التفاعلات الضوئية في البوليمرات

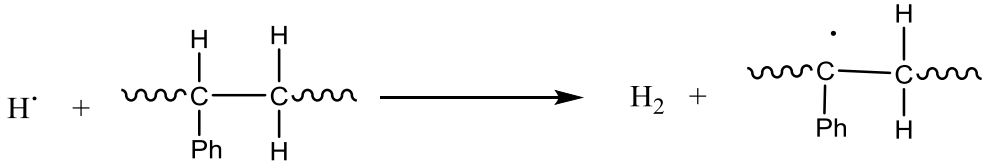
Polymeric photo reactions

وتشمل التفاعلات الضوئية التي تكون فيها الجزيئة البوليمرية جزءا منها ونوضح بعضا من هذه التفاعلات ادناه:

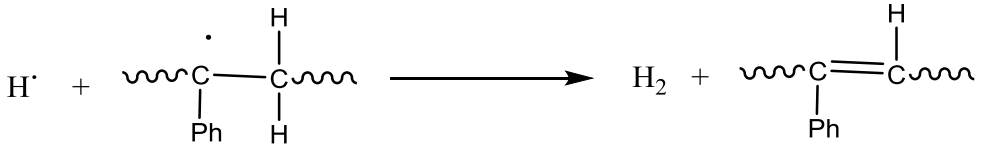
1- تفاعلات الاستخلاص Abstraction reactions

من اهم تفاعلات الاستخلاص هي استخلاص الهيدروجين من الجزيئة الواهبة للهيدروجين مثلا R–H ويمكن استخلاصه بسهولة كلما كانت الطاقة اللازمة لكسر الاصرة المرتبطة بالهيدروجين قليلة حيث يتولد الهيدروجين كجذر حر وهذا الجذر الهيدروجيني يهاجم ذرة الهيدروجين المتاصرة في الجزيئة البوليمرية والمرتبطة بذرة الكاربون في الموقع α كما موضح في الميكانيكية الاتية:

$$R–H + h\nu \rightarrow R^{\bullet} + H^{\bullet} \quad .....(1)$$



وعند استمرار التفاعل فأنه يعادل ذرة الهيدروجين في الموقع β حسب المعادلة

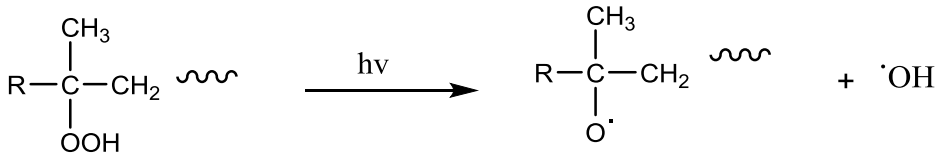


2- تفاعلات التأكسد الضوئي للبوليمرات Photo oxidationof polymers

تتأكسد البوليمرات العضوية ضوئيا وخاصة البوليمرات الاوليفينية (الحاوية على اصرة مزدوجة) مما يؤدي الى تفككها ضوئيا وتكوين الهيدروبيروكسيدات كما يوضحه التفاعل العام الاتي:

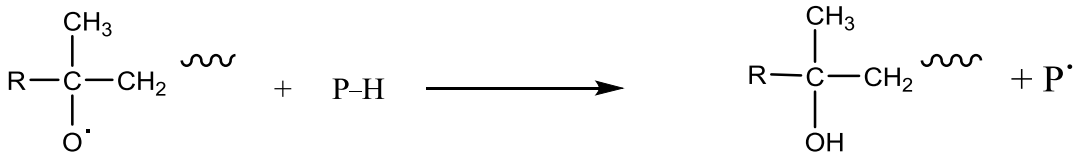
$$P–H + O_2 \rightarrow [P–H.....O_2] + h\nu \rightarrow [P–H^{+}.....O_2^{-}] \rightarrow P^{\bullet} + O_2 \xrightarrow{H} POOH$$

من الواضح ان التقارب بين جزيئات الاوكسجين وذرات الهيدروجين الخاصة بالبوليمر يسمح بتكوين التراكيب الهايدروبيروكسيدية والتي بدورها تتفكك بوجود الضوء الى جذور الكوكسي والهيدروكسيل كما في المثال

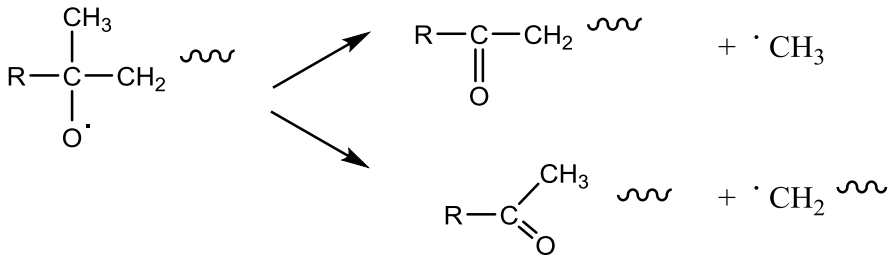


وتستمر جذور الكوكسي في التفاعل الضوئي خلال نوعين من الميكانيكيات هما:

اولا: تفاعل استخلاص الهيدروجين من جزيئة بوليمرية



ثانيا: الانشطار المؤدي الى تكوين مركبات كاربونيلية



لذلك يفضل استخدام المواد المثبتة ضوئيا لتعزيز مقاومة البولي اوليفينات الى التجزئة الضوئية ويشترط في هذه المواد ان تحوي على الخواص الاتية:

- مواد ماصة للاشعة فوق البنفسجية
- مواد مخمدة للحالات المتهيجة او المثارة ضوئيا
- مواد محللة للهيدروبيروكسيدات
- مواد ترتبط بسرعة مع الجذور الحرة

التأثير الضوئي المباشر على البوليمرات:

يبدأ تأثير الضوء على البوليمرات عند طول موجي (295 nm) فأكثر وبضمنها ضوء الشمس الاعتيادي وبوجود الاوكسجين الجوي والذي يؤدي الى تجزئة البوليمرات ضوئيا ويمكن حساب قيمة التجزئة الضوئية للبوليمر والتي يرمز لها α من خلال المعادلة الاتية

$$\alpha = \beta + \gamma\, t$$

حيث تمثل α قيمة التجزئة او التفكك الضوئي

β : يمثل ثابت التجزئة الضوئية ويمكن ايجاده من الرسم البياني ادناه

γ : ثابت يتعلق بسرعة امتصاص الضوء من قبل البوليمر

t: زمن التفاعل الضوئي للبوليمر مقاسا بالساعات