

Photoinitiation of polymerization of Acrylamide by Titanium Dioxide Aqueous Suspension System

Dr.Prof.Salah.M. Aliwi* Asst.Dr.Hilal.M.Abdullah.** Instructor.Banar.J.Ahmed.**

*Chem.dept/College of science/ Al-Mustansiriya University.

** Chem.dept/College of Education/Ibn-Al-Haithem/Bagdad University.

Abstract:-

The acrylamide monomer is photopolymerized by aqueous Suspension of TiO_2 semiconductor (Anatase) at room temperature and light intensity (medium pressure mercury lamp.) of 19.44 mW/cm^2 . Several parameters were explored that affected the photopolymerization process in this system, and these are:-

- 1- TiO_2 concentration .
- 2- Monomer concentration .
- 3- The effect of Argon and Oxygen gases atmosphere .
- 4- The temperature elevation from (25°C) to (65°C) .
- 5- Irradiation .

The produced polymer was characterized by FT-IR spectrum, and the spectra were also performed for both polyacrylamide initiated by TiO_2 and $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ free radical photo – initiator

The complete similarity between the two FT-ir spectra reflects that the polymer is atactic, and the method of polymerization was generally a free radical polymerization.

الابتداء الضوئي لبلمرة الاكريل امايد بواسطة محاليل ثنائي اوكسيد التيتا نيوم المائية العالقة .

ا.د.صلاح محسن عليوي * م.د.هلال مسعود عبد الله ** م.بنار جودت احمد **

*قسم الكيمياء /كلية العلوم / الجامعة المستنصرية
**قسم الكيمياء/كلية التربية ابن الهيثم/جامعة بغداد

الخلاصه :-

تم في هذه الدراسة بلمرة مونيمر الاكريل امايد ضوئيا في المحلول المائي لشبه الموصل (TiO_2) (الانيتيز) بدرجة حرارة الغرفة وبشدة إشعاع (١٩.٤٤ ملي واط/سم) باستخدام مصباح زئبقي متوسط الضغط . وجرى الدراسة تحت تأثير عدد من العوامل في عملية الابتداء الضوئي لبلمرة الاكريل امايد وشملت العوامل :

- ١- تركيز البادئ (TiO_2).
- ٢- تركيز المونيمر .
- ٣- وجود الأوكسجين واستبداله بالاركون.
- ٤- تغير درجة الحرارة من (٢٥ م°) إلى (٦٥ م°).
- ٥- زمن التشعيع .

وتم تشخيص البوليمر الناتج باستخدام تقنية (FTIR) حيث اثبت مقارنة هذا الطيف للبوليمر الناتج باستخدام (TiO_2) كبادئ مع طيف نفس البوليمر المحضر باستخدام بادئ الجذور الحرة ($K_2S_2O_8$) بان البوليمر الناتج لايمتلك ترتيبا فراغيا منتظما (atactic) وان الطريقه المستخدمة لتحضير البوليمر تبع بلمرة الجذور الحرة .

المقدمة :-

إن عملية البلمرة الضوئية تتضمن بلمرة المونيمرات عن طريق التفاعل المتسلسل لبلمره^(١) وتم بفعل الضوء الذي له القابلية على توليد الجذور الحرة بعملية الابتداء الضوئي والتي تتضمن على إنتاج الجذور الحرة بواسطة ضبط شدة الضوء البادئ وكذلك تركيز المادة الممتصة للضوء فضلا عن إمكانية حدوث عملية الابتداء الضوئي بدرجات حرارة منخفضة وتجنب حدوث تفاعلات جانبية في أثناء عملية البلمره^(٢,١).

إن الجذور الحرة المتولدة ضوئياً تستطيع أن تبدأ بلمرة المونيمرات الفايثيلية مثلما تقوم به الجذور الحرة المتولدة عن طريق الابتداء الأخرى^(١). إن الابتداء الضوئي لبلمرة المونيمرات الفايثيلية بواسطة أشباه الموصلات مثل (WO_3 , TiO_2 , ZnO , Cds ... الخ) قد تلاقي اهتماماً كبيراً في السنوات الأخيرة وذلك لما تمتاز به من استقراره كيميائياً وضوئياً عاليه فضلاً عن رخص ثمنها وعدم سمية بعضها^(٣,٤) مما جعلها بادنات مثالية للبلمره الضوئية وبذلك فإن استعمال أشباه الموصلات لابتداء عملية البلمره يمثل طريقه جديده لتحضير البوليمرات الدقائقية (nano composite pol.) وقد تؤثر اندماج الدقائق العضويه لشبه الموصل غير في خصائص البوليمر الناتج^(٥,٦) الحراريه والميكانيكيه والبصريه.

