقصان بدرجة البلمرة والزيادة في معكوس درجة البلمرة لمتعدد كلوريد الفنيل المحورة، مقارنة مع درجة البلمرة ومعكوس درجة البلمرة لرقائق متعدد كلوريد الفنيل (النقية) حيث إن درجة البلمرة تقل ومعكوس درجة البلمرة لمتعدد كلوريد الفنيل يزداد كلما زاد زمن التشعيع، اي انهما يسلكا كمحفزات ضوئية وحسب الترتيب الاتي:



وهذا يتفق مع قياسات الاشعة تحت الحمراء لقيم (I_{OH}, I_{CO}, I_{PO}) وثابت سرعة التحلل K_d ونسبة فقدان الوزن و معدل اللزوجي للوزن الجزيئي و معدل قطع السلسلة ودرجة التحلل.

جدول (52-3) قيم منتج الكم لقطع السلسلة (Φ_{CS}) لرقائق متعدد كلوريد الفنيل

المحورة سمك 80µm مع وبدون مضافات بعد التشعيع لمدة 300 ساعة.

المنتج الكم (Φ _{CS})	المضاف
1.89X 10 ¹⁹	PVC(blank)
4.21 X 10 ¹⁹	pvc+Sulfadiazine
6.37 X 10 ¹⁹	pvc+Sulfamethoxazol

ان النتائج المبينة في الجدول (3-52) اظهرت زيادة بقيم منتج الكم لمتعدد كلوريد الفينيل المحورة، مقارنة مع قيم منتج الكم لرقائق متعدد كلوريد الفينيل (النقية) اي انها يسلكا كمحفزات ضوئية وحسب الترتيب الاتي:

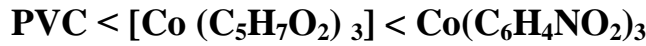


وهذا يتفق مع قياسات الاشعة تحت الحمراء لقيم (I_{OH}, I_{CO}, I_{PO}) وثابت سرعة التحلل K_d و نسبة فقدان الوزن و معدل اللزوي للوزن الجزيئي و معدل قطع السلسلة و درجة التحلل ودرجة البلمرة.

الاستنتاجات

ان المضافات التي استعملت في هذا البحث اثبتت نجاحها كمثبتات ضوئية لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل للمضافان (Comp1, Comp2) اما بقية المضافات (Comp3 to Comp10) فانها تسلك كمحفزات ضوئية لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل.

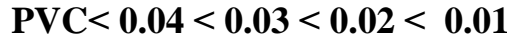
و ان المضافات (المثبتات) تأخذ الترتيب الاتي في فعالية التثبيت الضوئي لها:



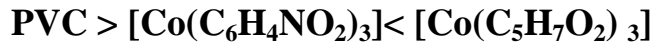
اما تأثيرها على التجزئة الضوئية فيأخذ الترتيب التالي:



أما المضاف $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$ عند تغيير تركيزه (0.04-0.03-0.02-0.01) فانه يسلك كمحفز ضوئي كلما قل التركيز وحسب الترتيب الآتي:



وعند تغيير سمك المضافين $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3]$ إلى 160 مايكرو متر فان المضاف $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3]$ عمل كمثبت ضوئي إما المضاف $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ عمل كمحفز ضوئي وحسب الترتيب الآتي :



والبوليمرات المحورة (بإضافة الأمينات) فان تأثيرها على التجزئة الضوئية حسب الترتيب الآتي:



وذلك حسب قيم معاملات الكربونيل والهيدروكسيل والبولين (I_{po} ، I_{OH} ، I_{CO})، وفقدان الوزن، وثابت التحلل لرقائق متعدد كلوريد الفايثيل بوجود المضافات، وكذلك فإن انخفاض المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي ومعدل قطع السلسلة ودرجة التحلل ومنتوج الكم لقطع السلسلة في متعدد كلوريد الفايثيل بوجود المضافات (المركب 1 و2) يكون اقل قياسا مع متعدد كلوريد الفايثيل الخالي من المضافات والعكس بالنسبة لبقية المضافات .

1. دراسة الفعالية الضوئية للمضافات لبوليمرات اخرى مثل PVA و LDPE و HDPE ومقارنة فعاليتها في الاستقرارية الضوئية مع PVC.
2. دراسة تأثير تعويض بعض المجاميع على الحلقات الاروماتية بتركيب المعقدات لغرض معرفة تأثيرها في التجزئة الضوئية للبوليمرات .
3. يمكن دراسة تأثير درجة الحرارة على كفاءة المضافات.
4. مقارنة دراسة ظاهرة التأثير التازري (Synergism effect) وذلك باضافة معقدين الى رقائق البوليمر ودراسة تأثيرها بالتجزئة الضوئية للرقائق البوليمرية .
5. دراسة كفاءة المضافات المستعملة مع بعض المثبتات التجارية.
6. يمكن استعمال اسماك افلام مختلفة (غير الاسماك الافلام المستعملة) و دراسة تأثيرها في التجزئة الضوئية للبوليمر.
7. استعمال تراكيز مختلفة (غير التراكيز المستعملة) للمضافات ودراسة تأثيرها في التجزئة الضوئية للبوليمرات.

- 1- Leonaed, E. C . (1971) . **Vinyl and diene monomer**. Wiley-Interscience, New York ,24 (1) :22-38
- 2- Yousif, E.; Abdallh M. ; Hashim, H. ; Salih , N. ; Salimon, J. ; Abdullah, B.M. and Win, Y. (2013) . **Optical properties of pure and modified poly vinyl chloride** . Springer Plus Journal, 4 (4) :1–8.
- 3- Nief, O. A. (2013). **Photo stabilization of poly (Vinyl Chloride) by some schiff Base derived from 2-amino pyridine**. Journal of Al-Nahrain University, 16 (4) :18-28
- 4- Pimentel, R . L.; Ferraria, A. and Botelhodo, R . A. (2008). **Comparison of different photo-oxidation conditions of poly(vinyl chloride) for outdoor applications**. Polym. Testing, 27(1): 743–751.
- 5- Kaczmaznek, H.; Kowaloneck, J. and Oldak, D.(2009). **Physical morphology and quantitive characterization of chemical weathered PVC \Pine composites**. Journal of Polymers and Environment, 18(1): 57-64.
- 6- Christie, C. F. and Tao, E. V. (1992) . **Poly vinyl chloride market is showing somesings of recovery** . Chemical and Engineering New (USA),13(1) : 15-18.
- 7- Mayer, Z . (1974) . **Thermal decomposition of poly vinyl chloride and of its low-molecular-weight model compounds**. Journal of Macromolecular Science Reviews in Macromolecular Chemistry Physics, 11(1) : 263-292.
- 8- Zhang, X.; Zhao, T.; Pi, H. and Guo, S. (2010). **mechano chemical preparation of a novel polymeric photostabilizer for poly(vinyl chloride)**. Journal of applied polymer science, 116(1), 3079-3086.
- 9- Saeedi, M.; Ghasemi, I. and Karrabi, M. (2011).**Thermal degradation of poly (vinyl chloride), effect of nanoclay and low density polyethylene content**. Iran Polymer Journal, 20(5): 423–432.
- 10- Kernsears, J. and Darby, J. R. (1982). **The technology of plasticizers** . SPE Monograph Series Wiley, New York: 20 (8):200-205
- 11- Misra, G. S . (1993) . **Introduction polymer chemistry**. New Age International , New York .
- 12- Yousif, E.; Ahmed, A. and Mohmoud, M. (2012). **New organic photo stabilizers for rigid PVC against photodegradation**. Lambert, Germany .