إن خواص البوليمر الناتج تعتمد على نوع دقائق شبه الموصل المستعمله وحجم دقائقه وصورته وتركيزه وتفاعله مع البوليمر^(٦,٨). واثبت أخيراً أن استعمال الموصلات كبادئات يؤدي إلى تحسين الخواص الالكترونيه للبوليمر^(١٠).

تعد بلمرة المونيمرات الفايثيلية بالطرائق الجذريه المتسلسله ولاسيما مونيمر الاكريل امايد في المحيط المائي من أكثر طرائق البلمره شيوعاً وتستعمل في عملية البلمره عادة بادنات الجذور الحرة التي قد تكون ذاتيه او غير ذاتيه في محيط البلمره. إذ درست بلمرة الاكريل امايد في محلوله المائي وباستعمال سلفات الصوديوم كبادئ لعملية البلمره بجو مشبع بالنيتروجين فوصلت نسبة الناتج إلى ٩٤%^(١١). كما درست بلمرة الميثيل اكريل امايد في سائل التولوين وباستعمال بيروكسيد البنزويل كبادئ وان عملية البلمره تمت بدرجة حراره ١٢٠+١٠م بجو مشبع بالنيتروجين ووصلت نسبة الناتج ٧٥% وهذه الطريقه مناسبه لعملية البلمره نظراً لإمكانية عزل المونيمر غير المتفاعل^(١٢). وقد امكن استعمال بيروكسيد البنزويل كبادئ لبلمرة الاكريل امايد في سائل الداويكسين وكانت نسبة الناتج ٣٠% ولوحظ تكون الاميد كناتج عرضي^(١٣).

واثبتت الدراسات ان سرعة بلمره الاكريل امايد في الماء اكبر من سرعة بلمرته في المذيبات العضويه القطبيه مثل الالديهيدات والكحولات^(١٤). ونظراً لأهمية تأثير الإشعاع في عملية البلمرة ولعدم دخول البادئ الضوئي المستعمل في تفاعلات جانبية^(٣,١) فقد درست عملية البلمرة للاكريل امايد في محلوله غير المتجانس باستعمال الإشعاع وكذلك بلمرته في محلول يتكون بنسبه معينه من الماء والاسيتون وتم دراسة تأثير الإشعاع ودرجة الحرارة في عملية البلمره^(١٥). وازداد الوزن الجزيئي للبوليمر مع انخفاض الجرعة الاشعاعيه ودرجة الحرارة. كما درست عملية البلمره الاكريل امايد ضوئياً وباستعمال بيروكسيد البنزويل في محيط مشبع بثنائي اوكسيد الكربون^(١٦).

وفي السنوات الأخيرة توجه الاهتمام إلى استعمال أشباه الموصلات كموادٍ لبلورة المونيمرات الفايثيلية فبعد استعمال أشباه الموصلات في مجالات كثيرة (منها تنقية وتصفية المياه) أصبحت مؤخرًا تستعمل في عمليات تخليق البوليمرات لإيجاد أنواع جديدة أو لتحسين خواصها المختلفة^(٢٤١٧).

الجزء العملي :-

المواد الكيميائية:-

تم استخدام المواد الكيميائية في هذا البحث كما جهزت من مصادرها المذكورة فيما يلي :

ثاني اوكسيد التيتانيوم نوع ديكورا p25 من شركة Degussa (Germany)
اكريل امايد (٩٩.٩%) من شركة ميرك (ألمانيا) ، ميثانول (٩٨.٠٠%) من شركة دار الدواء البريطانية ، بيرسلفات البوتاسيوم (٩٩.٠٠%) من شركة دار الدواء البريطانية ، كما استخدم غازي الأوكسجين والاركون بنقاوة (٩٩.٦٦%) من شركة المنصور لإنتاج الغازات / بغداد – العراق .