- 13- Mogorkiswicz, R. (1970). **Engineering properties of thermo plastic**. London.
- 14- Yousif ,E.; Salimon, J. and Salih, N. (2011) . **Improvement of the photostabilization of PVC films in the presence of thioacetic acid benzothiazole complexes**. The Malaysian Journal of Analytical Sciences, 15 (1): 81-92.
- 15- Robert,J.; and Pierotti, J. (1978). **Additives for plastics**. Raymond B.S. ed, Academic press, New York, 2 (1):103-112.
- 16- Akay, M. (2012) . **Introduction to polymer science and technology** .Ventus Publishing Ap-S, Ankara.
- 17- Yousif, E.; Hameed, A and Rasheed, R. (2010) . **Synthesis and photostability study of some modified poly (vinyl chloride) containing pendant benzothiozole and benzoimdozole ring** . International Journal of Chemistry,2(1): 65-80.
- 18- Yousif, E and Hasan, A. (2014) . **Ultra-violet spectra studies of photostabilization rate in PVC films by using some transition metal complexes** . Arab. J. Phys. Chem,1(2): 23–38.
- 19- Real, L.P.; Ferraria, A and do Rego, A.B. (2008). **Comparison of different photo-oxidation conditions of poly(vinyl chloride) for outdoor applications** . Polym. Test, 27(1): 743–751.
- 20- 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.
- 21- Zaikov, G. ; Gumargalieva K. ; Pokholok T. ; Moiseev Y and Zaikov, V. (2000) . **kinetic aspects of aging of poly vinyl chloride based polymer materials** . polym.-plast. Technol., Eng, 39 (3): 567–650.
- 22- Ashwin, K. A and Arumugam, P. K. (2011). **Properties of biodegradable polymers and degradation of sustainable development**. Int. J. Chem. Engin. and Appl., 2 (3):164-166
- 23- Blaga, A. (1980). **Durability of building materials and compounds**. Astm stp 691. Astm, Philadelphia,1 (26) : 827-737.

References

المصادر

- 24- Demirbas, N. (2005). **Synthesis and characterization of new triheterocyclic compounds consisting of 1,2,4-triazol-3-one, 1,3,4-thiadiazole and 1,3,4-oxadiazole rings** .Turk. J. Chem, 29 (2): 125-133.
- 25- Ahamad, J. and John ,D. (2009) . **Determination of HCl and VOC emission from thermal degradation of PVC in the absence and presence of copper, copper(II) oxide and copper(II) chloride** . E- Journal of Chemistry, 6 (3): 685-692.
- 26- Schnabel ,W. (1981) . **polymer degradation** :Principle and Practical Applications, Hanser Int., München, Chap. 14.
- 27- Andrad, A. L.; Hamid, S. H.; Hu, X. and Torikai, A. (1998). **Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials**. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 46 (1): 96-103.
- 28- Torikai, A. and Hasegawa , H. (1999) . **Accelerated photodegradation of poly (vinyl chloride)**. Polymer Degradation and Stability ,63 (3): 441-445 .
- 29- Audouin , L.; Anton-Prinet, C.; Verdu, J.; Mur, G. and Gay, M. (1998). **Thickness distribution of degradation products during photo chemical aging of rigid PVC**. Macromolecular Materials and Engineering , 261(1): 25-34.
- 30- Shyichuk, A. V. and White, J. R. (2000). **Analysis of chain-scission and crosslinking rates in the photo-oxidation of polystyrene**. Journal of Applied Polymer Science, 77(13): 3015-3023..
- 31- Daglen, B. C. ; Harris, J. D. and Tyler, D. R. (2007) . **Factors controlling the rate of photodegradation in polymers: the effect of temperature on the photodegradation quantum yield in a PVC polymer containing metal–metal bonds in the polymer chain**. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials ,17 (1): 267-274

References

المصادر

- 32- Ghatge, N. and Vernekar, S. (1971). **Evaluation of ultraviolet light absorbers in poly vinyl chloride (PVC) part II**. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 20 (1): 175-180.
- 33- Gonzalez, A. ; Pastor, J. ; De Saja, J. and de la, F. (1989). **Monitoring the UV degradation of PVC window frames by microhardness analysis**. Journal of Applied Polymer Science, 38 (1): 1879-1882.
- 34- Klemchuk, P. S. and Hamid, H. (2000). **Hand book of polymer degradation** . 2nd edn. , Marcel Dekker , New York : 461(1) .
- 35- Yousif, E. (2012). **Photostabilization of pVC principle and applications**, Lambert, Germany.
- 36- 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, college of science , chemistry department Al-Nahrain University.
- 37- Feldman, D. (2002). **Polymer weathering: photo-oxidation**. Journal of Polymers and Environment, 10 (4): 163-173.
- 38- 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.
- 39- Callister, D. W. (2000) . **Materials science and engineering** . An introduction, 5th Ed, Wiley, New York.
- 40- Wiles, D. M. and Carlsson, D. J. (1980). **Polymer degradation and stability review** . Appl. Sci. Publisher Ltd, England.
- 41- Frank, A. ; Leonard, H. ; Robert, L. ; Joseph, A. and Dennis ,J. (2002). **UV stabilizer Encyclopaedia of Polymer Science and Technology**, 1 (8): 269-309.
- 42- Yousif, E. ; Haddad, R. and Ahmed, A. (2013). **Photodegradation and photostabilization of polystyrene**. Lambert, Germany.

References

المصادر

- 43- 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)** . International Journal of Polymer Science,2(1):1-10.
- 44- Yousif, E.; Bakir, E.; Salimon, J. and Salih, N. (2012). **Evaluation of Schiff bases of 2,5-dimercapto-1,3,4- thiadiazole as photo stabilizer for poly(methyl methacrylate)**. Journal of Saudi Chemical Society,16 (3) :279–285.
- 45- Labarta, J.; Herrero, M.; Tiemblo, P.; Mijangos, C. and Reinecke, H. (2003). **Wet chemical surface modification of plasticized PVC, characterization by FTIR and raman microscopy**. Polymer,44 (8): 2263-2269.
- 46- Yousif, E., Ahmed, A.and Mohmoud, M .(2012) . **New organic photostabilizers for rigid PVC against photodegradation** . Lambert, Germany
- 47- 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** . J. Appl.Polym. Sci., 101 (1) :1543–1555.
- 48- Minsker, K., Kolesov, S. and Zaikov, G. (1988). **Degradation and stabilization of vinyl chloride based polymers**. Pergamon Press, Oxford,1(1): 78 –82.
- 49- Al-Niaimi, A.F.(2000). Photoinduced degradation of vinyl polymers by transition metal chelates. Ph.D thesis , college of science, chemistry department ,Al-Mustansirya university.
- 50- Basim, M. (2008). **The effect of new metal complexes on the photo degradation of poly(vinyl chloride) films**. National Journal of Chemistry, 1(31): 428-438.

References

المصادر

- 51-Omer, A.; Hassan, A. M. and Otaiwi, A. A.(2008) .
Photodegradation study of PVC by new metal complexes of thiourea derivatives. National Journal Chem , 1(31): 501-513
- 52-Emad, Y. and Ayad, H . (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
- 53-Mustafa, K.; Shneshil, M. and Redayan, A.(2011). **Photostabilization of PVC films by using some novel tetra Schiff's base derived from 1,2,4,5-tetra-[5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-yl]-benzene.** Diyala journal for pure sciences, 1 (7):144-148
- 54-Hussein, A. S . (2011) . **Evaluation of lignin-calcium complex as thermal stabilizer for poly (vinyl chloride).** Materials Sciences and Applications, 1 (2): 692-699.
- 55-Al-Daeif ,Y. ; Emad, Y. and Mohammed, A.(2012) . **Synthesis of new polymers derived from poly (vinyl chloride) and study their optical properties .** Journal of Al-Nahrain University , 15 (2): 79-83
- 56-Al-Jibouri, M. N.; Al-Ameri, S. A. 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.
- 57-Yusop, R.; Shalan, N.; Ahmed, A.; Derawi, D.; Al-Amiery, A.; Kadhum, A. and Yousif, E.(2014). **Photochemical and physical study of PVC- amines polymers .** Australian Journal of Basic and Applied Science,8(17): 394-401.
- 58-Ahmed, A. A. (2014). **Synthesis characterization and optical properties of new PVC- amines polymers.** Journal of Al-Nahrain University, 17 (1):7-13

References

المصادر

- 59- Hussain, Z.; Yousif, E.; Altaie, A. and Zageer, D.(2014). **Study the rate constant of photo stabilization of PVC in presence of Schiff's bases of sulphamethoxazole.** Journal of Al- Nahrain University, 17(4):39-43
- 60- Adil, A.A.; Rehab, A.M. ; Emad, A. Y. (2015). **Synthesis characterization and studies of photodegradation of PVC films of(4-amino-5-(2-(2,3- dimethylphenyl)aminophnyl)- 1,2,4-triazole-3-thion) with Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) Metal ions .** Chemistry and Materials Research ,10(1):50-68
- 61- Al-khateb, E. I., Ahmed, A. A., and Alsamarrai, K. F. (2015). **A study of photostability of PVC in presence of some organic compounds .** Journal of Iraqi Industrial Research , 2(2): 1-9
- 62- Bryant, B. E.; Pariaud, J. C. and Fernelius, W. C. (1954). **The infrared spectra of chelate compounds, study of the carbonyl frequencies of the hydrogen and metal chelates of the substituted cycloheptatrienones.** The Journal of Organic Chemistry, 19 (12): 1889-1896.
- 63- White, A. H.; Roper, R.; Kokot, E.; Waterman, H. and Martin, R. L. (1964). **The anomalous paramagnetism of iron (III) NN-dialkyldithiocarbamates.** Australian Journal of Chemistry, 17(3): 294-303.
- 64- Ray, M. M.; Adhya, J. N.; Biswas, D. and Poddar, S. N. (1966). **Metal chelate complexes of the schiff's base derived from aminoguanidine and salicylaldehyde.** Australian Journal of Chemistry, 19(1): 1737.
- 65- 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, 18(1): 271-278 .

References

- 66- Weaam ,A.,M.(2016). **Chemical and physical properties for number of complexes Schiff bases derived from sulfa druge with cadmium and manganise ions** . M.Sc. Thesis , college of science, chemistry department Tikrit University.
- 67- Shneshil, M. and Redayan, M. (2010). **Photostabilization of PVC films by using some novel tetra Schiff's bases derived from 1,2,4,5-tetra-[5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-yl]-benzene**, Diyala Journal for pure science, 7 (1): 34-77.
- 68- Ganqlitz, G. and Hubiq, S. (1986). **Chemical actinometry**. Pure and Appl. Chem., 61(1): 187-195.
- 69- Hatchard, C. and Parker, C. (1956). **A New sensitive chemical actinometer .II. potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer**. Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering 235(1203): 518-536.
- 70- Husam, E. S. (2009). **New phoyosiabilizers for poly(Vinyl chloride) based on some metal complexes of 2-(6- methoxy naphthalen-2-yl) Propanoate** . Al-Nahrain University.
- 71- Yousif, N. S. and Salimon, J. (2011). J. Appli. Polym.Sci., 1(120), 2207-2214 .
- 72- Grassie, N. and Scott, G. (1985) . **Polymer degradation and stabilization**. Cambridge University Press, London.
- 73- Rabie,S. T., Ahmed, A. E., Sabaa, M. W. and Abd El-Ghaffar, M. A. (2013). **Maleic diamides as photostabilizers for polystyrene**. J. Ind. Eng. Chem.,19(6): 1869–1878.
- 74- 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.
- 75- Yousif, E., Salimon, J., Salih, N. and Ahmed, A., (2012), **Improvement of the photostabilization of PMMA films in the**

References

المصادر

- presence of **2N-salicylidene-5-(substituted)-1,3,4-thiadiazole**, J. King Saud University, 24 (1): 131-137.
- 76- Yousif, E. (2013). **Triorgano tin (IV) complexes photostabilizers for rigid PVC against photodegradation**. J. Taibah University for Science, 7(1): 79–87.
- 77- Mahmoud, N., Salam, A., Wessal, M. and Mohammed, A. (2013). **Spectroscopic study of the effect of a new metal chelate on the stability of PVC**. J. Ass. of Arab Uni. for Basic and App. Sci., 14(1): 67–74.
- 78- Allcock, R., Lampe, W. and Mark, P. (2003). **Contemporary polymer chemistry**, 3rd ed, Pearson Prentice-Hall.
- 79- Yousif, E., Salimon ,J. and Salih, N. (2012) . **New stabilizers for polystyrene based on 2-N-salicylidene-5-(substituted)-1,3,4-thiadiazole compounds** . J. King Saud University, 24: 299-306.
- 80- Decker, C. (1983). **Ultra-fast polymerization of epoxy-acrylate resins by pulsed laser irradiation**. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 21(8): 2451-2461.
- 81- Gibb, W. and MacCallum, J. (1974). **Change in IR spectrum of PVC film (30 μm) in the presence of Ni (OX) 2 complex**. J. Eur. Polym. J, 10(1): 533..
- 82- 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
- 83- Cooray, B. and Scott, G. (1980). **Polymer photodegradation: mechanisms and experimental methods**. J. Eur. Polym, 169 (16): 177-189.
- 84- Gibb, W. H. and MacCallum, J. R. (1971). **The photodegradation of poly (vinyl chloride) films—I**. European Polymer Journal, 7 (9): 1231-1235.