الاجهزه والأدوات:-

تم استخدام الاجهزه المذكورة في البحث لإجراء التجارب المختلفة في هذا البحث :-
مصباح زئبقي متوسط الضغط (١٥٠ واط) ووحدة مجهزة ألقدره من شركة PHYWE . فرن مفرغ الهواء من شركة Gallen Kamp الانكليزية، وتم قياس اللزوجة باستخدام جهاز Ostweld Viscometer وكان جهاز مطياف الاشعة تحت الحمراء من نوع (FT-IR-8400 Fourier Transform Infrared (400-4000 cm⁻¹) من شركة Shimadzu(Japan) وجهاز تحليل العناصر من شركة (France) Compagine technicon Sa.

استعمل جهاز (Spectra-physics 401C power meter – USA) لقياس الشدة الضوئية عن طريق تحويل الطاقة الضوئية إلى طاقه كهربائية مقاسه بالمللي واط وحولت وحدات الإشعاع بقسمة الطاقة الكهربائية المقاسه على مساحة الخلية المعرضة للإشعاع .

خطوات العمل :-

١- خطوات التشعيع :- أذيب وزن معين من مونيمر الاكريل امايد في الماء المقطر (٥ملتر) وأضيف إليه وزن معين من شبه الموصل (TiO₂) وتم تشعيع المزيج مع التحريك المستمر عند درجة حرارة (٢٥م) . وبعد إتمام مدة التشعيع المحددة يفصل العامل المرسب بطريقة الطرد المركزي واخذ المحلول الرائق الذي يحتوي على الناتج لإجراء عملية الترسيب .

٢- خطوات الترسيب:- أضيف إلى المحلول الرائق من الخطوة السابقة كحول مثيلي مطلق (١٢٥ ملتر) لإتمام عملية ترسيب البوليمر الناتج

بواسطة الكحول المثلثي ويجفف الناتج تحت ضغط مخلل عند درجة حرارة (٣٠م) لمدة ساعتين وتم وزن البوليمر الناتج بعد إتمام الترسيب.

٣- قياس اللزوجة:- تم قياس لزوجة المحاليل المائية للبوليمر الناتج وبتراكيز مختلفة باستخدام جهاز مقياس اللزوجة نوع اوستوالد عند درجة حرارة (٢٥م) ومن قياس زمن تدفق المحاليل وكذلك زمن تدفق الماء تم إيجاد اللزوجة النوعية لكل محلول ثم إيجاد اللزوجة الجوهرية من الرسم البياني للعلاقة ما بين (اللزوجة النوعية/التركيز) أو من خلال العلاقة (اللوغاريتم الطبيعي للزوج النسبية/التركيز) وباستخدام المعادلة

$$\eta_{sp}/C = \{\eta\} + k[\eta]^2 C \quad (1)$$

وبالاعتماد على النتائج المستحصلة تم تطبيق المعادلة (٢) لحساب الوزن الجزيئي للزوجي للبوليمر الناتج في كل تجربه

$$[\eta] = k M_v^a \quad (2)$$

٤- تنقية البولي اكريل امايد:- أذيب البوليمر المحضر في الماء المقطر (٧٥ملتر) ثم رشح المحلول وأضيف إليه الكحول المثلثي بنسبة (١:٥٠) لضمان تمام الترسيب وترك المزيج لمدة (٢٤ساعة) ثم جمع الراسب بواسطة الترشيح وغسل الراسب بالكحول المثلثي وجفف تحت ضغط مخلل عند درجة حرارة (٣٠م) لمدة ساعتين .

٥- طيف الاشعة تحت الحمراء:- استخدم لتشخيص الانتظام الفراغي للبوليمر وبواسطة جهاز (FT-IR-8400FourierTransform Infra red Spectrhotometer) والمصنع من شركة Shimadzu وباستعمال قرص بروميد البوتاسيوم .

٦- حساب نسبة التحول :- تم حساب نسبة التحول بتطبيق المعادلة الآتية :
النسبة المئوية للتحول = وزن البوليمر الناتج(غم)/وزن المونيمر (غم) × ١٠٠

النتائج والمناقشة :-

تم الحصول على النتائج المثبتة في الجداول الملحقة لعملية الابتداء الضوئي الاكريل امايد في الوسط المائي العالق لشبه الموصل (ثنائي اوكسيد التيتانيوم) عن طريق إجراء التجارب الآتية:-