References

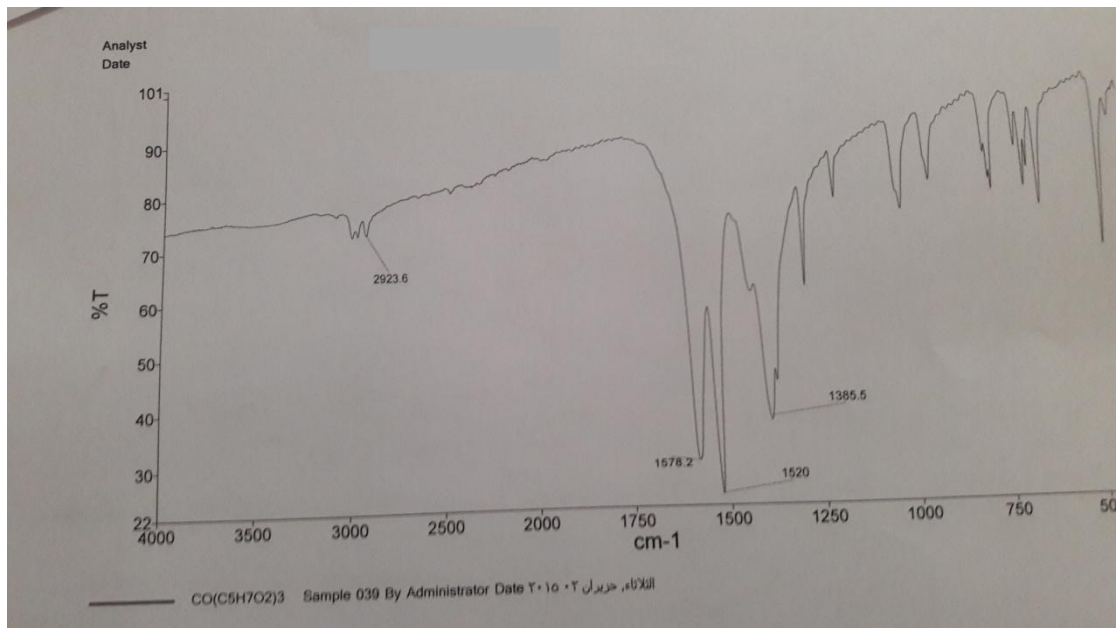
المصادر

- 85- Andradý, A. L. (2007). **Ultraviolet radiation and polymers.** In *Physical properties of polymers handbook* . Springer, New York, pp(857-866).
- 86-Mori, F., Koyama, M., and Oki, Y. (1979). **Physical properties of polymers handbook.** Angew. Makromol. Chem, 75(1): 113-122.
- 87-Gugumus , F. (1979).**Development in polymer stabilization-1.** (G. Scott, ed.), Applied Science Publishers Ltd., London, 261.
- 88-Decker, C., and Balandier, M. (1982). **Degradation of poly (vinyl chloride) by UV radiation—I. kinetics and quantum yields.** European Polymer Journal, 18(12): 1085-1091.
- 89- Winslow, F. H., Hellman, M. Y., Matreyek, W. and Stills, S. M. (1966). **Autoxidation of semicrystalline polyethylene.** Polymer Engineering and Science, 6(3): 273-278
- 90-Yousif, E. (2010). **Photostabilization of PVC by inorganic complexes.** Lambert Academic Publishing, Germany.
- 91-Rabek, J. F. and Ranby, B. (1975). **Photodegradation, photo-oxidation and Photostabilization of Polymers.** John Wiley, New York.
- 92-Cooray, B. and Scott, G. (1980). **The effect of thermal processing on PVC-VI. The role of hydrogen chloride.** Eur. Polym. J. , 16(1): 169-177 .
- 93-Gibb, W. and MacCallum, J.(1974).**The photodegradation of poly(vinyl chloride)-V The effect of wavelength of irradiation on the dehydrochlorination.** Eur. Polym. J. , 10(1): 529-532.
- 94-Abbas, H. (2008). **photostabilization of poly(vinyl chloride) by bis(2-amino acetate benzothiazole) complexes.** M. Sc. Thesis, College of Science, Al Nahrain University.
- 95-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.

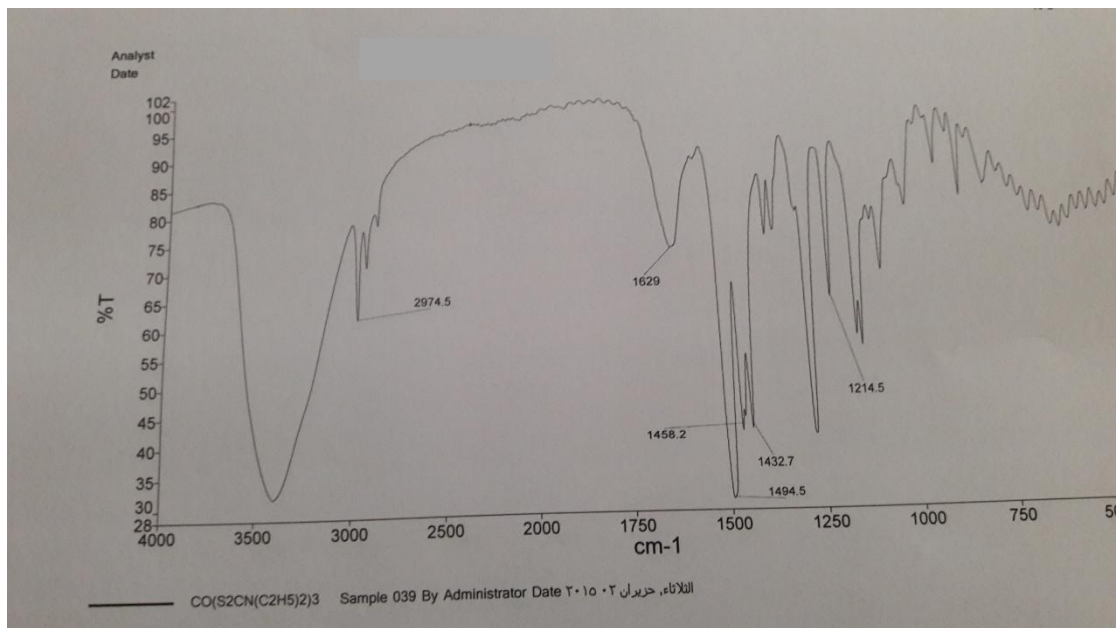
References

المصادر

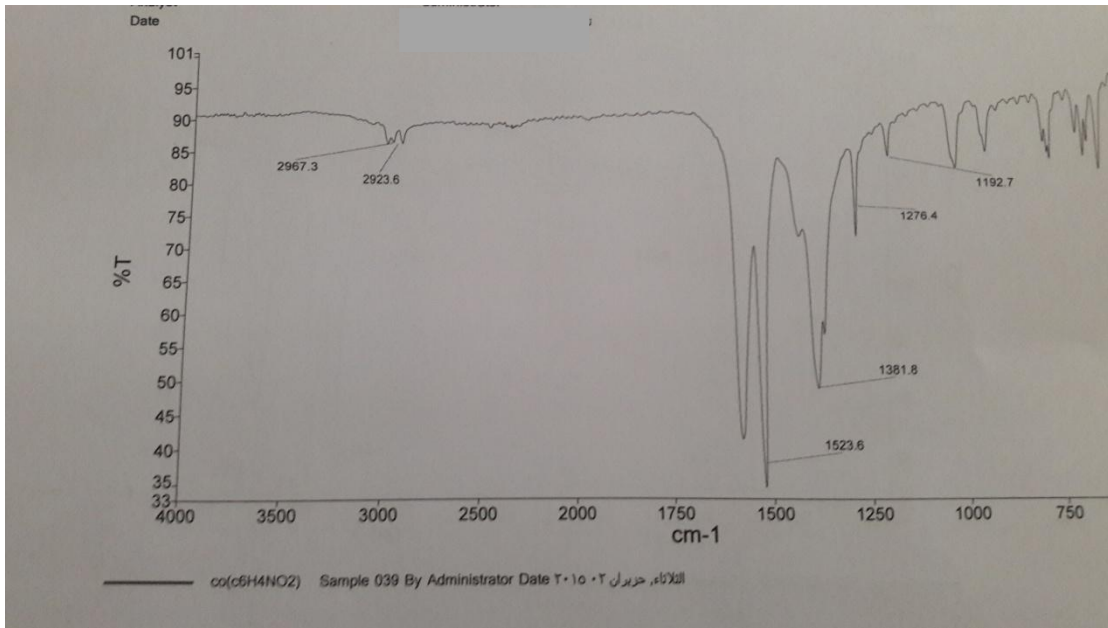
- 96- Valkoal, L. , Kteinb, E. , Kovarikb, P. and Simoub, P. (2001). **HPLC stanovenie sacharidov process model ovaneho zrychlench starnu papiera**. Eur Polym. J., 37: 1123-1133.
- 97- Al-Jaleel, T., Ali, H. and Mohamed, A. (2007). **Morphological study of photodegradation and photostabilization for polystyrene induced by anhydrous ferric chloride**. Anbar University Journal., 2: 1-12.
- 98- Lawrence, W. and Fisher, E. (2005). **Selection of engineering materials and adhesives**. 1 Ed., CRC Press.
- 99- Naif, O. and Salih, H. (2011). **Synthesis of new modified PVC and their photostability study**. Tikrit Journal of Pure Science, 16 (4): 101-117.
- 100- Noor , N. (2007). **Synthesis of new polymers derived from poly(vinyl chloride) and study their photostability**. M. Sc. Thesis, College of Science, Al Nahrain University.
- 101- 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**. Spr. Plus J., 1–8.
- 102- 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 (1): 493-497.
- 103- Nakajima, N. ,Sadeghi, M. and Kyu, T. (1990). **Photodegradation of poly (methyl methacrylate)by monochromatic light: quantum yield, effect of wavelengths, and light intensity**. J. Appl.Polym. Sci., 41: 889-1363.



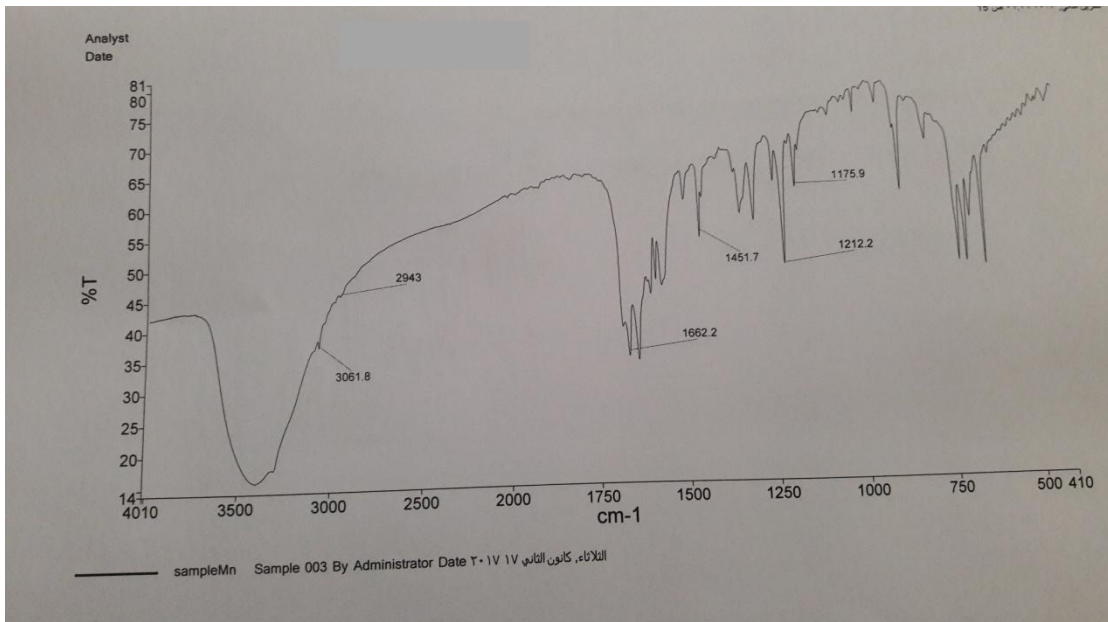
الشكل (1) طيف IR للمعقد $[\text{CO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$



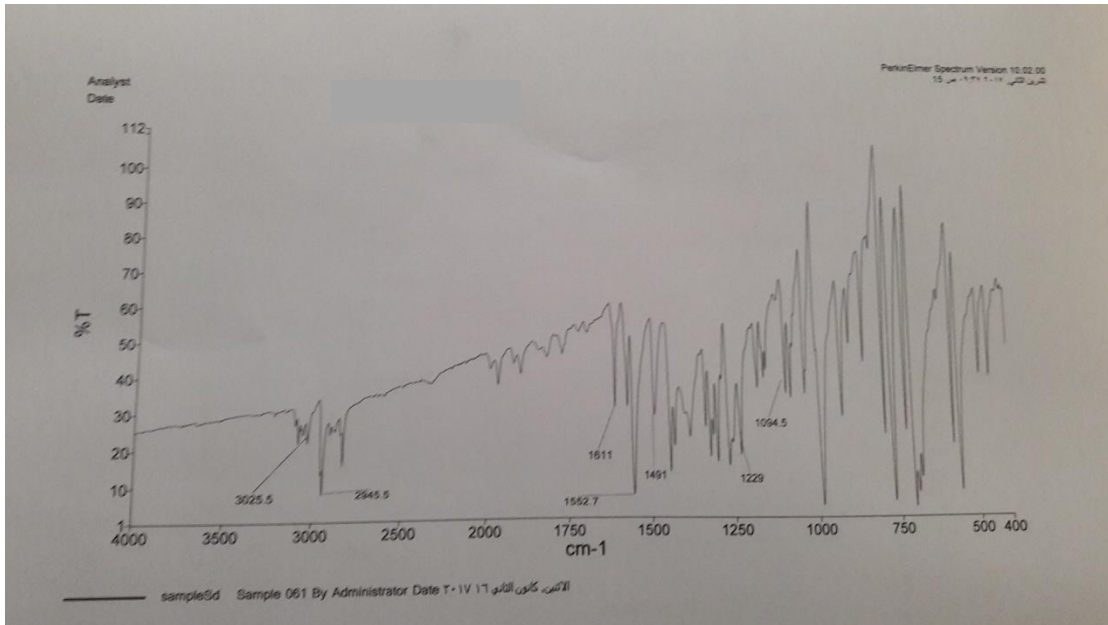
الشكل (2) طيف IR للمعقد $\text{Co} [\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$