١- تأثير تركيز البادئ :- تم دراسة تأثير البادئ ضمن المــــدى (٠,٦ غم/لتر ٠,٠٥ غم/لتر) مع تثبيت الظروف الأخرى (درجة الحرارة ٢٥م) ومدة تشعيع (٩٠ دقيقة) وتركيز المونيمر (٢مول/لتر) وشدة الإشعاع (١٩,٤٤ ملي واط / سم) وسجلت النتائج في الجدول (١) . حيث يبين الجدول إن أعلى نسبة لتحول المونيمر كانت عند تركيز (١ و ٠ غم/لتر) للبادئ. إن نقصان التركيز عن القيمة المثلى يؤدي إلى نقصان في المراكز الفعالة للامتزاز أي انخفاض في عدد المزدوجات $(e^- h^+)$ مما يجعل التحول أبطأ^(٢٥) إما ازدياد التركيز عن القيمة المثلى فان عملية التحول تصبح بطيئة جدا بسبب قلة نفاذ الإشعاع حيث يحصل ما يسمى الحجب^(٢٥). إن التركيز الذي اعتمد في جميع التجارب هو (٠,١ غم/لتر) لشبه الموصل من نوع ديكونز^(٢٥)

والشكل (١) يوضح العلاقة بين التركيز البادئ ونسبة التحول عند تثبيت الظروف الأخرى. وجاءت النتائج المستحصلة في هذا البحث مطابقه لما وجدته كل من ^(٢٦)Xiuyuan ومنسجمة مع النتائج التي وجدها Hoffman^(٢٤,٢٧) وجماعته من خلال استعمال موصلات أخرى كبوادي لإحداث بلمرة ضوئية لمونيمرات مختلفة .

٢- تأثير شدة الإشعاع :- يشير الجدول (٢) إلى العلاقة بين شدة الإشعاع ونسبة التحول والوزن الجزيئي للبوليمر كما إن الشكل (٢) يبين شدة الإشعاع في نسبة التحول ومنه نستطيع وضع العلاقة التجريبية الآتية:-

$$\% \text{ Conv.} = \text{Slop}[I] + A$$

$$\% \text{ Conv.} = 0.1916[I] + 5.1421$$

A = قيمة القطع على المحور الصادي و [I] تمثل شدة الإشعاع الساقط يستنتج من الجدول (٢) ازدياد نسبة التحول والوزن الجزيئي للبوليمر مع نقصان شدة الضوء الساقط. ويمكن تفسير ذلك اعتمادا على حدوث عملية انتهاء مبكر أي إن الجذور الحرة للهيدروكسيد والاكسجين والبيروكسيد المتكونة على سطح البادئ نتيجة إثارته ضوئيا تكون بكميات كبيره عند زيادة الإشعاع وتأتي هذه النتائج مطابقة لما وجده ^(٢٦)Xiuyuan وجماعته ومنسجمة مع النتائج التي حصل عليها Hoffman^(٢٤) وجماعته عند إجرائهم عمليات بلمرة لمونيمرات فاينيلييه باستخدام بادئات من أشباه موصلات مختلفة .

٣- تأثير مدة التشعيع :- إن تغير مدة التشعيع التي تراوحت بين (٣٠-١٢٠) دقيقة وبثبوت الظروف الأخرى أدى إلى زياد نسبة التحول والوزن الجزيئي للبوليمر كما مثبت في الجدولين (٤,٣) ويتضح من النتائج المذكورة أهمية وجود العوامل الاتية لعملية الابتداء الضوئي للبلمره:-

أ- الاشعه فوق البنفسجية ب - وجود شبه الموصل (ثنائي اوكسيد التيتانيوم) من نوع(انيتز) وكما تؤكد النتائج بأن عملية البلمره خاليه من الاعاقه والمنع أو من تعقيدات جانبية أخرى نتيجة التفاعلات الجانبية^(٢٨). ويتضح من الشكلين (٤,٣) بان العلاقة بين مدة التشعيع ونسبة التحول هي علاقة خطية تمر بنقطة الأصل وكذلك ازدياد الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج مع زيادة مدة التشعيع ويفسر ذلك باعتماد نمو السلسلة البوليميرية على مدة التشعيع. إن هذه النتائج جاءت متطابقة مع النتائج التي حصل عليها Augugliaro^(٢٩) وجماعته الذين استعملوا ثنائي اوكسيد التيتانيوم في عملية الأكسدة الضوئية لايون السيانيدز .