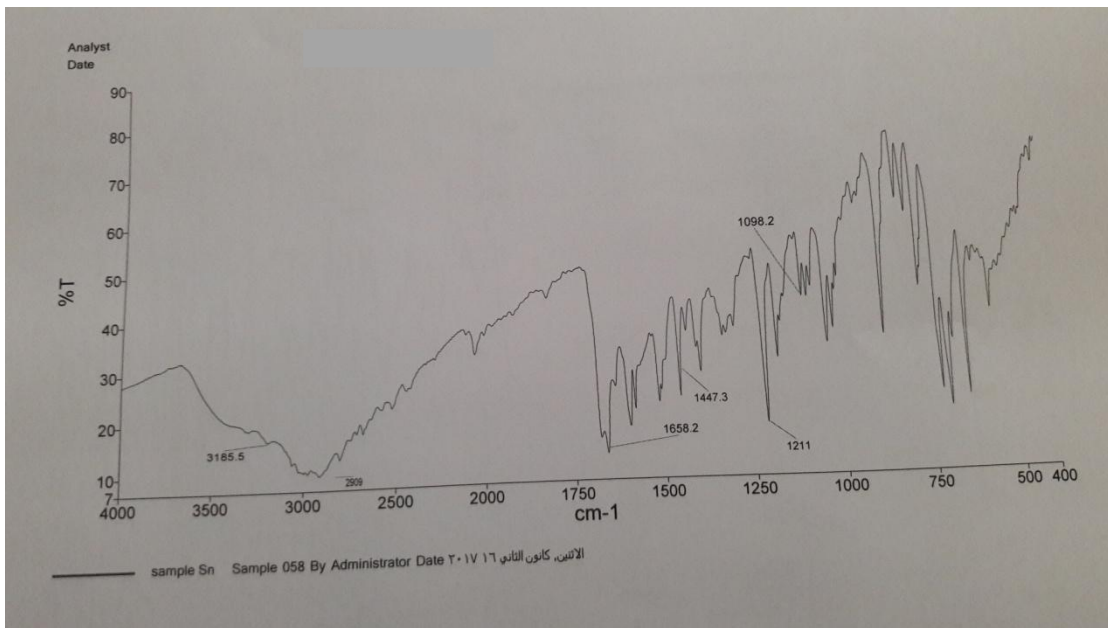
الشكل (3) طيف IR للمعقد $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3$



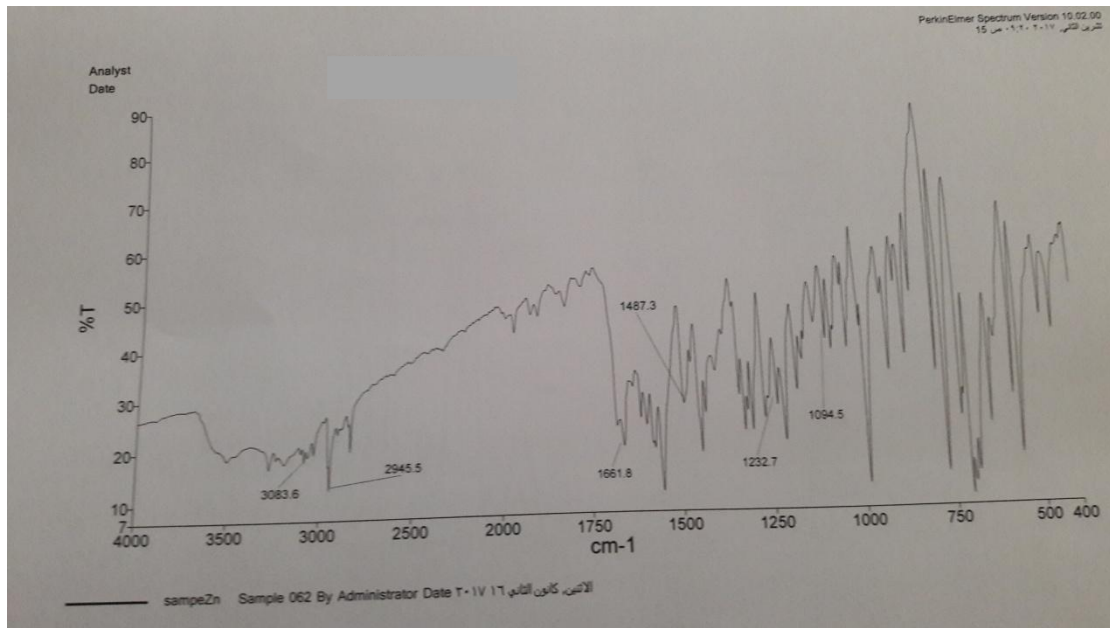
الشكل (4) طيف IR للمعقد $\text{Mn}(\text{AIDOH})$



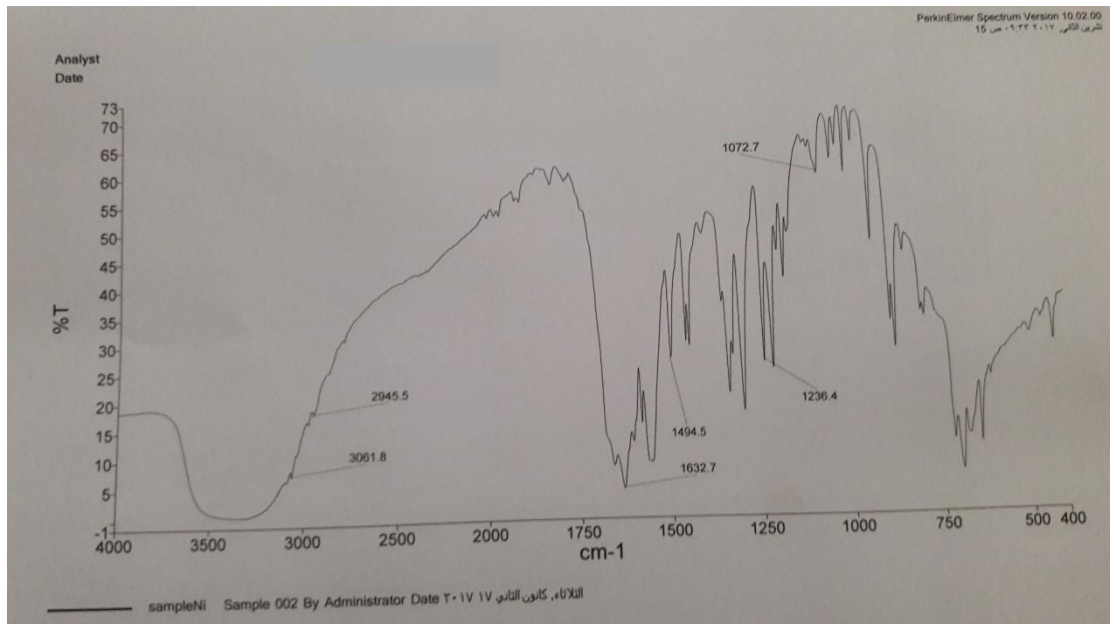
الشكل (5) طيف IR للمعقد Cd (AIDOH)



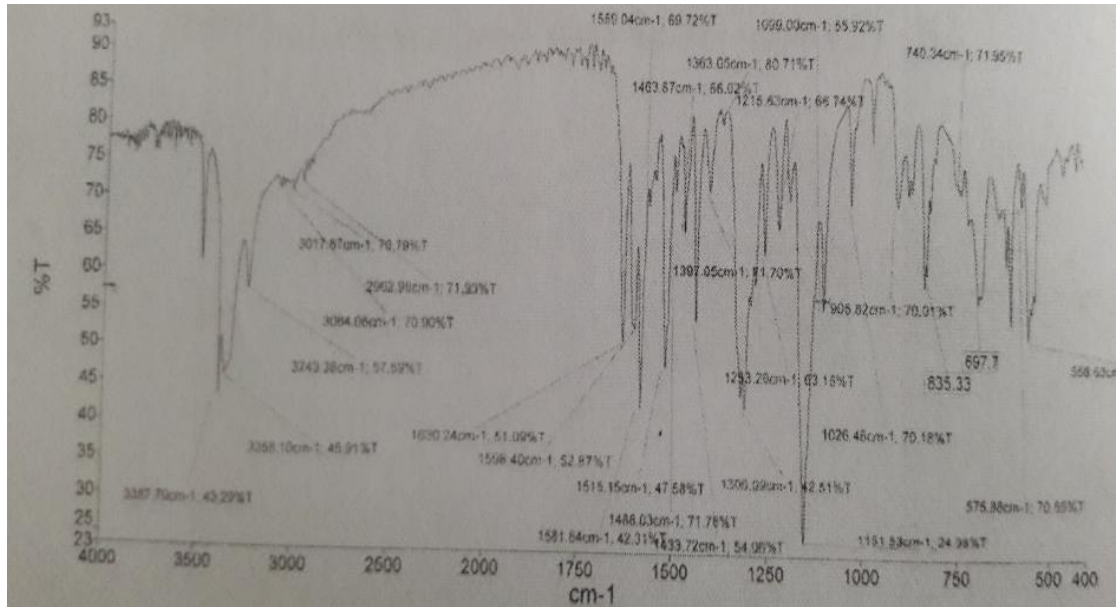
الشكل (6) طيف IR للمعقد Sn (AIDOH)



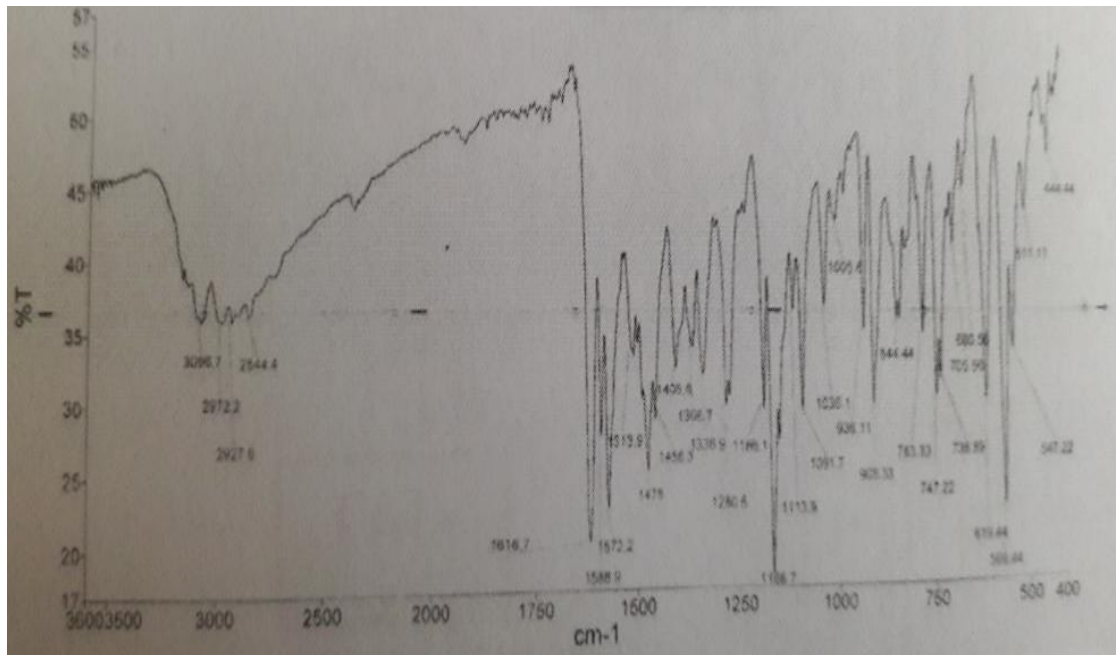
الشكل (7) طيف IR للمعقد Zn (AIDOH)



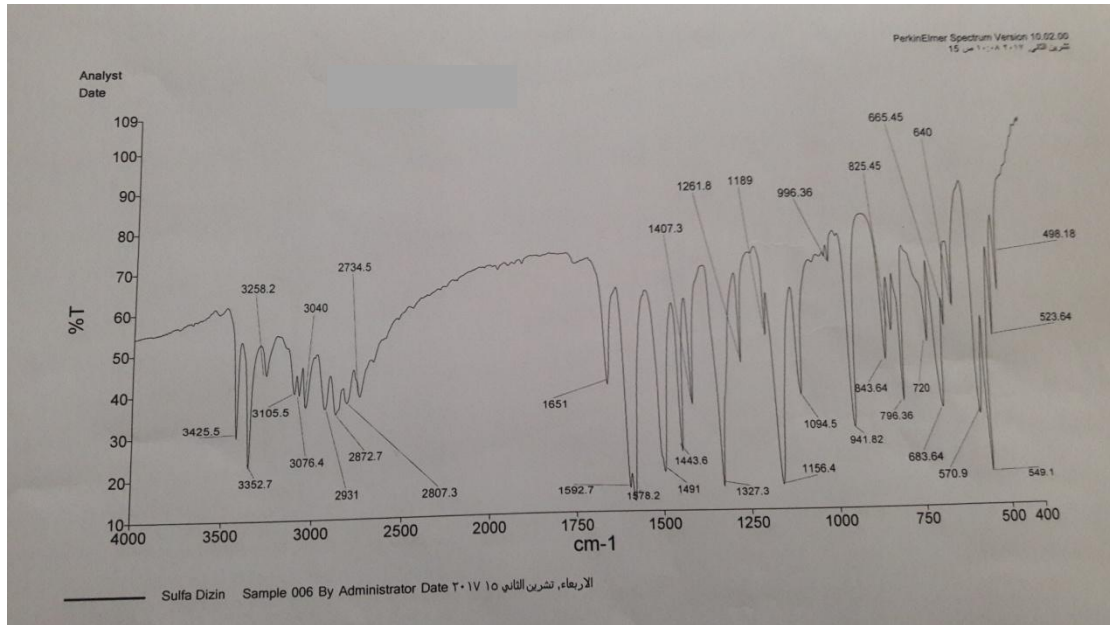
الشكل (8) طيف IR للمعقد Ni (AIDOH)