٤- تأثير تركيز المونيمر :- تم خلال البحث دراسة تغير تركيز المونيمر وذلك بأخذ تراكيز تتراوح بين (٢مول/لتر) و(١٠مول/لتر) مع ثبوت الظروف الأخرى . ويوضح الجدول (٥) النتائج التي تم الحصول عليها وكما موضح في الشكل (٥) تأثير المونيمر في نسبة التحول. لقد ازداد الوزن الجزيئي ونسبة التحول مع زيادة تركيز المونيمر حيث إن التراكيز العالية للمونيمر أدت إلى زيادة سرعة امتزاز جزيئات المونيمر على سطح العامل المساعد وبالتالي سرعة الابتداء لعملية البلمره الضوئية متبعا بذلك ميكانيكية الجذور الحرة. وكما إن زيادة تركيز المونيمرات أدت إلى زيادة سرعة نمو السلسلة البوليريميه مما أدى إلى انخفاض سرعة تفاعلات الانتهاء وبالتالي زيادة الوزن الجزيئي طرديا مع زيادة تركيز المونيمر .

٥- تأثير درجة الحرارة:- من المعروف ان تغيير درجات الحرارةه بالنسبه للتفاعلات الضوئيه غير المتجانسه ليس له تاثر كبير في سعة هذا النوع من التفاعلات الا اننا ارتأينا في هذا البحث اجراء دراسه نوعيه لمعرفة تأثير تغير درجات الحرارةه في التفاعل الضوئي غير المتجانس من خلال اجراء تجارب متعدده في درجات حراره مختلفه تراوحت بين (٢٥،٦٥ م) وسجلت النتائج المستحصله في الجدول (٦) كما يوضح الشكل (٦) العلاقة بين نسبة التحول ودرجات الحراره المختلفه .

٦- حساب طاقة التنشيط:- تم إيجاد قيمة طاقة التنشيط لعملية البلمره بالاعتماد على معادلة ارينوس^(٣٠). الجدول (٧)

$$K=Ae^{-Ea/RT}$$

الشكل (٧) يوضح رسما بيانيا بين اللوغارتم الطبيعي لنسب التحول ومقلوب درجة الحرارة المطلقة $1/T$ حيث يكون ميل المستقيم مساويا ($-Ea/R$) وكانت قيمته تساوي (٠,١٠٢ -) أي إن طاقة التنشيط كانت تساوي

⁻⁴ 0.848×10^4 KJ/mole وهي قيمه واطئه جدا مما يؤكد عدم تأثير درجات الحرارة في عملية البلمره الضوئية غير المتجانسة .

٧- تأثير إمرار غاز الأركون والأوكسجين:- تم إجراء تجارب مختلفة للمقارنة بين إجراء البلمره في جو من الأوكسجين وأخرى في جو من غاز الأركون وتم الحصول على النتائج المسجلة في الجدولين (٨,٩) وبينت النتائج إن إمرار غاز الأركون أدى إلى زيادة نسبة التحول والوزن الجزئي للبولىمر عند استخدام تركيزين مختلفين للمونيمر بينما إمرار الأوكسجين إلى انخفاض نسبة التحول والوزن الجزئي وتحت نفس الظروف الأخرى. ويمكن تفسير ذلك على انه في حالة وجود الأركون إثناء عملية التشعيع فان الأركون باعتباره غازا خاملا لا يستطيع احتجاز الالكترونات المتولدة ضوئيا في حزمة التوصيل مما يؤدي إلى زيادة عملية إعادة الارتباط وهذا يعني عدم حصول عملية أكسدة ضوئية للبولىمر الناتج مما يؤدي إلى زيادة نسبة التحول ومن ثم زيادة الوزن الجزئي للبولىمر .

إما عند إجراء تشعيع في جو الأوكسجين فان هذا الغاز سيعمل على احتجاز الالكترونات المتولدة ضوئيا في حزمة التوصيل لشبه الموصل فينتج عنها جذور الأوكسجين ألسالبه الفعالة التي تمتاز على السطح وتكون كمواقع فعالة لعملية الأكسدة والاختزال لسلسلة البولىمر بسبب الأكسدة الضوئية . وجاءت هذه النتائج منسجمة مع النتائج التي حصل عليها Hoffman^(٢٧) وجماعته عند اجرائهم لعمليات بلمرة لمونيمرات فاينيليه باستخدام أشباه موصلات مختلفة .

ولغرض مقارنة عملية البلمره الضوئية استخدام محلول مائي عالق لشبه الموصل ثنائي اوكسيد التيتانيوم وطرق معروفه أخرى تم إجراء التجارب الاتيه:-

١- الابتدء الضوئي للاكريل امايد بواسطة بيرسلفات البوتاسيوم تمت هذه التجربة في محيط مائي متجانس وعند درجة حرارة (٢٥م) ولفترة التشعيع (٣٠) دقيقة وتركيز (٢مول/لتر) للمونيمر واستعمل (٠.٠١ غم /لتر من البادئ فكانت نسبة التحول مساويًا (٢,٠٨).

إن قابلية بيرسلفات البوتاسيوم على بدء عملية البلمره تعود إلى كونه مركبا قلعا نسبيا يتفكك بالحرارة أو الضوء (UV) مولدا جذور حرة قادرة على بدء البلمره .

ب - الابتدء الحراري لبلمرة الاكريل امايد باستعمال ثنائي اوكسيد التيتانيوم تمت هذه التجربة بغياب الأشعه فوق البنفسجية ورفع درجة الحرارة إلى (٦٠م) مع تثبيت باقي الظروف أدى إلى انخفاض نسبة التحول إلى ٠.٣٤٥%. مما سبق يتضح إن عملية الابتدء الضوئي للبلمره باستعمال ثنائي اوكسيد التيتانيوم تعتمد على كل من :-

١- الضوء

٢- وجود دقائق ثنائي اوكسيد التيتانيوم في المحلول باعتباره دقائق ماصه للأشعه فوق البنفسجية مولدة بذلك جذور الهيدروكسيد ثم بدء عملية البلمره الجذرية ألسلسله للاكريل امايد.

تشخيص المجموعة النهائية للبوليمر:- تم استعمال عينه نقيه جدا من البولي اكريل امايد المحضر ضوئيا باستعمال ثنائي اوكسيد التيتانيوم لتشخيص المجموعة النهائية للبوليمر بواسطة جهاز Autoanalyzer وتم الحصول على النتائج منسجمة مع ماكان متوقعا نظريا إذ ثبت عدم وجود عنصر التيتانيوم في المجموعة النهائية للبوليمر^(٣١).

تحديد الهيئة الفراغية للسلسلة البوليميرية:- وجد إن طيف FTIR للبولي اكريل امايد الناتج ضوئيا وباستعمال ثنائي اوكسيد التيتانيوم كبادئ يتطابق تماما مع طيف البوليمر الناتج ضوئيا باستعمال بيرسلفات البوتاسيوم كبادئ والذي لايمك تريبا فراغيا منتظما^(٣٢).

المصادر:-

- 1- P.G.Ashmore, F.S.Dainton and T.M.Sugden (Photochemistry and Reaction Kinetics Cambridge (1967).
- ٢- " أساسيات علم البوليمر " (فريد بليمير) ترجمة صلاح محسن عليوي جامعة الموصل ١٩٧١
- ٣- " كيمياء الجذور الحرة " صلاح محسن عليوي (تحت الطبع)
- 4-K.L.Hardeeand A.J.Bard,J.Electrochm.Soc.124,215,1977
- 5- M.S.Wrighton. Acc.Chem.Res.12,303,1979
- 6-L.L.Beectraftand C.K.Ober.,Chem.Mater.9,1302,1997
- 7-J.Jordan,K.I.Jacob,R.Tannenbaum.,M.A.Shart,and Jasiuk.,Mater.Sci.Eng.A.393,1,2005.
- 8-J.Wang.H.I.Elim,WJi,Y.Li,and TJ.White, J.Mater. Chem.14,2978,2004.
- 9- J.k.Pandey, K.R.Reddy,A.P.kumar and R.P,Sing, Poly. Degrad.Stab.88,234,2005.
- 10-J.O.McCaldin,Prog.Solid state Chem.26,241, 1998
- 11-American Cyanamide Co.Netherlands Patent., Number 6,505,750 1965 .
- 12-C.L.Arcus,J.chem. Soc. 2732,1949.
- 13-A.Nakono,and Y.Minoura, Kogyo Kagaku Zassku 71,732,1986.
- 14-T.Wada,H.Sekiya andS.Machi J.Polym.Sci.Polym 13,2375,1975.
- 15-O.Sanli and E.pulat,J.Appl.Polym.Sci.47,1,1993 .
- 16-C.H.M .Caris, R. P. M.kuijpers, A. M. Herk Van and A . L .German, Macromol. Chem. Macromol. Symp., 35/36,535,(1990) .
- 17-C.H.M.Caris,L.P.M.Elvan,A.M.Herk Van and A.L. German,British poly.J,21,133,(1989).
- 18-A.Sidorenko, S.Minko,G.Gafijchuk,and S.Vorono , Macromolecules,32,4539,(1999).