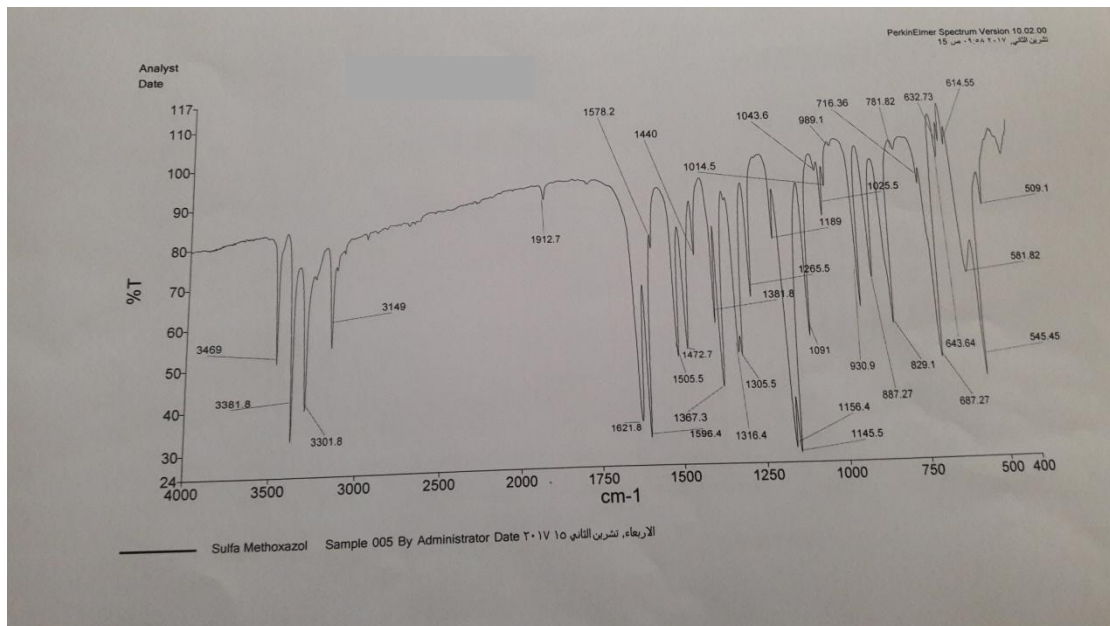
الشكل (9) طيف IR لليكاند (L1)



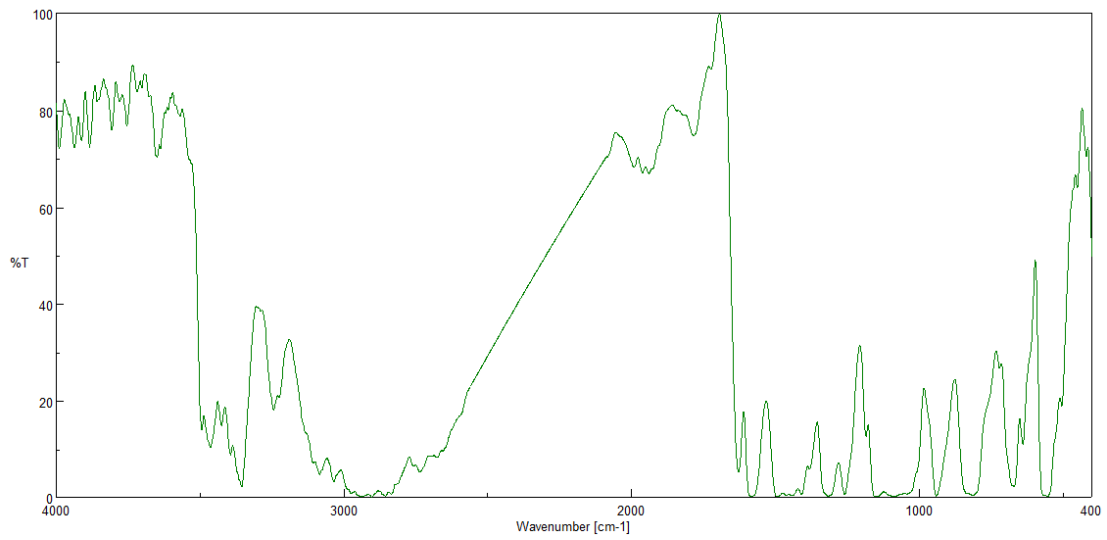
الشكل (10) طيف IR لليكاند (L2)



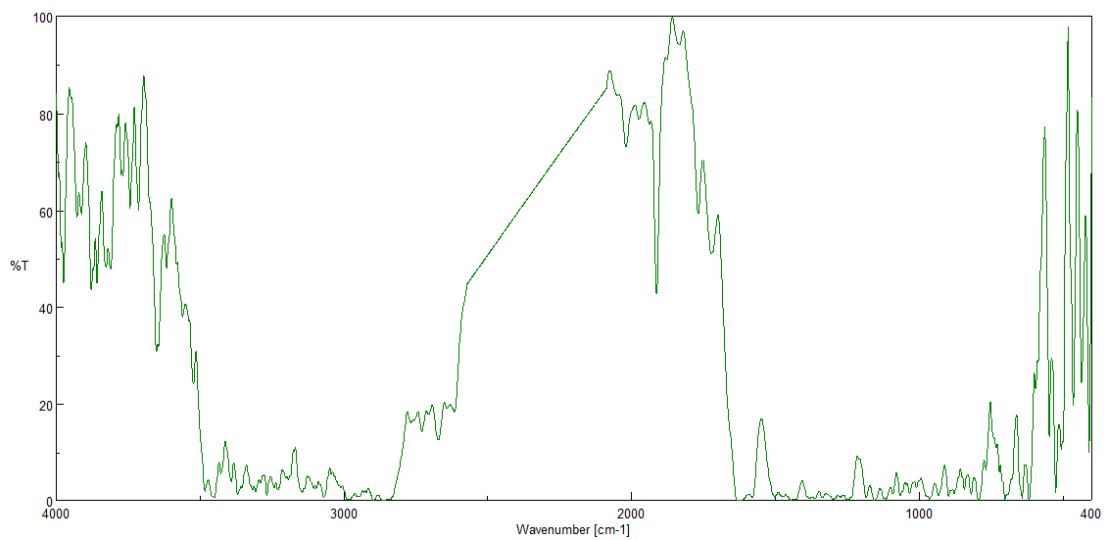
الشكل (11) طيف IR للامين (Sulfadiazine)



الشكل (12) طيف IR للامين (Sulfamethoxazol)



الشكل (13) طيف IR لـ PVC+Sulfadazine



الشكل (14) طيف IR لـ PVC+Sulfamethoxazol