- 19-Y.Rong,H.Z.Chen,G.Wu and M.Wang.Mat. Chem Physc.91,3701,(2005).
- 20-B.Erdem, E.D.Sudol.V.L.Dimone and M.S.EL-Aasser,l.poly-Sci.A.poly.chem.,38,4419,(2000)
- 21-B.Erdem,E.D. Sudol. V.L,Dimonie and M. S. EL-Aasser, J,Ploly.Scim.A.poly.Chem,38,4441,(2000).
- 22- M.Yang and Y.Dan , Colloid poly .Sci.284,243,(2005).
- 23- A.J. Hoffman,G.mills,H.Yee and M.R. Hoffman, J.Phys. Chem.96,5546,(1992)

ملحق الجداول والاشكال

جدول (١) : تأثير تغيير تركيز البادئ TiO_2 في نسبة التحول %conv والوزن الجزيئي للبولي اكريل امايد (تركيز مونيمر الاكريل امايد = 2mole/liter ، مدة التشعيع = 90 min. ، شدة الاشعاع = 19.44mW/cm^2 ، درجة الحرارة = 25°C)

تركيز البادئ g/1	نسبة التحول %conv.	المعدل اللزوي للوزن الجزيئي gram/mole
٠.٥	١.١٠	١٣٨٨
٠.١	١.٣٨	٣٧٩٦
٠.٢	٠.٩٤٨	٢٦٧٢
٠.٤	٠.٨٨٩	١٨٩٢
٠.٦	٠.٨٥٢	١٥٤٢

جدول (٢) : تأثير شدة الإشعاع في نسبة التحول %conv والوزن الجزيئي للبولي اكريل امايد (تركيز البادئ $\text{TiO}_2 = 0.1\text{ g/1}$ تركيز مونيمر الاكريل امايد 10mole/liter ، مدة التشعيع 90min ، درجة الحرارة = 25°C)

شدة الإشعاع Mw/cm^2	نسبة التحول %Conv.	المعدل اللزوي للوزن الجزيئي gram/mole
22.22	0.83	4392
19.44	1.85	9645
11.11	3.21	17684
5.55	3.85	25277
3.33	4.59	21045

جدول (٣): تأثير مدة التشعيع في نسبة التحول %conv. والوزن الجزيئي للبولي اكريل امايد (تركيز البادئ $\text{TiO}_2 = 0.1 \text{ g/l}$ ، تركيز مونيوم الاكريل امايد = 2 mole/liter ، شدة الإشعاع 19.44 mW/cm ، درجة الحرارة 25°C)

المعدل اللزوي للوزن gram/mole الجزيئي	نسبة التحول %conv.	زمن التشعيع Min
١٤٨٦	0.427	٣٠
2021	0.565	٤٥
٢٦٧٠	0.762	٦٠
3924	1.083	٩٠
٥١٣٠	1.530	١٢٠

جدول (٤): تأثير مدة التشعيع في نسبة التحول %conv. والوزن الجزيئي للبولي اكريل امايد (تركيز البادئ $\text{TiO}_2 = 0.1 \text{ g}$ ، تركيز مونيوم الاكريل امايد = 10 mole/liter ، شدة الإشعاع 19.44 mW/cm^2 ، درجة الحرارة 25°C)

المعدل اللزوي للوزن Gram/mole	نسبة التحول %conv.	زمن التشعيع Min
٢٧٣٩	0.3421	٣٠
3429	0.6359	٤٥
5482	0.7301	60
٨٩٢٣	1.0521	٩٠
٩٨٩٨	1.1437	120

جدول (٥): تأثير تركيز مونيوم الاكريل امايد في نسبة التحول %conv. والوزن الجزيئي للبولي اكريل امايد (تركيز البادئ $\text{TiO}_2 = 0.1 \text{ g/l}$ ، مدة التشعيع = 90 min. ، وشدة الإشعاع 19.44 mW/cm ، درجة الحرارة 25°C)

المعدل اللزوي للوزن gram/mole الجزيئي	نسبة التحول %conv.	تركيز الاكريل امايد Mole/liter
٢٣٢٩	0.32	٢
٣٨٤٩	0.65	٤
٥٨٧٧	0.85	٦
٧٨٩٣	1.31	٨
٩٦٤٥	1.85	١٠

جدول (٦): تأثير درجة الحرارة في نسبة التحول %conv. للبولي اكريل امايد
(تركيز البادئ $TiO_2 = 0.1g/1$ ، تركيز مونيمر الاكريل امايد = $4mole/liter$
مدة التشعيع ٩٠ min ، شدة الإشعاع $= 19044mW/cm^2$)

درجة الحرارة المطلقة كلفن	نسبة التحول %conv.
٢٩٨	0.609
٣٠٨	0.615
٣١٨	0.625
٣٢٨	0.627
٣٣٨	0.618

الجدول (٧): العلاقة بين اللوغارتم الطبيعي لنسبة تحول %conv. مونيمر
الاكريل امايد مع مقلوب درجة الحرارة $1/T$. (تركيز البادئ $TiO_2 = 0.1g/1$
تركيز مونيمر الاكريل امايد = $4 mole/liter$ ، مدة التشعيع = 90 min ، شدة
الإشعاع $= 19.44mW/cm^2$)

مقلوب درجة الحرارة المنطلقة $1/TK^{-1}$	اللوغارتم الطبيعي لنسبة التحول $ln(\%conv.)$
33.5×10^{-5}	1.8385
32.4×10^{-5}	1.8496
31.4×10^{-5}	1.8682
30.4×10^{-5}	1.8719
29.5×10^{-5}	1.8552

الجدول (٨) : تأثير امرار غاز الاركون في نسبة التحول %conv. والوزن
الجزئي للبولي اكريل امايد باستعمال تركيزين مختلفين من مونيمر الاكريل
امايد (تركيز البادئ $TiO_2 = 0.1g/1$ ، تركيز مونيمر الاكريل امايد
= $2mole/liter$ ، مدة التشعيع 90 min و شدة الإشعاع $= 19.44mW/cm^2$ ،
درجة الحرارة = 25^0C)

تركيز المونيمر $mole/liter$	نسبة التحول %conv.	المعدل اللزوجي للوزن الجزئي للبوليمر $gram/mole$
٢	1.894	3845
١٠	2.45	9857

جدول (٩) تأثير امرار غاز الأوكسجين في نسبة التحول %conv. والوزن الجزيئي للبولى امايد باستعمال تركيزين مختلفين من مونيمر الاكريل امايد (تركيز البادئ $\text{TiO}_2 = 0.1\text{g/l}$ ، مدة التشعيع = 90min. ، شدة الإشعاع 19.44mW/cm^2 ، درجة الحرارة 25°C)

تركيز المونيمر Mole/liter	نسبة التحول %conv.	المعدل اللزوي للوزن الجزيئي للبولى gram/liter
٢	1.195	٣٠٢
١٠	0.733	٦٥٤

جدول (١٠): العدد الموجي cm^{-1} للمجاميع الفعالة في البولى اكريل امايد المحضر ضوئياً

الشدّة	العدد الموجي cm^{-1}	المجموعه الفعالة
قويه	١٦٧٠	-CONH ₂
متوسطه	١٦٠٨	- C = C -
متوسطه	١٤١٧	- C - N
ضعيفة	١٤٥٦	- N - H
متوسطه	٣١٩٣	-NH ₂

الصفحة	السطر	الخطأ	الصواب
١٠	٣	السادسة عشرة	الخامسة عشر
٤١	٢٠	طلبة	طلاب
٩٣	١	مرآة مقعرة	مرآة محدبة
٩٣	٣	ج مكبرة	ج مصغرة
٩٦	٨	د	ج
١١٦	١٥ ، ٢٠	ط _٣	ط _{١٥}
١١٨	٢١	لا يوجد	احد الطلاب: تردد الموجة الكهرومغناطيسية
١٢٠	١٠ ، ١٥	ط _٣	ط _{١٥}
١٤١	١١	بالومرات الفلكية	بالسنين الضوئية